

Alma Mater Studiorum – Università di Bologna

DOTTORATO DI RICERCA IN

Scienze ambientali: tutela e gestione delle risorse naturali

Ciclo XXV

**Settore Concorsuale di afferenza: 02/B3**

**Settore Scientifico disciplinare: FIS/07 – FISICA APPLICATA (A BENI CULTURALI, AMBIENTALI, BIOLOGIA E MEDICINA)**

TITOLO TESI

APPROCCIO MULTIDISCIPLINARE PER LE VALUTAZIONI  
AMBIENTALI: PROBLEMATICHE E SINERGIE IN UN USO  
COMBINATO DELLE METODOLOGIE  
LIFE CYCLE ASSESSMENT (LCA) E RISK ASSESSMENT (RA)

**Presentata da: Barberio Grazia**

**Coordinatore Dottorato**

**Enrico Dinelli**

**Tutor**

**Serena Righi**

**Relatore**

**Patrizia Buttol**

**Co-Relatore**

**Simona Scalbi**

**Esame finale anno 2014**

***Alla mia famiglia***

“È proprio dell’uomo colto, infatti, richiedere in ciascun campo tanta precisione  
quanta ne permette la natura dell’oggetto, giacché è manifesto che sarebbe  
pressappoco la stessa cosa accettare che un matematico faccia dei ragionamenti  
solo probabili e richiedere dimostrazioni da un oratore.

**Ciascuno giudica bene ciò che conosce, e solo di questo è buon giudice”**

*Aristotele*

**“Forse non possiamo fare grandi cose ma possiamo fare piccole cose con grande  
amore”**

*Madre Teresa di Calcutta*

## *Ringraziamenti*

*Desidero innanzi tutto ringraziare la mia tutor Dr.ssa Serena Righi, le mie relatrici Dr.ssa Patrizia Buttol e Ing. Simona Scalbi, persone grazie cui è stato possibile sviluppare questo lavoro di tesi con metodo, scambio, confronto e un rapporto di fiducia e stima.*

*Ringrazio l'Ing. Paolo Masoni per avermi indicato la possibilità di intraprendere un simile percorso di ricerca e per l'entusiasmo e la passione del fare ricerca.*

*Ringrazio anche tutti i miei colleghi dell'ENEA di Bologna e di Roma per il supporto umano e professionale fornito nelle varie fasi di questo dottorato.on grande amore”*

<b>Glossario</b> .....	7
<b>1</b> .....	<i>Obiettivo e contenuto della tesi</i>
	8
<b>2...Metodologie di Life Cycle Assessment (LCA) e Risk Assessment (RA) e loro utilizzo combinato</b>	<b>13</b>
2.1 Perché un utilizzo combinato delle due metodologie?.....	13
2.2 Life Cycle Assessment (LCA) .....	14
2.2.1 Descrizione delle fasi della procedura di LCA .....	20
2.3 Analisi di rischio (RA) .....	24
2.4 Analisi critica di differenze di LCA e RA e potenziali sinergie .....	34
2.5 Come ottenere un utilizzo combinato di RA e LCA? Approcci di letteratura .....	38
<b>3</b> .....	<b><i>Proposta di quadro di riferimento per utilizzo combinato di LCA e RA</i></b>
	<b>44</b>
<b>4</b> .....	<b><i>Settore di applicazione: i nanomateriali (NM)</i></b>
	<b>49</b>
4.1 Cosa sono, dove si trovano, benefici e problematiche dei NM.....	49
4.1.1 Definizione e applicazioni .....	49
4.1.2 Come si producono?.....	55
4.1.3 Come si caratterizzano? .....	56
4.1.4 Applicazioni e Mercato .....	57
4.1.5 Potenziali problematiche.....	59
4.2 Contesto internazionale .....	63
4.3 Contesto nazionale .....	67
4.4 Aspetti regolatori .....	76
4.4.1 «Soft law» per la regolamentazione dei NM .....	82
<b>5</b> .....	<b><i>Applicazione di RA e LCA per i nanomateriali</i></b>
	<b>84</b>
5.1 RA per i NM.....	84
5.1.1 Principali lacune del RA applicato ai NM .....	90
5.1.2 Esempi e tentativi di studi completi di RA per i NM.....	97
5.1.3 Esempi di valutazioni qualitative di rischio per NM .....	98
5.1.4 Strumenti per le valutazioni di rischio per NM.....	107
5.1.5 Stoffenmanager Nano .....	108
5.2 Applicazione del LCA ai NM: stato dell'arte e problematiche.....	127
5.2.1 Casi studio di LCA applicata a NM .....	128
5.2.2 Sintesi delle principali problematiche e necessità dell'LCA per i NM.....	133
5.3 Casi studio di applicazione di LCA e RA ai NM .....	135
<b>6</b> .....	<b><i>Applicazione dell'approccio combinato: il caso studio</i></b>
	<b>141</b>
6.1 Fase 1: Definizione del sistema tecnologico .....	143
6.1.1 Definizione dell'obiettivo e dello scopo secondo LCA .....	145
6.1.2 Definizione del problema secondo RA .....	146
6.2 Fase 2: Raccolta dati.....	147
6.2.1 Dati LCA single stage .....	152
6.2.2 Dati LCA two stage.....	156
6.2.3 Dati RA .....	161
6.3 Fase 3: Valutazione rischio e quantificazione degli impatti.....	169
6.3.1 Fase 3a: Valutazione di impatto attraverso LCA .....	169
6.3.2 Fase 3b: Valutazione qualitativa di rischio attraverso l'utilizzo dello strumento Stoffenmanager Nano .....	186

6.4	Fase 4: Interpretazione dei risultati .....	188
7.	.....	<i>Conclusioni</i>
	.....	<i>190</i>
8.	.....	<i>Allegato sui metadata presenti nel DB Ecoinvent</i>
	.....	<i>196</i>
9.	.....	<i>Allegato sui dettagli dei processi di imballaggio</i>
	.....	<i>199</i>
	<i>Bibliografia</i> .....	<i>202</i>

## Indice delle figure

Figura 1.1: visione olistica di valutazione della sostenibilità delle tecnologie (fonte EPA 2011).	9
Figura 2.1: Fasi della procedura LCA, secondo le ISO 14040 (2006).	17
Figura 2.2 Struttura del metodo IMPACT 2002+. (fonte: Jolliet et al. 2003).	22
Figura 2.3: Fasi della procedura RA, secondo il TGD (2003).	28
Figura 2.4: schema esemplificativo di supporto per la costruzione del modello concettuale (fonte: APAT, 2008).	28
Figura 2.5: andamento delle curva dose-risposta (fonte: Andretta, 2009).	30
Figura 2.6: quadro di riferimento per gli approcci “less is sbetter” e “only above threshold” e relazione tra loro (Potting et al., 1999).	39
Figura 2.7: approcci di utilizzo combinato LCA e RA (rielaborazione da Flemstrom, 2004).	41
Figura 3.1: prima elaborazione delle procedure di LCA (a destra) e RA (a sinistra) partendo dai rispettivi standard.	45
Figura 3.2: proposta di quadro di riferimento per approccio combinato di LCA e RA.	48
Figura 4.1: forme e strutture in cui possono presentarsi i nanomateriali (fonte: Shevchenko et al., 2003).	50
Figura 4.2: applicazioni di nanotecnologie in differenti settori (fonte: AIRI, 2012).	53
Figura 4.3: tecniche di caratterizzazione e loro efficacia in funzione della dimensione del campione (fonte: Agemont Centro di innovazione Tecnologica srl, <a href="http://www.agemont.it/studidef/statodellarte.pdf">www.agemont.it/studidef/statodellarte.pdf</a> ).	57
Figura 4.4: distribuzione per settori delle 43 tecnologie prioritarie a cui contribuiscono le nanotecnologie (fonte: AIRI, 2012)	72
Figura 4.5: principali aziende produttrici di NM in Italia suddivise per dimensione GI= grandi imprese, MI= medie imprese e PI= piccole imprese (comunicazione personale da rielaborazione ENEA).	74
Figura 4.6: possibili campi di applicazione per le particelle nanometriche sospese PARNASOS, sviluppate presso il Centro Ricerche Colorobbia in Italia.	75
Figura 4.7: modifiche e implementazioni del REACH (elaborazione da ECHA, Polci, 2013).	80
Figura 5.1: distribuzione dei dati utilizzabili (in %) per ogni NM tra I DB: SCSD, CSDS, CCRIS, HSDB, NAPIRAhub (fonte: Hristozov et al., 2012).	85
Figura 5.2: distribuzione in sei categorie dei dati disponibili e utilizzabili sui NM (fonte: Hristozov et al., 2012).	86
Figura 5.3: strategia a sei step sviluppata da Environmental Defense e Dupont	88
Figura 5.4: diagramma di supporto alle decisioni per l’implementazione sicura di NM (fonte: Som et al., 2013)	90
Figura 5.5: definizione convenzionale di rischio, le cui componenti principali sono l’esposizione e il pericolo.	91
Figura 5.6: relazione tra source-fate-endpoint e causa-effetto nelle valutazioni RA di sostanza chimiche (fonte: Arvidsson, 2012).	92
Figura 5.7: analisi critica di studi su esposizione (fonte: Gottschalk et al, 2013).	96
Figura 5.8: schema del database XL Insurance e della formulazione dei punteggi di rischio.	100
Figura 5.9: categorizzazione dei NM (fonte: Hansen et al., 2007).	102
Figura 5.10: schema preliminare (albero decisionale) per la caratterizzazione del pericolo di NM (fonte: Som et al., 2013).	104
Figura 5.11: schema (albero decisionale) per prioritizzare gli NM sulla base di criteri di esposizione (fonte: Som et al., 2013).	104
Figura 5.12: strategia di Control Banding (fonte: Skordal, 2012).	106
Figura 5.13: sintesi delle principali caratteristiche dei CB tools (fonte: Brouwer, 2012).	108
Figura 5.14: schema per l’hazard banding (Fonte: van Duuren-Stuurman et al., 2012).	110
Figura 5.15: schema exposure (Fonte: van Duuren-Stuurman et al., 2012).	110

Figura 5.16: classificazione di pericolosità per nano-oggetti di cui non si hanno sufficienti informazioni (fonte: van Duuren-Stuurman et al., 2011).	113
Figura 5.17: modello concettuale di esposizione per near-fiel e far-field. Nei rettangoli i comparti, nei callout i processi di trasporto. LCIR è la regione di controllo locale, RPE sono i dispositivi respiratori di sicurezza (fonte: Schneider et al., 2011).	115
Figura 5.18: algoritmo per il calcolo dell'exposure banding (fonte: van Duuren-Stuurman et al., 2011).	124
Figura 5.19: criticità durante ogni fase del ciclo di vita di NM (fonte: Dhingra et al., 2010).	128
Figura 5.20: aspetti chiave per il LCA di nanotecnologie, per definire il sistema e gli impatti (fonte: Meyer et al., 2009).	130
Figura 5.21: relazioni tra proprietà intrinseche dei NM e fattori estrinseci, che contribuiscono al comportamento dei NM (fonte: Gavankar et al., 2012).	131
Figura 5.22: confronto tra LCA e RA da un punto di vista metodologico (parte a, a sinistra) e operativo, nel loro utilizzo complementare per un ipotetico nano-prodotto (parte b, a destra) (fonte: Grieger et al., 2012)	137
Figura 5.23: proposta di modello che possa correlare il LCA al RA (fonte: Sweet e Strohm, 2008)	138
Figura 5.24: esempio di un quadro di riferimento utilizzato per l'identificazione del rischio (fonte: Wardak et al., 2008).	139
Figura 6.1: schema del quadro di riferimento per un approccio combinato di LCA e RA.	142
Figura 6.2: schema del processo single-stage.	143
Figura 6.3: schema del processo two-stage.	144
Figura 6.4: diagramma di flusso della produzione NF di alumina secondo il processo single-stage.	152
Figura 6.5: diagramma di flusso della produzione NF di alumina secondo il processo two-stage.	157
Figura 6.6: setup sperimentale per la tecnica di produzione di NP di allumina (fonte: Cho et al., 2003).	159
Figura 6.7: risultati di normalizzazione per i processi single-stage e two-stage, con tutte le categorie di impatto.	172
Figura 6.8: risultati di caratterizzazione per la categoria di estrazione di minerali, per il processo single-stage (a sinistra) e per il two-stage (a destra).	176
Figura 6.9: risultati di caratterizzazione per la categoria di carcinogenesi, per il processo single-stage (a sinistra) e per il two-stage (a destra).	177
Figura 6.10: risultati di caratterizzazione per la categoria di effetto serra, per il processo single-stage (a sinistra) e per il two-stage (a destra). Si mostrano gli impatti a 100 anni (istogramma rosso) e a 500 anni (istogramma blu).	178
Figura 6.11: risultati di caratterizzazione per la categoria di estrazione di minerali, per il processo single-stage (a sinistra) e per il two-stage (a destra).	179
Figura 6.12: risultati di caratterizzazione per la categoria di ossidazione fotochimica, per il processo single-stage (a sinistra) e per il two-stage (a destra).	180
Figura 6.13: dati normalizzati per i differenti scenari ottenuti con l'analisi di sensibilità sui processi single-stage (primi due istogrammi) e two-stage (successivi quattro istogrammi).	185
Figura 6.14: dati normalizzati per i differenti scenari ottenuti con l'analisi di sensibilità, per alcune categorie selezionate in fase di caratterizzazione.	185
Figura 9.1: confine del sistema per "plastic drum" (fonte: Manuilova, 2003).	199
Figura 9.2: confine del sistema per "barrel steel" (fonte: Manuilova, 2003).	200

## **Glossario**

CLP: Classification, Labelling and Packaging

ECHA: European Chemicals Agency: Agenzia europea per le sostanze chimiche

ENM: Engineered nanomaterial, ovvero nanomateriali prodotti dall'uomo

GHS: Globally Harmonized System

ILCD: International Reference Life Cycle Data System

IPPC Integrated Pollution Prevention and Control

IUCLID Banca dati internazionale di informazione chimica uniforme

ISO: International Organization for Standardization

JRC Centro di ricerca della Commissione europea

LCA: Life Cycle Assessment o valutazione del ciclo di vita

LCT: Life Cycle Thinking

LOAEL: Lowest Observed Adverse Effect Level

MNO: Manufactured Nano Object, ovvero prodotti contenenti nano-oggetti

NF: Nanofluidi

NM: Nanomateriali

NOAEL: No Observed Adverse Effect Level

NP: Nanoparticelle

OECD: Organisation for Economic Co-operation and Development ovvero Organizzazione per la cooperazione e lo sviluppo economico

PEC: predicted environmental concentration

PNEC: predicted no-effect concentration Valore tossicologico definito per una sostanza sulla base di test sperimentali che definisce la concentrazione prevista di "non effetto";

PMI: Piccole e Medie Imprese

QSAR: quantitative structure-activity relationship, ovvero relazioni quantitative struttura-attività

RA: Risk Assessment o valutazione di rischio

REACH: Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals ovvero Registrazione, valutazione, autorizzazione e restrizione delle sostanze chimiche

RM: risk management ovvero gestione del rischio

SCENIHR: Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks

SW, software

TGD: Technical guidance Document in support of Commission Directive 93/67/EEC on risk assessment

US-EPA United States Environmental Protection Agency (Agenzia per l'ambiente degli Stati Uniti)

# 1 Obiettivo e contenuto della tesi

L'obiettivo di questa tesi dal titolo "Approccio multidisciplinare per le valutazioni ambientali: problematiche e sinergie in un uso combinato delle metodologie Life Cycle Assessment (LCA) e Risk Assessment (RA)", è di individuare ed applicare un approccio metodologico per la valutazione di sostenibilità di tecnologie innovative attraverso un efficace uso combinato di due rilevanti metodologie di valutazione dell'impatto ambientale di prodotti e sistemi tecnologici quali il Life Cycle Assessment (LCA) e il Risk Assessment (RA). Il lavoro di tesi è stato sviluppato in collaborazione con l'Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia e lo sviluppo economico sostenibile (ENEA), nell'ambito di uno specifico progetto Europeo.

Le tecnologie emergenti e innovative hanno la possibilità di penetrare nel mercato e modificare profondamente le sue dinamiche. Accade spesso che le innovazioni portino con sé cambiamenti che si ripercuotono innanzi tutto sul sistema produttivo locale (isola di sostenibilità, come definita da Wallner et al., 1996) e successivamente influenzino il sistema a carattere globale con implicazioni di tipo economico, ambientale e sociale. Questo proprio perché le innovazioni possono avere carattere incrementale, e quindi apportare variazioni graduali, o radicali causando così vere e proprie trasformazioni. L'innovazione in questo caso è non solo innovazione di prodotto/processo ma innovazione trasversale e macro-organizzativa, perché include diversi settori e differenti stakeholder e ha ricadute anche sugli stili di vita e sui comportamenti.

Decisori politici, legislatori, istituzioni hanno la necessità di valutare correttamente gli impatti che le innovazioni possono avere sulla società e guidare quindi i cambiamenti. Supporto in tal senso può e deve giungere dal mondo della ricerca in collaborazione stessa con le aziende, perché si possano promuovere le direzioni da seguire. Per indirizzare tali cambiamenti una spinta è fornita dalla green innovation<sup>1</sup> (OECD, 2013), quale strumento per volgere verso la green growth. Nel 2011, l'OECD ha reso pubblica la sua strategia di green growth a oltre quaranta capi di stato e ministri delle finanze, dell'economia e del commercio, che l'hanno accolta come una strategia per la crescita sostenibile. I lavori dell'OECD mostrano come le strategie di green growth possano restituire opportunità di crescita economica e di maggiore benessere in quanto possono contribuire al consolidamento fiscale, hanno l'obiettivo di aumentare la produttività attraverso una maggiore efficienza nell'uso dell'energia e delle risorse naturali, e possono creare nuove opportunità di

---

<sup>1</sup> "Green innovation is innovation which reduces environmental impacts: by increasing energy efficiency, by reducing waste or greenhouse gas emissions and/or by minimising the consumption of nonrenewable raw materials, for example". OECD n.5, 2013

lavoro. La transizione verso un modello di crescita green può aiutare a garantire che la crescita futura sia disaccoppiata dal depauperamento delle risorse e dai danni sistemici derivanti dalle pressioni sull'ambiente, che hanno forte influenza sull'attività economica e sul benessere umano.

Proiezioni a lungo termine suggeriscono che senza cambiamenti di politica, i modelli di sviluppo e la crescita *business as usual* saranno insostenibili (Ronchi et al., 2013). Essi potrebbero determinare un'accresciuta scarsità d'acqua, riduzione di risorse, inquinamento dell'aria e dell'acqua, cambiamenti climatici e perdita di biodiversità che sarebbero irreversibili e imporrebbero costi umani e impedimenti allo sviluppo economico futuro. L'unica strategia attuabile è cambiare il modello di sviluppo e renderlo più green e più inclusivo, trovare nuovi modi di produrre e consumare, ridefinire ciò che si intende per progresso e come lo vogliamo misurare.

A fronte di questo pertanto si necessita di strumenti e metodologie opportuni e idonei per la valutazione della sostenibilità. E' ormai riconosciuto come, per far fronte alla complessità della valutazione di sostenibilità, siano necessari un criterio multidisciplinare e multidimensionale e un approccio ciclo di vita (life cycle thinking, LCT) (Figura 1.1).

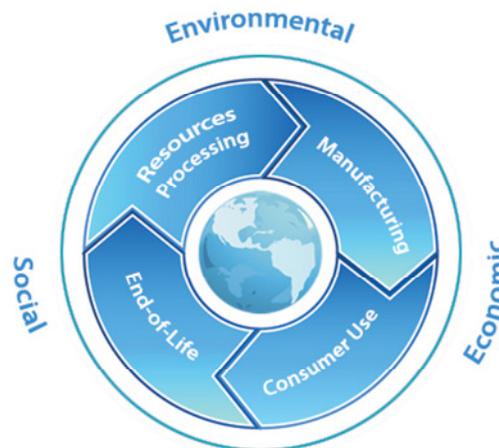


Figura 1.1: visione olistica di valutazione della sostenibilità delle tecnologie (fonte EPA 2011).

Quest'ultimo, per il suo carattere sistemico, evita che interventi indirizzati alla riduzione o prevenzione di alcuni impatti si traducano in pratica solo in uno spostamento del problema da una fase all'altra o da un comparto ambientale a un altro. La sua centralità è evidente nelle politiche europee sull'ambiente e l'uso delle metodologie che su questo si basano, come il Life Cycle Assessment (LCA), è un elemento di qualificazione in tutti i campi in cui è richiesta una valutazione di sostenibilità (scelte strategiche, progetti di ricerca e tecnologie, ecc.). Strumento principe del LCT è il LCA che consente di identificare criticità e proporre scenari migliorativi, di effettuare confronti tra scenari convenzionali e innovativi.

Un carattere peculiare del LCA è l'analisi multiprocessi per differenti categorie di impatto. Questo importante aspetto presuppone però la mancanza di sito-specificità che, per contro, è fondamentale nella valutazione di tecnologie emergenti. Tali aspetti sono invece presi in considerazione da un'altra metodologia di valutazione, il Risk Assessment (RA). Pertanto occorre investigare le nuove tecnologie anche con strumenti diversi dal LCA al fine di rendere più completa la valutazione, validare i risultati e irrobustirli, ed eventualmente raggiungere anche altri obiettivi. Tra gli strumenti consigliati vi è, appunto, il RA che è un importante strumento tecnico di supporto alle decisioni che consente di valutare i potenziali impatti derivati da una tecnologia, da un processo o da un prodotto.

Per le nuove tecnologie occorrono anche strumenti di valutazione e mitigazione dei rischi cui il prodotto può dare origine durante il suo ciclo di vita. Accade spesso che i prodotti vengano commercializzati quando ancora gli effetti associati alla loro esposizione non sono noti e questo, talvolta, ha condotto a danni a lungo termine o addirittura irreversibili. D'altro canto una corretta comunicazione dei potenziali rischi può evitare atteggiamenti di rifiuto da parte dei consumatori a causa di cattiva informazione e paure infondate.

Questo è lo spirito con cui si procede, in questa tesi, ad effettuare un utilizzo combinato di diverse metodologie.

Poiché ogni approccio e/o modello deve essere successivamente validato attraverso un'applicazione, in questo lavoro di tesi, l'approccio elaborato è stato applicato ad un settore di tecnologie emergenti quale quello delle nanotecnologie, ovvero tecnologie che si basano sull'utilizzo di nanomateriali (NM). Le nanotecnologie stanno diffondendosi sempre più, hanno notevoli potenzialità socio-economiche e, poiché vi è mancanza di conoscenze e di dati, richiedono ulteriori indagini da parte della comunità scientifica.

Questa tesi si prefigge di individuare una procedura di valutazione degli impatti dei NM che sono molto diffusi nel mercato grazie alle loro proprietà che li rendono unici per le applicazioni tecnologiche ma la cui conoscenza è ancora esigua in merito a comportamento, interazioni con l'uomo e con l'ambiente e dunque impatti potenziali sulla popolazione e sugli ecosistemi.

Le nanotecnologie rientrano nel panel delle tecnologie per la green innovation (OECD, 2013) offrendo un vasto potenziale di applicazioni per il supporto della green growth e grandi opportunità di sviluppo sociale ed economico in vari settori. D'altro canto rimangono ancora molte questioni aperte sul loro attuale e futuro potenziale con particolare riguardo agli effetti sulla salute umana, anche in ambito strettamente occupazionale, e l'ambiente (Som et al., 2013). Nonostante la comunità scientifica abbia concentrato i propri sforzi per colmare le lacune nelle conoscenze e promuovere la ricerca tenendo in considerazione i rischi potenziali delle nanotecnologie, siamo

ancora lontani da un approccio condiviso. Pertanto viene richiesto alla comunità scientifica un lavoro di ricerca multidisciplinare sia per supportare le azioni di regolamentazione sia per fornire utili indicazioni alle aziende al fine di poterle supportare nelle fasi di sviluppo, produzione, uso e smaltimento di prodotti appartenenti a tale categoria e di poter bilanciare i benefici e i potenziali rischi dell'innovazione. E' necessario dunque promuovere uno sviluppo sostenibile delle nanotecnologie e un approccio responsabile<sup>2</sup> allo sviluppo di questa tecnologia innovativa, come fortemente suggerito dalla Comunità Europea.

Il lavoro di tesi ha previsto dapprima una attenta analisi delle due metodologie per individuare le possibilità di integrazione e utilizzo combinato. L'approccio seguito è stato di individuare similitudini e differenze e quindi le potenziali sinergie. Sono stati anche analizzati gli approcci di integrazione delle due metodologie trovati in letteratura, che si riferiscono per lo più all'applicazione a sostanze chimiche (**capitolo 2**). Successivamente è stato proposto un quadro di riferimento di approccio combinato tenendo fede alle peculiarità delle metodologie e cercando di superare i limiti delle stesse (**capitolo 3**). L'indagine sul settore di applicazione è stata condotta nel **capitolo 4**, fornendo informazioni sul mercato delle nanotecnologie, sugli orientamenti normativi europei e sulle principali problematiche.

Il **capitolo 5** presenta una panoramica delle applicazioni delle due metodologie LCA e RA ai NM sia in maniera separata che combinata, mettendo in evidenza le lacune e i tentativi di trovare delle soluzioni per svolgere le valutazioni sui NM.

Il **capitolo 6** invece presenta l'applicazione del quadro di riferimento elaborato nel capitolo 3 su una tecnologia specifica: nanofluidi (NF) utilizzati come refrigerante, nell'ambito del progetto Europeo NANOHEX<sup>3</sup> finanziato nel 7° programma quadro. Il progetto era finalizzato allo scale up di promettenti tecnologie di refrigerazione basate su NF. ENEA in questo progetto ha avuto in carico la valutazione degli impatti su ambiente, salute e sicurezza (EHS) lungo il ciclo di vita di sistemi di refrigerazione per data centres utilizzanti NF. È stato quindi possibile raccogliere informazioni e dati necessari sulle tecnologie e sul sistema di produzione.

Il quadro di riferimento proposto prevede quattro fasi e l'applicazione è stata condotta seguendo queste fasi di utilizzo combinato per tutte tranne che per la terza fase che è stata condotta in maniera separata. Infatti, con le opportune assunzioni, è stato sviluppato lo studio di LCA sulla tecnologia con due differenti modalità di produzione di nanofluido (single-stage e two-stage) di ossido di

---

<sup>2</sup> La Commissione Europea ha adottato una comunicazione su un codice di condotta per lo sviluppo di una ricerca responsabile sulle nanotecnologie "Recommendation on a code of conduct for responsible nanosciences and nanotechnologies research" C(2008) 424 final.

<sup>3</sup> [www.nanohex.org](http://www.nanohex.org)

alluminio. I dati e i modelli oggi disponibili sono scarsi e di difficile applicazione per studi di RA completi per classi di NM, soprattutto per gli ossidi metallici. Pertanto, l'analisi di RA condotta è stata di tipo qualitativo sulle due differenti modalità di produzione dell'ossido di alluminio con attenzione riposta alla valutazione del rischio di esposizione del lavoratore. La scelta della valutazione del RA occupazionale è associata a due fattori: innanzi tutto nell'ottica di un utilizzo combinato si va a completare un'analisi LCA con valutazioni di esposizione indoor che il LCA non include; inoltre il sistema tecnologico selezionato ai fini del caso studio prende in considerazione la sola produzione di NF di allumina e pertanto si assume che i rilasci in ambiente siano trascurabili mentre quelli nell'ambiente di lavoro debbano essere inclusi.

Infine si sono sottolineate l'importanza di delineare un approccio combinato e multidisciplinare per la valutazione delle tecnologie emergenti e la necessità di ulteriore ricerca che riduca le incertezze e porti a valutazioni quantitative più complete.

## **2 Metodologie di Life Cycle Assessment (LCA) e Risk Assessment (RA) e loro utilizzo combinato**

### ***2.1 Perché un utilizzo combinato delle due metodologie?***

Le complessità della valutazione della sostenibilità sono a diversi livelli: diversificate tipologie di problemi (prodotto, tecnologie, infrastrutture, ecc.), di portatori di interesse coinvolti (consumatori, pubblica amministrazione, R&D, ecc.) e di sistemi di interrelazioni. A questi elementi si deve aggiungere una componente di soggettività, sempre presente quando nella valutazione ci sono anche scelte di valore, e infine l'incertezza, che può essere contenuta e gestita ma non eliminata. Come detto, un approccio multidisciplinare e multidimensionale e sistemico quale quello del ciclo di vita (Life Cycle Thinking – LCT) è fondamentale nelle valutazioni di sostenibilità. Strumento principe del LCT è il LCA che consente di identificare criticità e proporre scenari migliorativi, effettuare confronti tra scenari convenzionali e innovativi. Inoltre il LCA è importante per gli stadi iniziali di sviluppo di una tecnologia perché consente di valutare e ridurre gli impatti ambientali durante la fase di design del processo e fornire utili indicazioni per lo scale up industriale.

Le valutazioni di tecnologie innovative/emergenti sono molto complesse poiché gli effetti non sono legati solo alla tecnologia stessa ma anche a come questa entra nell'ambiente e nella società e come/quanto viene usata; a come interagisce con il sistema tecnologico e i comparti ambientali; l'orizzonte temporale dell'analisi/valutazione (Mulder, 2011). Inoltre occorre considerare che spesso una tecnologia emergente non fornisce direttamente un prodotto (il cui destino può facilmente essere monitorato) ma un intermedio con un range di applicazioni; spesso la produzione avviene su scala di laboratorio o pilota e quindi la valutazione sarà inficiata dal confronto con le produzioni convenzionali che sono a livello industriale; infine si possono presentare effetti di rimbalzo (rebound effect) (Zamagni et al., 2008).

Come tutti gli strumenti, però, nonostante le interessanti ed innumerevoli potenzialità, anche la LCA presenta alcuni limiti che ne riducono l'applicabilità o comunque determinano la necessità di affiancare altre tipologie di analisi. I limiti sono sia di natura applicativa, legati principalmente al problema della qualità e disponibilità dei dati, che intrinseci alla metodologia stessa: esclusione degli aspetti economici e sociali, utilizzo di modelli lineari e in condizioni stazionarie, mancata localizzazione degli impatti, ecc. (Zamagni et al., 2012)

Se ci si riferisce alle tecnologie, in particolare quelle emergenti, si ha necessità di valutarne la sostenibilità anche per poter ottenere un consenso sul loro utilizzo.

Per quanto concerne la dimensione ambientale occorre valutare soprattutto determinati impatti quali gli effetti sulla salute umana (tossicità) e sull'ambiente (ecotossicità) con particolare riguardo al contesto geografico (dove si hanno prelievo di risorse ed emissioni) e temporale (se la tipologia di impatto dà luogo a inquinamento cronico e/o acuto durante una delle fasi del ciclo di vita). Per questo nella comunità scientifica (Finnveden et al., 2009) si sta investigando sullo sviluppo metodologico del LCA anche attraverso l'integrazione con altri strumenti (ad esempio modelli non lineari, analisi di flussi di materia,..). In linea con l'obiettivo della tesi e la tipologia di applicazione sulle tecnologie emergenti, risulta particolarmente interessante l'utilizzo combinato delle metodologie LCA e Risk Assessment (RA). Il RA valuta i rischi per salute umana e ambiente di una singola sostanza chimica che viene emessa ad un certo tempo in certo sito. Il risultato di un RA è un valore assoluto che serve ad identificare situazioni di emissioni di sostanze in quantità superiori ad una soglia consentita e pertanto di contaminazioni in essere ma soprattutto serve a gestire questo rischio.

Il LCA viene affiancata così dal RA, metodologia che ha l'obiettivo di determinare l'esposizione a sostanze pericolose e calcolare la probabilità che possano arrecare effetti avversi e danni alla popolazione e/o all'ecosistema nel presente o nel futuro (U.S. EPA, 2000), garantendo la sicurezza degli stessi.

## **2.2 Life Cycle Assessment (LCA)**

La metodologia di Valutazione del Ciclo di Vita (LCA, Life Cycle Assessment) di un prodotto, processo o servizio è una compilazione e valutazione di flussi in ingresso e uscita e di impatti potenziali di tale prodotto nel suo ciclo di vita, dalla culla alla tomba (*from cradle to grave*) ovvero in tutte le attività coinvolte nella produzione, nel consumo/utilizzo e nello smaltimento del prodotto considerato, dall'estrazione delle materie prime fino al suo smaltimento finale.

Il LCA è stata messa a punto alla fine degli anni sessanta: contemporaneamente è stato definito il concetto di sostenibilità dello sviluppo.

Si tratta di metodologia di analisi degli impatti ambientali di prodotti o servizi lungo l'arco di vita. La procedura LCA può essere utilizzata:

- per quantificare gli impatti nell'intero ciclo di vita di un prodotto o servizio e individuare le fasi del ciclo caratterizzate dal maggiore impatto ambientale e, conseguentemente, intervenire per ridurre gli impatti;
- per confrontare alternative di prodotti o servizi analoghi, al fine di scegliere quello caratterizzato dal minore impatto ambientale.

Le procedure LCA costituiscono il perfezionamento della tecnica di analisi *REPA* (*Resource and Environmental Profile Analysis*) sviluppatesi negli anni sessanta e concentrata in modo particolare sugli aspetti energetici.

Le prime applicazioni della *REPA* risalgono agli anni 1969-1970: si trattava di studi commissionati dalla *Coca Cola Company* e dalla *Mobil Chemical Company* ad alcuni ricercatori del *Midwest Research Institute - USA*.

Lo studio per *Coca Cola* era finalizzato a determinare le conseguenze ambientali della produzione di diversi contenitori per bevande, al fine di scegliere il materiale (fra vetro, plastica e alluminio) più idoneo; il focus dello studio della *Coca Cola* era su un'analisi energetica con approccio ciclo di vita.

Lo studio della *Mobil Chemical Company* era invece finalizzato a stabilire quale, tra fogli in poliestere e fogli di carta, fosse il materiale migliore, dal punto di vista ecologico, per il confezionamento di prodotti alimentari.

Il nuovo metodo LCA viene presentato per la prima volta in un congresso della *SETAC* (*Society of Environmental Toxicology and Chemistry*), svoltosi nel Vermont nel 1990, in cui è stato caratterizzato in modo più preciso l'obiettivo di questo tipo di analisi, allargato a tutto il ciclo di vita del prodotto. Nel 1993 la SETAC ha messo a punto linee guida (Code of Practice) ed ha definito il LCA come quel *procedimento oggettivo di valutazione dei carichi energetici e ambientali relativi ad un processo o ad 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.*

Sul finire degli anni novanta anche l'*Ente Internazionale di Normazione Tecnica (ISO)* ha redatto delle norme tecniche in tema di LCA (*serie 14040*), riconosciute a livello internazionale, che rappresentano un perfezionamento ulteriore del modello proposto dalla SETAC.

La serie ISO 14040<sup>4</sup>, appartenente alla più generale serie ISO 14000 sulla gestione ambientale, recepita in Italia dall'Ente Nazionale di Unificazione UNI, è stata aggiornata nel 2006 ed è composta da una serie di norme (in particolare ISO 14040 e ISO 14044) dedicate alla standardizzazione del LCA in modo da rispondere alla richiesta di affidabilità, accessibilità e rappresentatività dei dati e dei risultati, e da creare una nomenclatura comune dei termini principali.

La serie ISO 14040 che descrive la LCA è principalmente composta da:

- UNI EN ISO 14040:2006, "Gestione ambientale - Valutazione del ciclo di vita - Principi e quadro di riferimento".

Fornisce in un quadro generale delle pratiche, le applicazioni e le limitazioni del LCA.

- UNI EN ISO 14044:2006, "Gestione ambientale - Valutazione del ciclo di vita - Requisiti e linee guida" .

Fornisce le linee guida per la fase di valutazione dell'impatto del LCA, la fase di interpretazione dei risultati, la valutazione relativa alla natura e alla qualità dei dati raccolti.

- UNI EN ISO 14048: 2002 "Gestione ambientale - Valutazione del ciclo di vita - Modello per la documentazione della qualità del dato".

Fornisce requisiti e struttura per il formato di documentazione dei dati, permettendo una documentazione coerente dei dati, il reporting ed il calcolo dei dati.

- UNI EN ISO 14049: 2000 "Gestione ambientale - Valutazione del ciclo di vita - Esempi di applicazione delle ISO 14041 per la definizione dell'obiettivo, dello scopo e dell'analisi d'inventario".

La serie ISO 14040 definisce una procedura di LCA che prevede quattro fasi (Figura 2.1):

- ✓ definizione dell'obiettivo e del campo di applicazione: si definisce la funzione del sistema e di conseguenza il flusso di riferimento e i confini del sistema da analizzare, nonché il target dello studio e modelli e database che verranno utilizzati;

---

<sup>4</sup> ISO 14044:2006, Environmental Management – Life Cycle Assessment – Requirements and Guidelines. International Standard, October 2006. ISO 14040:2006, Environmental Management – Life Cycle Assessment – Principles and Framework, International Standard, October 2006. Queste sostituiscono le precedenti edizioni delle norme (UNI EN ISO 14040:1998, UNI EN ISO 14041:1999, UNI EN ISO 14042:2001 ed UNI EN ISO 14043:2001).

- ✓ analisi di inventario: raccolta di input (cioè materiali, energia, risorse naturali) e output (emissioni in aria, acqua, suolo) rilevanti del sistema ovvero dei processi che entrano nei confini definiti;
- ✓ Valutazione di impatti: assegnazione di un impatto a tutti i flussi in ingresso e uscita dal sistema e classificazione secondo differenti indicatori di impatto ambientale (consumo energetico e di risorse, effetto serra, tossicità,..);
- ✓ Interpretazione dei risultati: vengono analizzati in maniera critica i risultati ottenuti, la loro affidabilità e coerenza rispetto agli obiettivi dello studio, le assunzioni fatte e le analisi di sensibilità, l'identificazione degli hot spot e le possibilità di miglioramento in virtù di particolari fasi o sostanze individuate.

Si evidenzia il carattere iterativo del LCA, attraverso cui è possibile attraverso una sapiente interpretazione dei risultati, intervenire sulle fasi precedenti per migliorare l'affidabilità degli stessi e quindi intervenire sulle scelte fatte nella definizione degli obiettivi e dei confini del sistema, sulle assunzioni dello studio e sulla qualità dei dati.



Figura 2.1: Fasi della procedura LCA, secondo le ISO 14040 (2006).

Le citate norme ISO definiscono il LCA come una *compilazione e valutazione attraverso tutto il ciclo di vita dei flussi in entrata e in uscita, nonché i potenziali impatti ambientali, di un sistema prodotto*. Questo quadro di riferimento, sebbene sia essenziale, lascia tuttavia una certa libertà su di

una serie di scelte, che possono incidere sulla legittimità dei risultati. Per rispondere a queste esigenze e per armonizzare la metodologia è stato creato l'International Life Cycle Data System Reference (ILCD), che afferisce all'Istituto per l'Ambiente e la Sostenibilità, all'interno del Joint Research Centre della Commissione Europea. L'ILCD ha rilasciato il manuale ILCD (ILCD<sup>5</sup>, 2010): una serie di documenti tecnici che forniscono una guida, supportata da modelli e strumenti, delle procedure raccomandate nel LCA. Vengono fornite addizionali indicazioni su come condurre uno studio e sulle scelte da effettuare e in che priorità effettuarle in virtù dell'obiettivo dello studio stesso.

Le finalità del LCA sono di evidenziare le criticità nell'intero ciclo di vita, confrontare scenari alternativi e individuare la soluzione più sostenibile. Il LCA offre grandi benefici in quanto impedisce lo spostamenti di carichi ambientali da una fase ad un'altra del ciclo di vita, tra aree geografiche, nel tempo. Inoltre può fornire informazioni utili per il miglioramento del profilo ambientale e la minimizzazione degli impatti.

Il LCA può essere utilizzato come supporto a gestione ambientale per PA e aziende, quale strumento tecnico di supporto per valutare se e quanto un prodotto è "verde"; viene utilizzato per l'ottenimento di etichette ambientali (quali Ecolabel, EPD), per effettuare Sistemi di Gestione Ambientale (quali EMAS, ISO 14000), per avere accesso al Green Public Procurement (GPP). Per le aziende può costituire un vera e propria opportunità sia per quanto riguarda il "semplice" bilancio ambientale che per individuare strategie di miglioramento di prestazione ambientali (materiali riciclati; migliore gestione del fine-vita; uso di materiali e processi a basso impatto ambientale; durata del prodotto; ottimizzare l'imballaggio e la distribuzione; ottimizzare le tecniche produttive, migliorare l'approvvigionamento alle risorse attraverso la riduzione di materie prime ad alta intensità energetica e non rinnovabili, di materiali e/o sostanze tossiche, oltre che delle quantità dei materiali), che portino a risparmio di energia e di materiali con conseguente riduzione di costi. Le aziende possono essere supportate a individuare e adottare strategie di eco-progettazione affinché si inneschi un meccanismo di innovazione con ricadute anche sull'aumento di qualità del prodotto. Questo porta a miglioramento di immagine, accesso a fette di mercato più estese, a maggiore competitività. Infine gli studi LCA possono essere richiesti per un adeguamento normativo (EuP<sup>6</sup>, ErP). Le barriere che si possono incontrare sono di natura tecnica, manageriale, (risorse limitate e mancanza d'esperienza); scarsa comunicazione, inerzia organizzativa, costi-tempi-capacità, strumenti di certificazione standard non rispondenti ai bisogni delle imprese ma anche culturali.

---

<sup>5</sup> ILCD (International Reference Life Cycle Data System) Handbook: general guide for Life Cycle Assessment - detailed guidance, 2010, JRC European Commission

<sup>6</sup> Direttiva 2005/32/CE, comunemente chiamata Direttiva EuP (Energy-using Products)

I notevoli vantaggi che si possono conseguire con il LCA sono ulteriormente investigati dalla comunità scientifica attraverso l'analisi delle possibili linee di sviluppo quali:

- migliorare la robustezza dell'attuale metodologia, intervenendo sugli aspetti critici che da tempo la caratterizzano (es. modalità di allocazione o, per meglio dire, risoluzione dei casi di sistemi multi-funzione, scelta dell'unità funzionale, ecc.);
- integrare gli strumenti: il LCA da sola non basta, ma occorre integrarla/combinarla con altri strumenti così da cogliere quegli aspetti di complessità che ora sfuggono;
- estendere le valutazioni verso la logica della sostenibilità, così da includere anche gli aspetti economici e sociali.

Ulteriore avanzamento sul concetto di LCA prevede un passaggio da LCA attribuzionale (applicazione convenzionale) a quella consequenziale (ILCD, 2010). Il primo è spesso riferito al prodotto e alla filiera incluso l'uso e il fine vita; il secondo è un approccio dinamico si riferisce al prodotto o allo scenario che ha anche conseguenze sul sistema analizzato in funzione di una sua penetrazione sul mercato e sui potenziali cambiamenti che potrebbero derivarne.

In numerosi paesi esistono centri nazionali di competenza sul LCA:

- Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC) è l'associazione scientifica che a livello mondiale raggruppa gli specialisti di LCA
- UNEP-SETAC Life Cycle Initiative ([www.unepsetac.org/pc/sustain/lcinitiative](http://www.unepsetac.org/pc/sustain/lcinitiative)) che si occupa di sviluppare e promuovere la diffusione del LCA a livello mondiale. Tra gli obiettivi principali vi sono le seguenti azioni: informare sulle applicazioni di successo del LCA; Integrare vari strumenti disponibili per prodotti/servizi più sostenibili in un unico quadro per la gestione del ciclo di vita; Allargare la disponibilità di dati e metodi per una LCA con solide basi scientifiche
- European Platform on LCA [www.lca.jrc.ec.europa.eu](http://www.lca.jrc.ec.europa.eu): a livello Europeo, il JRC (dip. IES, Ispra) è coinvolto nello sviluppo e armonizzazione del LCA (EPLCA e International Reference Life Cycle Data System (ILCD) Handbook - General guide for LCA). L'obiettivo principale è migliorare la credibilità, l'accettabilità e la praticabilità di LCA presso le aziende e i decisori politici, fornendo dati di riferimento e metodi per gli studi LCA.

- Fra le iniziative italiane a supporto del LCT si segnala la creazione della Associazione Italiana LCA ([www.reteitalianalca.it](http://www.reteitalianalca.it)) per i principali operatori del settore che è di supporto informativo anche a organizzazioni e imprese.

### **2.2.1 Descrizione delle fasi della procedura di LCA**

#### ***Definizione degli obiettivi e dei confini del sistema***

Questa prima fase è fondamentale perché vengono effettuate scelte che si ripercuotono su tutto lo studio. Vengono infatti definite le finalità dello studio, il campo di applicazione, l'unità funzionale, i confini del sistema, la qualità dei dati raccolti, eventuali assunzioni e limiti. Più in dettaglio si provvederà a descrivere nell'ordine:

- gli obiettivi del LCA con definizione del problema da analizzare, ossia se si vogliono confrontare due prodotti o migliorarne alcuni già esistenti o progettarne di nuovi;
- il livello di dettaglio ovvero il grado di accuratezza dell'analisi;
- l'oggetto dello studio in cui si specifica il tipo di prodotto, la quantità, i limiti temporali per la produzione, le funzioni rilevanti.
- I confini del sistema e dunque cosa fa parte dello studio e cosa ne è escluso.

In questa fase possono essere fatte delle assunzioni sulla tipologia di studio (semplificato o completo, in termini di categorie analizzate o di fasi del ciclo di vita incluse), sulla qualità dei dati, sulle regole di allocazione e di cut-off, sui metodi di valutazione da selezionare e sul software da utilizzare. Esistono diversi SW commerciali per condurre uno studio di LCA che consentono di costruire i modelli per i sistemi analizzati, gli inventari e la valutazione del ciclo di vita degli stessi secondo molteplici indicatori ambientali e di porli a confronto tra loro, in maniera agevole per utenti con conoscenze di LCA. L'ulteriore vantaggio dei SW è che contengono al suo interno diversi database come ECLD, BUWAL 250 e IVAM, Ecoinvent, relativi ai dati di produzione di materiali, trasporti e processi (es. fornitura di energia elettrica, riciclo plastica, etc.). La peculiarità delle banche dati riguarda la trasparenza dei dati: i database IVAM ed Ecoinvent offrono una documentazione inerente i dati, i processi coinvolti, la localizzazione, la validità temporale, la rappresentatività, ed inoltre, per Ecoinvent è previsto un manuale con un accurato dettaglio dei processi inseriti.

### ***Analisi di Inventario – LCI (Life Cycle Inventory)***

Questa fase consiste nell'individuazione e quantificazione dei flussi in ingresso e in uscita dal sistema che descrive il ciclo di vita del prodotto/servizio in esame. Sono quindi identificati e quantificati i consumi di risorse (materie prime, acqua, prodotti riciclati), energia (termica ed elettrica), le emissioni in aria, acqua e suolo e i rifiuti, al fine di strutturare un dettagliato bilancio ambientale. Questa fase è costituita da quattro parti fondamentali:

- i. Lo schema del diagramma di flusso: rappresentazione grafica e qualitativa di tutte le fasi rilevanti dei processi coinvolti nel ciclo di vita del prodotto/servizio analizzato. È composto da sequenze di processi (box) collegati da flussi di materiali (freccie). La sua caratteristica fondamentale è quella di suddividere il ciclo di vita complessivo in vari sottosistemi ed esplicitare azioni di interconnessione: la produzione principale, la produzione secondaria o co-prodotto, la produzione di materiali ausiliari, la produzione di energia e la possibilità di recuperarla sotto forma di calore o di elettricità, il consumo di energia dovuto ai vari processi, i mezzi di trasporto utilizzati per il trasporto del prodotto e del co-prodotto, il trattamento dei rifiuti. Il diagramma di flusso permette, inoltre, di visualizzare e poi raccogliere i dati di input e di output per ogni fase del processo.
- ii. La raccolta dei dati.
- iii. La definizione delle condizioni al contorno; definizione dei punti di confine tra il sistema studiato e l'ambiente.
- iv. L'elaborazione dei dati (se vi sono allocazioni o altre operazioni da effettuare).

### ***Analisi degli impatti – LCIA (Life Cycle Impact Assessment)***

La fase di LCIA è lo studio dell'impatto ambientale provocato da un processo produttivo mediante l'ausilio di alcuni indicatori aggregati di uso internazionale che consentono di passare dalla valutazione quantitativa in termini fisici degli impatti generati dal ciclo di vita, alla stima dell'impatto ambientale espresso in termini di diverse categorie di danno per il tramite di un indicatore di riferimento, fino alla valutazione di un unico indicatore complessivo (ad es. l'ecopunto).

L'Analisi degli impatti è suddivisa in quattro fasi:

- i. classificazione che è la fase qualitativa in cui i dati dell'inventario vengono suddivisi in categorie di impatto ambientale;

- ii. caratterizzazione è la fase in cui si quantificano e aggregano i contributi delle sostanze emesse o delle risorse usate per individuare gli impatti;
- iii. la normalizzazione è la fase che divide i valori ottenuti nella fase precedente per il danno subito in un anno dal cittadino medio europeo (o dalla popolazione mondiale) nella stessa categoria, allo scopo di rendere confrontabili le categorie che hanno diverse unità di misura;
- iv. la valutazione, infine, è la fase che attribuisce un valore in termini d'importanza a ciascun danno e che può essere effettuata seguendo diverse prospettive culturali.

Le prime due fasi - classificazione e caratterizzazione - sono obbligatorie per la normativa ISO 14040, mentre le altre - normalizzazione e valutazione - sono facoltative.

Esistono diversi metodi riconosciuti dalla comunità scientifica, ma non ancora armonizzati, per svolgere la LCIA e tra questi si segnala il metodo IMPACT 2002+ (Jolliet O et al, 2003) che verrà successivamente utilizzato nel caso studio di questa tesi. IMPACT 2002+ combina 4 metodi: IMPACT 2002, Eco-indicator 99 (seconda versione, Egalitarian Factors), CML e IPCC. Vengono sviluppati nuovi concetti relativamente alla tossicità umana e l'ecotossicità che si basano su risposte medie piuttosto che su assunzioni conservative; le categorie di danno sono implementate per i carcinogeni e i non-carcinogeni grazie a miglioramento di stime di frazioni di intake e curve di dose-risposta. La struttura del metodo è illustrata in Figura 2.2.

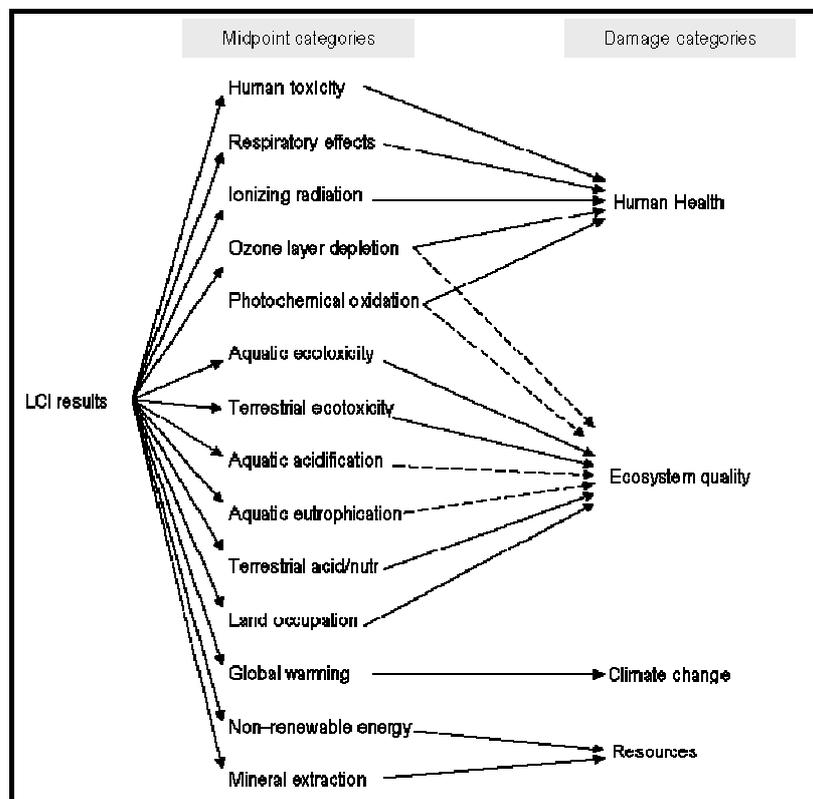


Figura 2.2 Struttura del metodo IMPACT 2002+. (fonte: Jolliet et al. 2003).

Questo metodo propone un approccio di uso combinato di impatti midpoint e di valutazione del danno correlando tutti i flussi dell'inventario a 14 categorie di impatto (midpoint, ovvero con modellizzazione ristretta ai primi stadi nella catena causa-effetto) e 4 categorie di danno, come presentato in Tabella 2.1. Infine il risultato può essere espresso in termini di ecopunto complessivo finale. Per tutte le categorie d'impatto si fa riferimento sostanzialmente ad una unità di misura che si esprime come "kg eq sostanze" ovvero la quantità di una sostanza di riferimento necessaria per eguagliare l'impatto di un certo inquinante (ad esempio, essendo il potenziale di riscaldamento globale del CH<sub>4</sub> di 7 volte superiore a quello del CO<sub>2</sub> in un orizzonte temporale di 100 anni, il suo fattore di caratterizzazione sarà 7 kg<sub>eq-CO2</sub>). Inoltre, ciascuna categoria è poi inclusa nelle categorie di danno di salute umana (espressa in DALY, Disability Adjusted Life Years), qualità dell'ecosistema (espressa in PDF, potential disappeared species), cambiamento climatico (espressa in kg CO<sub>2</sub>) e risorse (espressa in MJ).

Midpoint category	Midpoint substance	reference	Damage category	Damage unit
Human toxicity (carcinogens + non carcinogens)	kg <sub>eq</sub> chloethylene into air		Human Health	DALY
Respiratory inorganics	kg <sub>eq</sub> PM2.5 into air			
Ionizing radiations	Bq <sub>eq</sub> carbon-14 into air			
Ozone layer depletion	kg <sub>eq</sub> CFC 11 into air			
Respiratory organics	kg <sub>eq</sub> ethylene into air			
Aquatic ecotoxicity	kg <sub>eq</sub> triethylene glycol into water		Ecosystem quality	PDF*m <sup>2</sup> *yr
Terrestrial ecotoxicity	kg <sub>eq</sub> triethylene glycol into water			
Terrestrial acidification/nutrification	kg <sub>eq</sub> SO <sub>2</sub> into air			
Aquatic acidification	kg <sub>eq</sub> SO <sub>2</sub> into air			Under development
Aquatic eutrophication	kg <sub>eq</sub> PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> into water			Under development
Land occupation	m <sup>2</sup> <sub>eq</sub> organic arable land*year			PDF*m <sup>2</sup> *yr
Global warming	kg <sub>eq</sub> CO <sub>2</sub> into air		Climate change	kg <sub>eq</sub> CO <sub>2</sub>
Non-renewable energy	MJ total primary non-renewable or kg <sub>eq</sub> crude oil (860 kg/m <sup>3</sup> )		Resources	MJ
Mineral extraction	MJ additional energy or kg <sub>eq</sub> iron (in ore)			

Tabella 2.1: categorie di impatto e di danno di IMPACT 2002+ e relative unità di misura.

La fase del LCIA (Life Cycle Impact Assessment), dunque, è quella di quantificazione degli impatti per ogni flusso elementare presente nell'inventario, ottenuta moltiplicando le quantità emesse (o consumate) relative ad un determinato flusso per il suo fattore di caratterizzazione. L'impatto associato ad un flusso elementare può riguardare differenti categorie d'impatto contenute nella stessa categoria di danno così come differenti categorie di danno. E' fondamentale la scelta di un metodo in quanto saranno scelte di conseguenza gli indicatori e le sostanze di riferimento per le categorie di impatto e di danno.

### ***Interpretazione dei risultati e valutazione dei miglioramenti***

E' l'ultima fase ed è finalizzata ad interpretare i risultati dell'analisi identificando le criticità ambientali e mettendo in evidenza le potenzialità di miglioramento sia tecniche che gestionali del ciclo di vita del processo analizzato. Generalmente in questa fase vengono effettuate delle analisi di sensibilità per valutare e confrontare, ad esempio, scenari tra loro alternativi o significatività di alcuni dati inseriti in inventario che richiedono di essere verificati ai fini della consistenza dei risultati stessi.

Infine viene elaborato il report, secondo le indicazioni della serie ISO 14040.

## **2.3 Analisi di rischio (RA)**

La definizione più convenzionale e generale di rischio è la probabilità che un effetto avverso avvenga in determinate condizioni (Royal Society, 1992).

Tale definizione è stata adottata nelle procedure di sicurezza industriale per valutare i rischi derivanti dalla presenza e dall'esercizio di attività che possono comportare pericolo per cose e persone, e si basa sull'assunzione che il rischio è la probabilità del verificarsi di un evento e del danno da esso provocato in una certa entità. Come schematizzato nelle seguente equazione, il danno a sua volta include un fattore di pericolosità e un fattore di contatto che dipende dall'esposizione:

$$\mathbf{R = P \times D}$$

$$\mathbf{R = P \times F_p \times F_e}$$

**R:** rischio associato ad un dato evento

**P:** probabilità di accadimento

**D:** danno provocato dall'evento

**Fp:** fattore di pericolosità (entità del possibile danno - morte, lesioni, intossicazione)

**Fe:** fattore di contatto (funzione della durata di esposizione)

La pericolosità è un concetto insito nel significato di rischio ma non è equivalente ad esso. Secondo la definizione dell'UNESCO, fornita nel 1984, in relazione ai fenomeni naturali, la pericolosità è la "probabilità di occorrenza di un fenomeno potenzialmente pericoloso in un determinato intervallo di tempo e in una certa area". La definizione di pericolosità, include il concetto di spazialità e temporalità del fenomeno naturale e, a differenza del rischio, non include il concetto di intensità o magnitudo cioè la dimensione ed il potere distruttivo del fenomeno.

Con riferimento al rischio sanitario-ambientale, il rischio da quantificare è quello che deriva dall'esposizione potenziale di un soggetto recettore ad una fonte di inquinanti attraverso diverse vie di migrazione e può essere definito come:

$$\mathbf{R = P \times E \times T}$$

**E**= esposizione a contaminante [mg/(kg\*g)]

**T** = tossicità del contaminante [kg\*g/mg]

Nel caso di contaminazione da sostanze pericolose (rischio da sostanze chimiche, rischio per siti contaminati) la probabilità accadimento del danno è conclamata ed è pari a 1 e, seguendo l'approccio deterministico suggerito a livello Europeo, si ha che il rischio è definito come:

$$\mathbf{R = E \times T}$$

**Fp** =  $T \text{ [mg/kg d]}^{-1}$  è la tossicità dell'inquinante mentre

**Fe** =  $E \text{ [mg/kg d]}$  è la portata effettiva di Esposizione.

Questa formulazione di rischio è valida per sostanze cancerogene mentre per quelle non cancerogene, esso viene valutato indirettamente come rapporto tra la dose assunta e quella massima tollerabile.

L'analisi di rischio è un metodo di valutazione di potenziali rischi associati all'esposizione a sostanze pericolose che possono avere effetti nocivi per l'uomo e l'ambiente, nel presente o nel futuro (US EPA, 2000).

L'analisi di rischio ambientale può essere utilizzato in senso retrospettivo, per stimare rischi connessi ad un'esposizione ad agenti stressanti avvenuti nel passato o in svolgimento, o in senso prospettivo per prevedere rischi associati a potenziali esposizioni. Inoltre, può essere condotta in modalità diretta (forward) se stima il rischio sanitario a cui è esposto un potenziale bersaglio conoscendo la concentrazione alla sorgente di contaminazione o indiretta (backward) se stima la massima concentrazione alla sorgente, compatibile con le condizioni di accettabilità del rischio del potenziale bersaglio esposto (ad esempio calcolo degli obiettivi di bonifica sito-specifici) (Zaghi et al., 2007)

L'analisi di rischio di sostanze chimiche destinate ad essere immessa sul mercato in quanto tale o come preparato, è una procedura che, come indicato a livello Europeo (Commissione Europea, 2000) deve essere strutturata in linea con il principio di precauzione e deve includere:

- la valutazione del rischio che è la procedura scientifica su descritta effettuata dagli "assessor" (competenti tecnici) necessaria per identificare e quantificare il rischio e definirne l'accettabilità;
- la gestione del rischio consente di individuare soluzioni al fine di controllare e ridurre il rischio e comporta, per i decisori, assunzioni di decisioni (autorizzazioni, prescrizioni sull'uso del prodotto per garantire la sicurezza, obblighi di monitoraggio, divieti, limitazioni di impiego, etc) e definizione di legislazione adeguata;
- la comunicazione del rischio riguarda il flussi di informazioni tra tutti gli attori coinvolti e quindi sia gli assessor e i decisori che la popolazione e gli utilizzatori a valle; esso è un mezzo che rappresenta la trasparenza dei processi e delle decisioni e garantisce la partecipazione. Strumenti di comunicazione del rischio possono essere le etichette e le schede dei dati di sicurezza che accompagnano le sostanze fornendo informazioni sulle modalità d'uso e la manipolazione.

Di seguito verrà approfondita la valutazione di rischio (RA).

Nelle politiche di gestione ambientale è ormai consolidato il rischio ambientale con il quale si indica sia il rischio per la salute umana (Rischio Sanitario- HRA) sia quello relativo a tutte le componenti biotiche e/o abiotiche presenti in un ecosistema (Rischio Ecologico -ERA).

Nel campo delle sostanze chimiche, il RA prende in considerazione gli effetti delle sostanze sull'uomo e sull'ambiente, identificando, su scala locale, situazioni in cui la contaminazione supera la soglia di accettabilità. Questo permette quindi di provvedere a bonifiche di siti specifici e assicurare la sicurezza della popolazione e dell'ambiente.

Basandosi su dati scientifici, tossicologici, ecotossicologici, ecc. la valutazione del rischio è una procedura soggetta ad incertezza, inoltre, in ambito ambientale e sanitario non è possibile definire un rischio pari a "zero" ( ad esempio per le sostanze cancerogene); per questi motivi l'analisi del rischio persegue, seguendo il principio comunitario di cautela, l'obiettivo del raggiungimento del rischio "accettabile" al fine di garantire un'effettiva tutela della salute dei beni considerati.

Il RA di sostanze chimiche, seguendo le guide presenti nel panorama Europeo, ed in particolare il Technical Guidance Document (TGD, 2003) del TNO, contempla (Figura 2.3):

- 1) la formulazione del problema, in cui contaminanti, recettori e percorsi di migrazione vengono identificati in modo qualitativo per poter definire un modello concettuale.
- 2) la valutazione dell'effetto, ovvero la stima delle relazioni tra la dose o il livello di esposizione ad una sostanza e l'incidenza e la gravità dell'effetto, in virtù della sua tossicità;
- 3) la valutazione dell'esposizione, in cui si determinano la fonte, il percorso la velocità di movimento e il target per stimare le concentrazioni/dosi a cui la popolazione umana e/o l'ambiente è o può essere esposto;
- 4) la caratterizzazione del rischio.

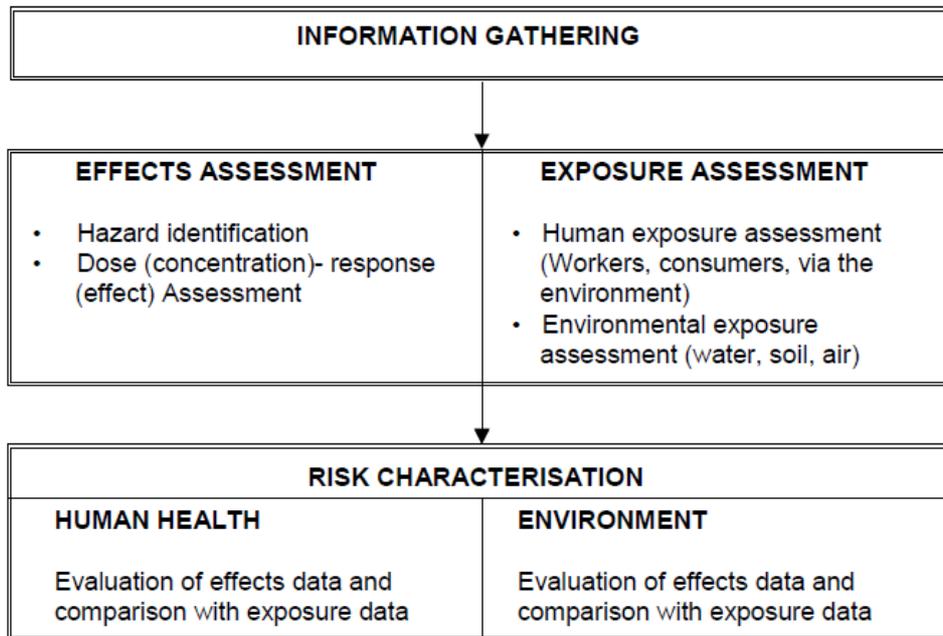


Figura 2.3: Fasi della procedura RA, secondo il TGD (2003).

1) In particolare nel modello concettuale (Figura 2.4) occorre definire le sorgenti di rischio attraverso le caratteristiche delle sostanze tossiche e la misura/stima dell'evoluzione dell'inquinamento; le vie di trasporto, attraverso l'identificazione dei sotto-insiemi ambientali, la valutazione delle concentrazioni/flussi e la valutazione dei decadimenti/accumuli; infine i recettori valutando la loro sensibilità e l'esposizione.

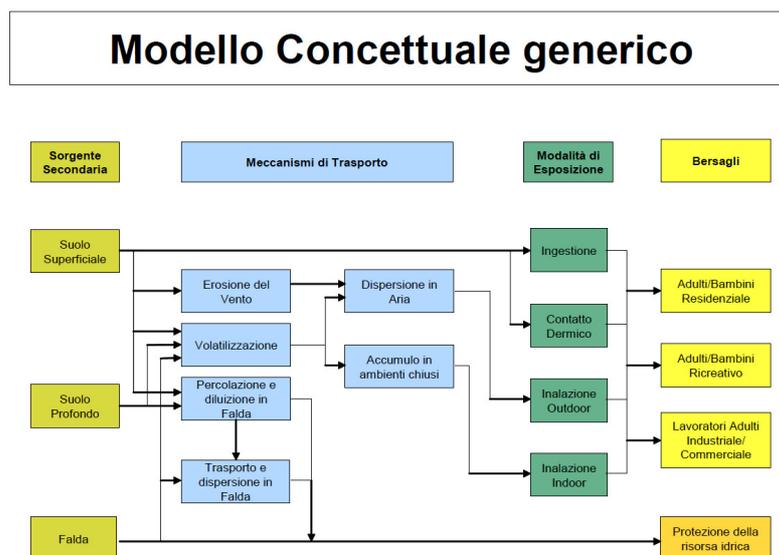


Figura 2.4: schema esemplificativo di supporto per la costruzione del modello concettuale (fonte: APAT, 2008).

2) In questa fase vi è l'identificazione e la determinazione quantitativa degli effetti osservati nella fase 1, attraverso il calcolo della relazione dose-risposta ovvero dei livelli di esposizione cui corrispondono risposte biologiche specifiche. Ci si basa su dati sperimentali dai quali si ricavano parametri di tossicità acuta e a lungo termine (ad esempio il CL50 ovvero la concentrazione letale per il 50% degli individui in saggi di tossicità acuta o il NOEC, ovvero la più alta concentrazione priva di effetti). La tossicità dei vari inquinanti è valutata attraverso test di tossicologia, condotti generalmente su animali, che testano gli effetti delle sostanze in funzione del tempo, della quantità, della via di somministrazione. Vengono cercati effetti nocivi acuti o cronici, sui singoli organi o sull'intero organismo; si rileva la statistica degli effetti e, se esistono, sono determinate le dosi che corrispondono al NOAEL (No Observed Adverse Effect Level) o al LOAEL (Lowest Observed Adverse Effect Level). Da queste quantità si estrapolano, con opportune procedure statistiche i parametri applicabili all'uomo, che poi vengono modificati con l'applicazione di fattori di sicurezza, per tener conto di tutte le incertezze dei metodi di stima adottati. La curva di relazione dose-risposta, ricavata da studi tossicologici, permette di valutare la dose alla quale si evidenziano gli effetti avversi ricercati all'interno dello studio. Un aspetto fondamentale della relazione dose-risposta è il concetto di soglia; identificata dalla dose al di sotto della quale la probabilità che si manifestino effetti avversi è zero; questo fa capire quanto il concetto di pericolo (presente in questa fase) sia potenziale. La Figura 2.5 mostra l'andamento delle curve dose-risposta; la curva alla sinistra rappresenta l'andamento per la sostanza non cancerogena, la curva alla destra del grafico descrive la relazione dose-risposta per le sostanze cancerogene. Per le sostanze non cancerogene, a partire dal NOAEL, misurato o stimato per ogni contaminante, si ricava qual è la dose giornaliera, per unità di peso corporeo, che, assunta per sempre, certamente non causerà danno, chiamata RfD, (Reference Dose), o TDI, (Tolerable Daily Intake). Confrontando i due grafici, risulta evidente come per le sostanze non cancerogene (grafico a sinistra) vi è una dose al di sotto della quale il rischio è nullo. Le sostanze cancerogene e/o mutagene, presentano un diverso andamento della curva dose-risposta, poiché per tali sostanze non vi può essere nessuna dose soglia, sotto alla quale non si manifestano effetti. Per tali sostanze il valore di riferimento è individuato dallo Slope Factor (SF) ovvero il potenziale cancerogeno di una sostanza rappresenta la probabilità che essa causi un tumore nel corso di tutta la vita, per unità di assunzione giornaliera e per unità di peso corporeo. L'andamento della curva dose -risposta per le sostanze cancerogene presenta per le dosi più basse un relazione lineare tra la dose e

gli effetti. Lo SF, è valutato come la tangente dell'angolo alpha, rappresentante l'inclinazione della retta.

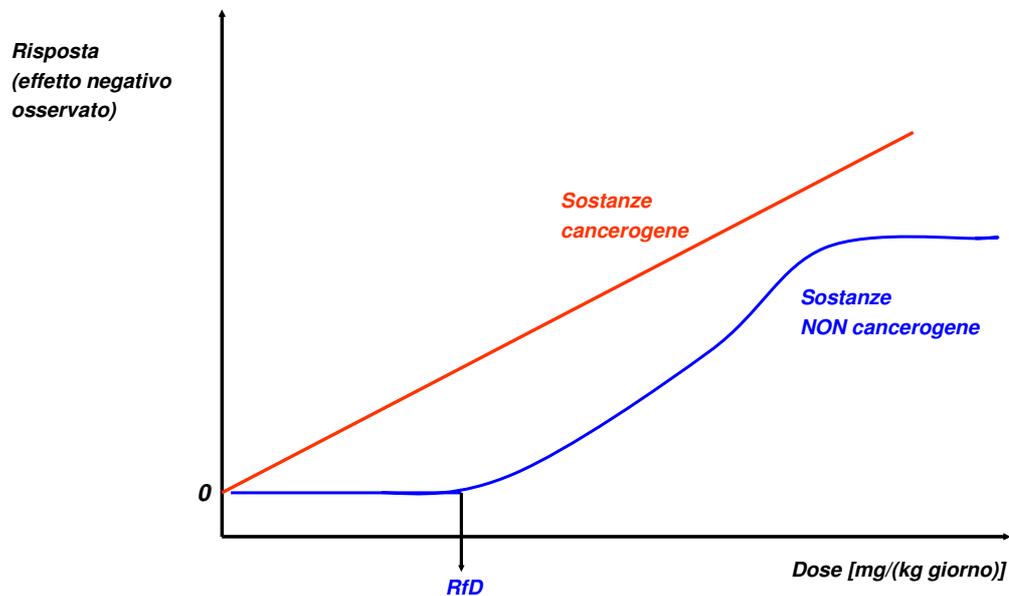


Figura 2.5: andamento delle curva dose-risposta (fonte: Andretta, 2009).

- 3) L'obiettivo della valutazione dell'esposizione è di definire e/o stimare la “dose” (quantità) di esposizione alle sostanze chimiche potenzialmente pericolose, presenti nell'area in esame o migranti da essa. La valutazione dell'esposizione è il processo con il quale si valuta qualitativamente e quantitativamente, il contatto della sostanza chimica con il corpo umano durante un determinato periodo di tempo. Si valuta dunque il rapporto con il quale la sostanza viene adsorbita ed assorbita (chemical intake or uptake rates) attraverso il contatto dermico, l'inalazione e l'ingestione. La valutazione dell'esposizione si traduce nella stima della dose giornaliera che può essere assunta dai recettori umani. L'equazione generica per il calcolo dell'esposizione è:

$$E=(C\times CR\times EF\times ED)\div(BW\times AT)$$

**E** = esposizione (mg/kg/giorno)

**C** = Concentrazione contaminante (mg/l)

**CR** = Rateo di contatto (inalazione, ingestione, contatto dermico) (mg/giorno)

**EF** = Frequenza di esposizione (giorni/anno)

**ED** = Durata dell'esposizione (anni)

**BW** = Peso corporeo (kg)

**AT** = Periodo di media dell'esposizione (anni)

Le vie e le modalità di esposizione sono quelle mediante le quali il potenziale bersaglio entra in contatto con le specie chimiche contaminanti. L'esposizione può essere diretta o indiretta; la prima avviene quando la via di esposizione coincide con la sorgente di contaminazione. Si ha esposizione indiretta quando il contatto con la sostanza inquinante avviene a seguito di una migrazione di questa e quindi avviene ad una certa distanza.

- 4) La caratterizzazione del rischio prevede la stima quantitativa dello stesso per stabilire se il livello di rischio è accettabile secondo la normativa vigente. Il calcolo mette insieme i fattori precedentemente calcolati di effetto ed esposizione.

Per il rischio sanitario vi è una distinzione di calcolo tra sostanze con soglia e senza, e precisamente le sostanze non cancerogene (sostanze tossiche) hanno un valore soglia e si assume che al di sotto di quel valore non vi siano effetti negativi, mentre quelle cancerogene sono senza soglia in quanto anche una piccola dose può provocare l'effetto (cancro).

Per le sostanze tossiche: **HI = E ÷ TDI**

**HI** = indice di pericolo, che esprime di quanto l'esposizione alla sostanza supera la dose accettabile o di riferimento.

**E** = Esposizione cronica effettiva [mg/kg-giorno]

**TDI** (Tolerable Daily Intake) (o RfD, dose di riferimento) = Dose di riferimento [mg/kg-giorno] ovvero la stima dell'esposizione media giornaliera che non produce effetti avversi apprezzabili sull'organismo umano nel corso della vita.

Per le sostanze cancerogene: **R = E × SF**

**E** = Esposizione cronica effettiva [mg/kg-giorno]

**SF** = Grado di cancerogenicità [mg/kg-giorno]<sup>-1</sup> ovvero Slope Factor

Per il rischio ecologico vengono utilizzati i valori di PEC e PNEC e più precisamente:

$$\mathbf{R = PEC \div PNEC}$$

Tale equazione deve essere definita per ogni situazione: il PEC si potrà riferire ad uno specifico comparto di interesse (acqua, aria, suolo o sedimento) e dunque a differenti vie di esposizione (inalazione, digestione, contatto dermico) pertanto il PNEC dovrà riferirsi a organismi di quel comparto.

### **Modelli per l'applicazione dell'analisi di rischio**

La procedura di Analisi del Rischio prevede l'utilizzo di modelli matematici, ovvero un insieme di algoritmi, capaci di descrivere il comportamento di un sistema o di un fenomeno naturale: essi permettono una rappresentazione, parziale, della realtà che si vuole descrivere.

La procedura di Analisi del rischio, nello specifico, si basa sull'utilizzo di modelli matematici sia per la determinazione del valore dei parametri tossicologici dei composti che per i così detti modelli di "fate e transport" (F&T) che permettono di prevedere il destino (Fate) degli inquinanti all'interno delle matrici ambientali (determinato dalle proprietà chimico fisiche delle sostanze e dalla caratteristiche del mezzo in cui avviene la dispersione degli inquinanti) e di stimare le concentrazioni ai punti di esposizione per ciascuna delle vie di trasporto individuate nel modello concettuale.

I modelli matematici sono basati sulla risoluzione di equazioni matematiche (in genere equazioni differenziali) che descrivono il problema specifico, tenendo conto delle relative condizioni al contorno. A secondo del metodo usato per la risoluzione delle equazioni, i modelli si suddividono in modelli analitici e numerici. La procedura di analisi di rischio si compone di più livelli successivi di approfondimento (Tier 1, Tier 2, Tier 3) e quindi la scelta di utilizzare modelli analitici o numerici è determinato dal livello di analisi che si desidera condurre. I modelli analitici (applicati per un livello di analisi Tier 2) presuppongono alcune semplificazioni del modello fisico per quanto concerne le caratteristiche del mezzo (considerato, generalmente, omogeneo e isotropo), la geometria della sorgente e le condizioni al contorno. I modelli numerici (analisi Tier 3) consentono, viceversa, di poter considerare le eterogeneità del sistema e di generalizzare la geometria della sorgente inquinate; per contro, la loro applicazione richiede una maggiore conoscenza del sistema (Associazione per l'Unificazione del Settore dell'Industria Chimica - UNICHIM, 2002).

È utile fare uso di programmi, codici e database appositamente messi a punto e largamente utilizzati a livello nazionale e internazionale tra cui spicca il codice RBCA (comunemente detta Rebecca), procedura proposta da ASTM (American Society for Testing and Materials), che descrive il rischio come una valutazione quantitativa ed assoluta degli impatti di una contaminazione sulla salute

umana e sull'ambiente. La stessa metodologia fa da riferimento al documento "Criteri Metodologici per l'applicazione dell'analisi assoluta di rischio ai siti contaminati" dell'APAT (2008).

La metodologia Rebecca trattandosi fondamentalmente di un'analisi di rischio sanitario, quantifica il danno tossicologico prodotto all'uomo per effetto della presenza di una sorgente inquinate, i cui rilasci possono giungere, attraverso vie di trasporto, ad un soggetto recettore. La metodologia RBCA, di derivazione ASTM (Standard guide for Risk Based Corrective Action Applied at Petroleum), è stata pubblicata nel 1995 con il riferimento E1739-95 per guidare gli interventi di risanamento sui siti contaminati da idrocarburi. Nel 1998 la norma è stata aggiornata ed integrata dalla guida PS104, che riguarda SORGENTE TRASPORTO BERSAGLIO più in generale i rilasci di sostanze chimiche. La procedura RBCA è costituita da tre livelli di valutazione, il passaggio a livelli successivi prevede una maggiore caratterizzazione e l'abbandono di ipotesi conservative; è bene evidenziare che il grado di protezione della salute dell'uomo e dell'ambiente, rimane invariato all'aumentare del livello di analisi, mentre aumentano i dati richiesti e si riduce la conservatività delle assunzioni.

### **Cenni sulla regolamentazione**

La valutazione di rischio non dovrebbe fermarsi alla sola valutazione in fase di produzione delle sostanze ma riguardare anche le fasi di movimentazione, utilizzo, stoccaggio, fine vita. Ad oggi vi è una lacuna di regolamentazione e il rischio è regolamentato non in maniera integrata ma come gestione separata per la sicurezza sul lavoro (direttiva 89/391/CEE e successive modifiche), attività a rischio di incidente rilevante (direttiva 96/82/CE e successive modifiche), rifiuti pericolosi (direttiva 91/689/CEE e successive modifiche).

A livello italiano vi è regolamentazione del rischio per quanto concerne la disciplina della bonifica dei siti contaminati e dunque ritroviamo il Decreto Ministeriale 25 ottobre 1999, n.471, che stabilisce i criteri, le procedure e le modalità per la messa in sicurezza, la bonifica e il ripristino ambientale dei siti inquinati e definisce l'Analisi del Rischio come la metodologia atta a prevedere i modi e i tempi in cui l'inquinamento presente nel sito può raggiungere la popolazione e le componenti ambientali, prevede inoltre che questa metodologia sia condotta valutando sia le condizioni attuali sia le variazioni che tali condizioni possono subire nel tempo futuro; e il D.Lgs. 3 aprile 2006, n.152, recante le Norme in Materia Ambientale, alla parte quarta, Titolo V disciplina gli interventi di bonifica e ripristino ambientale dei siti contaminati e definisce le procedure, i criteri e le modalità per lo svolgimento delle operazioni necessarie per l'eliminazione delle sorgenti dell'inquinamento e comunque per la riduzione delle concentrazioni di sostanze inquinanti. L'Art.

240 del suddetto Decreto definisce l'analisi di rischio sanitario e ambientale sito specifica quale: "l'analisi sito specifica degli effetti sulla salute umana derivanti dall'esposizione prolungata all'azione delle sostanze presenti nelle matrici ambientali contaminate, condotta con i criteri indicati nell'Allegato 1 alla parte quarta del presente decreto".

In attinenza al rischio nell'ambito delle sostanze chimiche, è di rilievo il regolamento REACH - Registration, Evaluation, Authorisation of Chemicals (CE) n. 1907/2006, entrato in vigore il 1° giugno 2007. Tale Regolamento del Parlamento Europeo e del Consiglio, attraverso un unico testo normativo, sostituisce buona parte della legislazione comunitaria fino allora in vigore in materia di sostanze chimiche e introduce un sistema integrato per la loro registrazione, valutazione, autorizzazione e restrizione.

Il Regolamento prevede, in particolare, la registrazione di tutte le sostanze prodotte o importate nel territorio dell'Unione in quantità pari o superiore ad una tonnellata all'anno. La registrazione delle sostanze comporta, per i fabbricanti e gli importatori di sostanze e preparati (miscele di due o più sostanze), l'obbligo di presentare all'Agenzia europea una serie di informazioni di base sulle caratteristiche delle sostanze. In base al principio *no data no market*, senza la comunicazione dei dati richiesti all'Agenzia europea non sarà più possibile effettuare né l'importazione né la commercializzazione della sostanza chimica.

## **2.4 Analisi critica di differenze di LCA e RA e potenziali sinergie**

Una analisi approfondita sulle differenze tra le due metodologie è stata condotta da de Haes (De Haes, 2006) che individua diversi livelli di analisi:

- i. Il livello generale di struttura di modello delle due metodologie in cui gli autori evidenziano differenti prospettive del ciclo di vita e oggetto dell'analisi. La prospettiva del ciclo di vita in LCA implica la valutazione di tutte le fasi a monte e a valle di un prodotto mentre in RA il ciclo di vita di una sostanza è il suo destino nei comparti ambientali in termini di quantità assoluta rilasciata. L'oggetto dell'analisi che in LCA è appunto un prodotto (o un servizio) e tutto il sistema entro cui è contestualizzato quindi anche più processi industriali e flussi, mentre in RA è una sola sostanza. Altre differenze di questo livello verranno spiegate successivamente, a valle della Tabella 2.2 e riguardano l'unità funzionale, i fattori di caratterizzazione, la dimensione spaziale e temporale.

- ii. Il livello di equazioni di base per descrivere il comportamento ambientale e la relazione dose-risposta elementi fondanti rispettivamente dell'LCIA e del RA. Questo livello presenta delle similitudini in quanto entrambe le metodologie includono processi ambientali e trasformazioni (quali biodegradazione di sostanze, infiltrazione nel suolo, ingestione di sostanze che sono entrate nella catena alimentare) e le relazioni matematiche necessarie per la loro corretta analisi (quali il principio di conservazione della massa, l'approssimazione di reazioni di cinetica chimica di primo ordine, l'approssimazione a distribuzione log-normale della distribuzione di sensibilità di specie). Le equazioni di base sono dunque le stesse ma la principale differenza è la risoluzione spaziale e temporale.
- iii. Il livello delle applicazioni delle metodologie. La differenza fondamentale sta nell'utilizzo di flussi assoluti per il RA e l'uso dell'unità funzionale per il LCA che conferisce un carattere relativo.

L'autore conclude che l'integrazione tra i due metodi non è praticabile ma l'unica via è l'utilizzo combinato.

L'analisi critica delle due metodologie (Barberio et al., 2010) ha portato a mettere in luce altre **differenze** e le **similitudini** (Tabella 2.2) che di seguito vengono brevemente descritte.

	<b>Life Cycle Assessment</b>	<b>Risk Assessment</b>
<b>APPROACH</b>	"Less is better", aimed at general prevention.	"Only above threshold", aimed at risk minimization.
<b>OBJECTIVE</b>	It assesses the overall pressure on the environment of an entire product from cradle to grave (life-cycle perspective), focusing on the product's total release and resources consumption ("loading focus").	It guarantees the safety of the population and/or the environment by modelling the impact caused by the absolute quantities of toxic substances emitted ("receptor focused").
<b>CONCEPTUAL MODEL</b>	It describes the emissions from the system to the environment (midpoint level) or to the final receptors (endpoint level), but the space and time factors are overlooked in order to obtain an average result.	It describes the pollutant fate from emission sources to final receptors (endpoints), assessing pollutant transportation, contamination pathways and exposure.
<b>IMPACTS ASSESSED</b>	Life Cycle Impact Assessment (LCIA) allows modelling of the environmental potential impacts for different categories, e.g. ozone-depletion, global warming, toxicity and eutrophication. The inclusion of the toxicity impacts into LCIA reduces complex, multidimensional information into a single dimensional number, thereby losing valuable details, e.g. in exposure models.	The assessment of the risks is related to the emission of substances at local or regional scales and to the toxicological and eco-toxicological impacts.
<b>SPACE AND TIME FACTORS</b>	As it works to systemic level, it is site independent, assesses the average situation, allows the environmental assessment at a global/regional scale of products/services throughout their life cycle.	It is strictly space and time dependent for a specific substance release.
<b>FUNCTIONAL UNIT (FU)</b>	Key concept: it measures the functional performance of the product system, it is the basis for the comparison between products providing the same function, all data collected throughout the life cycle must be referred to it and the potential impacts are related to the FU of the technical system.	Emissions are expressed as total emissions in an environmental medium (soil, water or air) with volume known in order to obtain a concentration.

Tabella 2.2: principali differenze tra LCA e RA (Barberio et al., 2010).

Innanzitutto il LCA ha un approccio “less is better”, ovvero orientato alla prevenzione generale e riduzione degli impatti ma non stabilisce una soglia di accettabilità (Olsen et al., 2001). Invece il RA ha un approccio più conservativo e precauzionale orientato alla minimizzazione del rischio, “only above threshold” (Sleeswijk et al., 2003), in quanto non si deve superare una certa soglia in termini di valore assoluto. Questo in virtù dei differenti obiettivi per cui nascono i due metodi, ovvero ridurre carichi sull’ambiente per il LCA e garantire la sicurezza della popolazione e dell’ambiente per il RA.

Il modello concettuale in uno studio LCA consiste nell’identificazione di un sistema tecnologico e nella definizione di opportuni confini del sistema osservando l’intero ciclo di vita dalla “culla” alla “tomba” del prodotto/processo/servizio; in questo ambito viene valutato il rilascio totale di inquinanti o il consumo complessivo di risorse per una valutazione delle pressioni sull’ambiente, su una scala più globale. Questo può far perdere il carattere assoluto degli impatti ambientali e alcuni processi potrebbero essere considerati solo parzialmente. D’altro canto il modello concettuale in uno studio RA definisce una sostanza fonte di pericolo emessa da un certo processo/sistema, target e recettori. In questo modo vengono valutati gli impatti causati da quantità assolute di uno specifico inquinante, nei confronti di ben definiti recettori che ad esso vengono esposti in un sito specifico (scala regionale) e ad un certo tempo. In RA il ciclo di vita della sostanza è il suo destino da quando essa viene generata alla potenziale esposizione che genera il rischio per l’ambiente o l’uomo.

Si evince una forte differenza nel considerare fattori di spazio e tempo in quanto il LCA effettua aggregazione spaziale e carattere globale data la sua peculiarità di effettuare valutazioni a livello sistemico. Questo significa che in LCA non si possono distinguere situazioni di emissioni sopra soglia e gli impatti vengono calcolati sulla somma dei valori relativi a stessi flussi che contribuiscono ad una certa categoria, indipendentemente dalla circostanza in cui hanno luogo (Potting et al., 1999). Invece il RA è strettamente legato al luogo e al momento del rilascio della specifica sostanza e in virtù di questo la valutazione è fatta secondo due fattori: l’entità dell’impatto e la sensibilità del bersaglio; questo può costituire una debolezza nel senso che analizzando una singola sostanza può accadere che l’esposizione a tale sostanza sia sotto soglia ma l’esposizione a combinazione di differenti sostanze con effetti simili o sinergici non viene valutata.

Un’altra importante differenza è il flusso di riferimento: in LCA viene definita un’Unità Funzionale (UF) che è la misura quantitativa delle funzioni del bene oggetto di studio in modo che tutti i dati raccolti, e gli impatti associati, fanno riferimento a tale UF (carattere relativo dei flussi); questo fa perdere il carattere assoluto degli impatti ambientali e alcuni processi potrebbero essere considerati

solo parzialmente. Un vantaggio dell'utilizzo della UF è che essa diviene la base per confrontare prodotti aventi la stessa funzione e sviluppare quindi studi comparativi che possono apportare informazioni rilevanti per il miglioramento del prodotto e del suo profilo ambientale. Il RA invece identifica il rischio di ciascuna sostanza e gli effetti cumulativi pertanto le emissioni sono espresse come emissioni totali in ambiente (nei vari comparti acqua, suolo, aria) avente un volume noto al fine di ottenere un dato in termini di concentrazione (carattere assoluto dei flussi). Ciò permette di effettuare delle valutazioni più specifiche e di esprimersi sull'accettabilità o meno del rischio.

La valutazione degli impatti avviene per vari effetti ambientali in LCA (effetto serra, acidificazione, riduzione strato d'ozono, eutrofizzazione, consumo di risorse, danni alla salute umana, consumo di territorio,...) mentre il RA prende in considerazione la tossicità verso l'uomo e l'ambiente (ecotossicità).

Attraverso l'analisi dei limiti e delle differenze tra le metodologie si è proceduto a valutare le possibilità di sinergia e interazione tra le metodologie per poter giungere ad un approccio combinato. L'integrazione tra le due metodologie non significa solo integrazione di modelli e di equazioni alla base della valutazione degli impatti ambientali ma anche la ricerca di armonizzazione di principi come la minimizzazione del rischio (principio di precauzione del RA) e la prevenzione generale (ridurre gli impatti complessivi del ciclo di vita del prodotto/sistema analizzato, del LCA) che apportano un importante contributo allo sviluppo tecnologico preservando i requisiti di sicurezza.

## ***2.5 Come ottenere un utilizzo combinato di RA e LCA?***

### ***Approcci di letteratura***

Seppur nate per differenti scopi, le metodologie di LCA e RA possono avere un ruolo complementare nella descrizione degli impatti, come suggerito da diversi autori nelle ultime decadi, al fine di superare i loro limiti e ottimizzare i benefici. Infatti, quelle che possono essere le debolezze di ciascuna metodologia nell'ottica della loro applicazione per una valutazione di sostenibilità e sicurezza di tecnologie, possono essere superate dai punti di forza dell'altra e quindi il fatto che il LCA possa considerare gli impatti di diversi flussi (in riferimento all'Unità Funzionale) e differenti indicatori ambientali è un vantaggio che rafforza il RA che invece analizza la tossicità di singole sostanze; d'altro canto il fatto che il RA consideri situazioni sito-specifiche e

possa individuare esposizioni sopra soglia garantisce meglio la sicurezza dell'ambiente e della popolazione ed una particolare applicazione di ciò sono le esposizioni occupazionali, dunque esposizioni confinate all'ambiente di lavoro, che in LCA non sono ancora valutabili.

- Una prima proposta di integrazione delle metodologie per superarne i limiti parte da Potting (Potting et al., 1999) che nel suo studio mette in evidenza come la valutazione degli impatti di un prodotto con il solo LCA può portare ad errori di valutazione soprattutto per quanto riguarda la tossicità umana, in quanto attraverso l'aggregazione dei flussi, non si mettono in evidenza situazioni sopra soglia che comportano rischio per la salute umana (lavoratori e popolazione). Nella sua proposta l'autore indica la necessità di rafforzare le valutazioni LCA, basate su approccio "less is better" e che possono considerare differenti processi/sostanze, con valutazioni orientate al rischio e dunque con approccio "only above threshold" (Figura 2.6). Queste ultime valutazioni necessitano di un maggior numero di dati e consentono di giungere a valutazioni accurate tenendo in considerazione le differenziazioni spaziali e temporali.

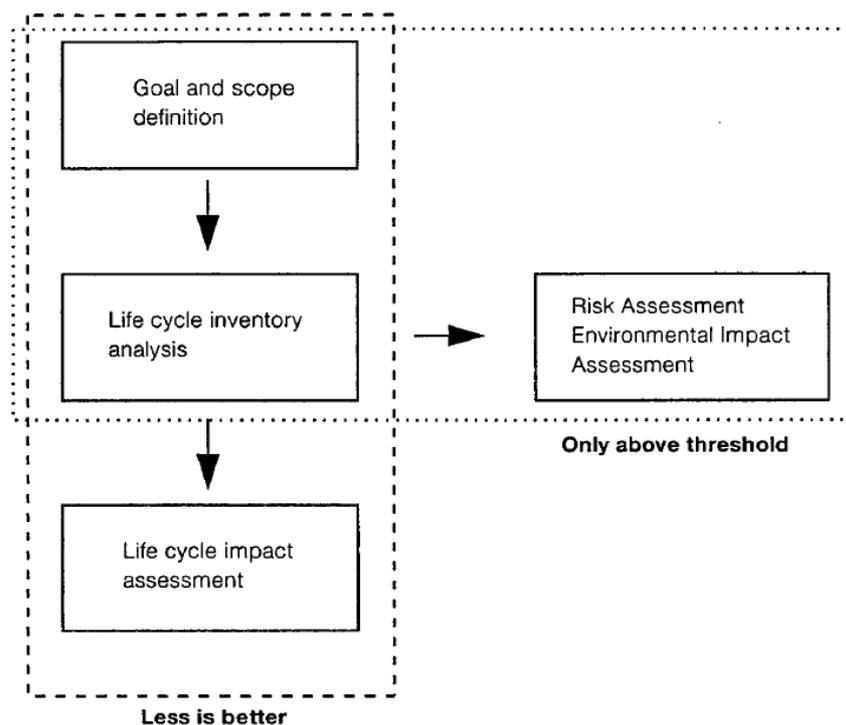


Figura 2.6: quadro di riferimento per gli approcci "less is sbetter" e "only above threshold" e relazione tra loro (Potting et al., 1999).

Un cambiamento del LCA in questo senso (verso un approccio orientato al rischio) richiede dunque un quadro di riferimento che includa: l'identificazione della sorgente emissiva (altezza del camino; emissioni da scarichi mobili e indoor) e per ogni sorgente vi deve essere

la caratterizzazione dell'area che risente della concentrazione di inquinante, la valutazione di situazioni sopra soglia e sotto soglia in categorie separate e la stima della densità di popolazione che viene esposta.

- Proseguendo questo lavoro, lo studio della Sleeswijk (Sleeswijk, 2003) afferma che per inserire la minimizzazione del rischio in LCA, occorre adattare la metodologia, effettuare delle valutazioni separate per sostanze sopra soglia e sostanze sotto soglia e modificare i modelli di fate, esposizione ed effetto inserendo parametri di differenziazione spaziale, che richiedono pertanto anche una raccolta dati di tipo più esaustivo e adatto allo scopo e propone un quadro di riferimento di nove step che ricalcano e dettagliano meglio il precedente fornito da Potting. Essi sono: opportuna raccolta dati; individuazione, nel mondo, di un numero di aree (con differenza rispetto al *fate*); valutazione dei fattori di fate; valutazione dei fattori di esposizione; valutazione dei fattori di sensibilità (frazione di area che può essere sensibile per ogni categoria); valutazione dei fattori di soglia; individuazione dei parametri di effetto; valutazione dei fattori di effetto; valutazione dei fattori di caratterizzazione.

Un recent lavoro di Askham (Askham et al, 2013) ha messo in evidenza la necessità di inserire informazioni sulla chimica delle sostanze nel LCA, ai fini di una prevenzione del rischio sin dalla fase di progettazione. Si suggerisce di attingere alle frasi di rischio (“frasi R”), utilizzate nel regolamento REACH (Regolamento (CE) n. 1907/2006 su registrazione, valutazione, l'autorizzazione e la restrizione delle sostanze chimiche), o le frasi di pericolo (“frasi H”) successivamente utilizzate nel regolamento CLP (REGOLAMENTO (CE) N. 1272/2008 -Classification, Labelling and Packaging of Chemicals), per definire il livello di pericolosità e costruire un fattore di caratterizzazione proprio per la pericolosità. Il tool proposto dagli autori segue la costruzione di uno studio di LCA simile a quello seguito dal software SimaPro per il LCA e nella costruzione dell'inventario, le “frasi R” o “H” vengono inserite negli “input da tecnosfera”. Il metodo proposto è un primo tentativo di inserire le informazioni richieste per la registrazione delle sostanze chimiche (con il REACH) entro le valutazioni di LCA, le cui differenze erano già state analizzate dall'autrice in un precedente studio (Askham, 2011).

- Una interessante trattazione sulle modalità di utilizzo combinato delle due metodologie è fornita da Flemstrom e colleghi (Flemstrom et al., 2004) secondo cui sono possibili cinque modi di comune applicazione dei due metodi di RA e LCA: da una completa separazione ad una parziale sovrapposizione fino ad un utilizzo integrato e complementare (Figura 2.7).

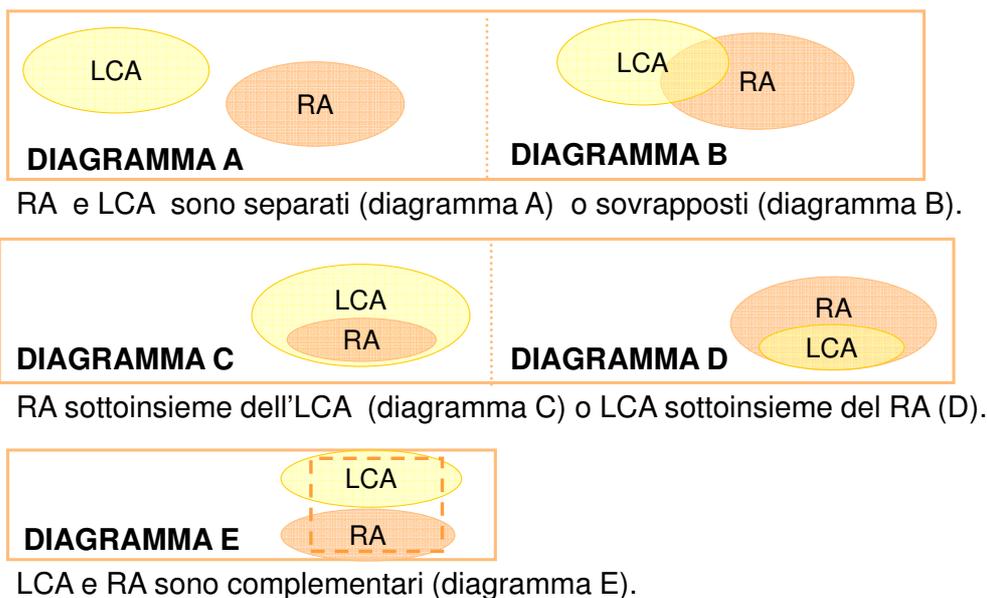


Figura 2.7: approcci di utilizzo combinato LCA e RA (rielaborazione da Flemstrom, 2004).

Le prime applicazioni di LCA e RA ad uno stesso studio hanno visto il confronto dei risultati del RA con quelli della fase di valutazione degli impatti del LCA (LCIA) ma hanno evidenziato delle differenze. Successive applicazioni sono state svolte sempre per la parte di caratterizzazione degli impatti inserendo i parametri RA di tossicità ed ecotossicità nella fase di valutazione degli impatti del LCA (LCIA).

Di seguito si riporta una review di letteratura di utilizzo combinato delle metodologie (Barberio et al., 2010) classificati secondo il **diagramma C**, come indicato da Flemstrom in Figura 2.7, ovvero di utilizzo di metodi RA per valutare impatti sito-specifici e inserirli in valutazioni più complessive di LCIA.

- Alcuni autori (Socolof e Geibig, 2006) comparano i risultati dell'LCIA con quelli di RA ove quest'ultimo è stato condotto solo per alcuni aspetti risultati rilevanti dallo studio di LCA. Sebbene le conclusioni dello studio LCA per quanto riguarda la tossicità non siano in contrasto con quelle del RA, le assunzioni effettuate nello studio di LCA portano a sottostimare il rischio potenziale in confronto alla valutazione fatta con RA. Quindi le due metodologie possono essere usati in maniera complementare effettuando uno screening con il LCA in un contesto ampio (molteplicità di processi valutati in differenti categorie di impatti) mentre il RA offre una valutazione più dettagliata in un contesto più specifico.

- Altri autori (Sweet e Strohm, 2006), considerano che il LCA offre un approccio proattivo alla prevenzione e trattamento dei rischi nel ciclo di vita dei prodotti. In questa ottica il prodotto è considerato in maniera integrata con possibilità di ottenere vantaggi: promuovere il miglioramento continuo, ridurre i rischi, adottare un approccio flessibile per valutare le tecnologie innovative. I dati per tale studio sono stati forniti da produttori, agenzie, università istituzioni e parare di esperti e altri attori di interesse.
- Altro modo di utilizzo combinato è fornito da Nishioka e colleghi (Nishioka et al., 2005) che utilizzano matrici Input/Output in LCA (IO-LCA) per integrare nella metodologia le variabili regionali relative a emissioni ed esposizioni. Un utilizzo combinato di IO-LCA e RA può portare a identificare le relazioni tra emission ed esposizione di popolazione. La difficoltà di includere la scala regionale in LCA viene dunque superata usando la localizzazione della frazione in peso di *intake*. Inoltre gli autori mostrano come LCA e RA possono essere combinati in un quadro che possa considerare sia gli effetti midpoint che gli endpoint (con RA).
- Un altro caso studio di IO-LCA e RA (Wright et al., 2008) mostra che il principale vantaggio dell'uso combinato è il rapido screening sulle sostanze chimiche emergenti che può essere fatto con l'analisi di inventario nel ciclo di vita. L'obiettivo di questa indagine è consentire a sviluppatori di processi chimici di valutare ogni fase del ciclo di vita, allertarli su eventuali pericolosità e hot spot e individuare le aree in cui il rischio può essere minimizzato.
- La necessità di integrare LCA e RA è avvertita come necessità nel settore dei rifiuti. L'introduzione dell'approccio al ciclo di vita (LCT) è promosso nella strategia dei rifiuti "Thematic Strategy on the prevention and recycling of waste" (EC 2005) e la metodologia di LCA è largamente applicata per le valutazioni di gestione integrata dei rifiuti, per la valutazione di tecnologie di trattamento dei rifiuti e per il confronto tra scenari e tecnologie (discarica vs recupero e riciclo). Ed in questo settore anche il RA è necessario per stimare i rilasci sito-specifici di inquinanti. Lo studio di Carpenter e colleghi (Carpenter et al., 2007) ad esempio sottolinea la necessità di combinare il LCA con valutazioni sito specifiche, orientate al rischio, per supportare le decisioni. Lo scopo sarebbe di suggerire le opzioni in cui il recupero dei rifiuti produce effettivamente benefici senza intaccare la sicurezza della popolazione e dell'ambiente (ad esempio a causa di un percolamento). Riguardo la valutazione di impatti della discarica (Pattersen e Hertwich, 2008), uno studio di LCA ha il limite di non poter includere parametri climatici e rilascio di inquinanti nel tempo

nel percolato che hanno impatti sull'ecotossicità. Gli autori sottolineano la difficoltà di effettuare valutazioni di impatti da discarica con il LCA in quanto tali impatti sono, per natura, estremamente sito-specifici e pertanto suggeriscono una valutazione di rischio ecologico che vada a integrare gli studi LCA.

Vi è un generale consenso della comunità scientifica sul fatto che il LCA possa servire a meglio identificare dove svolgere studi di RA in quanto i risultati dell'LCIA non riescono ad essere dettagliati ed esaustivi e si richiede, in virtù di una significatività degli impatti, una valutazione più robusta ottenibile con uno studio di RA (Pant et al., 2004). su tale questione si può citare la Dichiarazione di Apeldoorn<sup>7</sup> in cui si asserisce che seppur con l'integrazione dei modelli di RA, il LCIA ha come obiettivo la comparazione di differenti prodotti e non la previsione/riduzione dei rischi associati alle singole sostanze e le decisioni politiche e/o di mercato devono prevederli entrambi.

Per questo è consuetudine utilizzare il LCA per fare degli studi di screening e capire se e dove approfondire con studi di RA. Questo consente di applicare la prospettiva ciclo di vita di un prodotto al RA che altrimenti ne è priva.

---

<sup>7</sup> Apeldorn declaration, April 15th 2004, [www.mep.tno.nl](http://www.mep.tno.nl)

### **3 Proposta di quadro di riferimento per utilizzo combinato di LCA e RA**

L'utilizzo combinato delle metodologie negli studi di letteratura precedentemente descritti può avvenire "LC-based RA" in cui viene condotta una tradizionale RA e viene inserito una prospettiva di ciclo di vita, ovvero il RA è sviluppato sulle varie fasi del ciclo di vita della sostanza; "RA-complemented LCA" in cui il LCA è completato da RA qualitativi/quantitativi in specifici fasi del ciclo del prodotto. Le metodologie hanno differenti confini del sistema e mancano di un comune oggetto di studio (unità funzionale in LCA e quantità di sostanza in RA) e pertanto per ragioni metodologiche sono di difficile integrazione; inoltre hanno differenti caratteristiche, necessitano di differenti set di dati e possono portare a risultati contrastanti. Alcuni dei principali suggerimenti per usi combinati sono simili a quelli usati per le sostanze chimiche (Grieger et al., 2012) e sono: di tener conto di approccio ciclo di vita nel RA e di fare RA per ogni fase del ciclo di vita inserendo ove possibile i risultati nell'LCIA; di elaborare scenari attraverso la consultazione di esperti; di usare stessa terminologia. A parte i suggerimenti e alcune raccomandazioni, la maggior parte degli studi scientifici non riporta esempi di applicazione e casi studio. Questi si possono trovare nelle strategie che casi individuali hanno sviluppato a livello nazionale o di centro di ricerca.

Partendo quindi da questo stato di conoscenza, di incertezze e di mancanza di dati, modelli e strategie, in questo lavoro di tesi si prende atto della necessità di un comune quadro di riferimento e partendo dalle procedure che regolano le due metodologie di LCA e RA, si è elaborata una procedura di utilizzo combinato di LCA e RA di seguito descritta. Il passo successivo è stato l'applicazione ad un caso studio nell'ambito di una collaborazione entro un progetto Europeo e l'interpretazione dei risultati conseguiti (capitolo 6).

Dapprima sono state analizzate le due metodologie e si è cercato di evidenziare i passaggi che potevano essere simili, o in cui possono essere utilizzati gli stessi dati, le stesse equazioni.

In Figura 3.1 vi è una prima elaborazione delle procedure al fine di evidenziare i passaggi simili che possono essere il punto di forza di un approccio metodologico con utilizzo combinato:

- a sinistra della figura ci sono gli step del RA, come rielaborati, partendo dalla procedura del TGD, proprio per poter operare delle analogie con il LCA. La prima fase di identificazione del pericolo, come descritta nel TGD, include l'identificazione della sostanza, dei target e

dello scenario e dunque viene identificato il modello concettuale. Questa fase viene chiamata nella figura: formulazione del problema. Le altre fasi del TGD sono: valutazione dell'esposizione, valutazione degli effetti e infine caratterizzazione del rischio. Per quanto concerne la fase di valutazione di esposizione ed effetti, risulta utile, ai fini delle analogie con il LCA, estrapolare la fase di raccolta dati sulle emissioni. Il processo di gestione del rischio (Risk Management) è distinto rispetto alla procedura di analisi di rischio RA ed è un processo in cui i risultati del RA, integrati ad altre considerazioni (di carattere economico o legislativo) possono essere di supporto alle decisioni circa la necessità e la praticabilità di implementare le attività di riduzione del rischio (US EPA, 2000).

- Nella parte destra della figura, vengono presentate le principali fasi del LCA, come definite dalla ISO: definizione dello scopo e dell'obiettivo, inventario (LCI), valutazione degli impatti (LCIA) e interpretazione dei risultati, ed è indicato anche il carattere iterativo della procedura tra queste fasi. Come la figura mostra, è stato estrapolato, ai fini di un'utile analogia con il metodo RA, il processo di caratterizzazione che è fondamentale nella fase dell'LCIA per la valutazione degli impatti. Tale processo si basa su utilizzo di modelli, che sono importanti per quantificare gli impatti. In funzione dell'obiettivo dello studio due opzioni sono possibili: quella più frequentemente attuata è di utilizzare modelli di caratterizzazione predefiniti, con i propri fattori di caratterizzazione (FC) per le sostanze inserite nell'inventario, riconosciuti e validati a livello scientifico e presenti nei software commercializzati per lo sviluppo di studi LCA. La seconda opzione, utilizzata da esperti per studi più complessi, prevede di elaborare propri fattori di caratterizzazione; questa opzione viene preferita, nel caso in cui i FC manchino nei modelli in uso o quando si voglia migliorarne l'affidabilità.

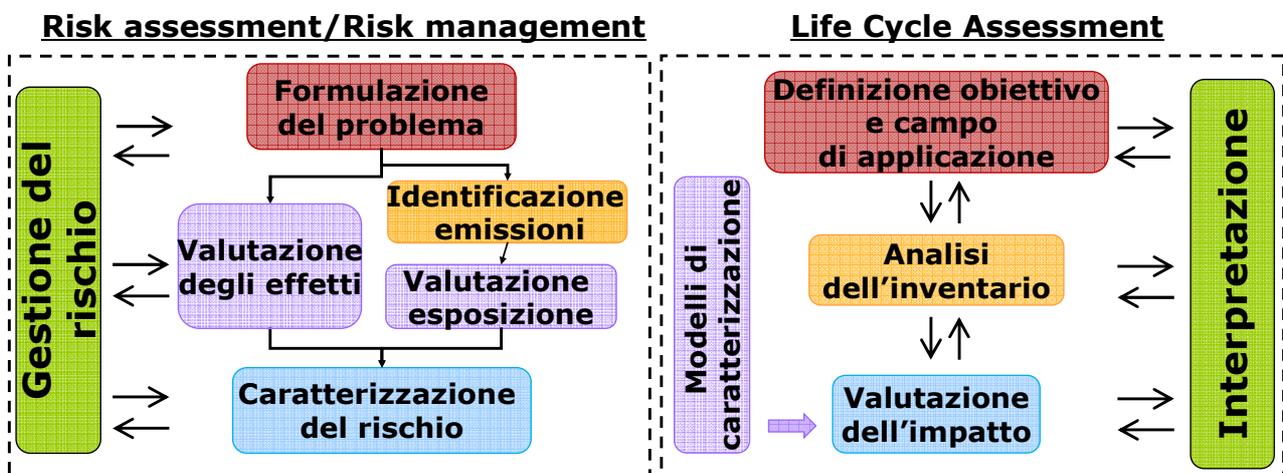


Figura 3.1: prima elaborazione delle procedure di LCA (a destra) e RA (a sinistra) partendo dai rispettivi standard.

Le analogie tra i due metodi sono quindi messe in evidenza in figura attraverso l'utilizzo di colori nei box che contraddistinguono le varie fasi. Si può notare come la formulazione del problema nel RA è una fase che prevede di operare scelte e di definire lo scenario, come nella fase definizione obiettivo e campo di applicazione del LCA. Molte altre analogie possono essere identificate: come fra l'identificazione delle emissioni nel RA e l'analisi di inventario nel LCA dove sostanzialmente si effettua la raccolta dati; oppure vediamo analogia fra la caratterizzazione del rischio nel RA e la valutazione dell'impatto nel LCA, ecc.

Da questo parallelismo è stato poi desunto e proposto un approccio di quadro di riferimento per un utilizzo combinato dei due metodi, mostrato in Figura 3.2 (Barberio et al., 2014). Tale quadro di riferimento è articolato in quattro step, di seguito descritti:

- **Step 1: definizione del sistema tecnologico**, che include la fase 1 del RA di formulazione del problema e la fase 1 del LCA di definizione di obiettivo e scopo. Nel RA la formulazione del problema definisce lo scopo, la sostanza oggetto di pericolo da investigare e il campo di applicazione della valutazione, ovvero se rischio occupazionale e sanitario o ecologico. Nel LCA la fase 1 definisce l'obiettivo dello studio, l'UF, i confini del sistema e le fasi da includere nella valutazione e su cui raccogliere i dati, i destinatari dello studio e i modelli che verranno utilizzati. In entrambi i metodi questa fase consente di mettere in evidenza le principali problematiche dello studio e in un loro utilizzo combinato rende possibile identificare gli elementi di integrazione che possano portare a superare le debolezze.
- **Step 2: raccolta di dati**, necessaria per identificare le emissioni nel RA ed elemento fondante per la fase 2 del LCA di inventario. L'approccio combinato dei metodi si rivela vantaggioso in questa fase per elaborare uno schema di raccolta dati che possa essere esaustivo per effettuare entrambi gli studi. In virtù delle decisioni prese nella fase 1, noti quindi i confini dello studio e i processi, si procede alla raccolta di dati relativi a: produzione in termini di quantità e tipo di materiali (sia materie prime che ausiliarie), trasporto e imballaggio, emissioni dirette, informazioni sulle schede di sicurezza dei materiali sull'area di lavoro e le condizioni di lavoro degli operatori, a potenziale esposizione dei lavoratori. La raccolta dati viene effettuata grazie al coinvolgimento di aziende delle differenti fasi della filiera, università e centri di ricerca, parere di esperti e altri attori rappresentativi. In mancanza di dati diretti, si attinge a banche dati o dati di letteratura.

- **Step 3: valutazione del rischio** (fase di caratterizzazione del rischio nel RA) e **quantificazione di impatti** (fase di Life Cycle Impact Assessment in LCA) ottenibili combinando i dati (step 2) con modelli matematici, quali quelli usati per la valutazione dell'esposizione e degli effetti nel RA e nei modelli di caratterizzazione nel LCA. I modelli utilizzati nei due metodi sono molto diversi. Il RA usa modelli di alto grado di complessità che possono essere analitici o numerici, che analizzano la dispersione degli inquinanti in due o tre dimensioni in condizioni statiche o dinamiche e analizzano un flusso di contaminante specifico in un dato periodo e spazio. In LCA i modelli possono essere più semplificati e hanno aggregazione spaziale e temporale. A causa di queste differenze, l'utilizzo combinato dei metodi può avvenire in due vie: applicazione separata dei modelli nello studio in cui condividono lo stesso sistema tecnologico (step 1) e comparazione dei risultati almeno per le categorie di impatto comparabili; una seconda opzione in cui si sviluppa uno studio di RA e si inseriscono i risultati nelle categorie di tossicità della fase di LCIA.
- **Step 4: interpretazione dei risultati.** Come visto nella descrizione del LCA, la fase di interpretazione è necessaria e fornisce indicazioni sulle tematiche più rilevanti per la prestazione ambientale, sulla completezza e affidabilità dello studio e raccomandazioni. Questa fase può fornire indicazioni per ripercorrere le precedenti fasi e migliorare il risultato o validare assunzioni e quindi conferisce al LCA il carattere iterativo. Volendo operare un'analogia, informazioni rilevanti, conclusioni e raccomandazioni nelle valutazioni del rischio RA sono fornite dal Risk Management (RM). Come descritto dall'EPA (EPA's Risk Characterization Handbook, 2000) il RM è il processo in cui si valuta come proteggere la salute pubblica dal pericolo individuato una volta che il rischio è stato valutato.. Partendo dai risultati di RA e altre considerazioni (politiche, sociali, economiche e tecniche), il RM sviluppa, analizza e compara opzioni e seleziona la soluzione ottimale per la sicurezza della popolazione dell'ambiente (US EPA, 2000). Si può notare che quindi il RM può innescare meccanismi di iterazione con le fasi del RA (Leeuwen, 2007) e quindi un approccio combinato con LCA consente di avere una visione più ampia delle problematiche e tematiche principali relative alle nuove tecnologie.

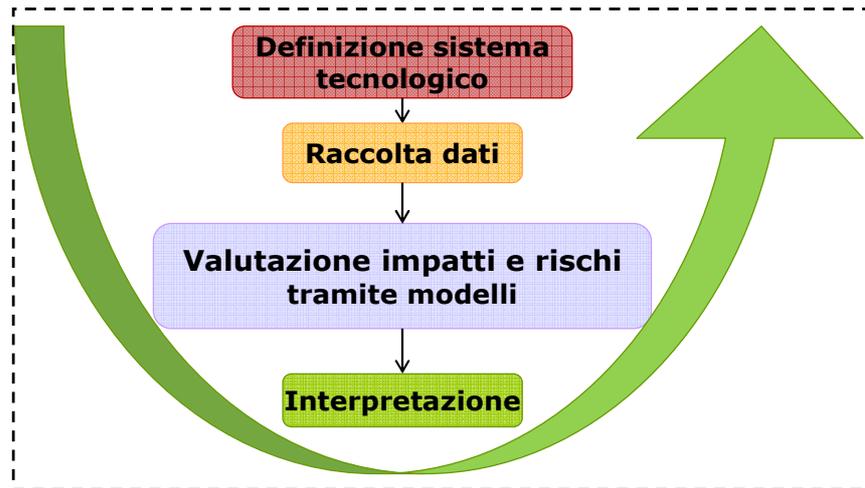


Figura 3.2: proposta di quadro di riferimento per approccio combinato di LCA e RA.

## 4 Settore di applicazione: i nanomateriali (NM)

### 4.1 Cosa sono, dove si trovano, benefici e problematiche dei NM

#### 4.1.1 Definizione e applicazioni

I nanomateriali (NM) sono la base delle nanotecnologie, un settore emergente in continua espansione su cui si sta investendo molto in termini di ricerca, economici, di aspettative. Le nanotecnologie hanno molteplici applicazioni e portano allo sviluppo di nuovi prodotti o prodotti aventi stessa funzione di quelli già esistenti ma migliori prestazioni, grazie a delle proprietà nuove conferite dall'utilizzo, appunto, di NM entro tali prodotti. Le nanotecnologie hanno origine dalle idee di un noto scienziato, Richard Feynman, che nel 1959 tenne una conferenza dal titolo "C'è un sacco di spazio laggiù" in cui avanzò l'ipotesi che dal mondo dell'ultra-piccolo sarebbero potuti arrivare grandi cambiamenti a livello macroscopico<sup>8</sup>.

Si riporta la definizione di nanotecnologie fornita da Janez Potočnik, attuale commissario Europeo all'ambiente (periodo 2010-2014):

*"Nanotechnology is an area which has highly promising prospects for turning fundamental research into successful innovations. Not only to boost the competitiveness of our industry but also to create new products that will make positive changes in the lives of our citizens, be it in medicine, environment, electronics or any other field."*

Le nanotecnologie fanno riferimento ad un insieme di tecnologie, tecniche e processi che richiedono un approccio multidisciplinare e consentono la creazione e utilizzazione di materiali, dispositivi e sistemi con dimensioni a livello nanometrico. Con nanotecnologie si intende la capacità di *osservare, misurare e manipolare la materia su scala atomica e molecolare*.

Il mondo delle nanotecnologie è quello compreso tra 1 e 100 nanometri e sono "nanomateriali" quei materiali o dispositivi nei quali vi è almeno un componente funzionale con dimensioni inferiori a 100 nm. Per essere precisi, secondo la Raccomandazione della Commissione Europea del 18/10/2011, i nanomateriali sono definiti materiali contenenti particelle allo stato libero, aggregato o agglomerato e in cui, per almeno il 50% della distribuzione dimensionale numerica, una o più dimensioni esterne comprese tra 1 e 100 nm (Superficie specifica in volume  $> 60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ ).

---

<sup>8</sup> [http://www.torinoscienza.it/dossier/la\\_rivoluzione\\_del\\_xxi\\_secolo\\_le\\_nanotecnologie\\_3994](http://www.torinoscienza.it/dossier/la_rivoluzione_del_xxi_secolo_le_nanotecnologie_3994)

I NM possono presentarsi come materiali zero-dimensionali (0D) ovvero con tutte le tre dimensioni in scala nanometrica (es. nanoparticelle), mono-dimensionali (1D) ovvero con due dimensioni in scala nanometrica (es. nanotubi), strutture bi-dimensionali (2D) aventi una dimensione in scala nanometrica, quindi contenenti nanocompositi o con struttura nanocristallina (Figura 4.1).

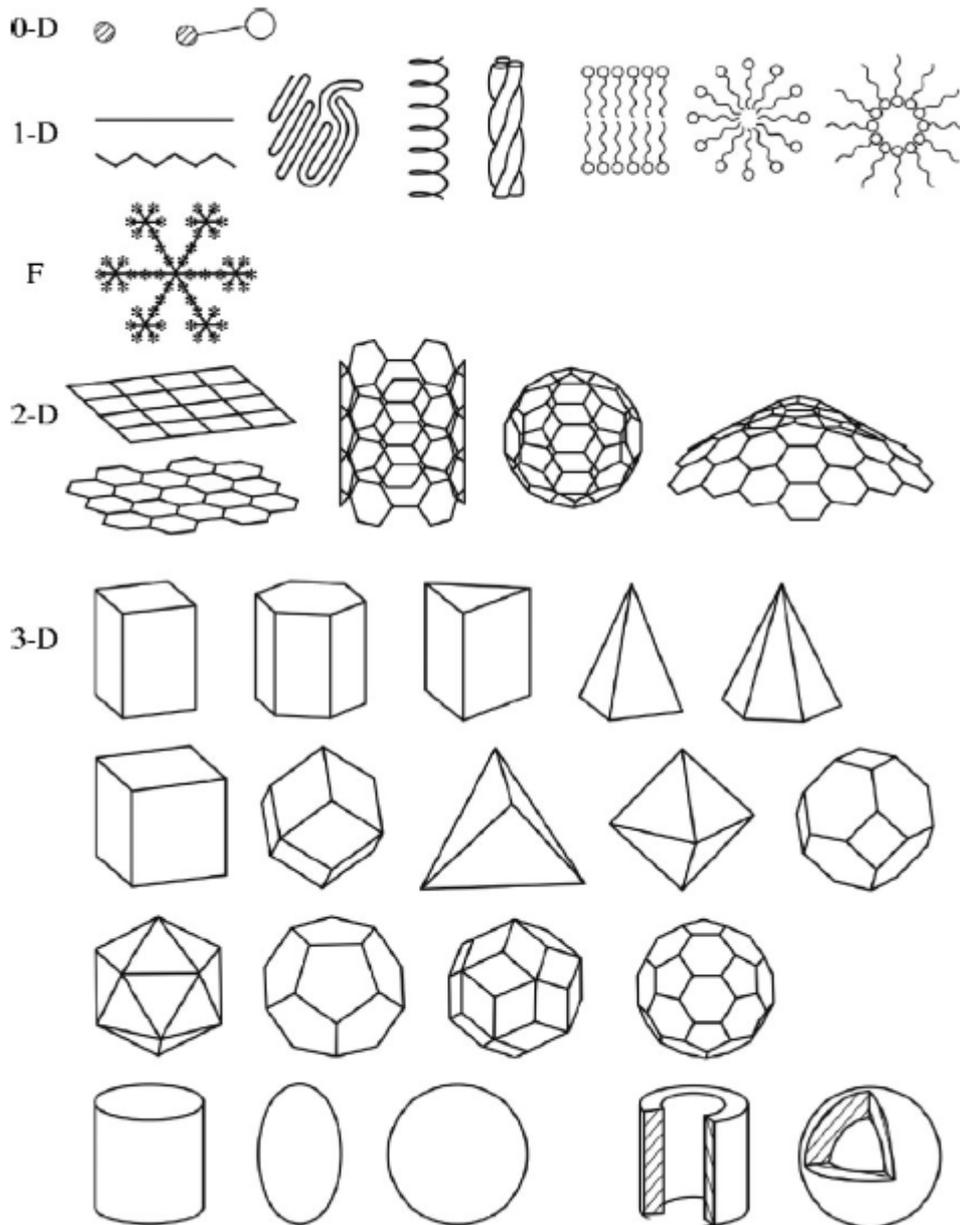


Figura 4.1: forme e strutture in cui possono presentarsi i nanomateriali (fonte: Shevchenko et al., 2003).

Le prospettive rivoluzionarie associate alle nanotecnologie derivano dal fatto che, come detto, a questi livelli di dimensioni comportamenti e caratteristiche della materia cambiano drasticamente e

le nanotecnologie rappresentano un modo radicalmente nuovo di produrre per ottenere materiali, strutture e dispositivi con proprietà e funzionalità grandemente migliorate o del tutto nuove.

Tali cambiamenti sono legati ad effetti quantistici quali: variazione della struttura elettronica, elevato numero di atomi superficiali.

Il comportamento dei NM viene influenzato dalla *dimensione* ma anche dalla *morfologia* che ne influenza solubilità, mobilità e stabilità. Minore dimensione significa maggiore rapporto superficie/volume quindi maggior numero di particelle disponibili sulla superficie che porta quindi ad una maggiore reattività e infine modificazione delle proprietà chimiche e biologiche. Questa capacità di accelerare le reazioni chimiche viene sfruttata in alcuni processi tecnologici (p.es. nei catalizzatori). Altra importante proprietà è quella ottica ad esempio il biossido di titanio in scala nanometrica è utilizzato come filtro UV nelle creme solari in quanto assorbe i raggi ultravioletti ma lascia passare la luce visibile, quindi la crema solare appare trasparente all'occhio umano. Inoltre il biossido di titanio è un materiale semiconduttore che acquista conduttività quando è irradiato con raggi UV (soprattutto la forma cristallina, detta anatasio). I raggi UV che colpiscono il reticolo cristallino producono coppie lacuna-elettrone. In questo stato il biossido di titanio è molto reattivo, diventa estremamente idrofilo ed esercita un effetto ossidante. Quindi, uno strato di biossido di titanio può essere utilizzato per produrre superfici, rivestimenti e vernici autopulenti: le particelle di sporco sono lentamente scomposte dal biossido di titanio attivato dalla luce solare.

Questo stesso fattore di maggiore numero di particelle in superficie determina una differente interazione con il mezzo circostante.

A livello nazionale e internazionale si punta molto sulla ricerca di base e applicata sui nanomateriali. Ciò avviene nei settori più svariati come illustrato in Figura 4.2 e come nell'elenco qui di seguito<sup>9</sup>:

#### A. Sviluppo dei materiali:

- nanomateriali compositi per ottenere strutture leggere e stabili per automobili, velivoli e pale eoliche (aumento dell'efficienza energetica)
- rivestimenti nanometrici per migliorare la qualità ottica di lenti e occhiali
- sostituzione di prodotti chimici problematici con impregnazioni nanometriche (p.es. rivestimento sporco-repellente di fibre tessili).

---

<sup>9</sup> <http://www.bag.admin.ch/nanotechnologie/index.html?lang=it>

#### **B. Medicina:**

- sviluppo di nuovi metodi diagnostici per il riconoscimento precoce di malattie
- miglioramento dei dispositivi impiantabili
- somministrazione più specifica di medicinali

#### **C. Tecnologia ambientale:**

- depurazione delle falde acquifere o dei terreni inquinati da veleni ambientali con l'aiuto di nanomateriali (p.es. nanoparticelle ferrose)
- strati funzionali nanostrutturati per ottenere prodotti e componenti finiti più efficienti e duraturi
- riduzione del consumo energetico e degli scarti di produzione nei processi industriali grazie a catalizzatori in scala nanometrica

#### **D. Energia:**

- risparmio di materiale, volume e peso nelle batterie grazie a nanotubi di carbonio, aumento dell'efficienza e del rendimento
- diminuzione del consumo energetico e miniaturizzazione dei componenti elettronici per computer più veloci
- aumento del rendimento delle celle fotovoltaiche riducendo il consumo di materiale ed energia durante la fabbricazione

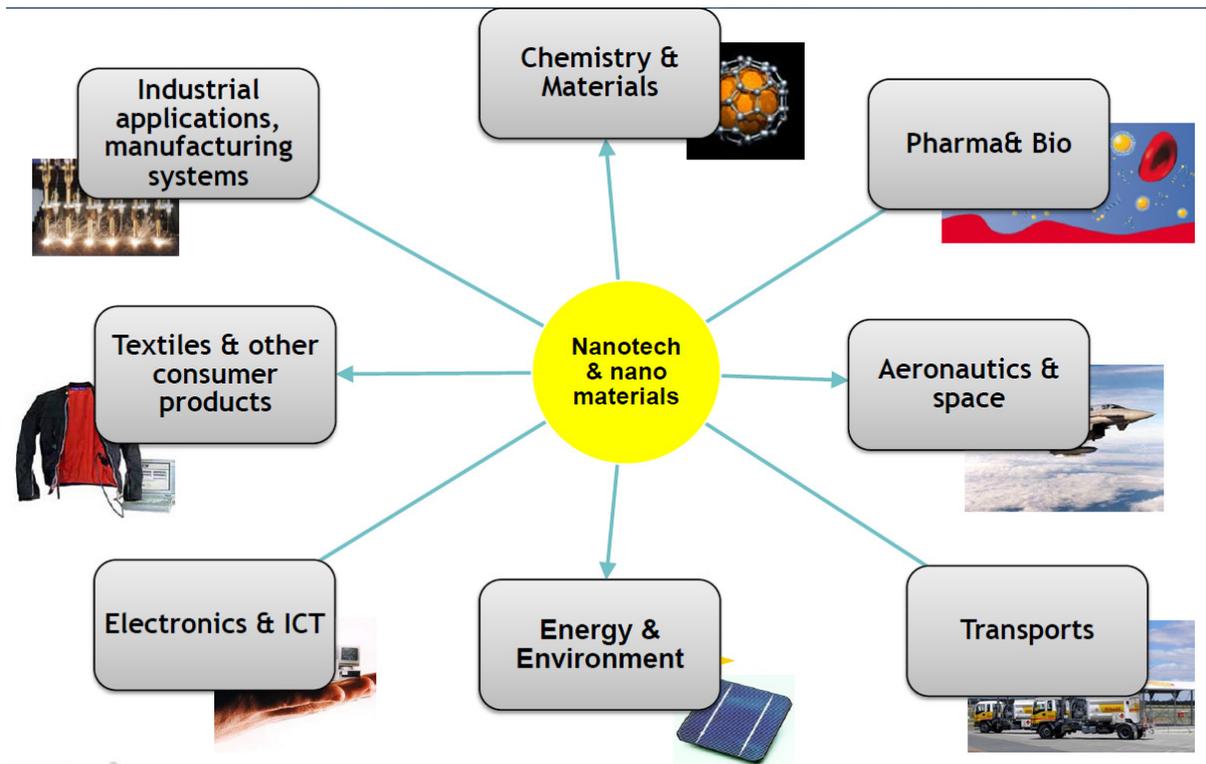


Figura 4.2: applicazioni di nanotecnologie in differenti settori (fonte: AIRI, 2012).

Le particolari e caratteristiche di efficienza e le innovative proprietà ottiche, meccaniche, elettriche, catalitiche, hanno reso molto vantaggioso l'utilizzo dei NM (Tabella 4.1) in applicazioni quali: sensori di gas; catalizzatori; celle a combustibile; dispositivi biomedicali; utensili da taglio, e altri.

<b>SETTORE</b>	<b>UTILIZZO</b>	<b>CARATTERISTICHE NP</b>
<b>AUTOMOTIVE</b>	Additivi nel combustibile per ottenere una maggiore efficienza di combustione e minori emissioni; additivi per lubrificazione di motori e su sistemi di raffreddamento.	Elevato rapporto superficie/volume che migliora la reattività e quindi l'efficacia come catalizzatori; inoltre possono facilitare una ottimale miscelazione di aria e combustibile, assicurando una più completa combustione.
<b>AGRICOLTURA</b>	Fertilizzanti, ammendanti e leganti per il suolo.	Dimensione nano favorisce una migliore distribuzione ed efficacia.
<b>ENERGIA</b>	Film fotovoltaici e celle solari; celle a combustibile; batterie eco-compatibili	Ampia finestra di cattura dello spettro solare, maggiore efficienza di conversione di fotoni in energia elettrica, migliore isolamento termico, ottimi come catalizzatori.
<b>ELETTRONICA</b>	Fluidi refrigeranti	Maggiori capacità di scambio termico.
<b>PACKAGING</b>	Colle, film di plastica	Proprietà antimicrobiche.
<b>COSMETICA</b>	Creme solari,...	Schermo per i raggi UV.
<b>ABBIGLIAMENTO</b>	Tessuti high-tech	Proprietà antimicrobiche, termoregolatrici e antistatiche.
<b>MEDICINA</b>	NP "antitumorali" NP per diagnosi e terapia dell'Alzheimer	<u>NP lipidiche</u> = trasporto del farmaco nella massa tumorale, <u>NP magnetiche</u> = diagnosi e terapia attraverso l'individuazione delle cellule tumorali. Possibile attraversamento della barriera emato-encefalica con diagnosi e terapia degli aggregati di proteine depositati nel cervello.
<b>BONIFICHE AMBIENTALI</b>	Depurazione dell'acqua; purificazione dell'aria	Nanofiltrazione, separazione magnetica; efficace catalizzazione.

Tabella 4.1: settori di applicazione dei nanomateriali in virtù delle loro caratteristiche.

### 4.1.2 Come si producono?

Due sono le strade per operare a livello nanometrico. Una fa riferimento all'approccio cosiddetto **“top down”**, che significa ridurre con metodi fisici le dimensioni delle strutture verso livelli nano. Le tecniche proprie della microelettronica, come per esempio la litografia a fascio di elettroni o a raggi X, sono riconducibili a questo approccio. L'altra via è invece quella cosiddetta **“bottom up”**. Essa sta ad indicare l'approccio nel quale, partendo da piccoli componenti, normalmente molecole o aggregati di molecole, si cerca di controllarne/indirizzarne l'assemblaggio utilizzandoli come **“building blocks”** per realizzare nanostrutture, sia di tipo inorganico che organico/biologico.

Le aspettative maggiori, quelle che più si identificano con le nanotecnologie e le loro potenzialità, sono associate all'approccio bottom up, la realizzazione cioè di strutture a livello nanometrico replicando in maniera controllata processi che sovente già avvengono in natura ed ottenere quelle proprietà che sono specifiche della scala nanometrica. Allo stato attuale le tecniche **“top down”** sono quelle generalmente più consolidate, mentre per ciò che riguarda le tecniche **“bottom up”** si è ancora in genere in una fase di sviluppo ed essenzialmente confinati a livello di laboratorio.

I metodi ad oggi esistenti sono di 4 tipologie:

- ✓ Metodi in fase vapore: Chemical vapor deposition (CVD) in cui gli atomi vengono rilasciati sulla superficie mediante la deposizione chimica da fase vapore; Physical vapor deposition (PVD) in cui uno strato sottile di materiale viene depositato da fase vapore su un substrato e il metallo in fase vapore condensa sul substrato freddo. Il vapore viene creato in una camera sotto vuoto per riscaldamento diretto o mediante un fascio elettronico del metallo.
- ✓ Metodi in fase gas: Pirolisi in fiamma, Ablazione laser, Sintesi in plasma con RF & MW, Plasma spray
- ✓ Metodi chimici quali ad esempio il Sol-gel, l'Elettrodeposizione, l'Autoassemblaggio e la Sonochimica. Il sol-gel è un metodo adatto ad ottenere particelle ultrafine, nanofilm e membrane nanoporose. I precursori vengono sottoposti a polimerizzazione per formare una sospensione colloidale (sol) che può essere trattato per estrarre le particelle o può essere colato o depositato per «spin coating» su un substrato; quindi viene convertito in gel mediante trattamento chimico che produce un «superpolimero» nella forma di un reticolo 3D. L'evaporazione del solvente lascia un denso film nanoporoso. È un metodo molto utilizzato per produrre: vernici, ceramiche, cosmetici, detergenti, materiali tubolari. L'autoassemblaggio si basa sull'auto-organizzazione di molecole organiche e viene utilizzato

per la cristallizzazione. Il grande vantaggio risiede nel fatto che il sistema converge verso una configurazione specifica senza la necessità di un controllo ulteriore. Le molecole autoassemblate formano spontaneamente delle micelle con una dimensione che dipende dalla concentrazione delle molecole anfifiliche in soluzione e il centro della micella agisce come una camera per le reazioni chimiche e pertanto determina la dimensione delle nanoparticelle che si generano. L'elettrodeposizione consente la deposizione di strati metallici o di leghe, a partire da ioni in soluzione, su un catodo. La velocità di deposizione è proporzionale alla corrente applicata. Il processo è semplice, veloce, economico e consente la formazione di film su strutture con forme complesse. Lo spessore dello strato dipende dalla densità di corrente e dal tempo di elettrolisi. Variando i parametri di elettrodeposizione (densità di corrente, densità di carica, tempo) e applicando la polarizzazione in maniera impulsiva è possibile controllare la morfologia del deposito: film compatto nanostrutturato, film nanoporoso, strutture colonnari, nanotubi, nanoparticelle separate fra loro. Nella Sonochimica Si utilizzano gli ultrasuoni per nucleare una reazione chimica (campo di frequenza: 15 kHz÷1 GHz). Vengono generate onde ultrasoniche in un recipiente di reazione riempito di liquido e le reazioni avvengono per cavitazione (Temperatura: fino a 5000 °C e Pressione: circa 2000 atm) in quanto il collasso della cavità innesca la reazione chimica. La dimensione dello «spot» cavitazionale determina la dimensione delle particelle prodotte ( fino a 2 nm). Tale tecnica può essere impiegata per produrre grandi volumi di materiale per applicazioni industriali

- ✓ Metodi allo stato solido: Macinazione e Alligazione meccanica. La macinazione combina una deformazione estrema con una alligazione violenta di due materiali. Le particelle dei due materiali vengono immerse in un mulino a sfere (acciaio, carburo) ad alta energia di macinazione. I materiali vengono intrappolati, schiacciati, appiattiti, fusi e spezzati. Il processo crea particelle meccanicamente alligate altamente deformate, fino alla nanoscala. Il processo consente la produzione di leghe metalliche e composti per varie applicazioni (catalizzatori, materiali per accumulo di idrogeno, pigmenti, etc.)

### 4.1.3 Come si caratterizzano?

Caratterizzare i nanomateriali è di fondamentale importanza per mettere in relazione le proprietà dei NM con la forma, la struttura e la composizione chimica degli stessi.

Non può essere utilizzata una singola tecnica ma viene raccomandato un approccio a matrice.

Le tecniche disponibili, da utilizzare in virtù del campione come illustrato in Figura 4.3 e delle esigenze dello studio, sono: tecniche di immagine, vari tipo di microscopia sia ottica che elettronica quali SEM (Scanning Electron Microscopy), TEM (Transmission Electron Microscopy), AFM (atomic force microscope), STM (scanning tunneling microscope); tecniche analitiche per la valutazione della composizione chimica e dei legami attraverso vari tipi di spettroscopia quali analisi a raggi X, Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS), spettroscopia a Infrarossi e Raman.

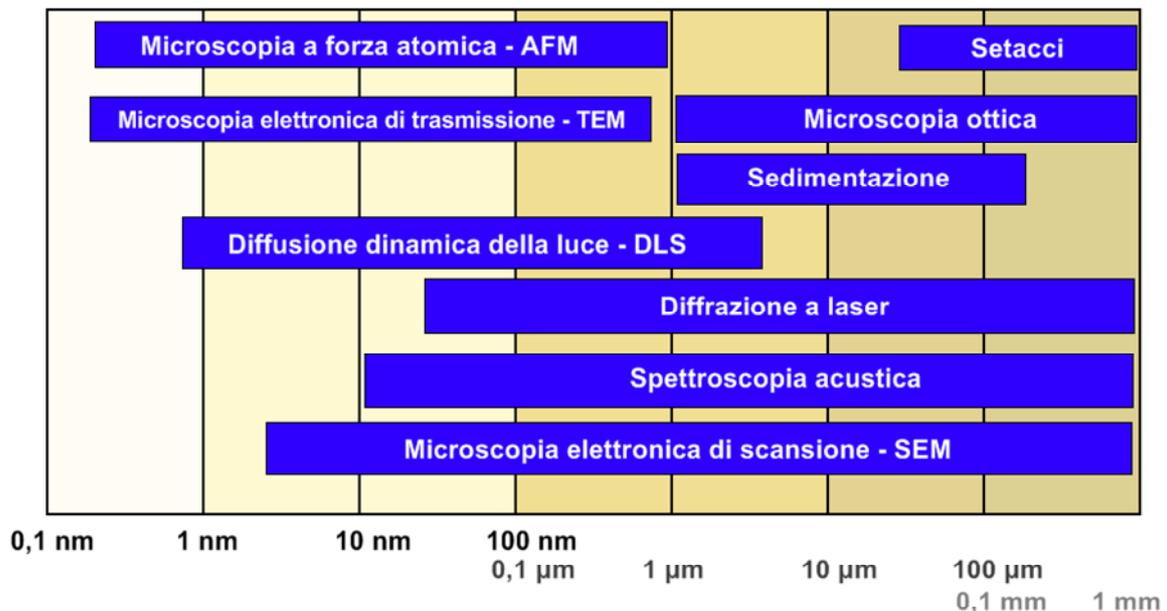


Figura 4.3: tecniche di caratterizzazione e loro efficacia in funzione della dimensione del campione (fonte: Agemont Centro di innovazione Tecnologica srl, [www.agemont.it/studidef/statodellarte.pdf](http://www.agemont.it/studidef/statodellarte.pdf)).

#### 4.1.4 Applicazioni e Mercato

Dall'inizio del 21° secolo le nanotecnologie si sono sviluppate in modo esponenziale. Il volume globale del mercato dei NM è stimato pari a 11 milioni di tonnellate per un valore di mercato di €20 milioni e si stima possa arrivare a 2 miliardi di Euro nel 2015<sup>10</sup>. L'ILO (International Labour Organization) prevede che entro il 2020 il 20% circa di tutti i prodotti fabbricati nel mondo impiegheranno una certa quota di nanotecnologie. Le applicazioni di utilizzo dei NM possono creare delle vere svolte tecnologiche e pertanto sono stati identificati come "key enabling technology" ovvero tecnologie a carattere abilitante. Particolare attenzione alla valutazione di rischio è richiesta ed essa deve essere condotta caso per caso.

<sup>10</sup> [http://ec.europa.eu/nanotechnology/index\\_en.html](http://ec.europa.eu/nanotechnology/index_en.html)

Dal punto di vista strettamente economico, il settore dell'elettronica (European Strategic Research Agenda on Nanoelectronics) ha attualmente la parte del leone e, insieme ai materiali, rimarrà al top anche in futuro. L'impatto delle nanotecnologie nel campo della farmaceutica e, più in generale, della cura della salute oltre che dal punto di vista economico sarà rilevante anche dal punto di vista dell'impatto sociale. La "nanomedicina" promette infatti di rivoluzionare letteralmente la pratica medica mettendo a disposizione nuovi e più efficaci strumenti diagnostici e sistemi di cura innovativi, che possono favorire l'introduzione di terapie personalizzate (European Strategic Research Agenda on Nanomedicine). Altrettanto importanti possono essere le ricadute positive delle nanotecnologie per l'ambiente. Il loro apporto può essere infatti determinante per lo sviluppo di processi produttivi più efficienti, meno inquinanti, con minor consumo di materie prime, per la realizzazione di nuovi sistemi energetici, o di disinquinamento, in una parola, le nanotecnologie possono contribuire in maniera decisiva alla promozione di uno sviluppo sostenibile.

**A livello internazionale**, in diversi Paesi sono state condotte ricerche di mercato per individuare quali nanomateriali sono presenti in quali prodotti. I risultati sono raccolti in banche dati accessibili:

- ✓ Wissensplattform DaNa: (in tedesco o inglese) Dati e conoscenze sui nanomateriali, curata dall'Istituto di tecnologia di Karlsruhe. La banca dati contiene informazioni sui prodotti e sugli impieghi dei nanomateriali. <http://nanopartikel.info/cms>
- ✓ Project on Emerging Nanotechnologies: Consumer Products (in inglese) Banche dati dei prodotti curati dal Woodrow Wilson International Centers for Scholars su numerosi prodotti riconducibili all'utilizzo delle nanotecnologie sono già disponibili sul o in procinto di esserlo. Questo inventario non vuole essere esaustivo ma rende disponibili 1,600 produttori correlate a produzione di prodotti basati su nanotecnologie (<http://www.nanotechproject.org/cpi/>).
- ✓ Nanotechnology Products database (in inglese) Banca dati del portale Internet Nanowerk sui nanomateriali e i loro fornitori. Lo scopo di questo DB è fornire idea su come e dove sono utilizzati strumenti/materiali/strutture basati su processi di nanoscala. (ad es si elenca Intel's nanostructured Core Processor ma non computer come Apple's MacBooks, che possono contenere questi chips (<http://www.nanowerk.com/products/products.php>))

Inoltre vi è un database sui nanomateriali in Europa, del 2010, pubblicato dal RIVM (2010) "Nanomaterials in consumer products" in cui si effettua un censimento dei prodotti da consumo che contengono NM. Il primo censimento era stato fatto nel 2007 e il successivo, nel 2010, rivela un

aumento di sei volte (da 143 prodotti in 2007 a 858 prodotti in 2010). L'obiettivo è quello di fornire un DB, in virtù del quale poter stimare l'esposizione dei consumatori ai NM (step utile per la valutazione di rischio) e per far questo occorre dapprima conoscerne quali prodotti contengono NM e successivamente fornire ulteriori caratteristiche dei NM (come forma, concentrazione, localizzazione) ma anche al numero di persone che utilizzano quei prodotti, il tipo di utilizzo (all'aperto o in casa) e quanto spesso.

#### **4.1.5 Potenziali problematiche**

Ciò che occorre sottolineare è che lo schema regolatorio vigente non garantisce la tracciabilità del mercato e ad oggi non c'è obbligo di registrazione o di indicazione di presenza di NM su etichette con l'unica eccezione del settore dei cosmetici.

A seconda del tipo, le nanoparticelle possono essere rilasciate in atmosfera, nonché nel suolo e nelle acque superficiali, sotto forma di aerosol. Esse possono essere immesse nell'ambiente come nanoparticelle nude, funzionalizzate, aggregati, o incorporate in una matrice. Possono persistere nell'ambiente per lungo tempo o essere assorbite da organismi. Possono costituire rischio ecotossicologico, possono essere sottoposte a biodegradazione o bioaccumularsi nella catena alimentare: nanomateriali con solubilità o degradabilità molto bassa possono accumularsi nei sistemi biologici. Gli esseri umani possono assorbire le nanoparticelle tramite inalazione, ingestione o attraverso la pelle.

Alcune delle proprietà che rendono i NM così unici per le applicazioni tecnologiche (forma, piccole dimensioni, composizione chimica, struttura e maggiore area superficiale) possono invece mettere in pericolo la salute umana attraverso l'induzione di effetti sulle cellule, tessuti, organi. Possono provocare stress ossidativi e infiammazioni, penetrano le barriere biologiche provocando danni ai tessuti, con i conseguenti effetti sistemici, interagiscono con macromolecole biologiche e possono essere trasportate attraverso il flusso sanguigno ad altri organi vitali dove si possono causare complicanze cardiovascolari o extrapolmonare (Oberdöster et al, 2005). La composizione, la dimensione, e le caratteristiche della superficie delle nanoparticelle determinerebbero l'eventuale distribuzione nel corpo e fenomeni di traslocazione tra i tessuti od organi (Oberdöster et al, 2004). Nanoparticelle durevoli e biopersistenti potrebbero accumularsi nel corpo, in particolare in polmoni, cervello e fegato (Roes et al, 2007). Test in vitro e in vivo hanno evidenziato la possibilità che

insorgano effetti nefrotossici, genotossici e sul sistema riproduttivo, nonché granulomi e tumori al sistema polmonare (Borm et al, 2004).

Più piccole sono le particelle, più ampia è l'area superficiale per unità di massa, il che rende i nanomateriali molto reattivi. Una maggiore mobilità e interazione nei comparti ambientali e con organismi, può generare potenziali uptake, bioaccumulo e tossicità e quindi danni per la salute umana e l'ambiente.

La valutazione di rischio per queste sostanze si rende necessarie e citando SCENIHR (Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks), Gennaio 2009, *“Non c'è un paradigma applicabile alla identificazione dei pericoli dei nanomateriali, quindi si raccomanda un approccio caso per caso per la loro valutazione del rischio .....aspetti specifici legati alle peculiarità dei nanomateriali richiedono ulteriori approfondimenti.”*

Vi sono ancora dei **gap** di conoscenza sia per la valutazione dell'esposizione che della tossicità.

Come si legge in un estratto dallo Staff Working Paper della Commissione Europea - Ottobre 2012, per quanto riguarda il pericolo dei NM la conoscenza della tossicologia dei nanomateriali è in continua evoluzione, i dati sperimentali disponibili sono stati generati con dosi molto elevate, gli effetti più comunemente osservati sono stress ossidativo, risposta infiammatoria, effetti genotossici, tumori. Invece a basse dosi, molti nanomateriali mostrano effetti contenuti. Pertanto le conclusioni sulla pericolosità dipendono strettamente dalla significatività della dose (rappresentativa di condizioni di esposizione reali). In merito all'esposizione ai nanomateriali si evidenzia che: pochi dati e modelli di esposizione sono disponibili, è difficile distinguere tra nanoparticelle prodotte incidentalmente o ingegnerizzate; aspetti legati all'esposizione possono essere affrontati con considerazioni generali e assunzioni e infine vi sono lacune sul destino ambientale.

L'approccio suggerito per la valutazione di sicurezza e sostenibilità di nanotecnologie e nanomateriali include studi di analisi di rischio (RA) lungo tutto il ciclo di vita dei prodotti basati su NM e nanotecnologie, e quindi studi di LCA. Secondo l'opinione emersa in SCENIHR (2007), le correnti metodologie descritte nella guida per l'analisi di rischio delle sostanze chimiche, il Technical Guidance Documents –TGDs – possono essere il punto di partenza per le valutazioni di rischio dei NM ma richiedono modifiche per la valutazione dei danni alla salute umana e all'ambiente.

Tuttavia, ad oggi, molti aspetti richiedono ulteriori approfondimenti, principalmente a causa di questioni relative a: numero limitato degli studi, periodi di esposizione brevi, composizione differente delle nanoparticelle testate. Bisogna concedere particolare attenzione sugli aspetti

metrologici poiché, nonostante sia stato trovato che diversi parametri (dimensioni, massa, composizione chimica, area superficiale, concentrazione, stato di aggregazione e di agglomerazione, solubilità in acqua e chimica superficiale, struttura morfologica) possano contribuire alla pericolosità delle nanoparticelle, allo stato attuale non c'è consenso sulle specifiche relazioni con gli effetti tossici.

Sulla base di alcuni studi (Murdock et al, 2008), l'European Agency for Safety and Health at Work (EU-OSHA), nella sua revisione della letteratura, suggerisce, come test minimi da effettuare prima di uno studio di tossicologia, i seguenti parametri: dimensioni, distribuzione, area di superficie specifica, struttura cristallina, reattività superficiale, composizione superficiale, purezza (EU-OSHA, 2009). Riportando anche i test suggeriti da Murdock et al (2008), l'EU-OSHA propone altri possibili parametri interessanti nella caratterizzazione delle nanoparticelle: forma, potenziale zeta, solubilità, potenziale idrofobico.

In conclusione, alcuni autori hanno rilevato quali siano le principali caratteristiche chimico-fisiche che influenzano la tossicità delle nano particelle, come viene riportato nella Tabella 4.2.

Condizione essenziale perché le aspettative riposte nelle nanotecnologie si realizzino veramente, è che gli eventuali rischi e le implicazioni socio-economiche associati ad esse siano valutati tempestivamente e ridotti al minimo.

Ciò richiede, in particolare, la definizione di una terminologia chiara e condivisa, un approccio proattivo alla gestione del rischio, una eventuale revisione delle legislazioni esistenti, cooperazione e coordinamento tra i vari organismi pubblici, industria e ricerca a livello nazionale ed internazionale. Tutto ciò va completato con una informazione ed un dialogo con il pubblico corretti ed affidabili, che rassicurino e prevengano l'insorgere di pregiudizi.

Il problema è particolarmente sentito ed in tutti i Paesi più impegnati nelle nanotecnologie risorse significative sono destinate ad esso.

Nel 7° Programma Quadro, la Commissione Europea, ha posto l'approfondimento degli aspetti legati alla sicurezza ed alle implicazioni sociali, tra le priorità di progetti concernenti le nanotecnologie.

Caratteristiche chimico-fisiche essenziali delle NP correlabili alla tossicità.	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• dimensioni delle particelle e loro distribuzione in stato umido e area di superficie (stato secco) nei mezzi utilizzati per l'esposizione</li> <li>• struttura cristallina/cristallinità</li> <li>• stato di aggregazione</li> <li>• composizione e rivestimento superficiale</li> <li>• reattività superficiale</li> <li>• metodo di sintesi e/o loro preparazione, incluse le modificazioni post-sintesi</li> <li>• purezza del campione</li> </ul>	Warheit, 2008, Murdock et al., 2008 Card JW et al, 2008
<ul style="list-style-type: none"> <li>• dimensioni</li> <li>• forma</li> <li>• composizione chimica</li> <li>• cristallinità</li> <li>• proprietà superficiali (area, porosità, carica, modificazioni superficiali, presenza di rivestimenti)</li> <li>• stato di agglomerazione/aggregazione</li> <li>• biopersistenza</li> <li>• dose assorbita</li> </ul>	Oberdorster et al., 2005a,b
<ul style="list-style-type: none"> <li>• numero di particelle e distribuzione delle dimensioni</li> <li>• dose a livello dell'organo bersaglio</li> <li>• trattamenti superficiali</li> <li>• livello di aggregazione/agglomerazione</li> <li>• carica superficiale</li> <li>• forma e/o potenziale elettrostatico di attrazione</li> <li>• metodo di sintesi (liquida o gassosa, modificazioni post-sintesi)</li> </ul>	Tsuji et al., 2006
<ul style="list-style-type: none"> <li>• dimensioni e distribuzione delle dimensioni</li> <li>• forma</li> <li>• area di superficie</li> <li>• potenziale e proprietà redox</li> <li>• purezza/presenza di contaminanti</li> <li>• attività catalitica diversa dalla generazione di ROS</li> </ul>	Balbus et al., 2007
<ul style="list-style-type: none"> <li>• numero di particelle e dimensioni</li> <li>• dose di superficie</li> <li>• rivestimenti superficiali</li> <li>• capacità di agglomerare/aggregare</li> <li>• carica superficiale</li> <li>• metodi di sintesi</li> </ul>	Borm et al., 2006
<ul style="list-style-type: none"> <li>• stato di aggregazione</li> <li>• composizione elementare e concentrazione di massa</li> <li>• numero di particelle</li> <li>• forma</li> <li>• dimensioni e distribuzione delle dimensioni</li> <li>• solubilità</li> <li>• speciazione (metalli)</li> <li>• area di superficie e porosità</li> <li>• carica di superficie</li> <li>• chimica di superficie</li> </ul>	Tiede et al., 2008
<ul style="list-style-type: none"> <li>• dimensioni</li> <li>• forma</li> <li>• carica</li> <li>• stato di aggregazione</li> <li>• irregolarità superficiali</li> <li>• idrofobicità</li> <li>• presenza di rivestimenti o gruppi funzionali superficiali</li> </ul>	Xia et al. 2009

Tabella 4.2: principali caratteristiche chimico-fisiche che influenzano la tossicità delle nano particelle (fonte INAIL 2010)

## 4.2 *Contesto internazionale*

Molti paesi dedicano risorse rilevanti e crescenti alle nanotecnologie nella convinzione che queste tecnologie abilitanti siano una delle “driving force” dello sviluppo tecnologico futuro. Le nanotecnologie sono diventate un fattore strategico per la crescita ed in molti paesi, a cominciare dagli USA che sono il paese più impegnato in questo campo, sono state attivate delle iniziative nazionali dedicate alle nanotecnologie con l’obiettivo di rafforzare e razionalizzare l’impegno, orientare le iniziative, far emergere le eccellenze ed ottimizzare l’uso delle risorse umane ed economiche disponibili affinché le nanotecnologie siano effettivamente uno strumento per accrescere il posizionamento competitivo del sistema paese. Di seguito si elencano le principali attività sul tema a livello Europeo (UE e JRC), a livello internazionale (OECD), a livello americano (US-EPA).

- L'UE svolge un ruolo di leadership a livello mondiale negli investimenti nella ricerca in materia di sicurezza dei NM. La politica Europea in materia di NM è stata sviluppata sin dal 2004 con l’adozione della Comunicazione Towards a European Strategy for Nanotechnology” COM(2004) 338, che porta la discussione su nanoscienze e nanotecnologie a livello istituzionale per perseguire una strategia integrata e responsabile per l’Europa. Nel 2005 è poi stato adottato il piano d’azione<sup>11</sup> "Nanosciences and nanotechnologies: An action plan for Europe 2005-2009" (COM(2005) 243) che definisce una serie di azioni per una immediata implementazione di una strategia responsabile, sicura e integrata per nanoscienze e nanotecnologie basata sulle aree prioritarie identificate nella comunicazione precedente. Di questo Action Plan vi sono state due implementazioni, nel 2007 e nel 2009. Ciò che viene messo in evidenza in questa strategia è che un utilizzo sicuro e responsabile delle nanotecnologie non può prescindere da analisi di rischio lungo il ciclo di vita dei prodotti che si fondano su tali nanotecnologie. Tale analisi di rischio deve essere condotta caso per caso, poiché questi prodotti presentano caratteristiche differenti rispetto agli omologhi non in forma nanometrica.

Inoltre la Commissione europea ha adottato una comunicazione su un codice di condotta per lo sviluppo di una ricerca responsabile sulle nanotecnologie "Recommendation on a code of conduct for responsible nanosciences and nanotechnologies research” C(2008) 424 final.

---

<sup>11</sup> <http://cordis.europa.eu/nanotechnology/actionplan.htm>; [http://ec.europa.eu/nanotechnology/index\\_en.html](http://ec.europa.eu/nanotechnology/index_en.html)

- Il dipartimento *Institute for Health and Consumer Protection* del centro di ricerca JRC – Joint Research Centre- ha realizzato una piattaforma web sui nanomateriali<sup>12</sup>, lanciata a Dicembre 2013, in virtù dell'esigenza di trasparenza di informazioni su NM e prodotti contenenti NM. La necessità è espressa anche nei mandati della Commissione Europea, quali il Second Regulatory Review on Nanomaterials (COM(2012)572-final e il relativo Staff Working Paper “Types and uses of nanomaterials, including safety aspects”) ed in particolare nella sezione “Need for better accessible information” e “Information and databases”. Tale piattaforma è basata sulle informazioni disponibili per cercare di organizzare l'accesso alle info sui NM che hanno varie fonti e sono dislocate a differenti livelli. Questo primo tentativo comprende un numero di link a informazioni rilevanti basate su internet e raggruppate per categorie. Inevitabilmente necessita di update e espansione.
- L'OECD ha costituito il “Working Party for Manufactures Nanomaterials” (WPMN) (capodelegazione italiana Isabella De Angelis -ISS), per promuovere la cooperazione internazionale in materia di aspetti legati alla sicurezza dei nanomateriali ingegnerizzati. Esso è suddiviso in sottogruppi (Steering Groups, SG) incentrati su: scelta dei materiali di riferimento, formulazione di linee guida in materia di prove, tenendo conto delle caratteristiche specifiche dei nanomateriali e dello sviluppo di norme ISO e CEN, tossicologia, esposizione umana ed ambientale, analisi di rischio e sostenibilità.

In particolare l'SG9 verte su “Environmentally Sustainable Use of Manufactured Nanomaterials”. Attraverso il lavoro di questo gruppo si conferma la necessità di un approccio di ciclo di vita - LCT, già consolidata per la valutazione di sostenibilità di tecnologie in particolare quelle emergenti ed innovative e si individuano tematiche di approfondimento:

- Differenti livelli di scala identificati: ricerca, sviluppo (pilot plant), industrializzazione, commercializzazione. Identificazione delle difficoltà delle applicazioni, dell'influenza dei risultati e delle ricadute nel mondo economico, normativo, decisionale.
- Analisi dell'importanza dell'approccio ciclo di vita anche soprattutto con la funzione di comparare le prestazioni con i sistemi convenzionali.
- Peculiarità di ciascuna applicazione LCA, con scelte legate allo studio e al sistema in oggetto (confini del sistema, unità funzionale, indicatori..).

---

<sup>12</sup> [http://ihcp.jrc.ec.europa.eu/our\\_databases/web-platform-on-nanomaterials](http://ihcp.jrc.ec.europa.eu/our_databases/web-platform-on-nanomaterials)

- L’Agenzia americana di protezione ambientale ha emanato nel 2011 (US-EPA. 2011) un documento guida per facilitare le decisioni per un utilizzo sostenibile delle nanotecnologie (Guidance to Facilitate Decisions for Sustainable Nanotechnology). Il documento fornisce elementi di valutazione di sostenibilità a tutti gli attori coinvolti nelle nanotecnologie, inclusi i produttori, i consumatori, la ricerca e i regolatori. Il supporto di questo documento è nell’individuare le tematiche che devono essere propriamente valutate nell’utilizzo di tecnologie emergenti quali le nanotecnologie e le informazioni sugli strumenti esistenti per valutarle. L’approccio seguito è di considerare i metodi e gli standard esistenti per una valutazione ambientale, sociale ed economica basati su un approccio di ciclo di vita. I punti principali da affrontare in tale valutazione includono: caratterizzazione dei nanoprodotto, identificazione di rischi e impatti, identificazione degli attori principali, definizione dello scopo e dell’obiettivo della valutazione, valutazioni di tipo ambientale, economico e sociale, valutazione di criteri di sostenibilità, sviluppo e valutazione di alternative e selezione e implementazione di decisioni per supportare la sostenibilità. Poiché questi prodotti sono recenti, vi sono delle lacune di conoscenze, soprattutto in merito e potenziali rischi e impatti sull’uomo e sull’ambiente. Quindi viene suggerito di esplorare anche metodi di misura dell’incertezza.

Nelle successive tabelle si elencano i portali su nanotecnologie (Tabella 4.3), le iniziative di divulgazione (Tabella 4.4) e le iniziative di politiche nazionali e internazionali su tale tematica (Tabella 4.5).

<a href="#">CORDIS - nanotechnology (english) - (italian)</a>	EU
<a href="#">Nanoforum.org</a>	EU
<a href="#">Micro NanoTechnology Network</a>	UK
<a href="#">VDI/VDE Innovation + Technik GmbH (VDI/VDE-IT)</a>	Germany
<a href="#">Réseau National en Nanosciences et Nanotechnologies (R3N)</a>	France
<a href="#">IoN - Institute of Nanotechnology</a>	UK
<a href="#">AZoNano</a>	USA
<a href="#">Innovation Society</a>	Switzerland
<a href="#">Lux Research</a>	USA
<a href="#">Foresight Institute</a>	USA
<a href="#">Meridian Institute</a>	USA
<a href="#">Cientifica</a>	UK

<a href="#">Nanotechnology Industries Association (NIA)</a>	UK
<a href="#">Irish Nanotechnology Association</a>	Ireland
<a href="#">Center on Nanotechnology &amp; Society</a>	USA
<a href="#">International Risk Governance Council</a>	Switzerland
<a href="#">Nanoethics group</a>	USA
<a href="#">World Intellectual Property Organisation for Small and Medium Enterprises</a>	
<a href="#">International Network for SMEs</a>	

Tabella 4.3: portali nano

<a href="#">Cordis - Nanotechnology - Press Room</a>	EU
<a href="#">Nanoscope (S3-cnr/infm)</a>	Italy
<a href="#">Nanomondi</a>	Italy
<a href="#">Science Museum Antenna Nanotechnology small science, big deal</a>	UK
<a href="#">Welcome to Microcosm</a>	Switzerland
<a href="#">Nanoreisen</a>	Germany
<a href="#">Nanologue project</a>	EU
<a href="#">Nanodialogue project</a>	EU

Tabella 4.4. Iniziative di divulgazione.

Europe (European Commission)§	<a href="#">Nanotechnology Action Plan</a>
USA	<a href="#">National Nanotechnology Initiative</a>
Japan	<a href="#">Japanese Nanotechnology Policies</a>
Asian Countries (other than Japan)	<a href="#">Asia Nano Forum</a>
Germany	<a href="#">German Nano Initiative Action Plan</a>
Switzerland	<a href="#">Switzerland Action Plan on Nanotechnology</a>
France	<a href="#">Programme Nanosciences et Nanotechnologies (PNANO)</a>
UK	<a href="#">Nanoscience and Nanotechnology in UK</a>
Spain	<a href="#">NanoSpain</a>
Austria	<a href="#">Austrian NANO Initiative</a>
Netherlands	<a href="#">Nanotechnology and nanoscience in Netherlands</a>
Ireland	<a href="#">NanoIreland</a>
Poland	<a href="#">Polish Nanotechnology Strategy (PLANOWANIE STRATEGICZNE)</a>
Portugal	<a href="#">PortugalNano Home</a>
Finland	<a href="#">FinNano Nanotechnology Programme 2005-2010</a>

Northern Europe	<a href="#">Nano-Oresund</a>
Romania	<a href="#">Romnet-Nano</a>
Israel	<a href="#">INNI - The Israel National Nanotechnology Initiative</a>
Australia	<a href="#">National Nanotechnology Strategy</a>
South Africa	<a href="#">South African Nanotechnology Initiative</a>

Tabella 4.5: Nano-Initiatives: iniziative e politiche nazionali ed internazionali sulle nanotecnologie.

### 4.3 Contesto nazionale

Il ruolo strategico di promozione dell'innovazione svolto dalle nanotecnologie è riconosciuto a livello internazionale e anche in Italia vi è un forte interesse sul tema. I principali attori su tali tematiche sono: l'Istituto Superiore di Sanità (ISS); AIRI (Associazione Italiana per la Ricerca Industriale) che ha creato poi nel 2003 il Nanotec IT (Centro Italiano per le Nanotecnologie); l'Istituto Nazionale per l'Assicurazione contro gli Infortuni sul Lavoro (INAIL); infine i produttori di NM (il principale in Italia è Colorobbia) e i distretti di nanotecnologie. Segue una breve descrizione delle loro attività.

L'**Istituto Superiore di Sanità** (ISS), contempla tra le attività anche l'implementazione ed applicazione per i regolamenti 1907/2006 REACH (Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of CHemicals) e 1272/2008 CLP (Classification, Labelling and Packaging of Chemicals), attraverso il Centro Nazionale Sostanze Chimiche (CSC) a supporto del Ministero della Salute. In particolare, per quanto concerne l'applicazione dei regolamenti sulle sostanze chimiche ai nanomateriali, il CSC partecipa alle attività della Commissione Europea nel Competent Authorities for REACH and CLP Subgroup on nanomaterials (CASG-Nano), dove insieme al JRC sono promossi i Progetti per l'implementazione del REACH (RIPs) sui nanomateriali, al fine di elaborare rapporti tecnico-scientifici su aspetti chiave dell'implementazione del REACH riguardo ai nanomateriali. Gli esperti del CSC partecipano inoltre allo Steering Group 5 of OECD WPMN (Cooperation on Voluntary Schemes and Regulatory Programmes) allo scopo di identificare regimi regolatori applicabili ai nanomateriali. A livello nazionale, il CSC nell'ambito delle attività del Comitato Tecnico di Coordinamento REACH, partecipa alle attività del sottogruppo nanomateriali per l'implementazione del regolamento REACH, allo scopo di sviluppare una banca dati sulle attività di R&D, produzione e immissione sul mercato italiano di nanomateriali, di supportare le attività delle commissioni internazionali (OECD Working Party of Manufactured Nanomaterials),

di promuovere attività di ricerca mirate alla valutazione del rischio tossicologico ed ecotossicologico dei nanomateriali.

L'**AIRI** – Associazione italiana per la ricerca industriale ha coordinato la stesura del volume “Le innovazioni del prossimo futuro: Tecnologie prioritarie per l’industria” (AIRI, 2012), e organizza eventi di diffusione dello stesso. Questo lavoro analizza 84 tecnologie identificate – quali prioritarie nello sviluppo industriale dei prossimi anni- da più di cento ricercatori dei Soci AIRI, in collaborazione con aziende partner, e sulle quali le aziende italiane stanno investendo e che, se sviluppate con successo, saranno in grado di innovare non solo i settori in cui sono state sviluppate, ma di interessare anche altri settori e in genere lo sviluppo economico del Paese.

Complessivamente i settori presi in esame sono 8: Informatica e telecomunicazioni, Microelettronica e semiconduttori, Energia, Chimica, Farmaceutica e biotecnologie, Trasporto su strada, Ferro e marittimo, Aeronautica, Beni Strumentali. Inoltre, in un’ottica trasversale, si esamina il potenziale impatto delle KET’s – Key Enabling Technologies (Biotecnologie industriali, Nuovi materiali, Fotonica, Nanotecnologie, Micro e nano elettronica, Sistemi avanzati di produzione) nei vari settori industriali presi in considerazione. Per ogni settore, oltre al quadro generale che lo caratterizza (imprese, mercato, occupazione, tendenze e criticità, investimenti in R&S) sono state realizzate delle schede che descrivono le singole tecnologie sulle quali le aziende italiane intendono concentrare risorse economiche ed intellettuali nel breve-medio periodo. Oltre ad essere uno strumento di lavoro e approfondimento per le imprese, il rapporto può essere utile per i ricercatori, per gli economisti, nonché Università, Enti di ricerca, Pubbliche amministrazioni, che possono così approfondire in quali direzioni si svilupperanno le principali linee tecnologiche industriali nel prossimo futuro.

**Nanotec IT** è stato creato nel 2003 da AIRI, per farne un punto di riferimento nazionale per le nanotecnologie per industria, ricerca pubblica, istituzioni governative. La sua missione è quella di promuovere lo sviluppo e l’applicazione delle nanotecnologie in Italia, al fine di accrescere il posizionamento competitivo del Paese. Nanotec IT contribuisce a:

- Raccogliere e diffondere informazioni sulle nanotecnologie circa risultati e tendenze di R&S, applicazioni, dati e previsioni di mercato, politiche/strategie nazionali
- Indirizzare/stimolare l’interesse e l’attività delle imprese, grandi e PMI, verso queste tecnologie

- Sollecitare azioni nazionali atte a promuovere e sostenere le iniziative in questo campo
- Agevolare contatti e collaborazioni, a livello nazionale ed internazionale, tra ricerca pubblica e imprese, e tra imprese
- Favorire il trasferimento tecnologico
- Perseguire uno sviluppo responsabile delle nanotecnologie

Nel 2006, AIRI/Nanotec IT, con l'appoggio di numerose imprese private e strutture di ricerca pubbliche, si è fatto portavoce di una proposta per sollecitare il Governo Italiano ad attivare una Iniziativa Nazionale per le Nanotecnologie (INN) che faciliti e renda più efficace l'impegno in questo campo.

L'azione di Nanotec IT non è limitata alla sfera nazionale, infatti Nanotec IT:

- Mantiene contatti con analoghe organizzazioni, ricercatori, strutture di ricerca ed imprese che nel mondo sono impegnati nelle nanotecnologie
- Organizza visite di ricercatori/imprese italiani in altri paesi
- Partecipa ad iniziative internazionali che hanno come obiettivo la promozione della cooperazione internazionale per R&S e la formazione, la disseminazione delle informazioni, l'implementazione di una ricerca responsabile nelle nanotecnologie.
- E' impegnato attivamente in progetti di ricerca Europei.

Le pubblicazioni Nanotec IT (Censimento delle Nanotecnologie in Italia, Newsletter, bollettino elettronico), il sito web, i numerosi eventi nazionali ed internazionali organizzati, hanno fatto di Nanotec IT la fonte nazionale di informazione d'elezione per queste tecnologie emergenti.

La gran parte delle grandi imprese e della ricerca pubblica Italiane e numerose PMI, impegnate nelle nanotecnologie, sono già iscritte a Nanotec IT, ma la iscrizioni sono sempre aperte.

L'**AIRI/Nanotec IT** conduce censimenti sull'intensa e crescente attività nel settore delle nanotecnologie sin dal 2004<sup>13</sup>. In particolare il Censimento concerne le organizzazioni (intese come istituti di ricerca pubblica e organizzazioni private) impegnate nelle nanotecnologie a livello nazionale e delle relative attività di Ricerca & Sviluppo, applicazione e produzione in questo campo. Il Censimento fotografa lo sviluppo delle nanotecnologie in Italia, fornendo un quadro

---

<sup>13</sup> <http://www.nanotec.it/censimentoNanotecnologie2011.htm>

completo degli attori della Ricerca ed Innovazione, delle loro attività e delle iniziative volte a favorire l'impegno in questo settore, la crescita delle applicazioni e dei prodotti ad esse collegati. Il Censimento costituisce una fonte d'informazione unica della situazione italiana nelle nanotecnologie, di riferimento per quanti sono interessati a questo settore emergente ed al suo sviluppo. I censimenti effettuati sono 3, uno nel 2004, uno nel 2006 e l'ultimo nel 2011. Il terzo censimento (del 2011) vede i risultati relativi all'elaborazione dei dati raccolti nel periodo 2006-2009, raccolti in un volume, interamente in lingua inglese, articolato in due parti:

- Part 1 “Synthesis of the information gathered” che include un quadro sintetico della situazione delle nanotecnologie in Italia, con l'indicazione dei principali players nazionali (pubblici e privati) e del loro impegno in questo campo. Sono indicati:
  - Finanziamenti
  - Tipologia e dimensione delle strutture;
  - Distribuzione geografica;
  - Attività di ricerca;
  - Pubblicazioni e brevetti;
  - Applicazioni e prodotti;
  - Iniziative relative agli aspetti di regolamentazione e sicurezza;
  - Iniziative di formazione.
- Part2, Organisation files:
  - Schede dedicate per ciascuna delle 189 organizzazioni censite, con le seguenti informazioni:
    1. Dati generali: Nome ed indirizzo dell'organizzazione, referente
    2. Descrizione ed area di attività, dipendenti, addetti R&S. Per le aziende anche: dimensione e tipo di azienda, anno di creazione, fatturato, spesa per R&S, settori di mercato di riferimento, prodotti
  - Impegno nelle nanotecnologie:
    1. Coinvolgimento nel settore, descrizione delle attività di R&S, addetti R&S coinvolti nelle nanotecnologie, applicazioni, prodotti
    2. Pubblicazioni, brevetti, commesse di ricerca, progetti cooperativi, strumentazione disponibile, attività di formazione

In questo terzo censimento si conferma la crescita di portatori di interesse nello sviluppo delle nanotecnologie e vi è un aumento di attività di tipo privato dal 20% (2004) al 45% (2011).

Il secondo censimento Italiano delle Nanotecnologie, era stato condotto nel 2007 a tre anni dal Primo Censimento (2004), ha riguardato 169 organizzazioni e strutture attive nel settore delle nanotecnologie, di cui il 60% nella ricerca pubblica e il 40% nell'impresa privata. Il 70% delle imprese è localizzata nel Centro e nel Nord Italia. In questi centri operano circa 4300 persone che si occupano direttamente di ricerca e sviluppo. Nei tre anni dal primo censimento c'è stata un'impennata delle assunzioni nel settore privato, mentre spetta ancora al settore pubblico il primato sulle pubblicazioni in riviste internazionali peer review (95% delle circa 7000 pubblicate tra il 2002 e il 2005). Le ricerche hanno portato, nel medesimo periodo, alla registrazione di 314 brevetti internazionali, con una prevalenza modesta dell'industria. Per quanto riguarda i settori specifici, in ordine di importanza numerica: nuovi materiali, conservazione dei dati, biomedicina, ricerca di base, documentazione, elettrochimica, energia e altri settori meno rappresentati. Per quanto riguarda i prodotti, abbiamo soprattutto componenti nanoelettronici per l'elettronica, dispositivi ottici nanometrici, tecnologia per il trattamento di superfici (es. ceramica, tessile), nanodiagnostica in medicina, nanoparticelle e nanoemulsioni, nanosensori e nanomateriali fotocatalitici.

AIRI fa parte del gruppo di lavoro sulle "key enabling technologies" (KETs) e quindi ha organizzato diversi eventi sulle priorità industriali nelle KETs e ha pubblicato nel 2012 un rapporto: The Working document "Key Enabling Technologies: their role in the priority technologies for the Italian industry".

In questo rapporto viene fatta un'analisi matriciale tra le 6 tecnologie abilitanti e la loro significatività negli 8 settori prioritari per l'Italia, illustrati in Figura 4.4 (AIRI, 2012). In merito alle nanotecnologie si deduce che le nanotecnologie ed in nanomateriali interessano tutti gli 8 settori industriali e sono indicate in circa il 50% del totale delle tecnologie prioritarie dello studio AIRI, con potenzialità applicative, impatto e maturità tecnologica molto diverse a seconda dell'ambito considerato.

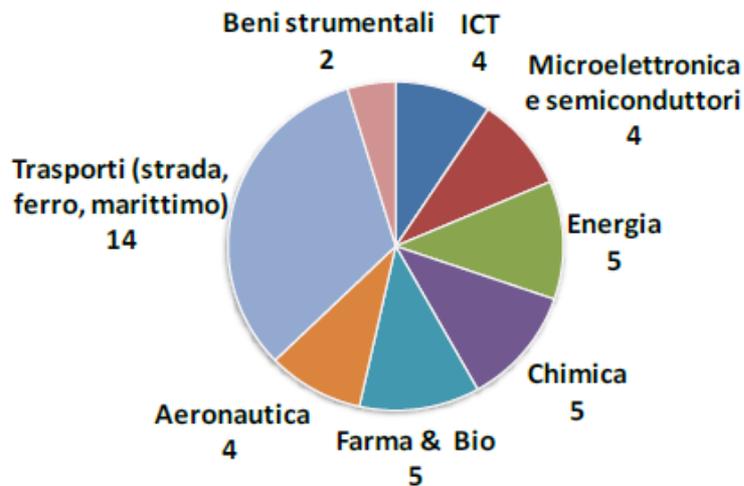


Figura 4.4: distribuzione per settori delle 43 tecnologie prioritarie a cui contribuiscono le nanotecnologie (fonte: AIRI, 2012)

Le principali conclusioni del report citato sono:

- L'industria nazionale è presente e attiva lungo le linee tecnologiche (KETs) indicate dalla nuova strategia europea Horizon 2020
- La cooperazione pubblico-privato risulta essenziale per lo sviluppo delle KETs, sia riguardo alle tecnologie sia sugli aspetti di sostenibilità e ricerca responsabile
- I diversi livelli di maturità delle KETs possono richiedere approcci e modelli di sviluppo e cooperazione differenti
- Il coordinamento tra gli stakeholders nazionali e con le iniziative europee nell'ambito delle KETs è prioritario
- Un esercizio puntuale di *roadmapping* e *SWOT analysis* è auspicabile quale passo successivo all'analisi fornita del presente rapporto.

## **INAIL**

Importante è il contributo che l'INAIL (Istituto Nazionale per l'Assicurazione contro gli Infortuni sul Lavoro) ha fornito nel settore delle nanotecnologie con il "Libro Bianco sull'esposizione a nanomateriali ingegnerizzati e gli effetti sulla salute e sicurezza dei lavoratori" (2010). Questo è il tentativo di definire lo stato dell'arte in Italia sul tema e può costituire il punto di partenza per la discussione sugli impatti di salute e sicurezza del lavoro e sulle prospettive di regolamentazione, cercando il coinvolgimento delle Istituzioni e delle parti sociali.

I lavoratori che producono, utilizzano, trasportano o manipolano nanoparticelle (NP) sono potenzialmente i primi esposti ai nanomateriali in forma di fibre o polveri, nel ciclo di vita dei prodotti nanotecnologici. I nanomateriali possono contaminare gli ambienti di lavoro e rappresentare un pericolo per la salute. In questo quadro la comunità scientifica del settore della Salute e Sicurezza del Lavoro deve unire gli sforzi per fornire una opinione condivisa sulla sicurezza e la salute dei lavoratori che utilizzano, manipolano o producono nanomateriali. La collaborazione in ambito nazionale ed internazionale risulta cruciale per valutare e gestire correttamente questo rischio emergente. In quest'ottica, nel 2008 è nato il "Network Nazionale per l'individuazione di misure di prevenzione protezione connesse con l'esposizione a nanomateriali in ambito lavorativo" (denominato "NanOSH Italia") che si pone i seguenti obiettivi principali:

- potenziare e consolidare a livello nazionale la collaborazione nell'attività di ricerca sui rischi da esposizione lavorativa a NM, effettuando una ricognizione dei bisogni, delle priorità e delle possibilità di finanziamento;
- sviluppare un approccio multidisciplinare alla valutazione del rischio promuovendo attività di ricerca integrate;
- individuare strumenti idonei per lo sviluppo della comunicazione ed il trasferimento delle conoscenze nel settore.

Il libro bianco è il primo risultato di questa collaborazione. Le principali tematiche trattate sono: Definizioni dei nanomateriali, Prospettive nei settori produttivi in Italia, Mappatura e necessità della ricerca, Protocolli di acquisizione delle informazioni e metodi di caratterizzazione dell'esposizione a nanomateriali, Effetti sulla salute dei nanomateriali ingegnerizzati, Valutazione e Gestione del Rischio, Prospettive di policy e strategie di comunicazione.

### **Principali produttori italiani di NM**

Le principali aziende produttrici di nanomateriali sono illustrate nella figura sottostante.

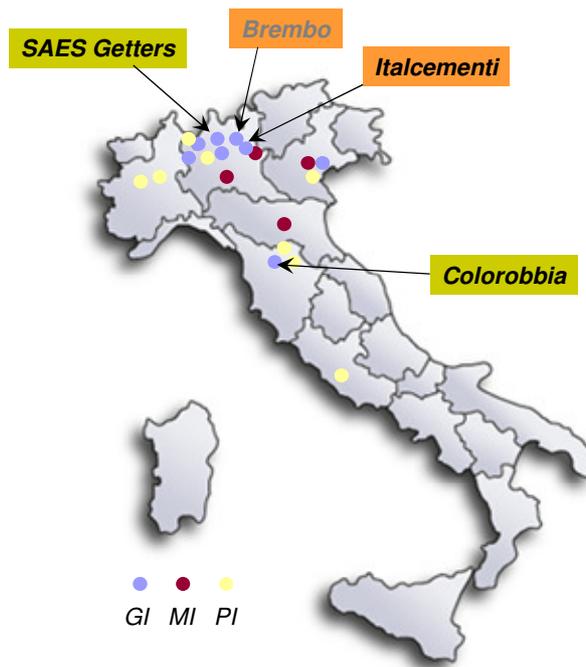


Figura 4.5: principali aziende produttrici di NM in Italia suddivise per dimensione GI= grandi imprese, MI= medie imprese e PI= piccole imprese (comunicazione personale da rielaborazione ENEA).

Tra le principali si cita Colorobbia Italia, il colorificio del Gruppo Colorobbia, che in Italia ricerca, produce e commercializza materiali idonei alla realizzazione di piastrelle ceramiche. Inoltre da anni è impegnata in attività di ricerca e sviluppo grazie alla creazione, nel 1999, di un centro ricerche autonomo (Ce.ri.Col. Centro Ricerche Colorobbia) che ad oggi è uno dei laboratori italiani più avanzati nel campo di nuovi materiali. Il Centro Ricerche della Colorobbia Italia, Ce.Ri.Col., ha messo a punto una serie di prodotti innovativi nell'ambito delle nanotecnologie, i nanomateriali che presentano, tutti, la caratteristica di essere in sospensione liquida stabile; alcuni materiali sono in solventi a base acquosa altri in sospensione glicolica altri ancora in forma di polveri aggregate in forma soft<sup>14</sup>. In Figura 4.6 sono riassunti i possibili campi di applicazione per le particelle nanometriche sospese PARNASOS, messe a punto, e in sviluppo, presso il CE.RI.COL, Centro Ricerche Colorobbia Italia.

<sup>14</sup> [www.cericol.com](http://www.cericol.com)

		Farma Pharma	Tessile Textile	Vetro ceramica Glass ceramic	Biomedico Biomedical	Trattamento aria/acqua Air/water treatment	Edilizia Building	Agro alimentare Agro industrial
SiO <sub>2</sub>	Effetto Loto Lotus Effect							
	Antifiamma Fireproof							
Co <sup>II</sup> Fe <sup>III</sup> <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Superparamagnetismo Superparamagnetism							
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Superparamagnetismo Superparamagnetism							
TiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> @Me <sup>n+</sup>	UV screen							
	Antibattericità Antibacterial							
	Superidrofilicità Super hydrophilic							
	Antismog Anti smog							
ZrO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Resistenza meccanica Mechanical resistance							
	Resistenza chimica Chemical resistance							
	Antifiamma Fire proof							
	Colorazione Colouring							
Spinelli ossidi Spinels, oxides	Colorazione Colouring							
Me <sup>0</sup>	Conducibilità Conductivity							
	Colorazione Colouring							
HAp/TCP	Bioattività Bioactivity							

Figura 4.6: possibili campi di applicazione per le particelle nanometriche sospese PARNASOS, sviluppate presso il Centro Ricerche Colorobbia in Italia.

In Italia sono anche presenti distretti tecnologici con attività sulle nanotecnologie e sono riportati nella tabella sottostante.

Veneto	<a href="#">Veneto Nanotech</a>
Friuli Venezia Giulia	<a href="#">CBM (Cluster in Molecular Biomedicine)</a>
Campania	<a href="#">IMAST (Distretto sull'Ingegneria dei Materiali Polimerici e Compositi e Strutture )</a>
Puglia	<a href="#">Distretto tecnologico Hi Tech pugliese</a>
Umbria	<a href="#">Distretto tecnologico dell'Umbria</a>
Sicilia	<a href="#">Distretto tecnologico Micro e Nanosistemi</a>

Tabella 4.6: distretti tecnologici italiani su nanotecnologie.

Da elaborazione dell'ICE<sup>15</sup> (Agenzia per la promozione all'estero e l'internazionalizzazione delle imprese italiane), si evince che negli ultimi anni si è assistito in Italia alla nascita di un vero e proprio settore nanotech costituito da imprese specializzate, che ha mostrato un ritmo di crescita considerevole, tanto da costituire un forte segnale del grande potenziale delle PMI sia di nuova formazione (start-up), sia risultanti da spin-off dell'industria legata a microelettronica, farmaceutica, nuovi materiali, biotecnologie ed aerospazio. I punti di forza in Italia sono l'ottima ricerca applicata, l'attenzione a settori chiave (materiali, elettronica, scienze della vita), il contributo alla ricerca da parte di istituzioni pubbliche ed un potenziale per l'innovazione che desta interesse da parte dei settori tipici del Made in Italy. Le iniziative promozionali presentano nel 2009 un carattere prevalentemente innovativo e di scouting, a parte il consolidamento della presenza italiana alle due principali manifestazioni di riferimento per il settore nanotech (SchauplatzNano in Germania e Nanotech in Giappone). Le aree geografiche di interesse saranno i Paesi emergenti, in particolare il Bacino del Mediterraneo, l'Area Asiatica, l'America Latina, l'Australia e il Sud Africa<sup>16</sup>.

#### **4.4 Aspetti regolatori**

Alcuni nanomateriali sono già utilizzati da lungo tempo e ben analizzati sotto il profilo tossicologico. I risultati dei test effettuati su questi materiali però non consentono di trarre conclusioni generalmente valide sul rischio per l'uomo e l'ambiente. Appare sempre più chiaro come ogni nanomateriale richieda una valutazione separata e che produttori e importatori devono garantire la sicurezza di tutti i prodotti che immettono sul mercato.

La Commissione e le agenzie dell'UE riesaminano la legislazione e i documenti a sostegno dell'attuazione per valutarne l'applicabilità e l'adeguatezza rispetto ai nanomateriali.

Recentemente, a livello Europeo, sono stati sviluppate due review regolatorie e la definizione dei nanomateriali stessi. Il 3/10/2012, la Commissione ha adottato la comunicazione sulla seconda review regolatoria sui nanomateriali in cui si descrive la programmazione per implementare la legge Europea e la sua applicazione per garantire la sicurezza dell'uso dei NM e uno "Staff Working Paper on nanomaterial types and uses", che include aspetti di sicurezza, informazioni dettagliate sulla penetrazione sul mercato dei NM e i loro benefici e rischi potenziali.

---

<sup>15</sup> L'ICE ha il compito di agevolare, sviluppare e promuovere i rapporti economici e commerciali italiani con l'estero - con particolare attenzione alle esigenze delle piccole e medie imprese, dei loro consorzi e raggruppamenti - e opera al fine di sviluppare l'internazionalizzazione delle imprese italiane nonché la commercializzazione dei beni e servizi italiani nei mercati internazionali.

<sup>16</sup> <http://mefite.ice.it/settori/Nanotecnologie.aspx?idmacro=528>

Le principali conclusioni della review sono:

*“REACH: il miglior quadro possibile per la gestione dei Nanomateriali ...ma requisiti specifici per i nanomateriali in questo contesto sono considerati necessari”.*

Sebbene ad oggi non vi sia regolamentazione per NM in quanto l'applicazione REACH (2006) è prevista per il 2018 per quantità maggiori a 1 tonnellata, differenti prodotti riportano nel proprio regolamento specifiche per la forma “nano”: in alcuni prodotti cosmetici dovrà essere inserita l'etichetta relativa al contenuto di sostanze in forma “nano” dal 2015; per i prodotti alimentari, se vi è cambiamento di un additivo (ad esempio la forma) è necessaria una nuova inclusione negli elenchi comunitari o la modifica delle specifiche, prima che esso possa essere immesso sul mercato (secondo l'art.12 del regolamento relativo agli additivi alimentari in cui si prevede che qualora un additivo alimentare il cui metodo di produzione o le materie prime utilizzate subiscano un cambiamento significativo (p.es. dimensione delle particelle), esso va considerato un additivo diverso).

Gli studi tematici della Commissione per la review del REACH 2011 “Contributo del REACH allo sviluppo delle tecnologie emergenti” hanno avuto l'obiettivo di valutare il potenziale del REACH-CLP nel promuovere efficacemente lo sviluppo innovativo, favorire la commercializzazione per assicurare il raggiungimento degli obiettivi EU 2020. Tali studi hanno previsto come metodologia l'invio di questionari e interviste alle aziende nel settore delle nanotecnologie e alle autorità. Le principali conclusioni sono state di difficoltà nell'interpretare le disposizioni regolatorie e identificare gli obblighi di informazione legati all'immissione sul mercato. Le raccomandazioni sono di ridurre le incertezze legate agli aspetti regolatori e assicurare che le sostanze prodotte da tecnologie emergenti non siano trattate in maniera più stringente di altre.

In una recente nota l'Autorità competente per il REACH e il CLP (Classification, Labelling and Packaging of chemicals) della Commissione Europea (CARACAL) ha riportato un aggiornamento sulle discussioni inerenti l'applicazione del REACH e del CLP ai nanomateriali<sup>17</sup>.

La classificazione e l'etichettatura dei nano materiali devono seguire le regole stabilite dal CLP; in particolare occorre ricordare che la classificazione della pericolosità dovrebbe essere basata sulle proprietà intrinseche riferite alla forma o allo stato fisico nel quale la sostanza o miscela vengono poste sul mercato o nel quale si prevede che verranno ragionevolmente utilizzate (CLP Art. 5 (1), 6 (1), 8 (6), e 9 (5)). Una stessa sostanza, caratterizzata da una differente dimensione delle particelle o

---

<sup>17</sup> [http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/chemicals/reach/nanomaterials/index\\_en.htm](http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/chemicals/reach/nanomaterials/index_en.htm)

della forma, può avere differente classificazione (ad es. il nickel e la polvere di nickel); nel caso in cui ad esempio questa fosse importata sia in nano dimensioni che in “bulk” potrebbero essere richieste una classificazione ed una etichettatura separate. Ad oggi, a causa della scarsa conoscenza dei nano materiali, così come indicato dallo SCENIHR, non è ancora possibile dettare delle regole sistematiche per definire le caratteristiche tossicologiche di tutti i nano materiali. I principali parametri fisici e chimici da valutare per la loro caratterizzazione sono: dimensione, forma, area superficiale, stato di aggregazione, morfologia, struttura cristallina, solubilità, struttura molecolare, composizione, chimica di superficie, tensione di carica, siti reattivi, proprietà fotocatalitiche, potenziale zeta e caratteristiche di idro-lipofilia. Lo SCENHIR ha inoltre stabilito che non tutte le formulazioni contenenti nano materiali sono necessariamente caratterizzate da una pericolosità più pronunciata rispetto alle formulazioni “bulk”; per questo motivo la caratterizzazione dovrebbe essere eseguita caso per caso. Un altro importante aspetto, recentemente preso in considerazione dal gruppo sulla produzione dei NM dell’OECD (Working Party on Manufactured Nanomaterials), è l’inadeguatezza, in alcuni casi, delle attuali linee guida sui test da eseguire per definirne la classificazione di pericolosità.

Sulla base delle attuali conoscenze sulle proprietà dei nano materiali è quindi essenziale, per una corretta identificazione, classificazione ed etichettatura della sostanza, che i registranti considerino i seguenti aspetti:

1. Nello scambio dei dati dovrebbero sempre includere le informazioni su dimensione, forma e morfologia del nano materiale;
2. E’ fondamentale determinare se eventuali modifiche a dimensioni, forma e stato fisico influenzino in modo considerevole le proprietà di pericolosità del nano materiale;
3. Tutte le informazioni disponibili sul nano materiale dovrebbero essere considerate per effettuare la valutazione della sua pericolosità;
4. Una speciale attenzione dovrebbe essere dedicata alla appropriatezza della preparazione del nano materiale da testare;
5. La classificazione dovrebbe essere fatta caso per caso;
6. Sulla base della classificazione, in accordo con il CLP, il nano materiale dovrebbe essere etichettato e confezionato in accordo con il CLP.

La Commissione prevede di apportare modifiche in alcuni allegati del REACH (su questo è stata attivata una consultazione pubblica che si è conclusa a settembre 2013); invita l’ECHA allo sviluppo di guide ulteriori per le registrazioni posteriori al 2013; si impegna a seguire l’evoluzione

dei fascicoli di registrazione e a presentare una relazione al Parlamento Europeo, al Consiglio e al Comitato economico e sociale europeo entro 3 anni.

Iniziative dell'ECHA: linee guida, buone pratiche e strumenti informatici

1. **Sviluppo di linee guida per i nanomateriali:** 6 nuove appendici alla linea guida IR&CSA: Raccomandazioni per i nanomateriali- Maggio 2012
2. **Sviluppo di altri documenti di orientamento per la registrazione dei nanomateriali**
  - Buone pratiche per la registrazione
  - Webinar
  - Manuale IUCLID
3. **IUCLID 5.5:** 13 OHT sulla identificazione della sostanza

1. Nel 2009 la Commissione europea ha istituito un gruppo di esperti, che ha verificato se i dati sperimentali e i metodi per valutare i rischi dei nanomateriali previsti dal diritto europeo in materia di prodotti chimici REACH siano funzionali allo scopo di fornire i dati richiesti dall'Autorità per le procedure di notifica e omologazione.

Le conclusioni del gruppo di lavoro sono state pubblicate nell'estate del 2011 con il titolo «REACH Implementation Projects on Nanomaterials» (RIP-oNs):

- i test e i metodi di valutazione esistenti sono applicabili in linea di principio anche ai nanomateriali di sintesi; vi sono riserve concernenti alcuni metodi di analisi fisico-chimiche;
- per l'esecuzione degli esami tossicologici, i nanomateriali da esaminare devono essere adeguatamente preparati e dosati. A tale scopo sono necessarie istruzioni standardizzate;
- quale base per la caratterizzazione e la valutazione del rischio dei nanomateriali sono proposti alcuni test supplementari, che consentono di determinare le proprietà nano-specifiche;
- formulare previsioni sugli effetti e sul comportamento sulla base della struttura chimica, delle dimensioni e della forma dei nanomateriali di sintesi oggi è possibile solo in singoli casi documentati scientificamente;

- va in parte verificata l'idoneità dei modelli di calcolo per stimare la diffusione e l'accumulo negli organismi. In alcuni casi è necessaria una loro rielaborazione.

Gli aggiornamenti della Linea Guida ECHA riguardano gli obblighi di informazione (IR) e la Valutazione della sicurezza chimica (CSA) e si basano sui risultati dei REACH Implementation Projects: RIPoN 2 (Fulfilling Information Requirements for NM under REACH) e RIPoN-3 (Exposure Assessment and Hazard Risk Characterisation for NM under REACH) come schematizzato in Figura 4.7 (tratta da elaborazione Polci, 2013).

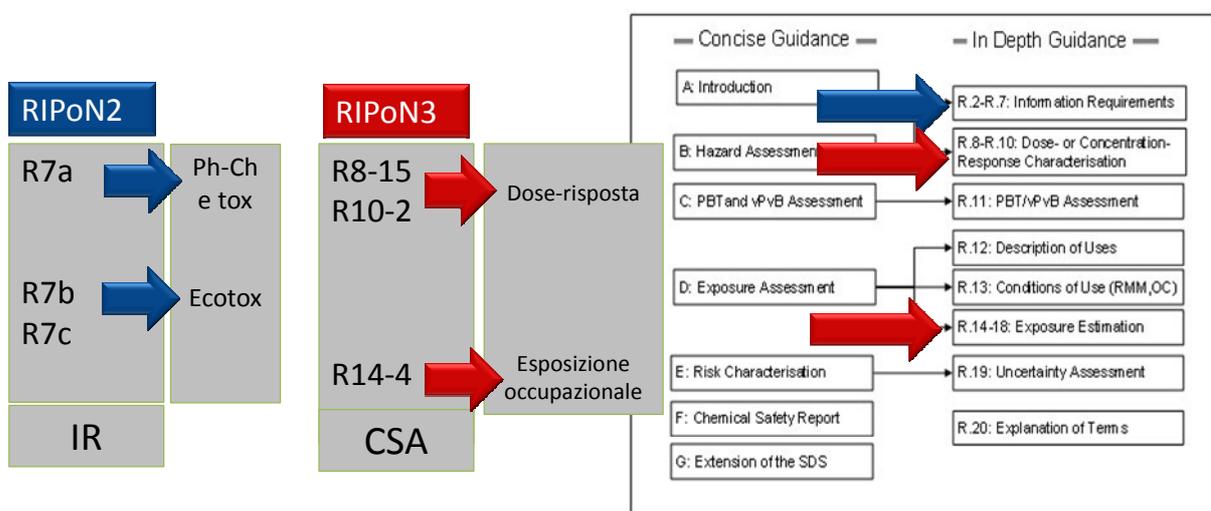


Figura 4.7: modifiche e implementazioni del REACH (elaborazione da ECHA, Polci, 2013).

## 2. Buone pratiche per la registrazione dei NM

Vi sono gruppi di lavoro (**GAARN: Group of Already Assessed Registered NM**) sulla valutazione di NM che hanno prodotto documenti di buone pratiche a seguito dei tre meeting tematici (Substance ID and Ph-Ch Properties; Hazard assessment HH/Env; Exp assessment and risk assessment). Disponibili le conclusioni dei primi due:

1° Documento Buone pratiche sulla caratterizzazione fisico-chimica (Settembre 2012) per selezionare e giustificare i metodi più adeguati per il nanomateriale in uso. Viene ribadito che i dati sulla dimensione delle particelle primarie sono importanti per definire il profilo tossicologico delle nanoforme. E' preferibile usare una combinazione di metodi per la caratterizzazione fisico-chimica (approccio a matrice). Documentare almeno: Forma, Dimensione delle particelle primarie, Distribuzione dimensionale, Area Superficiale specifica.

2° Documento Buone pratiche sulla Identificazione del pericolo (Aprile 2013). Le principali tematiche e raccomandazioni sono:

**Read-across e grouping:** Giustificare l'uso di read-across sulla base di composizione chimica, forma, solubilità, area superficiale, carica, trattamento superficiale (base scientifica per interpretazione delle similarità tra forme). Uso delle regole per la similarità per il grouping.

**Biodisponibilità-tossicocinetica** I dati di tossicocinetica vanno utilizzati:

- per giustificare il grouping e read-across
- per estrapolare da *in vitro* ad *in vivo*
- per determinare le strategie di test per endpoint ecotossicologici

### **Preparazione del campione**

Fornire una descrizione dettagliata della preparazione del campione per saggi (eco)tossicologici, anche se diversa da quanto raccomandato dalle linee guida OECD (OECD, 2012)

3. Sono 13 i nuovi OECD Harmonized Template (OHT) adottati dall'OECD e implementati nello IUCLID.

IUCLID (International Uniform Chemical Information Database - Banca dati internazionale per informazioni chimiche uniformi) è sotto la responsabilità dell'European Chemicals Bureau (ECB), sezione dell'Istituto per la Salute e Protezione dei Consumatori (IHCP) afferente al Centro Comune di Ricerca (JRC) della Commissione Europea, ed è distribuito gratuitamente. La versione 5 è stata sviluppata e resa pubblica dal giugno 2007; IUCLID 5 è lo strumento fondamentale per l'industria chimica per adempiere agli obblighi imposti da REACH, al fine di trasmettere le informazioni relative alle sostanze chimiche all'Agenzia europea per le sostanze chimiche in ottemperanza alle disposizioni del Regolamento REACH. Lo IUCLID è un software che consente di inserire, gestire, memorizzare e scambiare informazioni sulle proprietà intrinseche e pericolose delle sostanze chimiche. Inoltre, IUCLID permette alle industrie di memorizzare dati sulle sostanze chimiche e prepararne la registrazione presso l'Agenzia. Nel febbraio 2010 l'ECHA ha presentato lo IUCLID 5.2 che consente di includere l'informazione "nanomateriale" nel database.

Novità in ambito GHS, il sistema mondiale armonizzato di classificazione ed etichettatura delle sostanze chimiche. Il GHS è un regolamento internazionale per la classificazione, l'etichettatura e l'imballaggio di sostanze chimiche che deve essere integrato nel diritto nazionale. Nel quadro della Conferenza delle Nazioni Unite su Ambiente e Sviluppo, tenutasi a Rio de Janeiro nel 1992, è stato deciso di sviluppare un sistema mondiale armonizzato di classificazione delle sostanze chimiche [Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals GHS)]. Il GHS contempla: criteri per la classificazione e l'etichettatura di sostanze e composti chimici; elementi atti a comunicare i pericoli derivanti da sostanze e composti chimici.

L'Unione europea ha attuato il GHS con il regolamento CLP. L'Unione europea ha decretato l'entrata in vigore al 20 gennaio 2009 del GHS con il regolamento (CE) n. 1272/2008 relativo alla classificazione, all'etichettatura e all'imballaggio delle sostanze e delle miscele, noto anche come regolamento CLP. In base al regolamento CLP, i fabbricanti, gli importatori e i consumatori a valle sono tenuti a classificare, e i fornitori a contrassegnare e imballare secondo le nuove regole le sostanze e i composti chimici commercializzati. L'attuazione della classificazione delle miscele (analoga ai preparati) deve avvenire entro il 1° giugno 2015. Il regolamento CLP sostituirà progressivamente la direttiva 67/548/CEE concernente le sostanze pericolose e la direttiva 1999/45/CE concernente i preparati pericolosi. Entrambe le direttive saranno abrogate dal regolamento CLP a partire dal 1° giugno 2015.

**Per quanto riguarda i nanomateriali**, UNEP-GHS: classificazione/etichettatura e informazione lungo la catena di approvvigionamento. Ad Ottobre 2012, il Comitato di esperti sul Trasporto di merci pericolose e sul GHS ha concluso che «Manca un approccio armonizzato per la definizione di informazioni sui nanomateriali nelle SDS (Scheda di dati di sicurezza)». Pertanto le Azioni prevedono un programma per gli anni 2013-2014 che include “improve technical guidance on the classification and hazard communication of nanomaterials in the GHS”.

Un gruppo di lavoro informale sta predisponendo un documento per considerare i nanomaterials nel GHS e le possibili azioni sulla comunicazione del pericolo.

#### **4.4.1 «Soft law» per la regolamentazione dei NM**

Una tra le questioni più rilevanti che hanno accompagnato l'affermazione delle nanotecnologie fin dai loro primi passi, riguarda la necessità di sviluppare o meno una specifica regolamentazione in materia.

In mancanza di specifiche e dettagliate regolamentazioni su NM oltre al un codice di condotta menzionato (2008) possono essere applicati strumenti di standard volontari quali quelli delle soft law. Le soft law sono regole appartenenti, per natura, a quel tipo giuridico particolarmente utilizzato nel contesto attuale, sono regole applicabili in maniera volontaria, quindi non "imposte" in senso classico dall'ordinamento giuridico. Questa regolazione "soft" sembra meglio rispondere al complesso obiettivo di gestire l'incertezza inerente ai nuovi prodotti del progresso tecno-scientifico, coinvolgendo nei processi di formazione della norma la molteplicità di stakeholder che concorrono ad articolare i campi tecnologici emergenti.

Un esempio è fornito dal modello americano tested NT scheme (Marchant et al., 2010) che riconosce e incentiva la cooperazione di industrie. Anche l'applicazione dello schema è di tipo volontario è un valido strumento per misurare il comportamento proattivo di un'azienda a voler produrre in maniera sicura e fornire un giudizio. Inoltre gli standard volontari servono a coprire fasi temporanea di assenza di regolamentazioni vincolanti.

## 5 Applicazione di RA e LCA per i nanomateriali

### 5.1 RA per i NM

L'applicazione del tradizionale approccio di RA non è attualmente praticabile nel caso dei NM e non lo sarà per molti anni, 20-25 anni secondo Hansen e colleghi (Hansen et al 2012). Le principali motivazioni sono dovute al fatto che nell'approccio tradizionale gli effetti su uomo e ambiente sono provocati dalla relazione dose-risposta (basata sulla massa) mentre per i NM bisogna considerare altre proprietà tra cui la dimensione e l'area superficiale; nell'approccio tradizionale è inoltre possibile stimare un valore soglia sotto il quale l'esposizione alla sostanza in esame è da ritenersi sicura, mentre per i NM l'individuazione di tale soglia non è ancora possibile.

L'opinione dello SCENIHR (2009) è che l'approccio di valutazione del rischio dei NM deve essere a livelli (tier) come nella metodologia presente nel TGD ed anche caso per caso. La varietà dei NM è tale che i numerosi studi condotti riportano molteplicità di risultati e questo perché le proprietà chimico-fisiche influenzano fortemente il comportamento delle NP, e quindi la reattività e il destino, con ricadute su esposizione ed effetti (Oberdoster et al., 2005) anche se poco si sa a riguardo dei meccanismi. La letteratura scientifica sulla nanotossicologia è costituita da circa 800 pubblicazioni, in generale sugli effetti citotossici dei nanomateriali *in vitro* (RCEP, 2008). Vi è infatti mancanza di metodi di misurazione testati, omogeneità di test sperimentali e dati tossicologici per determinare limiti di esposizione, relazioni dose-risposta, processi che regolano destino ed esposizione di NM/NP e dunque modelli di esposizione; lacune sulla conoscenza dei parametri chiave che influenzano il comportamento delle NP e sulla correlazione di questi agli effetti da essi generati; lacune sui danni e i loro meccanismi.

Uno studio di Hristozov e colleghi (2012), effettua un'analisi critica degli studi rinvenuti in letteratura attraverso riviste scientifiche, risultati di progetti Europei e database, per i NM: ossido di titanio (TiO<sub>2</sub>), argento, ossido di zinco, ossido di ferro, nanotubi di carbonio (CNT), fullerene (C<sub>60</sub>). L'analisi mette in evidenza quanti di questi dati siano utilizzabili (Figura 5.1) rispetto ai DB disponibili che sono: Chemical Safety Database Searcher -CSDS, Stanford Chemical Safety Database - SCSD; Hazardous Sunstances Data Bank - HSDB; Chemical Carcinogenesis Research Infomation System – CCRIS; NAPIRAhub open science. Inoltre sui dati utilizzabili, viene poi analizzata la loro distribuzione in sei categorie di dati (Figura 5.2): raccomandazioni e guide per un utilizzo sicuro; produzione uso ed esposizione; trasporto e fate; proprietà fisico-chimiche;

informazioni tossicologiche ed eco-tossicologiche. Gli autori dello studio concludono che i dati disponibili sono scarsi, spesso non utilizzabili e non chiari.

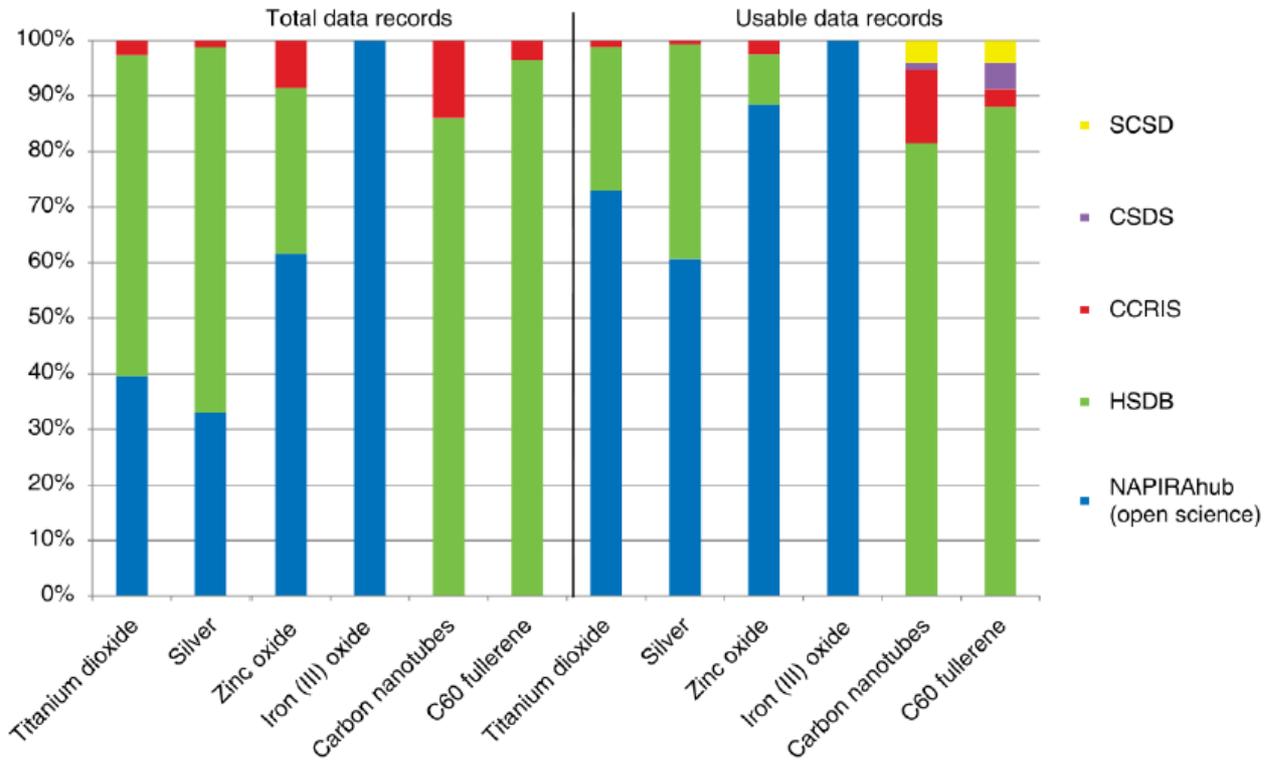


Figura 5.1: distribuzione dei dati utilizzabili (in %) per ogni NM tra i DB: SCSD, CSDS, CCRIS, HSDB, NAPIRAhub (fonte: Hristozov et al., 2012).

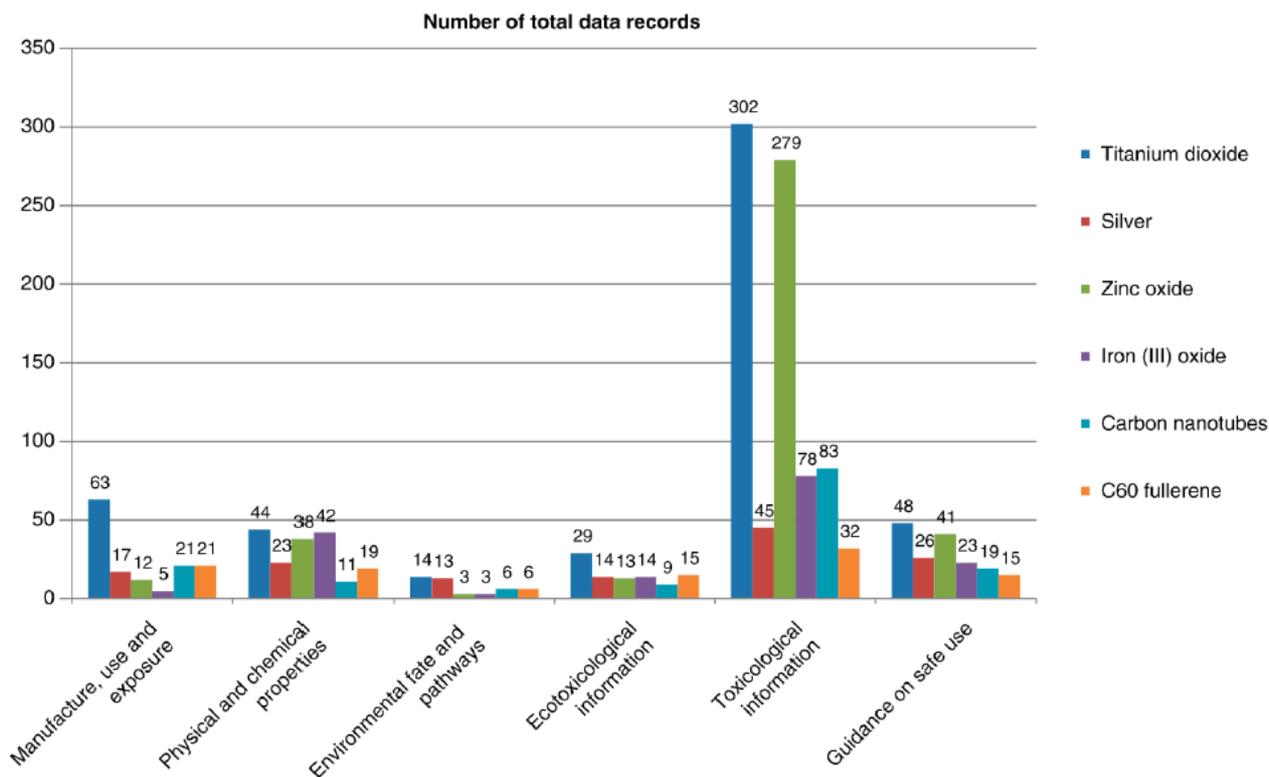


Figura 5.2: distribuzione in sei categorie dei dati disponibili e utilizzabili sui NM (fonte: Hristozov et al., 2012).

Di forte utilità per correlare classi di NM a effetti sono le strategie e modelli di valutazione di livello alto (high tier) che però non sono ancora pronte per la valutazione di NM, tra cui si cita il più promettente: il modello QSAR- ovvero lo studio di relazioni quantitative tra struttura e attività. Il QSAR che consente di prevedere le proprietà pericolose di una sostanza ricorrendo a modelli informatici, fa parte dei metodi chiamati *in silico* ed è già applicato alle sostanze chimiche ma può essere applicato anche a quelle in scala nanometrica e si parla in questo caso di Nano-QSAR (Puzyn et al 2009). Questo metodo si basa sul paradigma, formulato nel 1962 da Corwin Hansch, che l'attività biologica dei composti varia in funzione della loro struttura molecolare. Questo significa che se si misurano (o calcolano) alcuni parametri molecolari (chiamati descrittori molecolari) per un gruppo di composti ma i dati tossicologici sono disponibili solo per una parte di questo gruppo, è possibile interpolare i dati ignoti attraverso i descrittori ed un valido modello matematico. L'approccio QSAR può essere utilizzato per individuare non solo risposte tossicologiche ma anche importanti proprietà fisico-chimiche (solubilità, pressione di vapore,..) che influenzano il comportamento dei NM in ambiente quali assorbimento, distribuzione, metabolismo del composto negli organismi, meccanismi di trasporto e fate che governano il rischio ambientale e gli effetti ecotossicologici. Anche il REACH promuove l'uso di modelli QSAR quali valide alternative a test

sperimentali di tossicità; il grande vantaggio offerto è infatti di evitare le sperimentazioni su animali, approccio largamente suggerito dalla comunità europea e dall'OECD.

Come detto questi modelli non sono ancora pronti per l'utilizzo nel settore dei NM e le linee di ricerca nello sviluppo di modelli Nano-QSAR sono rivolte a: (i) raccogliere ed elaborare i dati sperimentali disponibili; (ii) sviluppare appropriati descrittori per i NM cioè modi di rappresentare le caratteristiche fisico-chimiche e la struttura dei NM in modo da poterli classificare opportunamente; (iii) studiare le interazioni tra NP e i sistemi biologici; iv) implementare i modelli QSAR e/o crearne di nuovi. Infatti, occorre sottolineare che l'applicazione QSAR ai NM sarà differente da quella sulle sostanze chimiche non in forma nanometrica e probabilmente non sarà possibile sviluppare un unico modello Nano-QSAR di vasto dominio ma probabilmente l'applicazione potrà essere separata per gruppi/categorie di NM (Puzyn et al 2009).

Attualmente, non si possono utilizzare esclusivamente questi metodi in silico per prevedere una serie di proprietà tossicologiche (tossicità a lungo termine, cancerogenicità, mutagenicità e tossicità per la riproduzione) di sostanze. Le proprietà delle sostanze si possono prevedere utilizzando informazioni ricavate da prove su sostanze simili, con il metodo read-across, o per un gruppo di sostanze secondo l'approccio della categoria (ECHA, 2012).

Riconosciute queste incertezze e lacune si necessita di strategie, framework, strumenti per poter condurre delle analisi di screening preliminare. Alcuni esempi di strategie presenti in Europa sono di seguito descritti brevemente e forniti nella Tabella 5.1.

**(US-EPA) White Paper.** Quadro di riferimento comprensivo per mettere in evidenza le conoscenze e le lacune, i vantaggi e gli svantaggi inerenti le nanotecnologie.

**Federal Drug Administration (FDA).** Report che vuole essere di support a questioni riguardanti l'accuratezza e l'applicazione della regolamentazione dell'autorità del FDA sui NM e provvedere a decisioni e/o suggerimenti in merito.

**Woodrow Wilson Center.** Elaborato che descrive le possibilità esistenti per il governo di affrontare gli effetti della nanotecnologia e fornire indicazioni su come gestire le problematiche relati a NM.

**Environmental Defense e Dupont (2007)** che nel Nanorisk framework sviluppa una procedura composta da sei step (Step 1. Describe Material and Application, Step 2. Profile Lifecycle(s), Step 3. Evaluate Risks, Step 4. Assess Risk Management, Step 5. Decide, Document, and Act, Step 6. Review and Adapt) per valutare e indirizzare le valutazioni di rischio potenziale per la salute e la

sicurezza umana e ambientale lungo gli stadi del ciclo di vita di un prodotto contenente NM (Figura 5.3). Il framework è utile per indirizzare lo sviluppo responsabile a considerare, appunto tutto il ciclo di vita (produzione, uso e fine vita dei NM) ed è rivolto ad aziende e altre organizzazioni.

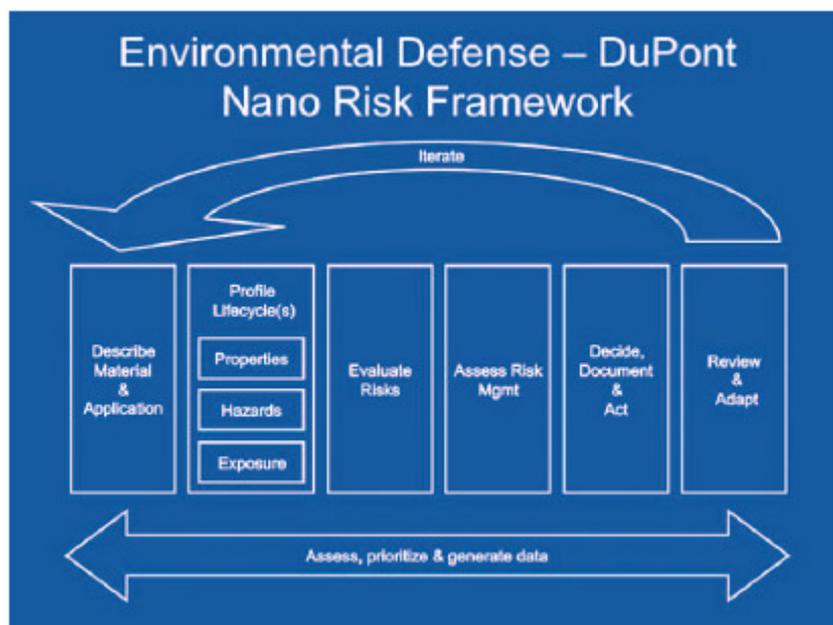


Figura 5.3: strategia a sei step sviluppata da Environmental Defense e Dupont

**Royal Society.** Quadro di riferimento comprensivo per mettere in evidenza le conoscenze inerenti le nanotecnologie e identificare le implicazioni e/o incertezze su salute umana e sicurezza, ambiente, etica, società.

**Department for Environment, Food, and Rural Affairs (DEFRA)** Elabora uno schema di processo volontario per raccogliere dati da organizzazioni e industrie per supportare il Regno Unito a sviluppare adeguate misure di controllo e mitigazione di rischio sanitario e ambientale.

**Responsible NanoCode.** È un elaborato che evidenzia le tematiche associate alle nanotecnologie in quanto tecnologie emergenti, da includere in un quadro di sviluppo responsabile

**European Commission Scientific Commission on Emerging and Newly Identified Health Risks (SCENIHR).** Elabora documenti tecnici per valutare l'appropriatezza delle attuali metodologie di valutazione di rischio e suggerisce come migliorarle.

**European Commission Action Plan.** Piano che vuole supportare l'Europa ad assicurare che la ricerca sui NM sia condotta in modo responsabile e da garantire il massimo impatto, seguire le prioritizzazioni e che i risultati siano applicati nei prodotti in modo utile, sicuro e vantaggioso.

**International Risk Governance Council (IRGC).** Supporto a decisori politici nello sviluppo di processi e normative per assicurare lo sviluppo tecnologico e l'accettazione pubblica delle nanotecnologie.

**IRGC White Paper 1.** Quadro di riferimento comprensivo per sviluppare un approccio integrato di ricerca sulle problematiche correlate al rischio e informare di questo processi e strutture governativi

**IRGC White Paper 2.** Quadro di riferimento comprensivo per applicare l'approccio generale IRGC al campo delle nanotecnologie.

<b>Agency</b>	<b>Citation</b>
<b>U.S. Environmental Protection Agency (EPA) White Paper</b>	<b>(US EPA 2007)</b>
<b>Federal Drug Administration (FDA)</b>	<b>(US FDA 2007)</b>
<b>Woodrow Wilson Center</b>	
<b>Environmental Defense (EDF)- DuPont</b>	<b>(EDF-DuPont 2007)</b>
<b>Royal Society</b>	<b>(RS &amp; RAE 2004)</b>
<b>Department for Environment, Food, and Rural Affairs (DEFRA)</b>	<b>(UK DEFRA 2006)</b>
<b>Responsible NanoCode</b>	<b>(RNC 2006)</b>
<b>European Commission Scientific Commission on Emerging and Newly Identified Health Risks (SCENIHR)</b>	<b>(EC SCENIHR 2007)</b>
<b>European Commission Action Plan</b>	<b>(EC 2005)</b>
<b>International Risk Governance Council (IRGC)</b>	<b>(IRGC 2007)</b>
<b>IRGC White Paper 1</b>	<b>(IRGC 2005)</b>
<b>IRGC White Paper 2</b>	<b>(IRGC 2006)</b>

*Tabella 5.1: strategie per i NM (fonte: US-EPA, 2009).*

I dati disponibili sono di eterogenea qualità e abbondanza e soprattutto sono affetti da incertezza per quanto concerne pericolo ed esposizione. Tale aspetto viene analizzato nel successivo sottoparagrafo (5.1.1). Inoltre vi è insufficienza di dati sia in funzione dell'interesse di mercato dei NM sia in funzione dell'applicazione dei NM stessi.

Certo è che i NM sono oggetto di ricerca e innovazione tecnologica e vengono commercializzati entrando nell'ambiente e quindi il rischio potenziale, verso l'uomo e l'ambiente, deve essere valutato. E' possibile rinvenire studi che cercano di essere esaustivi e quantitativi seguendo l'approccio caso per caso (paragrafo 5.1.2)

Il basso stato di conoscenze genera dunque l'impossibilità di effettuare studi di RA completi e quantitativi, "comprehensive", che siano comparabili o validi per classi di NM, infatti, la maggior parte degli studi di RA viene condotto attraverso stime qualitative di rischio o "approximate" (Som et al., 2013), come descritto nel paragrafo 5.1.3. La Figura 5.4 indica lo schema che può condurre ad effettuare analisi complete, in caso di dati sufficienti, o qualitative nel caso in cui i dati siano insufficienti e vi sia l'esigenza di supportare decisioni nel breve termine. Qualora gli studi qualitativi rivelino un rischio non gestibile, bisognerà colmare le lacune di dati o stoppare il processo; viceversa nel caso in cui le incertezze siano limitate e il rischio gestibile si passa alla fase di gestione del rischio (RM).

A supporto dello svolgimento di studi qualitativi, sono stati sviluppati software e strumenti (tools) che vengono descritti nel paragrafo 5.1.4. Un maggiore dettaglio di descrizione viene condotto sul SW Stoffenmanager-Nano (paragrafo 5.1.5) in quanto verrà utilizzato nel caso studio di questa tesi.

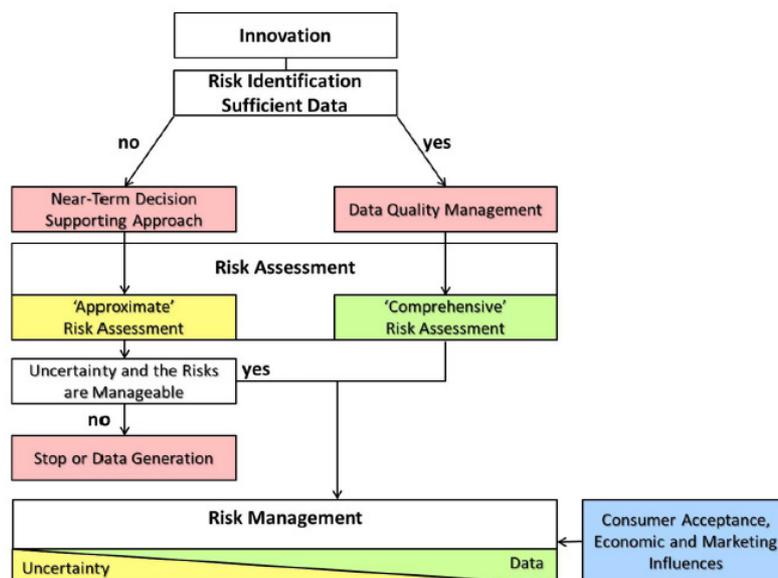


Figura 5.4: diagramma di supporto alle decisioni per l'implementazione sicura di NM (fonte: Som et al., 2013)

### 5.1.1 Principali lacune del RA applicato ai NM

La definizione di valutazione di rischio per le sostanze chimiche, come esposto nel paragrafo 2.3, è data dall'esposizione ad una sostanza pericolosa: se non vi è esposizione o se non vi è pericolo, non vi è rischio (Figura 5.5).

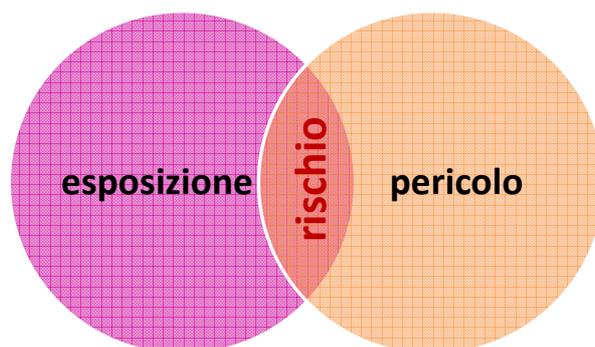


Figura 5.5: definizione convenzionale di rischio, le cui componenti principali sono l'esposizione e il pericolo.

Come detto, modifiche al tradizionale approccio di RA sono state suggerite relativamente alla valutazione della produzione (Hendren et al. 2011) e di emissioni dei NM (Wiesner et al. 2009) in un'ottica prospettiva attraverso approcci di ciclo di vita (Sweet and Strohm 2006) e in aggiunta sono stati suggeriti metodi che partano dalle proprietà fisico-chimiche dei NM (Handy et al. 2008; Klaine et al. 2008). È importante evidenziare che l'approccio tradizionale di RA chimico prevede la valutazione di PEC/PNEC in termini di concentrazione di massa. Alcuni studi di RA effettuati su NM, sono condotti allo stesso modo (Boxall et al. 2007; Blaser et al. 2008; Gottschalk et al. 2009; Gottschalk et al. 2011; Johnson et al. 2011; Quik et al. 2011) ma da ulteriori studi di letteratura emerge che altri "indicatori" di rischio devono essere presi in considerazione quali l'area superficiale, il numero di particelle (O'Brien and Cummins 2010; Musee 2011) anche in combinazione con la concentrazione (Praetorius et al. 2012). Le differenze tra i risultati ottenuti dai diversi studi di RA sono associate alla scelta dell'indicatore di rischio, ai confini geografici, ai modelli di fate, agli endpoint scelti. Pertanto si nota come la risoluzione delle problematiche associate al RA, seppur in fase di svolgimento, richiede ancora del tempo per poter vedere applicato lo schema di Figura 5.6 relativo al RA delle sostanze chimiche.

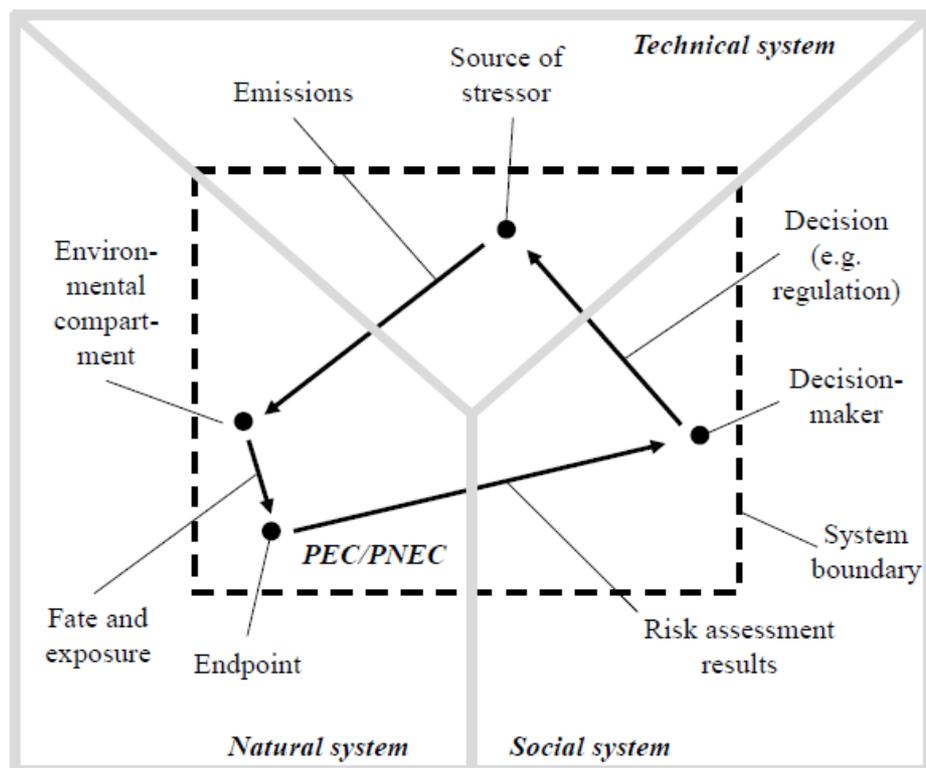


Figura 5.6: relazione tra source-fate-endpoint e causa-effetto nelle valutazioni RA di sostanza chimiche (fonte: Arvidsson, 2012).

Analizzando i vari elementi nel settore di applicazione del RA alle nanotecnologie e ai NM, si prova di seguito ad evidenziare le lacune e le possibili soluzioni proposte in letteratura.

Per quanto concerne il **pericolo** nel campo dei NM, il concetto che le NP possano avere specifiche proprietà tossiche deriva da studi classici sulla tossicologia delle fibre e sugli effetti attribuiti alla frazione ultrafine del particolato atmosferico.

Gli approcci usati per la caratterizzazione del pericolo sono svariati: test validati di tossicità, relazioni struttura-attività, studi di farmacocinetica, studi su meccanismi d'azione, modelli di estrapolazione vitro-vivo.

La ricerca dell'endpoint non è semplice e gli studi presenti in letteratura mostrano vari endpoint, sintomo stesso dell'incertezza. Si rinvengono come endpoint: organismi acquatici, del suolo, alghe, batteri, pesci e invertebrati. Lo studio di Gottschalk et al. (2009) ne prende in considerazione dodici.

E' quindi evidente che esistono criticità negli studi sperimentali di nanotossicologia; le sei principali sono state messe in evidenza in un recente lavoro di Johnston e colleghi (Johnston et al 2013). Di seguito si presenta una lettura di tali criticità al fine di poter evidenziare le necessità di

ulteriori investigazioni della ricerca e di tracciare possibili percorsi verso una soluzione (Pacchierotti, 2014):

- selezione dei materiali da valutare. Infatti la varietà dei NM è molto ampia e aumenta considerando funzionalizzazioni e metodi di produzione e dalle loro caratteristiche fisico-chimiche viene influenzata la tossicità. Poiché le risorse sono limitate, occorre stabilire delle priorità di analisi e i criteri che possono essere seguiti sono: volumi di produzione ed usi che influenzano il potenziale impatto sulla salute; la necessità di avere maggiori dati sperimentali per valutare la potenziale tossicità; la possibilità di disporre di studi di verifica di ipotesi sull'impatto delle caratteristiche fisico-chimiche (necessità di validazione sistematica degli effetti di variazioni delle proprietà chimico-fisiche; maggiore capacità di generare informazioni utili allo sviluppo di prodotti intrinsecamente sicuri attraverso il "safe by design"; richiedono materiali molto omogenei con caratteristiche precise anche prodotti ad hoc).
- caratterizzazione delle proprietà fisico-chimiche (FC). Anche in questo caso le variabili sono molte e i metodi per misurarle sono diversi e spesso generano dati diversi in quanto non c'è ancora consenso su metodi e variabili. La caratterizzazione è necessaria sia sul materiale secco che su quello nel mezzo di dispersione, prima, durante e dopo il test. Tali test richiedono risorse economiche e finanziarie che sono limitate e infatti allo stato attuale vi sono pochi laboratori attrezzati per condurre e interpretare una caratterizzazione approfondita. Pertanto un primo suggerimento è che il livello di caratterizzazione andrebbe valutato sulla base dell'obiettivo dello studio e che si svolga una caratterizzazione di base a fini di riproducibilità e confronto. Successivamente la caratterizzazione approfondita richiederà studi di verifica di ipotesi sull'impatto delle proprietà FC.
- la dispersione dei materiali in studio può costituire un problema di alterazione delle analisi e dei test in quanto i nanomateriali in sospensione tendono ad agglomerarsi e/o aggregarsi e questi sono fenomeni che influenzano la tossicità. Anche le procedure e i mezzi di dispersione possono influenzare la tossicità (interazione materiale-mezzo, produzione di composti tossici dal veicolo ...). Pertanto il grado di dispersione e il modo di ottenerla dipendono dall'obiettivo dello studio e può esserci massima dispersione, se lo studio è mirato alla verifica di ipotesi sull'impatto delle caratteristiche FC, oppure dispersione simile a quella di uno scenario reale di esposizione, che è preferibile, anche se lo scenario reale è ancora poco noto perché mancano informazioni circa il comportamento di nanomateriali nelle matrici ambientali e biologiche.

- selezione delle dosi. Infatti viene constatato che gli studi tossicologici sinora hanno probabilmente utilizzato dosi superiori a quelle dei possibili scenari di esposizione umana mentre pochi studi sinora hanno valutato gli effetti di esposizioni ripetute o croniche. Ulteriore ostacolo è la mancanza di un consenso sulla metrica da usare per esprimere le dosi usate negli esperimenti di tossicologia (specifiche proprietà FC possono diversamente influenzare i diversi effetti biologici). In assenza di scenari di esposizione noti il disegno degli studi tossicologici deve prevedere un ampio intervallo di dosi che permettano di individuare NOAEL e LOAEL per meno sostanze e migliori curve dose-effetto.
- selezione dei modelli sperimentali, bersagli ed effetti. Per quanto riguarda i modelli sperimentali e i bersagli viene suggerito che, dato che l'esposizione umana a NM può avvenire per inalazione, ingestione o contatto con la pelle, tutti gli organi coinvolti in queste vie devono essere considerati potenziali bersagli. Inoltre studi di biodistribuzione devono essere condotti per identificare ulteriori organi bersaglio e per interpretare i risultati dei test in vivo (gli effetti sistemici possono essere causati da fenomeni di traslocazione dei nanomateriali, ma anche causati a distanza da mediatori chimici). Le tecniche di rilevamento delle NP come tali a livello di organi e tessuti devono essere ottimizzate. Per quanto concerne gli effetti si può evincere da questo articolo che la citotossicità in vitro può essere usata per uno screening iniziale e per la determinazione del range di dosi sub-tossiche da valutare per altri effetti. Inoltre lo stesso effetto andrebbe valutato mediante test indipendenti (possibile interferenza dei materiali in studio con i test tossicologici in vitro). Lo stress ossidativo ed i fenomeni infiammatori devono essere sempre valutati alla luce delle conoscenze sugli effetti della frazione ultrafine del particolato atmosferico.
- sviluppo di metodi alternativi all'uso di animali. I test in vitro sono utili per valutare l'impatto delle caratteristiche FC sulla tossicità, per improntare e validare modelli struttura-attività (studi *in silico*), per una iniziale valutazione dell'uptake intracellulare. Le linee di ricerca in questo senso prevedono una nuova generazione di modelli sperimentali in vitro più complessi e pluricellulari. Occorre considerare che attualmente i test in vivo non sono eliminabili, in quanto vi sono difficoltà di riprodurre in vitro: i fenomeni infiammatori e di traslocazione, la contrattilità polmonare e cardiaca, le esposizioni croniche o cumulative-. Questo senz'altro può costituire un obiettivo a lungo termine.

In conclusione (Pacchierotti, 2014), nonostante le ricerche condotte, i dati sono ancora insufficienti per ottenere stime di rischio che possano informare le procedure di regolamentazione dei NM. Gli

studi proseguono in modo sempre più coordinato con un'attenzione crescente alle finalità di regolamentazione e armonizzazione a livello internazionale. Nei centri di ricerca più avanzati sono in corso programmi di screening mediante tecniche “high-content, high-throughput”, test in vitro basati su meccanismi di tossicità per “ranking, grouping and prioritization”, che interpretano la nuova tossicologia basata sui meccanismi d'azione e potranno contribuire all'obiettivo della classificazione dei NM e allo sviluppo di modelli struttura-attività (QSAR).

Il prossimo obiettivo dovrà essere quello di individuare il set più appropriato di test per la identificazione e caratterizzazione della tossicità, ottimizzando l'uso degli animali

L'**esposizione** è il contatto tra agente e target e la valutazione dell'esposizione è il processo che stima e/o misura la grandezza, la frequenza e la durata dell'esposizione all'agente rispetto al numero e alla composizione della popolazione esposta. I dati sulle emissioni e sul loro “fate” determinano i livelli di esposizione. Questo fa capire che si necessita di dati relativi alle condizioni in cui avviene l'esposizione. Uno studio condotto da Clark e colleghi (Clark et al., 2012), con l'obiettivo di costruire scenari di esposizione di NM seguendo il format REACH esistente per le sostanze chimiche, rivela che ci sono dei limiti di conoscenza sulla caratterizzazione dell'esposizione e presenta raccomandazioni per l'inserimento di set di dati nei report finali degli studi su NM. Inoltre lo studio precisa che gli scenari proposti sono differenti da quelli finali usati nel REACH in quanto questi ultimi includono anche le informazioni sugli effetti (e quindi sulla valutazione della sicurezza chimica della sostanza). Gli scenari sono costruiti partendo da studi di letteratura, valutando gli strumenti di analisi in termini di completezza e rilevanza di alcuni parametri fissati (caratteristiche particelle, qualità dello studio, informazioni sul rilascio, descrizione dell'esposizione) e poi costruendo gli scenari occupazionali, per consumatori e per casi industriali. Le principali lacune si riscontrano nelle informazioni sul ciclo di vita di NM che quindi rende poco possibile costruire scenari a valle della produzione, ad esempio il rilascio durante l'uso (accidentale o no) che è fondamentale per lo scenario dei consumatori. Gli autori rivelano anche mancanza di metodi per valutare/misurare le concentrazioni e scarsa conoscenza dei meccanismi di “fate” (fenomeni di aggregazione, trasformazione,..) oltre alla incompleta documentazione degli studi e individuano delle priorità per la ricerca per gestione del rischio, valutazione dell'esposizione umana, valutazione dei cicli di vita e dei rilasci.

Per quanto riguarda la valutazione della concentrazione ci si imbatte in una mancanza di conoscenza in merito ai metodi appropriati per rilevare caratterizzare e quantificare i NM nei mezzi ambientali. Vi sono pochi casi di misure di rilascio che hanno dimostrato l'evidenza del rilascio in

ambiente dei NM. A seconda del tipo, le NP possono essere rilasciate in atmosfera, nonché nel suolo e nelle acque superficiali. Esse possono essere immesse nell'ambiente come NP *nude*, funzionalizzate, aggregati, o incorporate in una matrice; possono persistere nell'ambiente per lungo tempo o essere assorbite da organismi biologici.

Questo ha avviato la ricerca nella direzione della modellazione delle concentrazioni ambientali dei NM e un recente studio di Gottschalk e colleghi (Gottschalk et al., 2013) effettua un'analisi critica di studi di stima della concentrazione ambientale condotti con modelli e attraverso misurazioni (predicted environmental concentration – PEC – o measure environmental concentration – MEC) con metodi analitici. La Figura 5.7 mostra la categorizzazione degli approcci dei modelli rinvenuti, riportati con il nome del primo autore dello studio; i box arancioni indicano i modelli che includono descrizioni meccanicistiche del comportamento dei NM quali agglomerazione o sedimentazione. Si noti come la produzione scientifica in merito è numerosa dal 2010 e che gli studi tendono ad includere sempre più la scala spaziale e a considerare il ciclo di vita dei NM piuttosto che una sola applicazione.

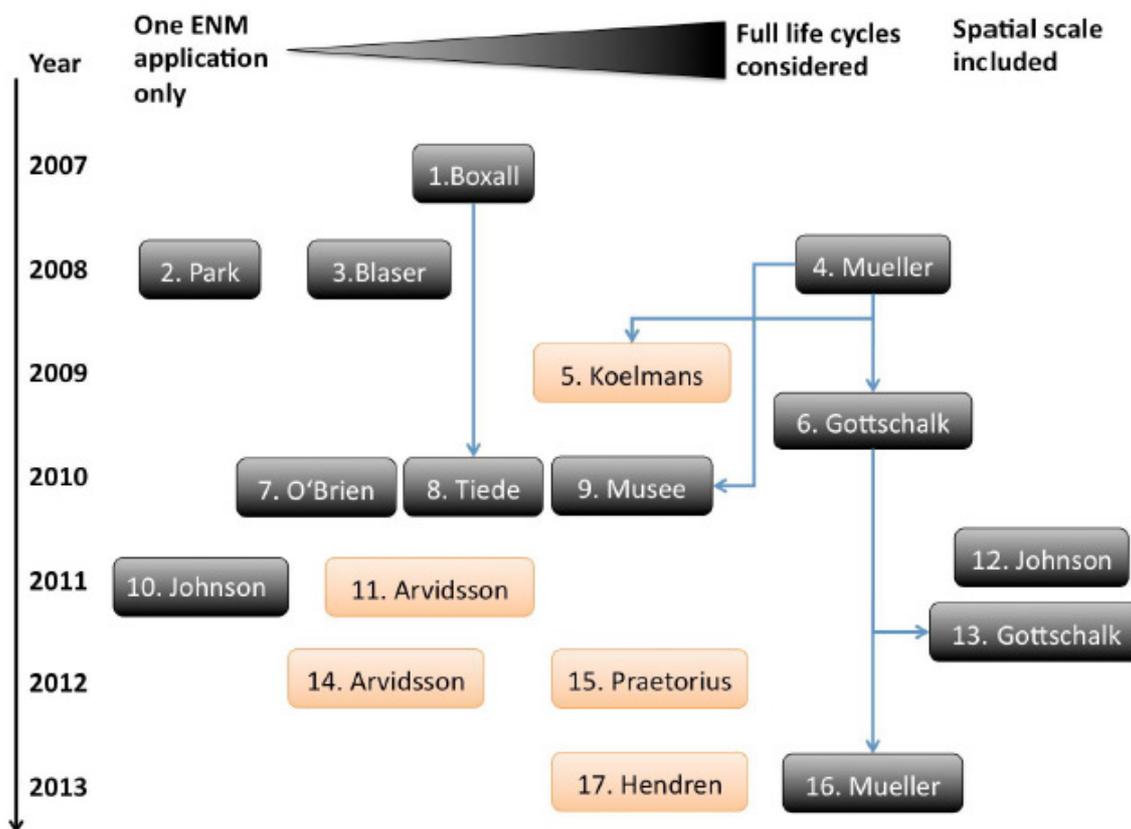


Figura 5.7: analisi critica di studi su esposizione (fonte: Gottschalk et al, 2013).

I modelli confermano che i NM entrano nel flusso dei rifiuti e quindi in inceneritori, depuratori, e discariche (Gottschalk et al., 2011). Le conclusioni dello studio rivelano il vantaggio dell'avanzamenti in merito alla conoscenza sulle concentrazioni attese di NM in ambiente ma anche dei limiti:

- le valutazioni si basano solo sulla massa e questa non è sufficiente per valutazioni di rischio che necessitano di informazioni sulla dimensione, la chimica superficiale e altro ancora;
- vengono considerati i processi di trasferimento di massa tra il comparto tecnologico e i comparti ambientali ma non altri processi che influenzano la concentrazione di NM quali dissoluzione, trasformazione di fase, agglomerazione, degradazione, interazione con altri organismi viventi;
- incertezze sulla quantificazione di NM prodotti, utilizzati e consumati.

Per superare questi limiti sono necessarie ulteriori ricerche sulle relazioni dose-effetto e sulle tecniche analitiche ma anche una maggiore documentazione degli studi effettuati soprattutto in merito a quantità di produzione locale, inventario di prodotti NM e relativa concentrazione NM, caratterizzazione di NM in termini di proprietà specifiche (distribuzione dimensionale, funzionalizzazione, forma,...), dati sulle fonti di emissioni, percorsi, quantità.

### **5.1.2 Esempi e tentativi di studi completi di RA per i NM**

Nonostante quanto detto sull'impossibilità di effettuare studi completi di RA, esistono primi tentativi di studi comprensivi ("comprehensive") che seguono lo stesso approccio della valutazione per le sostanze chimiche non in nanoforma. Di seguito i pochi esempi rinvenuti in letteratura, presentati in ordine cronologico di pubblicazione.

- Mueller e Nowack (Mueller e Nowack, 2008) usano un modello semplice di flussi di massa per derivare il PEC a livello regionale (Svizzera). Il modello usa stime di produzione di NM e analisi del ciclo di vita di prodotti contenenti NM. Viene stimato il rilascio e viene calcolato il flusso di massa in acqua, aria e suolo per poi trasformarlo in concentrazione ambientale regionale sulla base di procedure già note/stabilite.
- L'approccio precedente è approfondito da Gottschalk e colleghi (Gottschalk et al., 2009) che utilizza un approccio probabilistico e aggiunge dei processi ambientali di fate (ad esempio la sedimentazione). Anche in questo caso si segue l'intero ciclo di vita dei prodotti NM e il

quoziente di rischio è calcolato per l'aria, le acque superficiali, gli effluenti di depuratore e il suolo.

- Aschberger e colleghi (Aschberger et al., 2011) studiano nello specifico 4 tipi di NM e seguono l'approccio definito per il REACH. Vengono utilizzati dati disponibili in letteratura e per indicare le incertezze ad essi associate (e in alcuni casi l'indisponibilità) viene sostituito il "predictive no-effect concentration" – PNEC – con un nuovo termine di "indicative no-effect concentration" – INEC. Per quanto riguarda il rischio per la salute umana, i maggiori rischi si hanno per l'esposizione da inalazione cronica occupazionale; le informazioni sul rischio per il consumatore sono troppo scarse per poter effettuare una valutazione quantitativa.
- O'Brien e Cummins (O'Brien e Cummins, 2010) seguono la via dei precedenti autori ampliandola per quanto concerne la stima delle concentrazioni ambientali e la valutazione dell'eco-tossicologia di letteratura per derivare un limite confidenziale inferiore per la dose (BMDL) da usare come benchmark per i NM. Per quanto concerne il rischio per la salute umana, si conclude che lo scenario espositivo associato al bere acqua è trascurabile.

Questi studi non sono del tutto comparabili ma attraverso i loro risultati si può fare un ranking dei NM (Tabella 5.2). Occorre notare anche un altro limite ovvero che spesso i NM sono nella forma generica e non vi è un dettaglio sulle specifiche proprietà (ad esempio il nano TiO<sub>2</sub> è descritto in modo generico e non se è in forma anatasio o rutilio)

**TABLE 1.** Relative Risk Rankings for ENM in the Environment and for Human Exposure Based on Alternative and Comprehensive Risk Assessments<sup>d</sup>

reference	assessment type	environment	human
Zuin et al., 2011 <sup>28</sup>	alternative		QD >> C <sub>60</sub> > SWCNT > CB
Tervonen et al., 2009 <sup>29</sup>	alternative	CdSe > Ag > MWCNT > C <sub>60</sub> > Al	
Mueller and Nowack, 2008 <sup>49</sup>	comprehensive	TiO <sub>2</sub> > Ag > CNT	
Gottschalk et al., 2009 <sup>50</sup>	comprehensive	Ag > ZnO > TiO <sub>2</sub> >> CNT = C <sub>60</sub>	
Aschberger et al., 2011 <sup>51</sup>	comprehensive	ZnO >> Ag > TiO <sub>2</sub> > MWCNT = C <sub>60</sub>	Ag > MWCNT > C <sub>60</sub> > TiO <sub>2</sub>
O'Brien and Cummins, 2010 <sup>52</sup>	comprehensive	TiO <sub>2</sub> > Ag > CeO <sub>2</sub>	

<sup>d</sup>Abbreviations: QD, quantum dots; SWCNT, single-walled CNT; MWCNT, multiwalled CNT; CB, carbon black.

Tabella 5.2: Scala di rischio per alcuni NM derivata da studi di letteratura di "comprehensive" RA (fonte: Som et al., 2013).

### 5.1.3 Esempi di valutazioni qualitative di rischio per NM

Allo stato attuale, gli studi che possono essere condotti con queste limitazioni di dati e modelli sono di tipo semi-quantitativo e qualitativo e consentono di avere un approccio alternativo per poter

supportare decisioni a breve termine. Essi sono: Approximate RA (approssimazione di pericolo, esposizione e rischio; ranking delle priorità di ricerca sul RA e di azioni ispirate al principio di precauzione); Alberi decisionali; Matrice di precauzione svizzera; Control banding.

### Approximate RA

Gli studi “approximate” non hanno la pretesa di giungere a risultati conclusivi ma delineano alcune importanti indicazioni (Hansen et al., 2012) e sono un punto di partenza per valutazioni più complete. Inoltre, consentono di effettuare una gestione del rischio (RM), di valutare i benefici e i potenziali rischi di un’innovazione, di fornire supporto ai decisori e alle aziende stesse ai fini di minimizzare il rischio e migliorare la comunicazione nell’intera filiera. Per far questo è necessaria l’integrazione con altri quadri di riferimento<sup>18</sup> e strategie (Davis, 2007; Morose, 2010) o altri criteri, quali le valutazioni economiche, il consenso del consumatore, lo spirito intraprendente di innovazioni o altre ricadute sul mercato.

Durante lo stadio iniziale di nuovi prodotti, infatti, si può influenzare facilmente lo sviluppo in modo da ottenere maggiori benefici in virtù sia dei finanziamenti di cui può godere l’attività scientifica nel campo sia per il feedback positivo che la ricerca può fornire all’innovazione; ma in stadi avanzati di commercializzazione del prodotto questo è più difficile perché aumentano le ricadute economico-sociali (ritorno di investimenti etc) (Guston et al., 2002).

Per effettuare stime qualitative, in cui vengono fornite in maniera approssimativa stime di pericolo, esposizione e rischio sono rinvenibili in diversi studi/approcci in letteratura:

- Valutazione del rischio, in linea con il *XL Insurance Database Methodology*, ovvero una metodologia utilizzata dalle agenzie di assicurazione avente un database e un algoritmo che consente di calcolare il rischio relativo, includendo le operazioni normali e i possibili incidenti (Figura 5.8). Nello studio di Robichaud e colleghi (Robichaud et al., 2005), il rischio è stato stimato per cinque NM le cui caratteristiche fisico-chimiche sono state utilizzate per valutare il rischio relativo correlato ad alcuni parametri (tossicità, persistenza, volatilità, cancerogenesi, condizioni di processo) ma non viene valutato il rischio occupazionale e le emissioni sono stimate solo su fattori di massa. L’obiettivo è di provare a far comunicare i diversi stakeholder coinvolti nel ciclo di vita di un prodotto: si nota come

---

<sup>18</sup> International Risk Governance Council. White paper No. 2: nanotechnology risk governance. [http://www.irgc.org/IMG/pdf/PB\\_nanoFINAL2\\_2\\_.pdf](http://www.irgc.org/IMG/pdf/PB_nanoFINAL2_2_.pdf) (accessed 2011 December).

migliorando gli “handling input” e il flusso a fine vita, si eliminano dei rischi diretti e si può procedere alla valutazione di tutti i sistemi che rendono più sicura la produzione nelle aziende aumentandone la loro qualità.

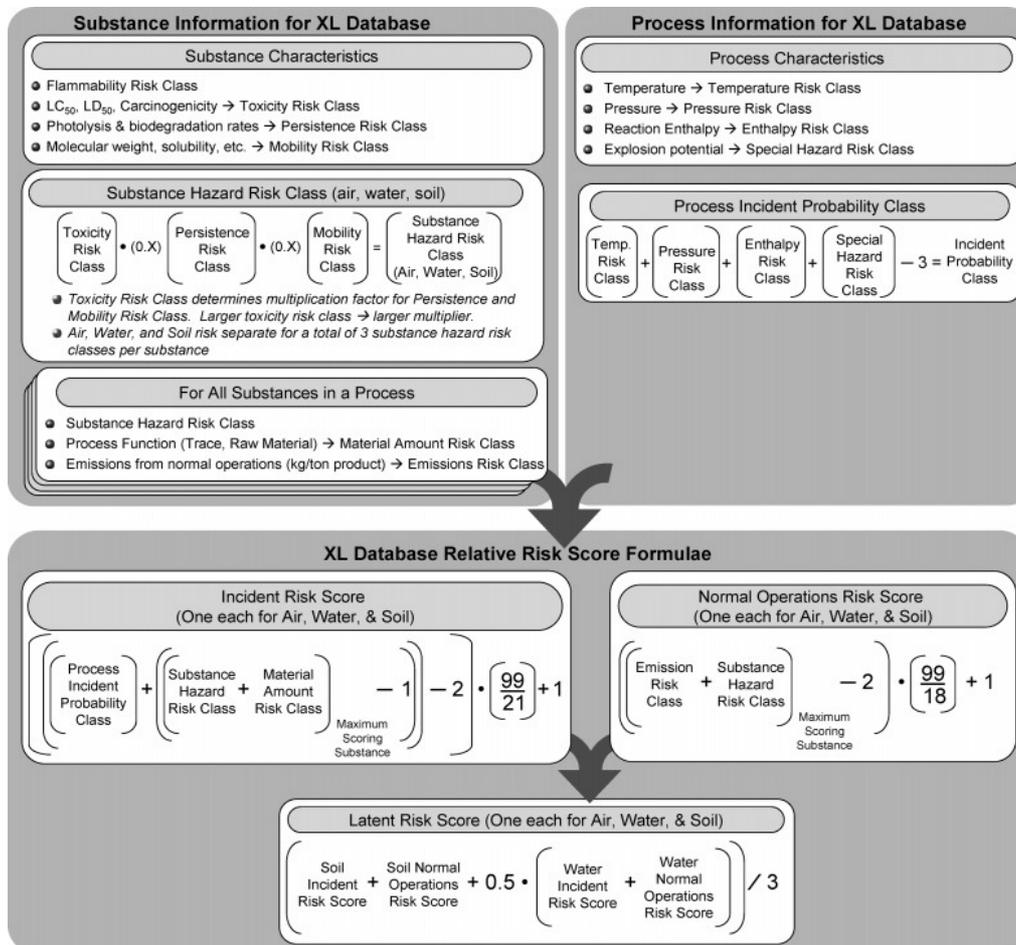


Figura 5.8: schema del database XL Insurance e della formulazione dei punteggi di rischio.

- Altra valutazione di rischio da citare è quella che utilizza modelli di stima della concentrazione ambientale attesa (PEC) comparandola alla concentrazione attesa di non effetto (PNEC) per argento, diossido di titanio in forma nanometrica e nanotubi di carbonio. Sulla scia di tale approccio, una lista di modelli e algoritmi sono stati suggeriti per stimare il PEC dei NM (Boxall et al 2007).
- La valutazione secondo pareri di esperti (expert judgement). L’opinione degli esperti spesso si rivela utile per colmare dei gap di conoscenza, per strutturare il problema, per identificare le variabili chiave, per stimare i parametri di modelli (Kandlikar et al., 2007), identificare

opportune misure e sistemi di controllo, per limitare le esposizioni dei lavoratori là dove non ci sono raccomandazioni in merito (SCENIHR 2009).

- Il Weight Of Evidence – WOE – che, assieme alla valutazione di esperti porta a classificare e fare una gerarchia di quattro NM in virtù delle proprietà fisico-chimiche e degli effetti tossicologici. Il WOE è un approccio che combina differenti informazioni provenienti da fonte di evidenza scientifica e parere di esperti, per fornire un risultato o una misura in grado di supportare i processi decisionali e gestionali. Il risultato è un’informazione di rischio ad un certo target, preso atto dell’evidenza di un pericolo e di una esposizione. Uno studio di Linkov e colleghi (Linkov et al., 2007) mostra come il WOE si possa utilizzare in combinazione con il MCDA per stimare la tossicità e il rischio di NM per i quali vi sia lacuna di dati sulle proprietà fisico-chimiche. Lo studio di Zuin e colleghi (Zuin et al., 2011) applica il WOE ad un set di NM di cui si dispone di dati di caratterizzazione e tossicità per poter indicizzare il pericolo di un potenziale rischio. La procedura applicata prevede che i NM del set del campione vengano dapprima raggruppati in due linee di evidenza che includono uno o più indicatori. La prima linea di evidenza include le proprietà fisico-chimiche dei NM che influenzano l’esposizione, la seconda linea include l’evidenza che i NM possano entrare nel corpo e provocare reazioni biologiche (in particolare sono oggetto di studio gli effetti sul fegato e sul sistema cardiovascolare). Il totale degli indicatori è 21 (di cui 7 per la prima linea) e per ogni indicatore ciascun NM avrà un valore tra le 4 classi possibili in un range che va da “effetto trascurabile” a “effetto elevato”, in virtù della caratterizzazione e della tossicità condotti dagli autori, del parere di esperti e dei dati di letteratura. L’ultima fase della procedura prevede che dalla matrice precedentemente ottenuta venga calcolata la frequenza che si presenti il pericolo (classificato da alto a trascurabile) per ciascun indicatore. Questa frequenza è calcolata in percentuale e ogni indicatore ha peso uguale rispetto agli altri. Questo perché non vi sono ancora metodi accertati per pesare l’importanza dei parametri che influenzano il comportamento dei NM e che ne valutano i danni. Il risultato finale è una valore percentuale dei diversi NM che possono essere quindi gerarchizzati in base al loro pericolo potenziale.
- Categorizzazione dei NM (Hansen et al., 2007) basandosi sul posizionamento della struttura a scala nanometrica nel sistema. Questo porta a tre categorie di NM: materiali nanostrutturati nel bulk, materiali che hanno nanostruttura nella superficie e materiali che contengono NP. A ciascuna corrispondono poi sottocategorie come illustrato in Figura 5.9.

La categorizzazione può facilitare l'identificazione di comportamenti dei NM, specialmente per valutazione di esposizione o di effetti.

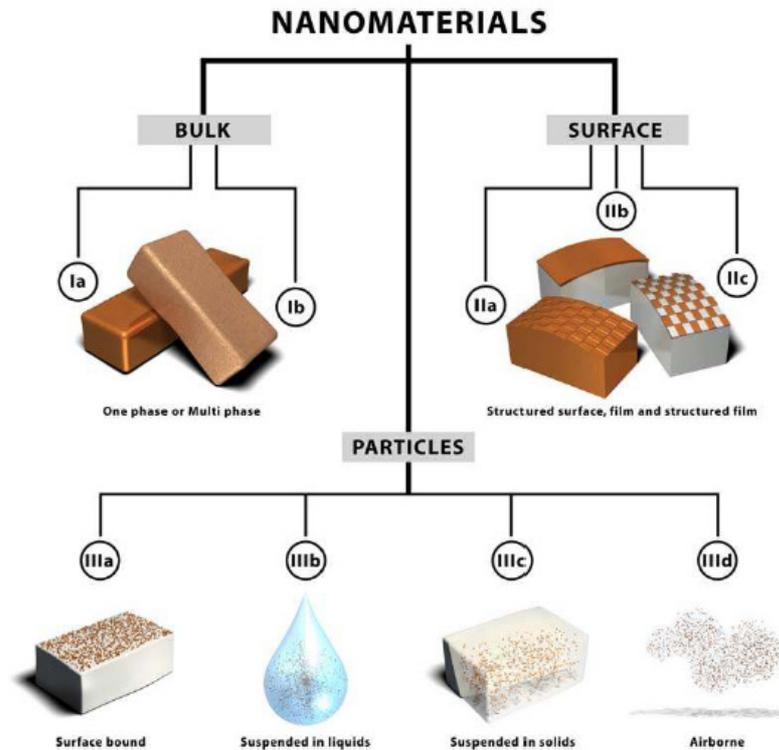


Figura 5.9: categorizzazione dei NM (fonte: Hansen et al., 2007).

Successivamente si applica uno schema di identificazione del pericolo che combina il framework di categorizzazione di cui sopra con le proprietà fisico-chimiche ritenute più rilevanti secondo gli autori: composizione chimica, dimensione, forma, struttura cristallina, area superficiale, chimica di superficie, carica superficiale, solubilità e adesione. Tale schema viene applicato come esempio su studi di letteratura di NM appartenenti alla terza categoria (ben 428 studi sono stati analizzati). La principale conclusione di tale applicazione è che non è possibile effettuare una valutazione sistematica dei risultati degli studi in termini di correlazione tra proprietà fisico-chimiche e pericolo di NM in quanto manca una completa documentazione degli studi pubblicati e spesso manca la caratterizzazione dei NM analizzati negli studi di letteratura. In merito agli effetti studiati, si rilevano pochi studi sulla citotossicità, scarsi studi sull'eco-tossicità. Gli autori raccomandano di inserire una categorizzazione e le nove proprietà significative per i NM nelle schede di sicurezza (SDS) o nei Material Safety Data Sheets (MSDS) che accompagnano i prodotti chimici.

- Classificazione e ranking relative dell'hazard. In particolare lo studio di Tervonen (Tervonen et al., 2009) propone un sistema di supporto decisionale per classificare i NM in differenti *categorie di rischio* al fine di poter operare una gestione del rischio (RM). Viene usata un'analisi multicriteria stocastica di accettabilità (SMAA-TRI), un metodo formale di analisi decisionale, e vengono classificati cinque NM sulla base di parametri di tossicità, proprietà fisico-chimiche (agglomerazione e aggregazione; reattività; gruppi funzionali; dimensione delle particelle; contaminazione residua associata al processo di produzione) e impatti ambientali attesi. Il focus dell'analisi è sul rischio ecologico (ERA) ma gli autori stessi asseriscono che tale analisi è un punto di partenza per valutazioni più complete anche per le valutazioni di rischio sanitario (HHRA). I criteri sono assegnati su base quantitativa ove possibile, qualitativa per la maggior parte dei parametri e sono poi pesati in base alla loro importanza.
- Prioritizzazione dei campi di ricerca per il rischio (Linkov et al., 2011). Occorrono framework per correlare la ricerca alle esigenze dei diversi stakeholder (produttori, regolatori, consumatori e altre tipologie) e quindi per meglio focalizzare le linee di ricerca stessa che possa essere utile per i gruppi di stakeholder coinvolti. Il modello proposto da Linkov e colleghi suggerisce di prioritizzare le strategie di ricerca accogliendo le raccomandazioni sulla gestione del rischio<sup>19</sup> e degli impatti dei NM sull'uomo e sull'ambiente<sup>20</sup>. Il modello presentato è l'applicazione del "Value of Information" –VoI– usando il Multi-Criteria Decision Analysis –MCDA e il caso di applicazione è la produzione di nanotubi di carbonio secondo quattro tecnologie. Si evidenzia che, per tutti gli stakeholder, non vi è una singola tecnologia che domina e che prevale nei criteri analizzati ma lo scopo è di investigare quali informazioni aggiuntive, prodotte grazie alla ricerca, possono indicare una differenza significativa nella preferenza delle tecnologie stesse. Seppur con le dovute incertezze, questa analisi porta a delineare strategie ed esigenza di ricerca, a orientare le decisioni, a far partecipare gli stakeholder nei processi decisionali. I cambiamenti sottesi a tale approccio sono di collaborazione tra esperti di diverse discipline, anche sociali, e di diversi stakeholder dai ricercatori alle istituzioni.

---

<sup>19</sup> National Research Council Science and Decisions: Advancing Risk Assessment (National Academies Press, 2009); Presidential/Congressional Commission on Risk Assessment and Risk Management Framework for Environmental Health Risk Management, Final Report, Volume 1 (1997); available at [http://oaspub.epa.gov/eims/eimscomm.getfile?p\\_download\\_id=36372](http://oaspub.epa.gov/eims/eimscomm.getfile?p_download_id=36372).

<sup>20</sup> National Research Council Review of Federal Strategy for Nanotechnology-Related Environmental, Health, and Safety Research (National Academies Press, 2009).

## Alberi decisionali

Basandosi su studi di letteratura di valutazione di pericolo ed esposizione e su dati dei relativi materiali in forma non-nanometrica, gli esperti identificano relazioni preliminari tra le proprietà fisico-chimiche e il potenziale di pericolo ed esposizione e formulano algoritmi nella forma di alberi decisionali o matrici o parametri. Per quanto riguarda i primi essi possono essere usati per valutare il pericolo (Figura 5.10), l'esposizione (Figura 5.11) o la scala di rischio e poter individuare le priorità di ricerca sullo stesso.

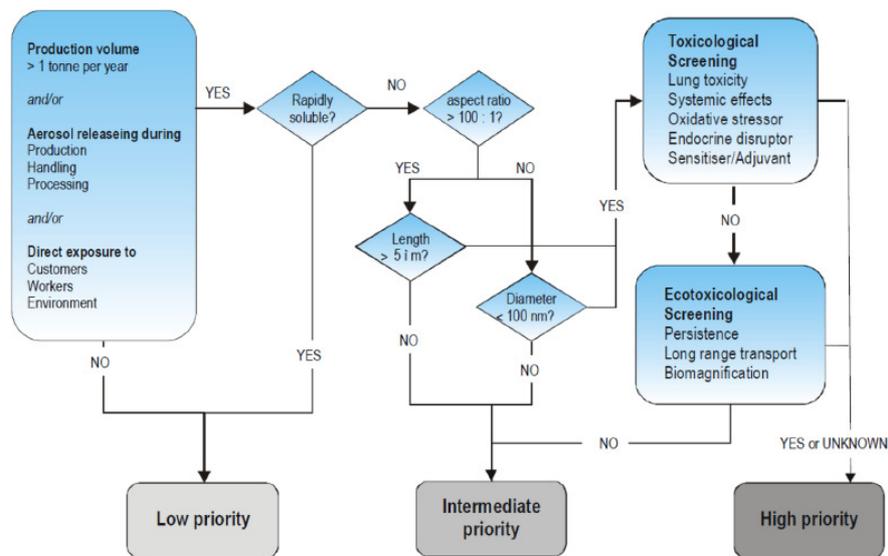


Figura 5.10: schema preliminare (albero decisionale) per la caratterizzazione del pericolo di NM (fonte: Som et al., 2013).

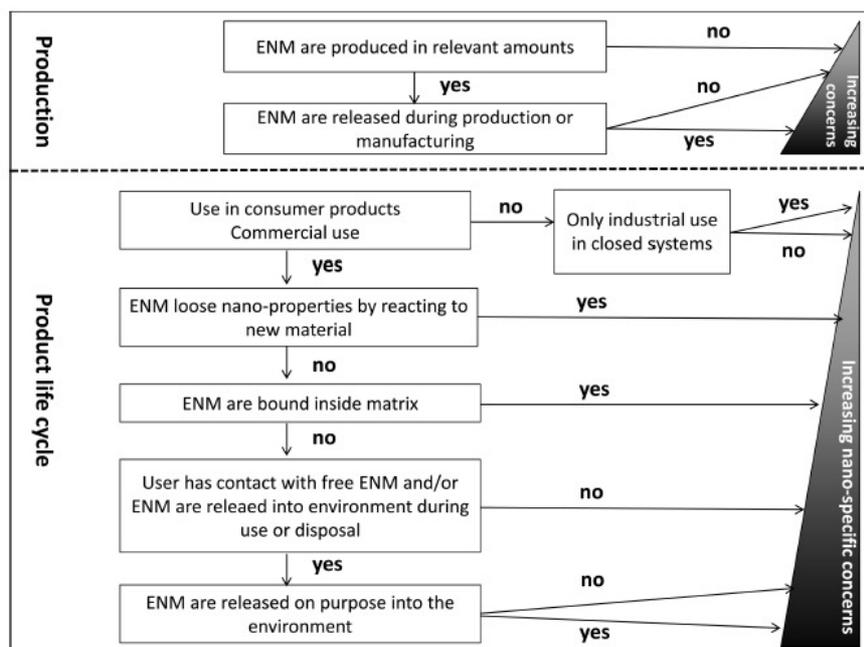


Figura 5.11: schema (albero decisionale) per prioritizzare gli NM sulla base di criteri di esposizione (fonte: Som et al., 2013).

Nel lavoro di Groso e colleghi (Groso et al., 2010) gli alberi decisionali sono strumento di prioritizzazione del rischio per la gestione in sicurezza dei NM in ambienti sperimentali (come nelle Università). L'approccio identifica tre classi di pericolo, similmente ad un approccio control banding (dal Nano-1 a basso pericolo a Nano-3 alto pericolo). Poiché le misure di esposizione non sono disponibili, si utilizzano le misure di mitigazione del rischio (tecniche, organizzative e personali). La metodologia è stata implementata in 100 laboratori di ricerca di Losanna al fine di promuovere l'innovazione attraverso la gestione sicura dei prodotti nuovi.

### **Griglia di precauzione per i nanomateriali**

Tale griglia è stata elaborata dal Swiss Federal Offices for Public Health (FOPH) and for the Environment (FOEN). La griglia di precauzione per i nanomateriali di sintesi è uno strumento destinato all'industria e all'artigianato. Pubblicata per la prima volta nel 2008, costituisce un metodo per valutare i rischi nanospecifici per la salute e l'ambiente. La griglia è aggiornata regolarmente in base alle esperienze acquisite e alle nuove conoscenze scientifiche. La griglia di precauzione consente di valutare in modo strutturato il «fabbisogno di precauzione nanospecifico» dei nanomateriali di sintesi. Essa rende maggiormente consapevoli l'industria e l'artigianato sugli obblighi di diligenza e di controllo autonomo nei confronti dei lavoratori, degli utenti e dell'ambiente. Permette di identificare le applicazioni che possono implicare rischi e di adottare misure a tutela della salute e dell'ambiente. Inoltre, aiuta a garantire la sicurezza nello sviluppo di nuovi prodotti, consentendo di eseguire una prima valutazione del rischio in base alle conoscenze attuali e indicando quando sono necessari accertamenti supplementari. La griglia di precauzione continua a essere elaborata in stretta collaborazione con l'industria, la ricerca scientifica e l'artigianato, nonché con le organizzazioni ambientali e per la tutela dei consumatori, e l'ultima rielaborazione è di Novembre 2013 (sito web<sup>21</sup> dell' Ufficio federale della sanità pubblica –UFSP). Poiché tale matrice è uno strumento di lavoro, è scaricabile on-line e consente il lavoro su web, viene menzionata anche tra i tool di control banding (paragrafo 5.1.4).

### **Control banding**

Gli strumenti control banding (CB) nascono per esigenza delle industrie farmaceutiche di gestire in maniera operativa il rischio anche in presenza di incertezze o mancanza di dati (Zalk e Nelson,

---

<sup>21</sup> <http://www.bag.admin.ch/nanotechnologie/12171/12174/index.html?lang=en>

2008). L'intento è di identificare i valori limite di esposizione occupazionale (OEL) soprattutto per le sostanze chimiche di maggiore interesse per giungere ad una valutazione qualitativa di rischio e procedere con una strategia di gestione e controllo dello stesso (NIOSH, 2009). I principi di CB sono stati utilizzati nelle ultime decadi anche per strategie di gestione del rischio come ad esempio nel Regno Unito la strategia "Control of Substances Hazardous to Health" COSHH in cui le frasi di rischio e sicurezza sono allocate secondo tale approccio. L'approccio CB rappresenta una soluzione alla gestione della valutazione del rischio nel campo dei NM, ove gli approcci tradizionali di RA utilizzati per le sostanze chimiche non valgono a causa delle troppe incertezze legate alla scarsità di dati su tossicità, limiti di esposizione, metrica, modalità di trasporto e conseguenti scenari di esposizione, relazione dose-risposta. Pertanto gli strumenti CB offrono una soluzione semplificata per effettuare una valutazione qualitativa di primo livello (1° tier) per i lavoratori; nel caso in cui venga rilevata un'esposizione alta occorrerà passare ad analisi di maggior dettaglio basata su modelli matematici (alto livello). Gli strumenti CB usano una strategia di assegnazione di una "classe" (band) secondo una generica tecnica di prioritizzazione delle situazioni occupazionali, che riflette, come illustrato in Figura 5.12:

- la potenziale esposizione alle particelle
- la potenziale pericolosità per la salute umana;
- una classe di esposizioni (bassa, media, alta) che tenga in conto misure di controllo (diluizione, ventilazione, controlli ingegneristici, contenimento,..) (Skordal, 2012).

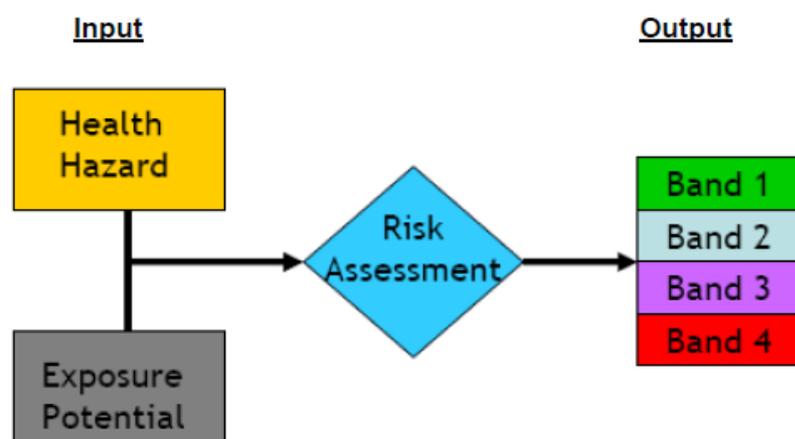


Figura 5.12: strategia di Control Banding (fonte: Skordal, 2012).

#### 5.1.4 Strumenti per le valutazioni di rischio per NM

Per supportare le analisi di RA sono stati creati degli strumenti, per la maggior parte secondo l'approccio CB e focalizzati sulla valutazione qualitativa del pericolo e del rischio occupazionale.

Una review fornita da Brouwer (Brouwer, 2012) compara tra loro gli strumenti CB disponibili sulla base dello scopo e del dominio di applicazione, dei parametri usati per il banding di pericolo, esposizione e rischio. Gli strumenti analizzati sono:

- NanoTool: lanciato da Paik (2008) e Zalk (2009) a seguito dei modelli da loro elaborati (Paik, 2008; Zalk, 2009) per la gestione del rischio negli ambienti della ricerca e constano di fogli excel scaricabili dal web ([www.controlbanding.net](http://www.controlbanding.net)).
- Griglia di precauzione come già descritto nel paragrafo precedente, combina le informazioni sul pericolo e sull'esposizione al fine di ottenere un valore finale. La griglia si può scaricare dal web e rappresenta il primo passo per supportare la regolamentazione esistente seguendo il principio di precauzione.
- ANSES: sviluppato in Francia prevalentemente per il rischio occupazionale (Ostiguy, 2010)
- Stoffenmanager Nano e Nanosafer sono strumenti per la valutazione del rischio occupazionale. Il primo ha versione in tedesco e inglese il secondo solo in danese. Stoffenmanager-Nano (van Duurer-Stuurman et al., 2012) verrà esaminato in maggior dettaglio nel paragrafo successivo in quanto è lo strumento utilizzato per condurre il caso studio.
- Guidance on Working Safely with Nanomaterials and Nanoproducts (version 1.0) (Cornelissen et al., 2011), voluta da diversi attori quali aziende e dipendenti, in cui vi è un piano per implementare pratiche di sicurezza per i lavoratori. Essa giunge alla formulazione di una matrice per determinare il livello di controllo.

La sintesi delle principali caratteristiche degli strumenti su elencati è mostrata in Figura 5.13.

CB tool Short name	Hazard banding			Exposure banding						Matrix		
	Allocation system			Source domains/type of activities*						Number of bands/levels		
	Binary	Score	N	Synthesis	Powder handling	Application ready-to-use products	Abrasion	Emission potential	Exposure potential	N	CB	RL
Precautionary Matrix	-	+	1	(+)	(+)	(+)	(+)	+	-	1	2	-
NanoTool	-	+	4	+	+	-	-	+	-	4	4	-
ANSES	+		5	(+)	+	+	+	+	-	4	5	-
Stoffenmanager Nano	+	-	5	+	+	+	(+)	-	+	4	-	3
NanoSafer	+	+	4	-	+	-	-	-	+	5		5
Guidance	+	-	3	+	+	+	+	+	-	3	3	-

\*Based on Schneider *et al.* (2010).

1 Precautionary matrix does not distinguish separate hazard and exposure bands.

N Number of bands.

CB Control band.

RL Risk level.

+ Used/addressed by tool.

- Not used/addressed by tool.

(+) only implicitly addressed by tool.

Figura 5.13: sintesi delle principali caratteristiche dei CB tools (fonte: Brouwer, 2012).

### 5.1.5 Stoffenmanager Nano

Il software Stoffenmanager è uno strumento già utilizzato per le sostanze chimiche ed è creato per facilitare la gestione/prioritizzazione del rischio per le PMI. Attualmente è uno degli strumenti utilizzati per la valutazione dell'esposizione dei lavoratori associata a inalazione di sostanza da registrare secondo il REACH. Nel caso di sostanze bulk il rischio viene anche quantificato mentre il modulo Nano è in via di sviluppo e rende possibile solo una valutazione qualitativa del rischio associato a inalazione di sostanze da parte di lavoratori. Il modulo Nano è un tool "work-in-progress" e riflette le attuali conoscenze in materia di rischio dei NM e consente di valutare in maniera qualitativa i rischi occupazionali associati all'inalazione di NM ingegnerizzati.

Il modello è stato proposto da un consorzio consultato da un panel di esperti e testato con circa 250 misurazioni.

Sono possibili 31 scenari di esposizione basati su 46 set di "measurement data".

Stoffenmanager nano 1.0 fornisce informazioni su pericolosità, esposizione e punteggio di rischio e supporta l'identificazione e la valutazione delle misure di controllo. Si può applicare a:

- particelle non solubili in acqua
- particelle prodotte deliberatamente e quindi di origine sintetica
- particelle di dimensioni inferiori a 100 nm o con superficie maggiore di  $60 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$
- può includere singole particelle o aggregati o agglomerati.

Come già detto gli strumenti CB classificano il rischio creando legami tra pericolosità e esposizione.

Nel caso di Stoffenmanager, vengono combinati uno schema per l'hazard banding e uno per l'exposure banding. Inoltre vi è la possibilità, attraverso approccio iterativo, di valutare e migliorare gli impatti delle misure di controllo sulla categoria di rischio. Gli output sono di due tipi: una prioritizzazione del rischio basata sugli eventi e un'altra che include durata e frequenza del task.

In virtù di dati e informazioni fornite dall'utente, il software applica gli schemi di classificazione della pericolosità (Figura 5.14) da cui si ottengono delle classificazioni di pericolosità (da A ad E), e applica i modelli di esposizione (Figura 5.15).

Tali valori e informazioni vengono elaborati, nel caso dell'esposizione vi è uno specifico algoritmo che verrà successivamente mostrato, il cui risultato viene assegnato attraverso uno score a classi di esposizione (da 1 a 4) Dalla combinazione in matrice di classi di pericolosità e di esposizione si ottiene lo score di risk banding (da 1 a 3).

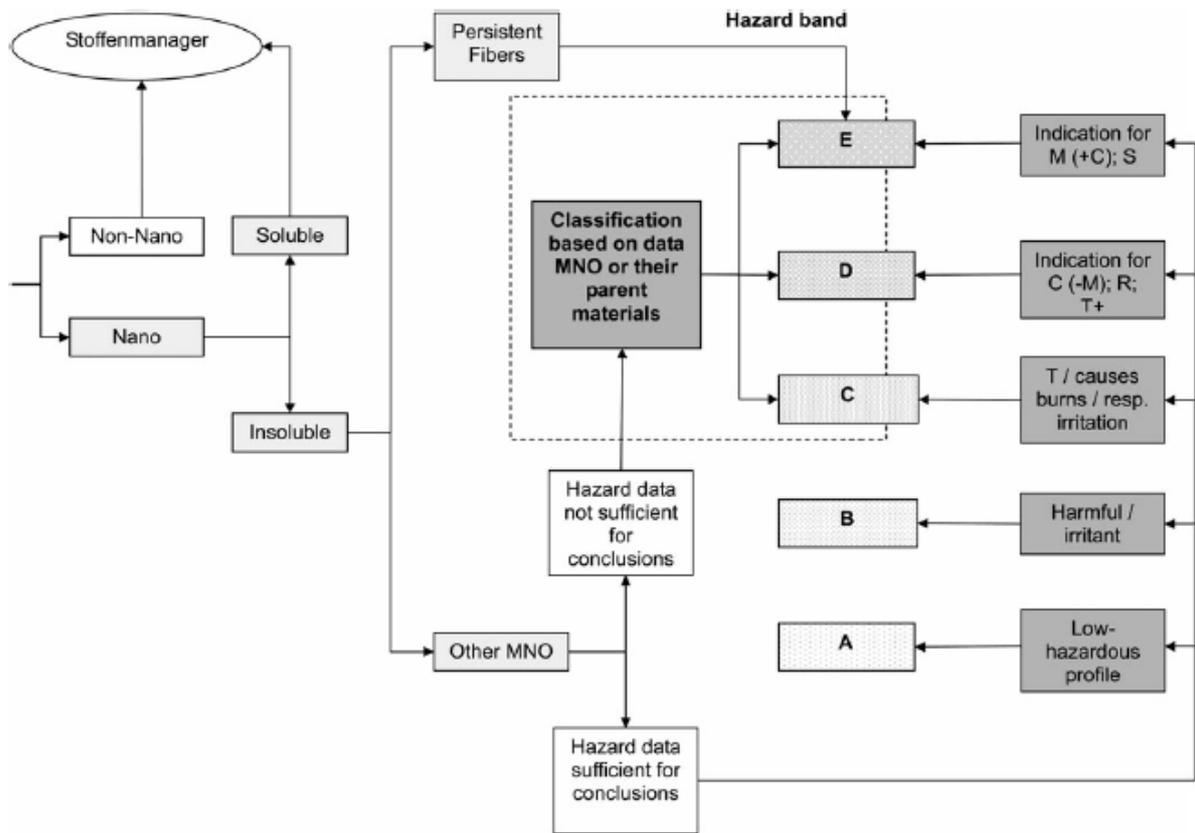


Figura 5.14: schema per l'hazard banding (Fonte: van Duuren-Stuurman et al., 2012).

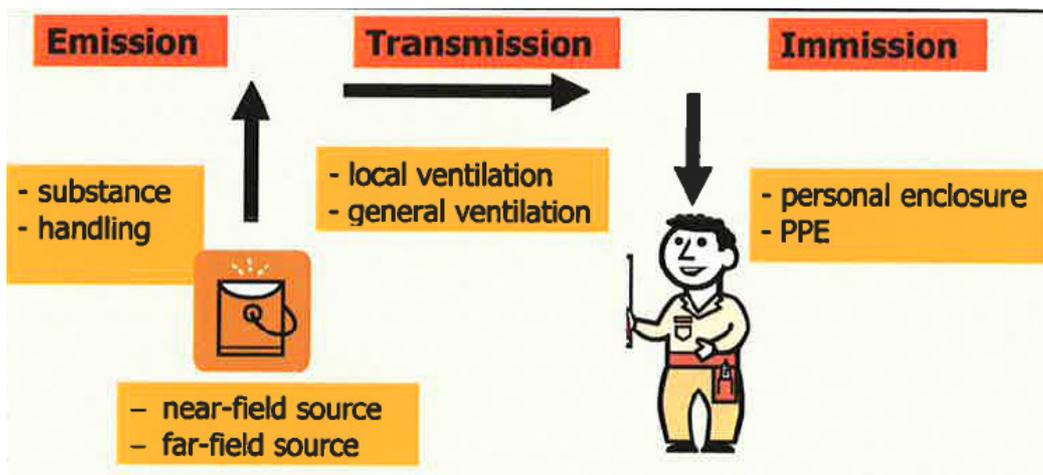


Figura 5.15: schema exposure (Fonte: van Duuren-Stuurman et al., 2012).

La raccolta di dati in Stoffenmanager avviene attraverso una compilazione on-line che segue 5 step principali:

- fase 1: “general step”, che considera informazioni sulla fonte di rilascio potenziale di NP e NM.
- fase 2: “Product characteristics”, che include informazioni sulle schede di sicurezza del materiale (ove presenti) e altre caratteristiche quali polverosità, umidità, viscosità, concentrazione di nanocomponenti nel prodotto, il potenziale di inalazione;
- fase 3: “Handling process”, che tiene conto dei principali elementi che caratterizzano la produzione in termini di maneggiamento, durata e frequenza, informazioni sui dipendenti e la loro distanza dalla zona di produzione;
- fase 4: “working area” che considera informazioni sulla pulizia della stanza, il suo volume e la sua ventilazione;
- fase 5: “Local control measures and personal protective equipment”, ove misure di controllo locali e tipologie di attrezzature per la protezione personale sono considerate.

A valle di tale compilazione verranno calcolati l’hazard banding e l’exposure banding e successivamente il risk banding.

### **Calcolo dell’hazard banding**

Viene effettuata una assegnazione in classi da A a E in virtù delle frasi-R relative alla sostanza oggetto di indagine (Tabella 5.3) o come già visto nello schema generale di Figura 5.14 secondo parametri specifici delle sostanze quali: solubilità in acqua, struttura, lunghezza fibre e pericolosità stessa dell’NM.

Hazard band	Target airborne concentration range	R-Phrases
A	> 1-10 mg/m <sup>3</sup> dust > 50-500 ppm vapour	R36, R38; all dusts and vapours not allocated to another band
B	> 0.1-1 mg/m <sup>3</sup> dust > 5-50 ppm vapour	R20/21/22, R40/20/21/22
C	> 0.01-0.1 mg/m <sup>3</sup> dust > 0.5-5 ppm vapour	R48/20/21/22, R23/24/25, R34, R35, R37, R39/23/24/25, R41, R43
D	<0.01 mg/m <sup>3</sup> dust <0.5 ppm vapour	R48/23/24/25, R26/27/28, R39/26/27/28, R40 Carc. Cat 3, R60, R61, R62, R63
E	Seek specialist advice	R40 Muta Cat 3; R42, R45, R46, R49
S: Skin and eye contact	Prevention or reduction of skin and/or eye exposure	R34, R35, R36, R38, R41, R43

Tabella 5.3: assegnazione della classe di pericolosità, attraverso la concentrazione e le frasi di rischio (fonte: van Duuren-Stuurman et al., 2011).

Qualora queste informazioni non siano disponibili, si segue la procedura indicata in Figura 5.16, con altri criteri di assegnazione che si basano su giudizio di esperti o su informazioni relative alle sostanze bulk o precursori degli stessi (definiti “parent material”): Quest’ultimo è valido solo per un set di nano-oggetti, come descritto in Tabella 5.4, per i quali vi sono dati nei DB.

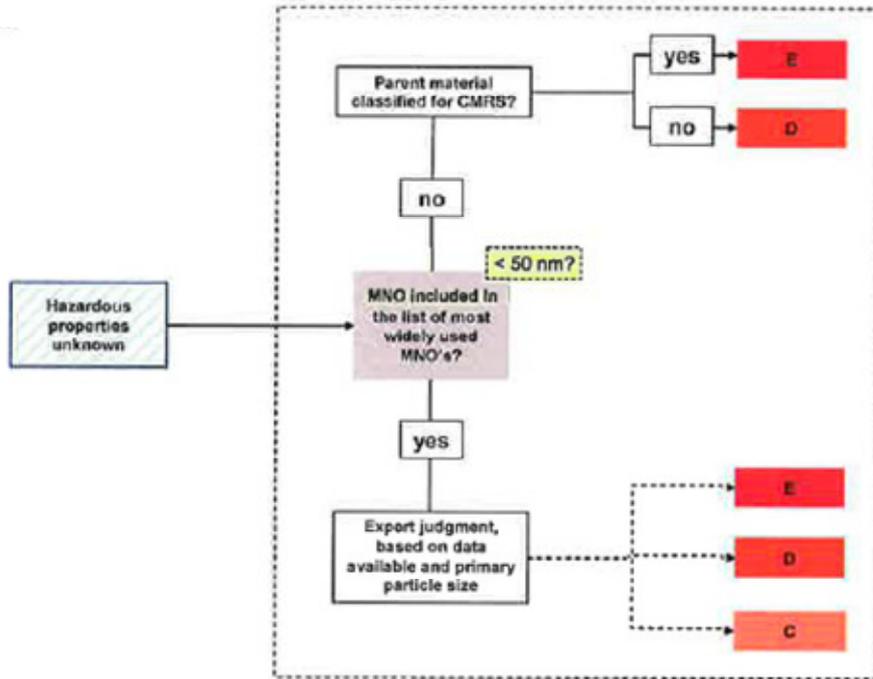


Figura 5.16: classificazione di pericolosità per nano-oggetti di cui non si hanno sufficienti informazioni (fonte: van Duuren-Stuurman et al., 2011).

Type of MNO	Hazard band	Based on
C60 (fullerenes)	D	Particle-specific data
Carbon black	>50 nm: C; ≤50 nm: D	Parent material and (limited) particle-specific data
Ag (nano silver)	>50 nm: C; ≤50 nm: D	Parent material and (limited) particle-specific data
Fe (iron)	>50 nm: C; ≤50 nm: D	Parent material and (limited) particle-specific data
Au (gold)	>50 nm: C; ≤50 nm: D	Parent material and (limited) particle-specific data
Pb (lead)	E	EPA Carc. B2; probable human carcinogen
La (lanthanide)	>50 nm: C; ≤50 nm: D	Parent material and (limited) particle-specific data
TiN (titanium nitride)	>50 nm: C; ≤50 nm: D	Parent material and (limited) particle-specific data
TiO <sub>2</sub> (titanium dioxide)	>50 nm: C; ≤50 nm: D	Parent material and (limited) particle-specific data
CeO <sub>2</sub> (cerium oxide)	>50 nm: C; ≤50 nm: D	Parent material and (limited) particle-specific data
ZnO (zinc oxide)	>50 nm: C; ≤50 nm: D	Parent material and (limited) particle-specific data
SiO <sub>2</sub> (silica or silicon dioxide)	Unknown: E; crystalline/quartz: E; amorph, <50 nm: D; amorph, >50 nm: C	Particle-specific data; crystalline silica/quartz has been associated with carcinogenicity (IARC)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (aluminum oxide)	>50 nm: C; ≤50 nm: D	Parent material and (limited) particle-specific data
FeO (iron oxides)	>50 nm: C; ≤50 nm: D	Parent material and (limited) particle-specific data
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (antimony oxide)	E	Parent material classified as Carc Cat 3; R40
SnO <sub>2</sub> (tin oxide)	>50 nm: C; ≤50 nm: D	Parent material and (limited) particle-specific data
CoO (cobalt oxide)	E	Parent material labeled R43
Nanoclay	>50 nm: C; ≤50 nm: D	Parent material and (limited) particle-specific data
Nano-polystyrene	>30 nm: C; ≤50 nm: D	Parent material and (limited) particle-specific data
Other MNOs	MNOs containing several parent materials: most critical hazard band; parent material unknown: E; parent material classified for C, M, R, or S: E; not classified for C, M, R, or S: D	

EPA = Environmental protection agency; Carc. = carcinogen; IARC = International Agency for Research on Cancer.

Tabella 5.4: classificazione di pericolosità per nano-oggetti per i quali vi siano insufficienti dati tossicologici (fonte: van Duuren-Stuurman et al., 2011).

Se non è possibile ricorrere a nessuna informazione, verrà assegnata la classe a più alta pericolosità, in misura precauzionale.

### Calcolo dell'exposure banding

Il modello concettuale di esposizione seguito nello Stoffenmanager-Nano è quello di Schneider (Schneider et al., 2011) che ha l'obiettivo di individuare un framework utilizzabile per il calcolo dell'esposizione occupazionale a NP rappresentando il meccanismo attraverso cui le NP passano dalla fonte al recettore. Esso prende in considerazione quattro origini di rilascio ed emissione di NP (produzione, maneggiamento di NP, dispersione e rottura di nanoprodotto) che rappresentano i diversi meccanismi di generazione che determinano le caratteristiche di emissione delle particelle come ad esempio velocità emissiva, distribuzione dimensionale. Altri parametri quali ventilazione e distanza sorgente-recettore sono presi in considerazione. In particolare vengono distinte due aree di lavoro: il near-field (NF) e il far-field (FF) dove il primo è il volume di aria entro 1 m in ogni direzione rispetto al lavoratore e il secondo comprende la restante parte della stanza. In Figura 5.17, viene illustrato lo schema del modello concettuale per NF e FF, con indicazione dei comparti (rettangoli), i processi di trasporto (nei callout) che intervengono quali distribuzione dimensionale, deposizione coagulazione, frazionamento di dimensione. LCIR è la regione di influenza a controllo locale, RPE sono i dispositivi respiratori di sicurezza.

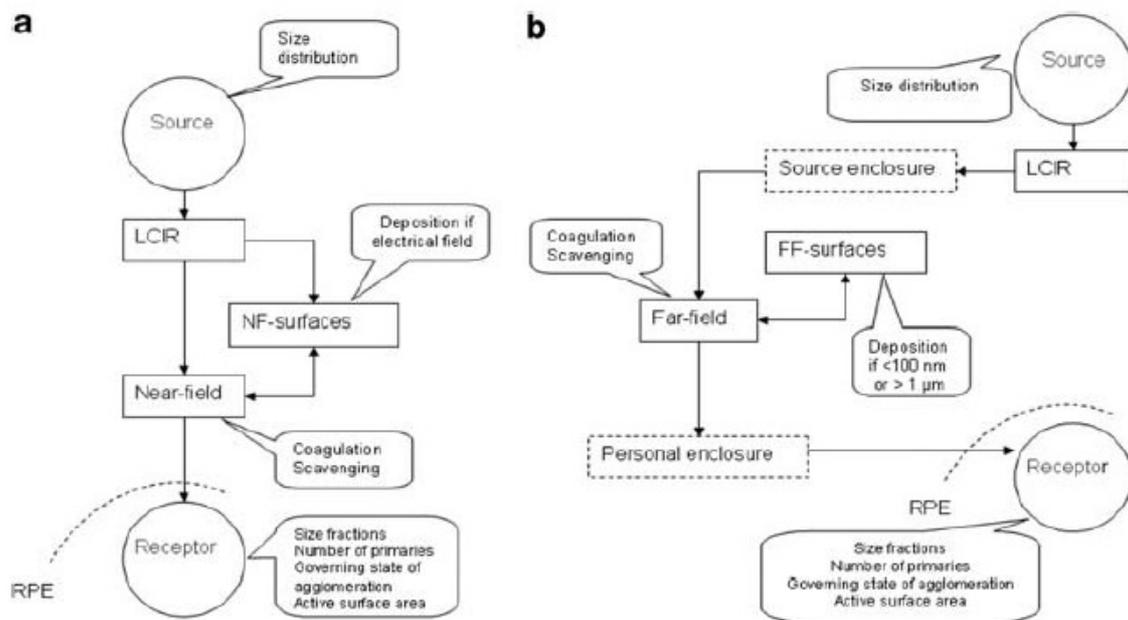


Figura 5.17: modello concettuale di esposizione per near-field e far-field. Nei rettangoli i comparti, nei callout i processi di trasporto. LCIR è la regione di controllo locale, RPE sono i dispositivi respiratori di sicurezza (fonte: Schneider et al., 2011).

Nello Stoffenmanager-Nano, lo schema dell'emissione include i seguenti parametri: emissione potenziale della sostanza; potenziale dell'emissione di una attività; sorgente vicina (NF) o lontana

(FF); riduzione della trasmissione; riduzione dell'immissione; emissione di fondo; durata e frequenza.

I principali scenari espositivi (definiti nella fase1 di compilazione on-line del software) sono quattro: rilascio primario durante la sintesi; maneggiamento di aggregati; emissione per spray che crea aerosol; rottura o abrasione di prodotti NM. Di questi bisogna prestare attenzione al primo in quanto il secondo e il terzo possono essere regolati dai modelli per aerosol e liquidi e il quarto con quelli per i bulk.

Tra gli esempi di parametri e di loro pesatura attraverso moltiplicatori vengono di seguito elencati quelli riguardanti:

- la **fonte** e quindi il potenziale di emissione di un'attività, il contenuto di umidità, la polverosità, la viscosità, percentuale di sostanza nel liquido, la durata e frequenza del processo;
- la **trasmissione** e quindi il controllo locale, la diluizione e dispersione, la separazione;
- il **recettore** ovvero le misure di protezione personale.

A ciascun parametro può conseguire ulteriore fase di dettaglio ma al termine dell'elaborazione ad ogni parametro viene assegnato un valore numerico in virtù di un moltiplicatore pesato per le caratteristiche dello stesso. Di seguito verranno forniti alcuni esempi. A seguito della compilazione il calcolo dell'exposure banding viene effettuato attraverso l'applicazione di un **algoritmo** (Figura 5.18) che tiene conto dei parametri inseriti e del moltiplicatore loro assegnato.

### **Fonte**

Il **potenziale di emissione di un'attività**, definito nella fase1 di compilazione del SW, viene definito per i quattro scenari possibili.

Per il **primo scenario** di maneggiamento ovvero rilascio durante la sintesi, prevede la descrizione dei processi (e quindi attività) che contribuiscono ad un potenziale rilascio di emissioni e a ciascuno è associato uno score, come indicato in Tabella 5.5, che verrà poi inserito nell'algoritmo per dare il valore finale per exposure.

Synthesis Operation Type	Example Activity Description	Score
Flame Pyrolysis	Injection of carrier liquids in a flame, where carrier liquids are consumed through combustion and nanoparticles are formed and collected on a filter plate.	10
Mechanical Reduction (Machining)	Machining (turning, milling) of larger products to create smaller products.	3
Chemical Vapor Condensation	Synthesis of inorganic materials to create nanomaterials by passing inert gases, hydrogen, and hydrocarbon-containing gases in a tube furnace over catalyst particles deposited on a substrates.	1
Laser Ablation	Synthesis of nanoparticulates by laser ablation in preformed colloids in various solvents (e.g. acetone, methanol, ethylene glycol, water).	0.3
Wet Chemistry (Functionalization)	Functionalization of nanomaterials by mixing with a solution that contains desired functional groups and removal of excess chemical by washing with solvents.	0.3
Wet Chemistry (Synthesis – into solution)	Synthesis of nanoparticles by adding parent solution into solvent solution within a container, stirring the mixture for extended period at temperatures from room level and higher.	0.3
Sintering	Synthesis of metal oxide nanowires by sintering small amounts of metal organic solutions in a quartz tube at high temperatures.	0.3
Mechanical Reduction (Preparation for Imaging)	Preparation of nanomaterial samples for imaging purposes. Activities include cutting, slicing, grinding, lapping, polishing, chemical etching, electrochemical polishing and ion etching.	0.1
Wet Chemistry (Synthesis – within solution)	Synthesis of nanomaterials (e.g., metal salts with organic polymers in water or solvent) to form a homogeneous solution. Additional solutions may also be added further reactions. however the entire process remains wet throughout the product's creation.	0.01

Tabella 5.5: descrizione dei processi che possono generare rilascio di NM (fonte: van Duuren-Stuurman et al., 2011).

Per il secondo e il terzo scenario ovvero di maneggiamento polveri e spray di prodotti contenenti NM, vengono proposte delle categorie a cui si assegna un moltiplicatore, come mostrato in Tabella 5.6 per le polveri (scenario 2) e in Tabella 5.7 per i liquidi (scenario 3), in cui si riportano anche esempi.

Category	Examples	Score
Handling of products, where due to high pressure, speed or force large quantities of dust are generated and dispersed	Spraying of powders (powder coating), dumping of product from big bags, cleaning of contaminated machines or object with compressed air.	100
Handling of products with a relatively high speed/force which leads to dispersion of dust	Bagging of large quantities of product, mechanical mixing or sieving of large quantities of product.	30
Handling of products with medium speed or force, which leads to some dispersion of dust.	Manual dumping of bags, mechanical mixing or sieving of medium quantities of product.	10
Handling of products with low speed or little force, which leads to some dispersion of dust.	Sweeping of product. Manual mixing or sieving of product. Uncontrolled handling of objects that are heavily contaminated with product.	3
Handling of products with low speed or little force or in medium quantities (several kilograms).	Handling of contaminated objects. Scooping of (kilograms) product. Weighing of products (kilograms).	1
Handling of products in small amounts (up to 100 gram) or in situations where only low quantities of products are likely to be released.	Weighing of 100 gram product. Transport of containers with light contamination.	0.3
Handling of products in closed containers	Transport/shifting of barrels, bottles or plastic bags.	0

Tabella 5.6: categorie di classificazione dei solidi, in termini di polveri e granuli o fiocchi, (scenario 2 della fase1 di compilazione del software) e relativi moltiplicatori (fonte: van Duuren-Stuurman et al., 2011).

Category	Examples	Score
Handling of liquids at high pressure resulting in substantial generation of visible mist or spray/haze	Spraying of product (using high pressure or spray painting), fogging of product producing a visible mist. Spraying of Nanofilm spray.	30
Handling of liquids (using low pressure, but high speed) resulting in generation of a mist or spray/haze	Mixing of products under high velocity using a mixer, uncontrolled pouring of a liquid from a large altitude.	3
Handling of liquids using low pressure, low speed with large or medium quantities.	Mixing/diluting of liquids by stirring, manually drawing off or pouring of product, painting of casings using a roller or brush.	0.1
Handling of (almost) undisturbed liquids (very low speed), very small quantities (under controlled conditions) of liquids in tightly closed containers.	Transport/shifting of containers with liquid. Pipetting small quantities of liquid under laboratory conditions.	0

Tabella 5.7: categorie di classificazione dei liquidi, in termini di particelle disperse in soluzione, (scenario 3 della fase1 di compilazione del software) e relativi moltiplicatori (fonte: van Duuren-Stuurman et al., 2011).

Infine per il quarto scenario di maneggiamento si ricorre a Stoffenmanager dei bulk in quanto al momento si ipotizza non ci sia rilascio di NM da rottura di prodotto finito in cui gli NM sono entrati a far parte della matrice del prodotto stesso.

Altro parametro importante da definire è il contenuto di umidità e le categorie proposte nel software, con relativa descrizione e moltiplicatori da inserire nell'algoritmo sono presentati in Tabella 5.8.

Category	Description	STM score
Dry product (< 5% moisture content)	Dry powder.	1
5 – 10 % moisture content	Powder of which the particles stick to each other while the dry powder form is not sticky. Less dusty than the dry product.	0.1
> 10 % moisture content	Powder that is clearly wet	0.01

Tabella 5.8: categorie e moltiplicatori per caratterizzare il contenuto di umidità (fonte: van Duuren-Stuurman et al., 2011).

Per le polveri, il fattore principale è la *polverosità* ovvero la capacità di andare in aria e i fattori di peso che correlano le caratteristiche delle particelle ad uno score è mostrata di seguito (Tabella 5.9).

Category	Indicative dustiness test result (respirable fraction)	Multiplier
Very high	> 500 mg kg <sup>-1</sup>	1
High	150–500 mg kg <sup>-1</sup>	0.3
Medium	50–150 mg kg <sup>-1</sup>	0.1

Tabella 5.9: calcolo del fattore di peso associato alla polverosità delle particelle (fonte: van Duuren-Stuurman et al., 2012).

Per i liquidi la caratteristica principale è la *viscosità* e anche per questa il SW prevede utilizzo di moltiplicatori, come indicato in Tabella 5.10 ai fini dell'assegnazione di un punteggio.

Classification	Stoffenmanager score
Liquids with low viscosity (like water)	1.0
Liquids with medium viscosity (like oil)	0.3
Liquids with high viscosity (like paste, syrup)	0

Tabella 5.10: classificazione e score per la viscosità (fonte: van Duuren-Stuurman et al., 2011).

E' importante anche indicare la *percentuale di sostanza nel liquido* e le categorie proposte nel software, con relativa descrizione e moltiplicatori da inserire nell'algorithm sono presentati in Tabella 5.11.

<b>Weight fraction categories'</b>	<b>Stoffenmanager score</b>
Undiluted	1
50-99%	0.75
10-50%	0.3
1-10%	0.05
0.01-1%	0.005
<0.01%	0.00005

Tabella 5.11: percentuale di una sostanza nei liquidi (fonte: van Duuren-Stuurman et al., 2011).

Anche *durata e frequenza* sono parametri importanti per il calcolo dell'esposizione e le categorie e i loro moltiplicatori sono in Tabella 5.12 e Tabella 5.13.

<b>Descrizione</b>	<b>Punteggio</b>
<b>Da 4 a 8 ore al giorno</b>	1
<b>Da 2 a 4 ore al giorno</b>	0,5
<b>Da 0,5 a 2 ore al giorno</b>	0,25
<b>Da 1 a 30 minuti al giorno</b>	0,06

Tabella 5.12: calcolo del punteggio associate alla durata del processo (task) (fonte: van Duuren-Stuurman et al., 2011).

<b>Descrizione</b>	<b>Punteggio</b>
<b>Da 4 a 5 giorni per settimana</b>	1
<b>Da 2 a 3 giorni per settimana</b>	0,6
<b>Circa 1 giorno a settimana</b>	0,2
<b>Circa 1 giorno ogni 2 settimane</b>	0,1
<b>Circa 1 giorno al mese</b>	0,05
<b>Circa 1 giorno all'anno</b>	0,01

Tabella 5.13: calcolo del punteggio associate alla frequenza del processo (task) (fonte: van Duuren-Stuurman et al., 2011).

### Trasmissione

Per quanto riguarda le misure di controllo, nel SW Stoffenmanager-Nano vengono proposte categorie di misure di controllo aggiuntive rispetto ai precedenti modelli di esposizione; esse sono riportate in Tabella 5.14 con i relativi moltiplicatori ed una breve descrizione.

Category	Description	STM score
No control measures at the source		1
Use of a product that limits the emission	For example, wetting a powder, spraying of water	0.3
Local exhaust ventilation	Removal of air at the source of the emission. The dangerous substances are captured by an air stream leading them into a hood and duct system	0.3
Containment of the source	The source is fully contained, however, no local exhaust ventilation is used within the containment	0.3
Containment of the source with local exhaust ventilation	Containment of the source in combination with local exhaust ventilation, e.g. a fume cupboard	0.03
Glove boxes/bags	Any form of permanent encapsulation or encasing of the source (which are not opened during the given activity) with a well designed local exhaust ventilation system.	0.001

Tabella 5.14: fattori di calcolo per le misure di controllo (fonte: van Duuren-Stuurman et al., 2011).

La diluizione la dispersione sono determinate dalla ventilazione, naturale o meccanica. Vi sono differenti moltiplicatori a seconda di classificazione near field (NF) o far field (FF), come si evince dalla Tabella 5.15. Nel SW Stoffenmanager-Nano vengono aggiunti i ricambi orari di aria (ACH, air changes per hour) che non sono presenti nello Stoffenmanager per i bulk.

Room size (volume)	No general ventilation (0.3–1 ACH)	Mechanical and/or natural ventilation (3 ACH)	Spraying booth (>10 ACH)
<b>A</b>			
Volume <100 m <sup>3</sup>	10	3	0.1
Volume 100–1000 m <sup>3</sup>	3	1	0.3
Volume >1000 m <sup>3</sup>	1	1	1
Work performed outside	—	1	—
<b>B</b>			
Volume <100 m <sup>3</sup>	10	3	—
Volume 100–1000 m <sup>3</sup>	1	0.3	—
Volume >1000 m <sup>3</sup>	0.3	0.1	—
Work performed outside	—	0.1	—

ACH = air changes per hour.

Tabella 5.15: fattori di calcolo per la ventilazione per near field (A) e far field (B) (fonte: van Duuren-Stuurman et al., 2012).

La separazione è un parametro che indica se il lavoratore è nella stanza di lavoro o se la sua postazione è separata rispetto al processo. Moltiplicatori per il calcolo del punteggio dell'esposizione sono in Tabella 5.16.:

Category		STM score
The worker does not work in a cabin		1
The worker works in a cabin without specific ventilation system	For example in a cabin of a tractor or truck, a cabin not equipped with filters, overpressure system etc. or behind a screen	0.1
The worker works in a separated (control) room with independent clean air supply	The workplace of the worker is in a (control) room that is equipped with an air supply system independent of the air in the room where the source is	0.03

Tabella 5.16: fattori di calcolo per la separazione del lavoratore rispetto all'area di lavoro (fonte: van Duuren-Stuurman et al., 2011).

### **Recettore**

In questo caso vengono valutate le misure di protezione personale (PPE ovvero personal protective equipment), e alle varie opzioni viene assegnato un punteggio che corrisponde alla relativa efficienza di prevenire l'inalazione di sostanze.

Category	Score
<i>Dust</i>	
None	1
Filter mask P2 (FFP2)	0.4
Filter mask P3 (FFP3)	0.2
Half mask respirator with filter, type P2L	0.4
Half mask respirator with filter, type P3L	0.2
Full face respirator with filter, type P2L	0.2
Full face respirator with filter, type P3L	0.1
Half/full face powered air respirator TMP1 (particulate cartridge)	0.2
Half/full face powered air respirator TMP2 (particulate cartridge)	0.1
Half/full face powered air respirator TMP3 (particulate cartridge)	0.1
Full face powered air respirator TMP3 (particulate cartridge)	0.05
Hood or helmet with supplied air system TH1	0.2
Hood or helmet with supplied air system TH2	0.1
Hood or helmet with supplied air system TH3	0.05

Tabella 5.17: categorie di misure di protezione personale da inalazione e moltiplicatori (fonte: van Duuren-Stuurman et al., 2011).

## Algoritmo

L'equazione che mette in relazione i parametri sopra descritti secondo il punteggio loro assegnato attraverso i moltiplicatori, è illustrata di seguito (Figura 5.18). Questa equazione consente di giungere ad un valore di esposizione:

$$B = [(C_{nf}) + (C_{ff}) + (C_{ds})] \cdot \eta_{imm} \cdot \eta_{ppe} \cdot t_h \cdot f_h$$

$$C_{nf} = E \cdot H \cdot \eta_{lc\_nf} \cdot \eta_{gv\_nf},$$

$$C_{ff} = E \cdot H \cdot \eta_{lc\_ff} \cdot \eta_{gv\_ff},$$

$$C_{ds} = E \cdot a,$$

Figura 5.18: algoritmo per il calcolo dell'exposure banding (fonte: van Duuren-Stuurman et al., 2011).

Di seguito si fornisce la legenda dell'algorithm:

- B= punteggio di esposizione;
- th = moltiplicatore per la durata del maneggiamento;
- fh = moltiplicatore per la frequenza del maneggiamento;
- Cds= concentrazione di background (punteggio) associate a sorgenti diffuse; Cnf = concentrazione (punteggio) associata a sorgenti vicine “nearfield”; Cff = concentrazione (punteggio) associata a sorgenti lontane “farfield”;
- g imm = moltiplicatore per la riduzione dell'esposizione associate alle misure di controllo del lavoratore;
- g ppe = moltiplicatore per la riduzione dell'esposizione associate alle misure di protezione personale (PPE);
- **E** = moltiplicatore di emissione (**frazione in peso\*polverosità\*contenuto di umidità**);
- **a** = moltiplicatore per l'influenza della sorgente di **background**;
- **H** = moltiplicatore di maneggiamento (o processo);
- g lc = moltiplicatore per gli effetti delle misure di controllo locali;
- g gv\_nf = moltiplicatore per gli effetti della ventilazione generale in relazione alla dimensione della stanza rispetto all'esposizione da sorgente vicina;
- g gv\_ff = moltiplicatore per gli effetti della ventilazione generale in relazione alla dimensione della stanza rispetto all'esposizione da sorgente lontana
- sorgente vicina o “Near field” inalazione <1m; sorgente lontana o “far field” la restante parte della stanza

Usando l'algorithm viene calcolato un punteggio finale di esposizione che viene suddiviso in 4 classi e su tale classificazione viene assegnato un valore di classe di esposizione che varia da 1 a 4, come illustrato nella tabella seguente (Tabella 5.18) che sarà poi utilizzato per la definizione del rischio.

exposure band	Range Score
<b>1</b>	0- 0,002
<b>2</b>	0.002- 0.2
<b>3</b>	0.2-20
<b>4</b>	20-2000,03

Tabella 5.18: classificazione dell'esposizione in virtù del valore calcolato seguendo l'algorithm (fonte: van Duuren-Stuurman et al., 2011).

### Calcolo del risk banding

Combinando in una matrice i valori ottenuti per l'esposizione (dalla Tabella 5.19) e la classificazione del pericolo, si può prioritizzare il rischio assegnando un valore da 1 che indica alta priorità a 3 che indica bassa priorità, come mostrato nella tabella sottostante.

<b>EXPOSURE BANDING</b>	<b>HAZARD BANDING</b>				
	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>
<b>1</b>	<b>3</b>	<b>3</b>	<b>3</b>	<b>2</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>3</b>	<b>3</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>1</b>
<b>3</b>	<b>3</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>1</b>
<b>4</b>	<b>3</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>

Tabella 5.19: matrice di esposizione e pericolo, combinati per fornire i valori di priorità del rischio (rielaborata da van Duuren-Stuurman et al., 2011).

## **5.2 Applicazione del LCA ai NM: stato dell'arte e problematiche**

L'approccio all'analisi dei nanoprodotto durante tutto il loro ciclo di vita è presente nella comunicazione Europea "Towards a European Strategy for Nanotechnology" COM(2004)338, e nel piano d'azione "Nanosciences and nanotechnologies: An action plan for Europe 2005-2009" COM(2005)243, puntando così ad uno sviluppo responsabile delle nanotecnologie. Inoltre, in queste strategie si propone che gli Stati Membri, le organizzazioni internazionali, l'agenzia Europea, le industrie e altri attori coinvolti e portatori di interesse cooperino per redigere modelli, linee guida e standard per poter effettuare studi di RA nell'intero ciclo di vita.

Si inizia a parlare di applicazioni LCA a NM da un punto di vista tecnico-scientifico nel 2006, durante uno dei più rinomati convegni sull'argomento "Workshop on Nanotechnology and Life Cycle Assessment, Washington, DC, 2-3 October 2006, coorganized by the EC and the Woodrow Wilson Center" che ha riunito esperti internazionali sia di LCA che di nanotecnologie. In questo convegno si prende atto che il LCA, in quanto strumento di valutazione multidisciplinare e olistico, è utile per analizzare, valutare, comprendere e gestire gli impatti delle nanotecnologie sull'ambiente e sulla salute, preparandoci e migliorando l'ingresso di queste tecnologie nel mercato. Questo approccio è utile anche per confrontare le prestazioni ambientali di queste tecnologie emergenti con quelle delle tecnologie tradizionali (Kloepffer et al., 2007). Come visto le nanotecnologie hanno interessanti applicazioni e vantaggiosi utilizzi ma la controparte di tali benefici possono essere gli impatti indesiderati per la salute e l'ambiente, tra cui, ad esempio l'utilizzo, per la produzione, di materie prime rare e un'estrazione o trasformazione ad uso intensivo di risorse. Da un lato quindi vi potrebbe essere un maggiore utilizzo di tali materiali conseguente al previsto uso diffuso di prodotti nanotecnologici, dall'altro occorre considerare che anche il riciclo potrebbe essere più difficile e una percentuale sempre maggiore di queste risorse non verrà recuperata.

In Figura 5.19 vengono presentati le probabili criticità durante ogni fase del ciclo di vita dei nanoprodotto. I benefici apparenti dei nanoprodotto, di solito nella fase d'uso, sono spesso al centro dell'attenzione, mentre i problemi ambientali connessi con i rimanenti stadi del ciclo di vita, a monte ed a valle, tendono ad essere trascurati.

In generale, le tecnologie emergenti non permettono di condurre facilmente una LCA completa, poiché non si conoscono in maniera abbastanza dettagliata i processi e i dati ad esso correlati in input e output e questo crea un "ritardo" di applicazione del LCA in una fase di sviluppo

tecnologico in una fase matura mentre sarebbe utile applicarla alle prime fasi del processo di sviluppo di nuovi prodotti, per una migliore comprensione delle potenziali conseguenze sull'ambiente e sulla salute umana, per prendere decisioni ponderate nella fase di progettazione del prodotto, utilizzando pratiche di produzione sostenibili, ed impiegando le soluzioni alternative in linea con i principi dello sviluppo sostenibile, dell'eco-innovazione e della *green chemistry* (Dhingra et al., 2010). I risultati di tali analisi iniziali non devono essere intesi come criteri per scartare determinati prodotti, perché spesso a questo livello i dati sono vaghi o generalizzati.

Una migliore comprensione delle criticità richiede un approccio iterativo, dove i risultati dello *screening* sono ampliati nei cicli successivi di LCA, attraverso l'inclusione di set di dati più robusti ed accurati, attualmente poco accessibili perché la maggior parte dei produttori li considera riservati. Inoltre, i processi produttivi per la produzione di NM non sono ancora standardizzati, ma sono in costante evoluzione. Perciò, per un dato prodotto, gli impatti ambientali di un metodo di produzione possono variare considerevolmente rispetto a quelli di un altro. Dunque, per affrontare le incertezze relative a questi casi, potrebbe essere utile condurre delle analisi di scenario.

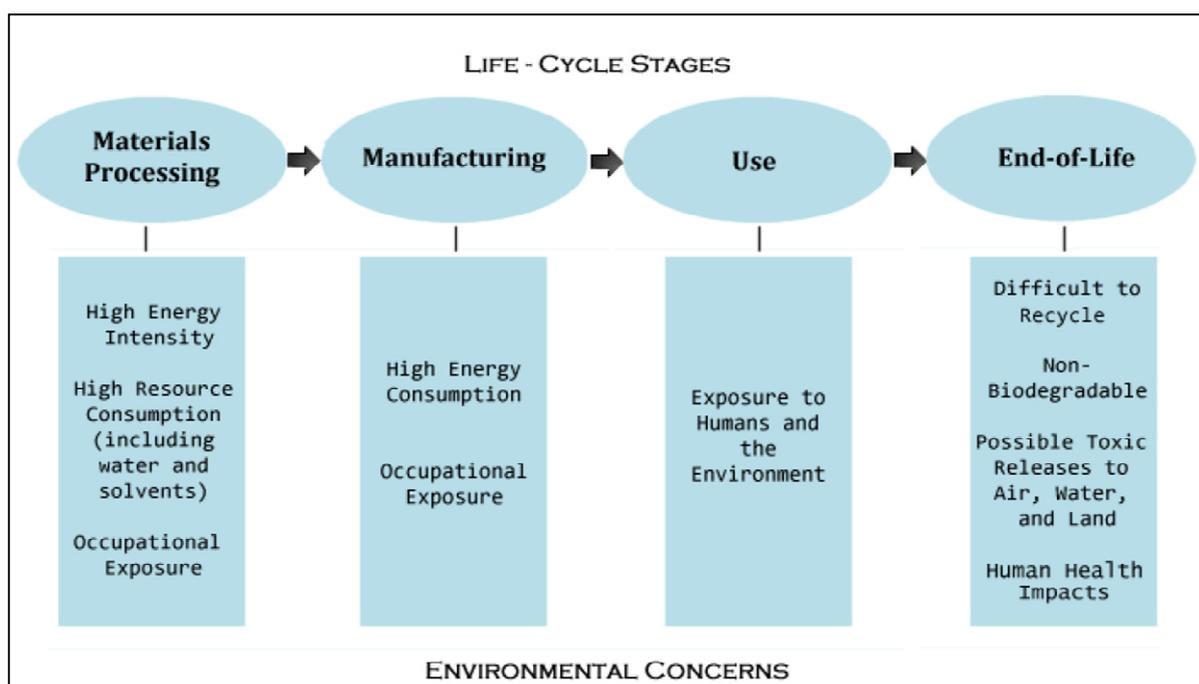


Figura 5.19: criticità durante ogni fase del ciclo di vita di NM (fonte: Dhingra et al., 2010).

## 5.2.1 Casi studio di LCA applicata a NM

Differenti review di tali studi sono presenti in letteratura; si riportano in questo paragrafo la review di Grieger e colleghi (Grieger et al., 2010) e quella di Meyer e colleghi (Meyer et al., 2009).

Nella review di Olsen si evidenziano le tipologie di NM studiati e le fasi del ciclo di vita analizzate (Tabella 5.20).

Reference	Product	Extraction	Production	Use	Disposal
Steinberg et al., 2004	Nanovarnish, styrol catalysis, displays, LED lamps (only use)	X	X	X	X (not displays)
Bauer et al., 2008	PVD coating, CNT-FED display	X	X	X Only FEDs	X Only FEDs
Bakshi et al., 2008	Carbon nano fiber (CNF)	X	X		
Grubb & Bakshi, 2008	Nano-TiO <sub>2</sub>		X		
Seager et al., 2008	SWCNT Li-ion batteries		X		
Healy et al., 2008	SWCNT	X	X		
Köhler et al., 2008	CNT	X	X	X	X
Kushnir & Sandén, 2008	Carbon nanoparticle		X		
Yuan & Dornfeld, 2008	Atomic layer deposition		X		

**Tabella 5.20: elenco di pubblicazioni di studi di LCA con specifica delle fasi del ciclo di vita analizzate (fonte: Grieger et al., 2010).**

Lo studio di Meyer e colleghi, punta ad una migliore comprensione di come la produzione e l’inserimento di NM in prodotti di consumo può contribuire ai potenziali impatti ambientali quali l’effetto serra, il consumo energetico. Dapprima viene analizzato il ciclo di vita di un NM e/o di una nanotecnologia mettendo in evidenza gli aspetti che rivestono un ruolo fondamentale nella definizione del sistema e degli impatti (Figura 5.20). Successivamente gli autori fanno una review (Tabella 5.21) di casi di letteratura di studi di LCA “cradle to gate”, dunque fermandosi alla produzione per insufficienza di dati e studi che comprendano l’intero ciclo di vita, per identificare i principali materiali utilizzati e commercializzati e analizzare i trend di impatti potenziali (per effetto serra e consumo energetico) basati su classificazione dei materiali.

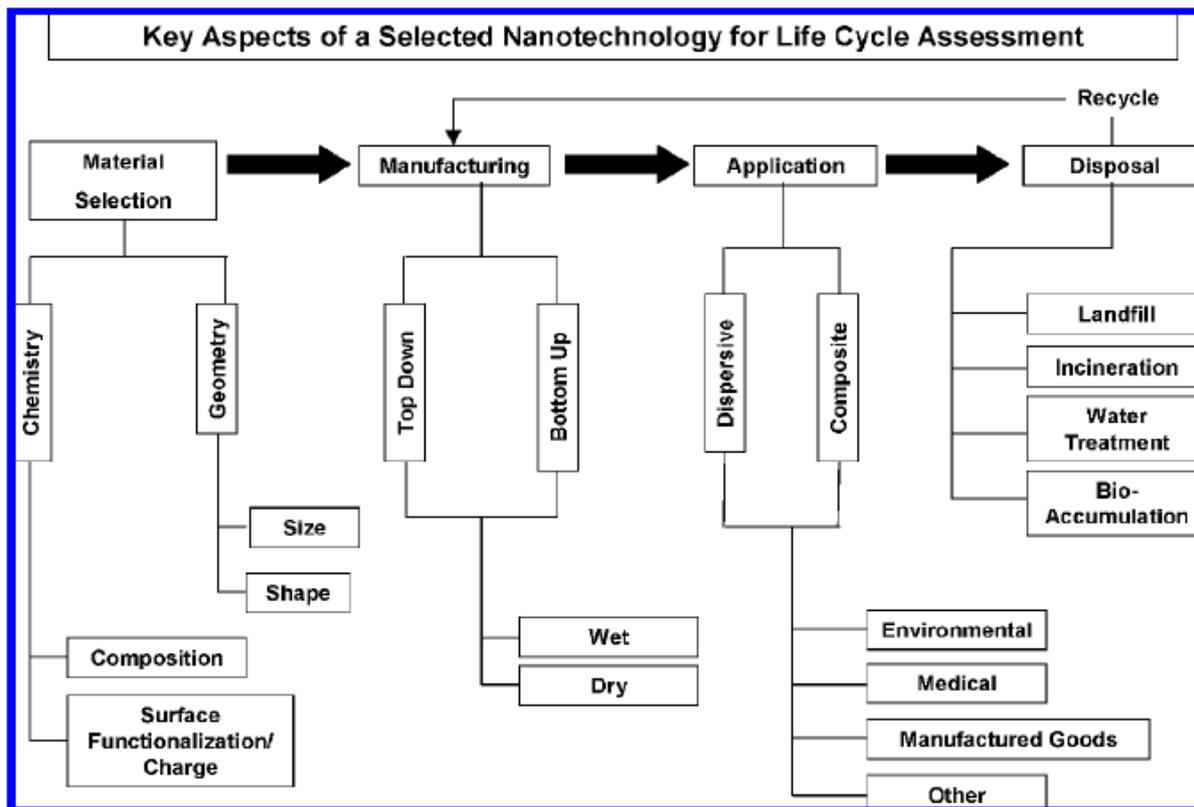


Figura 5.20: aspetti chiave per il LCA di nanotecnologie, per definire il sistema e gli impatti (fonte: Meyer et al., 2009).

study	component/product	assessment type	assessed impact(s)
Khannaa et al.	carbon nanofibers	cradle-to-gate	nonrenewable energy use, global warming potential, ozone layer depletion, radiation, ecotoxicity, acidification, eutrophication, land use
Krishnan et. al	nanoscale semiconductor	cradle-to-gate	nonrenewable energy use, global warming potential
Lloyd and Lave	nanocomposite automobile paneling	cradle-to-grave	nonrenewable energy use, global warming, potential, toxic release, cost
Lloyd et. al	platinum automotive catalyst	cradle-to-grave	nonrenewable energy and resources use, global warming potential, toxic release
Osterwalder et. al	metal nanoparticles	cradle-to-gate	nonrenewable, energy use, global warming potential
Roes et. al	nanocomposites: automobile paneling, agricultural film, packaging film	cradle-to-grave	nonrenewable energy use, global warming potential, ozone layer depletion, abiotic depletion, photochemical oxidant formation, acidification, eutrophication, cost

Tabella 5.21: elenco di pubblicazioni di studi di LCA di vari NM/NP (fonte: Meyer et al., 2009).

Si riportano i principali risultati di un'altra review condotta da Gavankar (Gavankar et al., 2012) che effettua non solo il tentativo di valutare gli studi di LCA presenti in letteratura ma anche di individuare una possibile relazione tra le caratteristiche dei NM analizzati e gli studi di LCA

condotti (Figura 5.21), concludendo che al momento i DB non sono popolati dei dati necessari, ma che bisogna condurre almeno analisi di screening. Viene inoltre riportato il concetto di scalabilità, ovvero di assunzione che un NM si comporti come il suo omologo in scala non-nanometrica se ha dimensioni >30nm e questo in virtù di studi sperimentali (50 casi studio) che comprovano tale assunzione (Auffan et al., 2009).

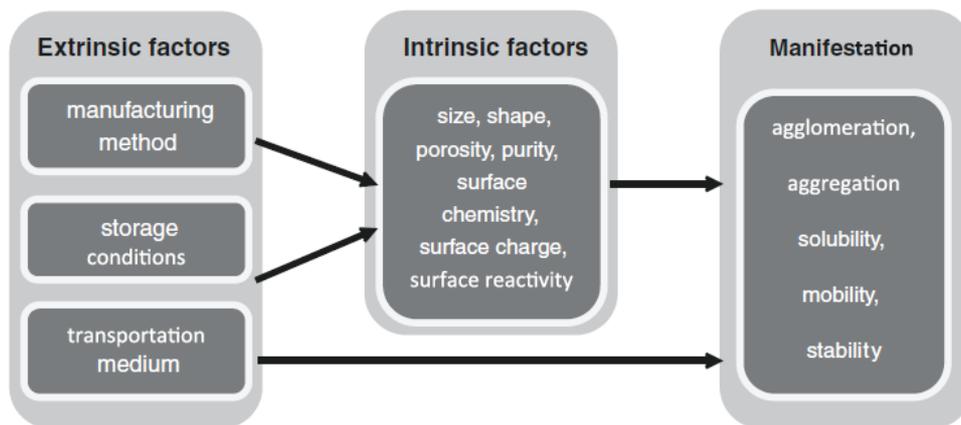


Figura 5.21: relazioni tra proprietà intrinseche dei NM e fattori estrinseci, che contribuiscono al comportamento dei NM (fonte: Gavankar et al., 2012).

Anche l'ENEA ha condotto una review strutturata e di seguito si illustrano brevemente i risultati di tali studi di applicazione di LCA a NM, in particolare dodici (Bauer et al, 2008; Grubb e Bakshi,2010; Healy et al., 2008; Joshi S, 2008; Khanna et al, 2008; Krishnan et al, 2008; Meyer et al. 2011; Roes et al, 2007; Sengul e Theis, 2008; Van der Meulen e Alsema, 2011; Von Gleich et al, 2007; Walser et al, 2011) analizzati con lo scopo di comprendere meglio le problematiche, le aree di criticità e le eventuali direzioni da seguire (Gallo, 2011).

Analizzando gli studi di letteratura per fasi della procedura LCA, si nota che nella definizione degli obiettivi e del campo di applicazione è determinante la scelta dell'unità funzionale, infatti i nanoprodotto possono svolgere funzioni abbastanza innovative, per le quali non è sempre facile specificare alternative funzionali in quanto non sovrapponibili a quelle convenzionali (Healy et al., 2008; Khanna et al, 2008). Si osserva che spesso l'unità funzionale consiste nell'unità di massa mentre in altri casi viene considerata l'unità di prodotto. La quasi totalità degli studi si fonda sul paragone tra i materiali o le tecnologie "tradizionali" rispetto a quelli innovativi su scala nanometrica pertanto accade che le fasi del ciclo di vita comuni (che si assume siano identiche per entrambe le unità funzionali) vengano sempre escluse dall'analisi.

Inoltre, per l'inventario, c'è in generale una mancanza di dati specifici su questi NM poiché spesso gli studi sono soggetti a riservatezza e non si riesce ad avere la disponibilità degli inventari. Pertanto tutti gli studi considerano la produzione spesso anche con dati primari, ma spesso non disponibili al pubblico, mentre la fase d'uso è definita tramite assunzioni eccetto in due studi (Bauer, 2008; van der Meulen, 2011) che si basano su dati primari.

Per quanto concerne la valutazione degli impatti, occorre specificare che le emissioni specifiche da NM non sono caratterizzate in nessuna categoria di impatto. Negli studi vengono sempre considerate categorie di effetto serra e gli aspetti energetici e nella metà dei casi studio analizzati, vengono considerate anche le categorie "tradizionali" di riduzione di risorse, eutrofizzazione e acidificazione, estrazione di minerali, impoverimento dello strato di ozono, patologie respiratorie causate da composti organici e inorganici, formazione di smog fotochimico.. Ad oggi non è possibile valutare impatti delle categorie di ecotossicità e la tossicità umana, perché ancora non ci sono sufficienti dati, fattori di caratterizzazione o standard che permettano di farlo. Come già detto nei paragrafi precedenti, i NM hanno caratteristiche chimico fisiche diverse rispetto ai bulk ma anche comportamento differente che ne influenza l'esposizione e caratteristiche tossicologiche diverse in funzione di diversi parametri come la dimensione, la forma, l'area superficiale, la struttura cristallina, il potenziale z, e questo ne influenza gli effetti. Solo 2 studi effettuano la normalizzazione (Healy et al., 2008; Khanna et al., 2008).

Vista l'incertezza sui dati vengono spesso fatte analisi di sensibilità.

Per quanto riguarda l'analisi degli studi di letteratura per fasi del ciclo di vita, emerge che la produzione dei NM mostra spesso processi più energivori rispetto a quelli tradizionali, ma tale svantaggio spesso si assume essere compensato dai vantaggi di questi nuovi materiali nella fase d'uso grazie al miglioramento di proprietà meccaniche, elettriche e biocide (Sengul e Theis, 2008). Inoltre i processi di produzione hanno spesso bassi rendimenti di produzione perché processi innovativi e spesso sperimentali. Grazie alle proprietà meccaniche, sono necessarie quantità molto piccole di nanomateriali per raggiungere lo stesso livello di funzionalità. Però è importante correggere l'idea diffusa che, siccome i nanomateriali sono tipicamente una piccola frazione del prodotto totale, i nanoprodotto non abbiano prestazioni ambientali peggiori dei prodotti tradizionali. L'incremento dei carichi ambientali può essere significativo se considerato a livello regionale o globale (Meyer et al., 2011).

Altro problema riguarda il fine vita dei nuovi prodotti che viene considerato in maniera molto marginale o molto più spesso non viene affatto considerato. Anche la fase di uso è entro i confini di

pochi studi, che in ogni caso la indagano per mezzo di ipotesi o scenari, solo uno studio (van der Meulen e Alsema, 2011) include dati primari.

## **5.2.2 Sintesi delle principali problematiche e necessità dell’LCA per i NM**

Pochi sono dunque i casi studio di LCA applicata a NM reperibili in letteratura ed essi riportano differenti scopi e obiettivi:

- Confronto tra tecnologie e/o prodotti
- LCA semplificata: per flussi (es. bilancio energetico), categorie di impatto (es. Carbon footprint), step del ciclo di vita (soprattutto produzione)
- Difficoltà nell’utilizzo dei dati pubblicati di LCA per: aggregazione di dati, mancata considerazione dei rilasci in fase di produzione, scarsa conoscenza sui trattamenti di fine vita
- Mancanza dei fattori di caratterizzazione per le categorie di tossicità. Ci si interroga se sia corretto supplire con le caratteristiche del bulk.

Pertanto ad oggi si assiste al fatto che non vi sia in LCA una modalità differente per analizzare i NM dai bulk. Seppur con questi gap e incertezze di analisi gli studi di LCA devono essere condotti perché hanno il valore aggiunto di fornire la prospettiva del ciclo di vita e dunque di mettere alla luce problematiche relative all’intero ciclo di vita, altrimenti non considerato in quanto spesso si valuta la fattibilità tecnica delle nuove tecnologie.

Si richiedono dunque maggiori informazioni per colmare i gap analizzati nel precedente paragrafo e le seguenti necessità sono di fondamentale importanza per implementare l’applicazione di LCA a tale settore:

- Necessità di intervenire a livelli iniziali di tecnologia e anche nel design (safe by design).
- Per studiare in maniera completa il compromesso tra vantaggi e svantaggi dal punto di vista ambientale è necessario condurre degli studi di LCA basati su unità funzionali costituite da unità di prodotto, non unità di massa.
- Analizzare l’intero ciclo di vita e non solo la fase della produzione in quanto è ormai noto (Muller e Nowack, 2008) che durante il fine vita dei prodotti vi è un forte potenziale di

rilascio di NP e NM dai sistemi di trattamento (depuratori, inceneritori e discariche) e pertanto se non vi sono efficaci sistemi di cattura di tali componenti essi vanno a finire in ambiente.

- Strutturare delle funzioni tipiche, come base per la definizione di confini del sistema comuni, per consentire confronti
- Necessità di dati e di consistenza degli stessi: incoraggiare le aziende a collaborare ad un obiettivo comune di avere database disponibili ma che scrivere articoli in cui non si perda la completezza e la documentazione dei dati in modo che siano attendibili e utilizzabili. Dati più robusti consentirebbero anche una migliore comprensione delle criticità basata proprio sull'approccio iterativo del LCA, dove i risultati dello screening sono ampliati nei cicli successivi di LCA, attraverso l'inclusione di set di dati più robusti ed accurati
- Necessità di documentare il rilascio di nanoparticelle, anche senza modelli applicabili per la valutazione degli impatti, sulla base di procedure concordate.
- Necessità di definire metriche appropriate per l'inventario e la valutazione degli impatti (ad esempio: superficie, numero di concentrazione, ecc.), per migliorare il collegamento tra l'esposizione e gli effetti e faciliterebbe l'esecuzione della LCA dei NM.
- Includere svariate categorie di impatto nello studio e non solo quelle di interesse per bilancio energetico o quelle che mettono in risalto la sola fase di utilizzo dei NM.
- Elaborare fattori di caratterizzazione, seppur parziali che possano prendere in considerazione solo alcune NP, alcuni comparti ambientali con inevitabili limiti a includere tutti i processi che intervengono in ciascun comparto. Deve essere menzionato che nel metodo USETOX, che analizza le tossicità delle sostanze, si sta cercando di inserire la parte relativa ai fattori di caratterizzazione per i NM (Salieri et al., 2013). Tale metodo, implementato nei SW di LCA consentirà di svolgere studi di valutazione di impatto con categorie ambientali tradizionali e categorie di tossicità.
- Analisi di scala. Può accadere che la valutazione degli impatti dei NM sia solo una parte di uno studio di LCA e potrebbe essere anche una parte trascurabile da un punto di vista quantitativo e in funzione dell'unità funzionale dello studio. Questo può essere vero se lo studio concerne un solo prodotto ma se si effettua una valutazione di scala (e quindi una valutazione su un mercato che includa quantità superiori di prodotto) gli impatti saranno più evidenti in quanto verrà richiesta una quantità maggiore di nano-prodotti (Dhingra, 2010).

- Includere aspetti di valutazione di impatti relativi a esposizione occupazionale. Tali aspetti non sono presenti nel LCA ma un filone di ricerca sta intraprendendo questa via. Esiste uno studio di implementazione di tale categoria (Scanlon et al., 2013), ma non è specifico per NM. In questo studio si prevede la costruzione di un indicatore il “work environment disability-adjusted life year” (WE-DALY), ovvero il numero di anni persi sul lavoro da una popolazione, che considera gli anni di vita persi a causa di morte prematura e gli anni di vita vissuti con patologie/disabilità. L’elaborazione di tale indice richiede dati derivanti dalle industrie inerenti i lavoratori. Questo lavoro di tesi suggerisce che tale valutazione può essere inclusa attraverso un utilizzo combinato con altre metodologie ed in particolare con il RA occupazionale.
- Includere aspetti socio-economici. Tali aspetti sono rilevanti soprattutto nella fase di sviluppo di una tecnologia emergente e sono di supporto ai decreti. Pertanto bisognerebbe sviluppare un manuale guida che aiuti a valutare la differente natura e tipologia di applicazione di un NM e a fornire un quadro che tenga in considerazione sia gli aspetti di sostenibilità ambientale che i costi e gli impatti sociali di uno specifico nano-prodotto.

La maggior parte di queste necessità prevede che negli sviluppi futuri gli studi di LCA siano combinati con strumenti di valutazione socio-economici, altri strumenti di valutazione ambientale che consentano di giungere a risultati completi ed efficaci, quali il RA, anche per l’esposizione occupazionale. Esempi di tali applicazioni verranno forniti nel successivo paragrafo e questo stesso lavoro di tesi costituisce un altro esempio di approccio con suggerimento di framework di utilizzo combinato come descritto nel capitolo 3, per gli aspetti metodologici e nel capitolo 6, con il caso studio.

### ***5.3 Casi studio di applicazione di LCA e RA ai NM***

Nel paragrafo 2.5 vi è stata la review della letteratura sulle possibilità di approccio combinato tra LCA e RA per sostanze chimiche generiche. In questo paragrafo invece si focalizza l’attenzione sul settore di applicazione dei NM.

Innanzitutto si riporta l’importante lavoro che l’OECD sta conducendo sulla sostenibilità dei NM attraverso il gruppo di lavoro SG9 verte su “Environmentally Sustainable Use of Manufactured

Nanomaterials" entro il Working Party for Manufactures Nanomaterials" (WPMN). Attraverso il lavoro di questo gruppo avviatosi grazie ad un Workshop "Environmentally sustainable use of manufactured nanomaterials" tenutosi a Roma nel 2011 e di cui è disponibile il report OECD (OECD n.39, 2013), da un lato si conferma la necessità di un approccio di ciclo di vita - LCT, già consolidata per la valutazione di sostenibilità di tecnologie in particolare quelle emergenti ed innovative e si individua nel LCA lo strumento di applicazione, dall'altro si promuove l'utilizzo combinato con il RA.

Di seguito si analizzano invece gli articoli peer reviewed sull'utilizzo combinato di LCA e RA per i NM. Si potrà notare come nella maggior parte dei casi vi sono elaborazioni concettuali e metodologiche ma pochissime sono le applicazioni a casi studio.

- Come detto nel paragrafo sulle differenze tra le caratteristiche delle due metodologie, il LCA porta a valutazioni relative, comprende più processi e analizza molteplici flussi caratterizzandoli secondo numerose categorie di impatto ambientale, invece il RA porta a valutazioni assolute associate all'analisi di flussi di singole sostanze, diverse sostanze analizzate portano e diversi scenari. Partendo da questi concetti, illustrati nella parte a della Figura 5.22, Grieger e colleghi (Grieger et al., 2012) propongono un'analisi combinata LCA e RA per un ipotetico nanoprodotta, come illustrato nella parte b della stessa immagine. Si evincono le differenze del concetto di ciclo di vita come concepite in RA e LCA: in LCA il ciclo di vita sono gli step correlati al prodotto entro il sistema tecnologico analizzato e in base all'unità funzionale e tutto ciò che fa parte dei confini del sistema viene computato; nel RA il ciclo di vita si riferisca al destino di una singola sostanza chimica che viene emessa ad un certo tempo in certo sito; il risultato stesso di RA è un valore assoluto.

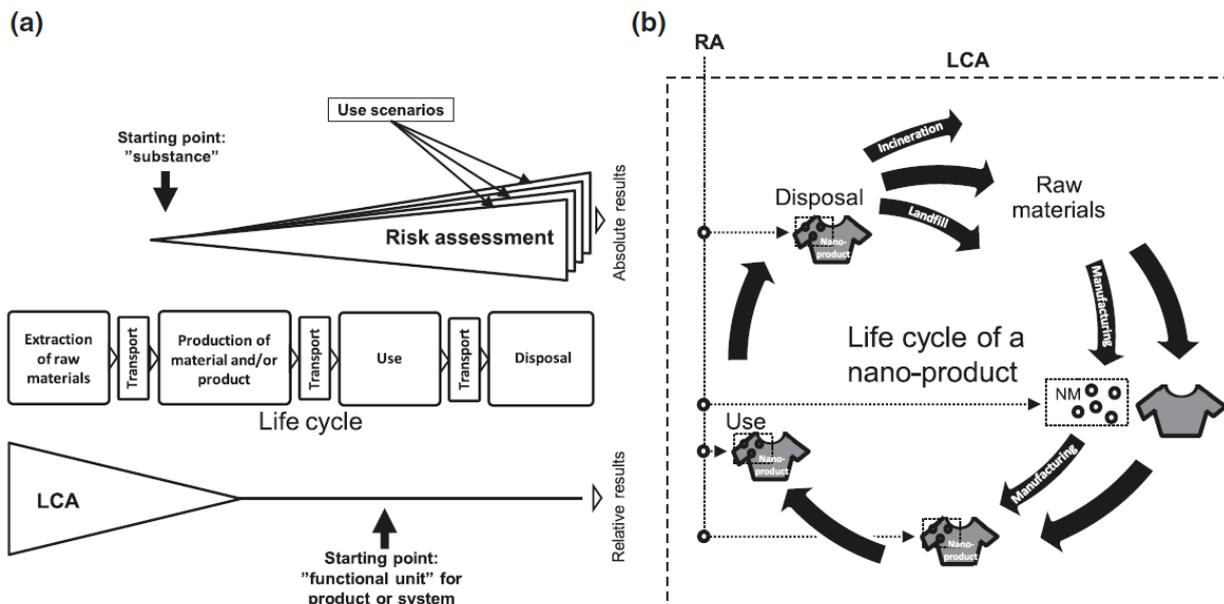


Figura 5.22: confronto tra LCA e RA da un punto di vista metodologico (parte a, a sinistra) e operativo, nel loro utilizzo complementare per un ipotetico nano-prodotto (parte b, a destra) (fonte: Grieger et al., 2012)

- Un altro approccio concettuale ad utilizzo combinato di LCA e RA è fornito dallo studio di Sweet e Strohm (Sweet e Strohm, 2006), mostrato in Figura 5.23, in cui si cerca un approccio proattivo che promuova lo sviluppo di nuove tecnologie piuttosto che ritardarle a causa del principio di precauzione. Infatti sui NM la mancanza di dati e conoscenze potrebbe rallentare la loro crescita esponenziale e pertanto viene suggerito dagli autori di investire in ricerca per lo sviluppo di strumenti di valutazione proattivi. La primaria necessità evidenziata è la disponibilità di dati sia qualitativi che quantitativi per condurre le analisi e tali dati devono essere forniti da produttori, istituzioni, università e comunità scientifica, pareri di esperti, gruppi individuali (associazioni) e tutti gli attori portatori di interesse coinvolti nel ciclo di vita e in quanto potenziali recettori.

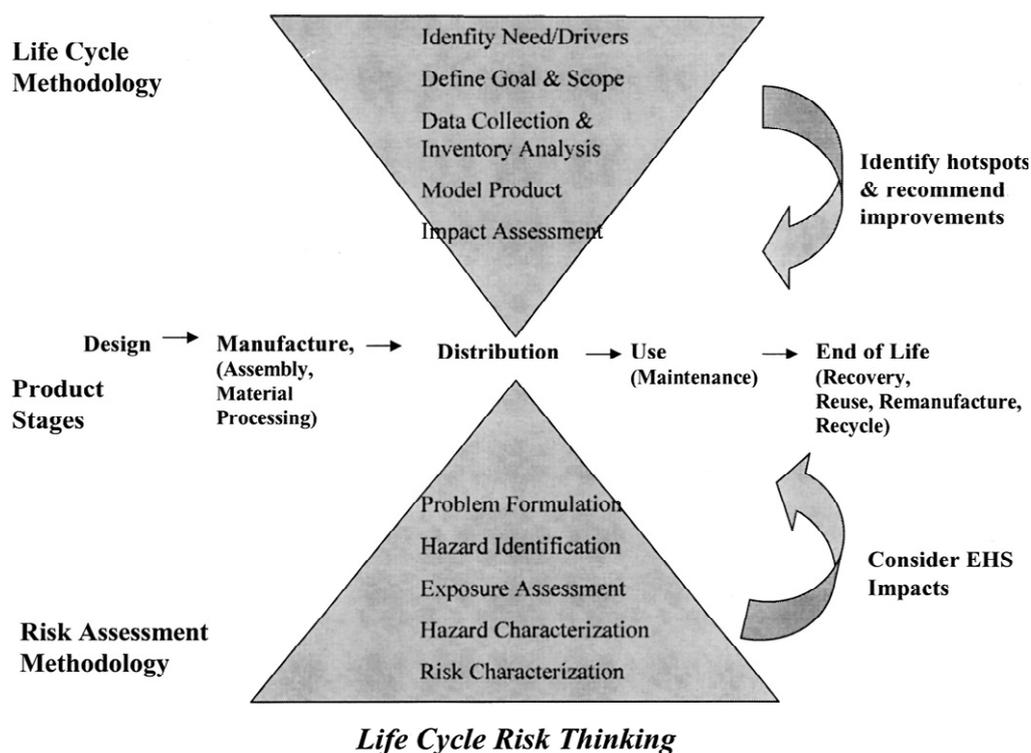


Figura 5.23: proposta di modello che possa correlare il LCA al RA (fonte: Sweet e Strohm, 2008)

- Un utilizzo combinato del RA condotto secondo “opinione di esperti” e LCA, in quanto si segue il ciclo di vita dei prodotti è fornita da Wardak e colleghi (Wardak et al., 2008) ed illustrata in Figura 5.24. Pertanto gli scenari da analizzare sono descritti secondo approccio LCA mentre le principali cause di rischio, dette “risk triggers”, da attribuire ai NM sono descritte da esperti in termini di accadimento e intensità del rischio, proprietà che possono influenzare e/o determinare il rischio, per le varie fasi del ciclo di vita sottoposto ed analisi. La metodologia è applicata a una caso studio (deodorante) e si pone lo scopo di comparare i diversi nanoprodotti secondo i fattori di cause di rischio, scenari, lacune di conoscenza e di regolamentazione; questo studio prende in considerazione i primi due fattori e si ripropone di approfondirli. Una delle conclusioni preliminari è che anche l’incapacità da parte di esperti di esprimere giudizio su scenari e cause di rischio è indicativa in quanto fornisce indicazioni su linee di ricerca da prioritizzare.

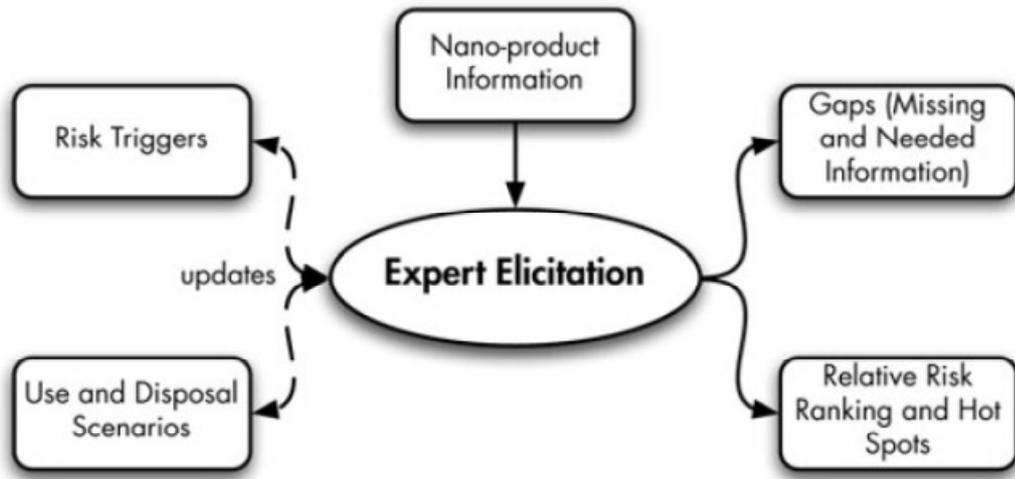


Figura 5.24: esempio di un quadro di riferimento utilizzato per l'identificazione del rischio (fonte: Wardak et al., 2008).

- Per superare le incertezze legate alle scarse conoscenze e di dati sui NM, si propone di applicare l'approccio del ciclo di vita combinato con le crescenti informazioni su tossicità ed esposizione dei NM (Som et al., 2010). Al fine di poter integrare i dati di rischio nel LCA, occorre che si presti particolare attenzione ad alcuni aspetti e vengano previste alcune modifiche del metodo stesso: prestare attenzione alla differente terminologia (ad es. concetto di ciclo di vita); identificazione dei flussi di rilascio dei NM nelle varie fasi del ciclo di vita e della loro tipologia (se in forma libera, aggregata o agglomerata); distinguere tra esposizione ambientale ed occupazionale; prestare attenzione ad eventuali contaminazioni soprattutto durante la fase di uso (contaminazioni con fonti "naturali" di NM); rafforzare la valutazione nella fase di design, specificando se i NM vengono prodotti secondo le regole della green chemistry e quindi apportando benefici ambientali e se ci sono sostanze che possono sostituire i NM nello specifico prodotto in analisi e che assolvendo la stessa funzione, possono arrecare maggiori benefici.
- - Un approccio di utilizzo combinato è stato elaborato da Shatkin e colleghi (Shatkin et al., 2008) ed è nominato Nano LCRA (Life Cycle Risk Assessment). Prevede dieci fasi:
  1. Descrizione del ciclo di vita del prodotto.
  2. Identificazione dei materiali e valutazione del potenziale pericolo in ogni fase del ciclo di vita.
  3. Valutazione qualitative di esposizione per tali materiali

4. Identificazione delle fasi del ciclo di vita in cui può verificarsi l'esposizione
  5. Valutazione dei potenziali effetti di (eco)tossicità nelle fasi del ciclo di vita
  6. Analisi del rischio potenziale per le fasi del ciclo di vita
  7. Identificazione delle incertezze e dei dati mancanti
  8. Sviluppo di strategie di mitigazione e gestione del rischio
  9. Raccolta di dati aggiuntivi
  10. Iterazione del processo, riconsiderazione delle assunzioni fatte e revisioni degli step di valutazione e gestione
- Altro approccio è quello del Comprehensive Risk Assessment (CEA) proposto da Davis (Davis, 2007) che combina la valutazione di impatti ambientali effettuata tramite il LCA, con la valutazione dell'esposizione e l'inclusione degli effetti tossicologici, effettuata tramite RA. In tale approccio si parte da una valutazione basata su LCA per caratterizzare i potenziali impatti dei NM, poi si identificano i contaminanti primari e secondari che risultano essere di interesse in quanto rientrano nelle vie di esposizione analizzate. Il processo termina con la valutazione degli effetti sulla salute umana e sull'ecosistema.

La mancanza di dati rende difficoltosa l'applicazione di questi approcci e quadri di riferimento ma sicuramente in futuro, avendo a disposizione maggiori dati di processo, di caratterizzazione dei NM e di esposizione ed effetto degli stessi, tali approcci si riveleranno utili per le valutazioni non solo dei benefici ma anche delle conseguenze dell'uso dei NM.

## 6 Applicazione dell'approccio combinato: il caso studio

Il caso studio verte su applicazione a produzione di nanofluidi (NF). Tale studio è stato condotto nell'ambito di un progetto Europeo del 7° programma quadro, denominato "NANOHEX" ([www.nanohex.org](http://www.nanohex.org)). Il progetto è stato finalizzato allo scale up di promettenti tecnologie di refrigerazione basate su nanofluidi. Un nanofluido è un fluido, generalmente acqua o miscela di acqua e glicole in cui vengono sospese nanoparticelle di metalli, ossidi di metalli, nanotubi di carbonio (CNT) in funzione dell'utilizzo finale. Infatti i nanofluidi possono essere utilizzati per ottenere trasferimento di calore in radiatori, motori, sistemi di condizionamento o refrigeratori.

Lo studio è stato condotto in collaborazione con ENEA che ha curato, per il progetto Nanohex, la valutazione degli impatti su ambiente, salute e sicurezza (EHS) lungo il ciclo di vita di sistemi di refrigerazione per data centres utilizzando NF. Lo studio ha preso in analisi differenti NF a partire da particelle di: ossido di zirconio, carburo di silicio, ossido di alluminio, ossido di titanio nanotubi di carbonio (MWCNT). La scelta finale è ricaduta sul NF di allumina è stata dettata dall'analisi di fattibilità tecnica, in quanto da un punto di vista EHS non è stata rilevata una preferenza o raccomandazione.

In questa tesi non si riportano i risultati dello studio condotto per il progetto su tutto il ciclo di vita ma ci si ferma alla produzione del NF di allumina secondo due vie di produzione (single-stage e two-stage) in quanto su questo si è cercato di applicare il quadro di riferimento di approccio combinato di LCA e RA sviluppato in questa tesi di dottorato.

Il processo single-stage incorpora nella stessa linea produttiva la produzione del NF a partire da nanoparticelle (NP) che vengono disperse a formare una sospensione stabile. Se invece le NP vengono acquistate separatamente, saranno necessari due step di processo (two-stage) e le apparecchiature per la produzione del NF consteranno nel recipiente per l'omogeneizzazione e la macinazione o gli ultrasuoni per la dispersione, mentre reattori, forni e autoclave per la produzione della NP, sono necessari, in aggiunta ai precedenti, solo per il single stage. Da un punto di vista tecnico la produzione il single-stage è versatile perché consente la produzione di differenti NF, invece two-stage è veloce ed economicamente conveniente. L'applicazione dell'approccio combinato ci indicherà se anche da un punto di vista di EHS si può dire altrettanto.

L'applicazione del quadro di riferimento, proposto e descritto nel capitolo 3, a tale caso studio prevede l'applicazione delle quattro fasi riportate in Figura 3.2:

Fase 1: DEFINIZIONE SISTEMA TECNOLOGICO.

Fase 2: RACCOLTA DATI.

Fase 3: VALUTAZIONE DEL RISCHIO E QUANTIFICAZIONE DEGLI IMPATTI.

Fase 4: INTERPRETAZIONE.

Per l'applicazione specifica è stato possibile sviluppare l'approccio combinato in tutte le fasi eccetto che per la fase 3, in cui LCA e RA sono applicate in maniera separata, e pertanto il quadro di riferimento è stato applicato come illustrato in Figura 6.1. Questo a causa delle lacune di dati e di modelli che affliggono i NM, in particolare gli ossidi metallici, come già esplicitato nel capitolo precedente e che ne rendono al momento impossibile una valutazione quantitativa di RA.

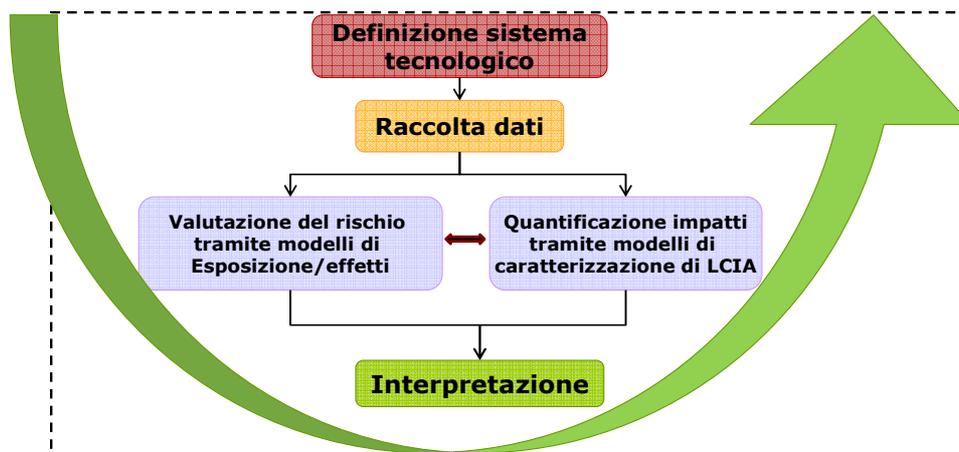


Figura 6.1: schema del quadro di riferimento per un approccio combinato di LCA e RA.

Nei successivi paragrafi vengono descritte le fasi dell'approccio combinato applicate al caso studio di produzione di nanofluido di allumina:

Fase 1: DEFINIZIONE SISTEMA TECNOLOGICO.

Fase 2: RACCOLTA DATI.

Fase 3a: VALUTAZIONE DEL RISCHIO attraverso studio di RA occupazionale qualitativo.

Fase 3b: QUANTIFICAZIONE DEGLI IMPATTI attraverso studio di LCA.

Fase 4: INTERPRETAZIONE dei risultati.

## 6.1 Fase 1: Definizione del sistema tecnologico

Nel quadro di riferimento proposto di approccio combinato di LCA e RA, la prima fase serve a definire un comune sistema tecnologico e, nel caso studio presentato in questa tesi, questa fase è costituita dalla produzione di nanofluido di allumina.

Nel sistema tecnologico preso in considerazione la produzione di nanofluido di allumina avviene secondo due vie di produzione, che verranno poste a confronto:

- “single-stage”, ovvero un unico passaggio produttivo basato su sintesi chimica ad umido per formare e disperdere le NP in un fluido, in particolare l’etanolo e acqua (Figura 6.2)

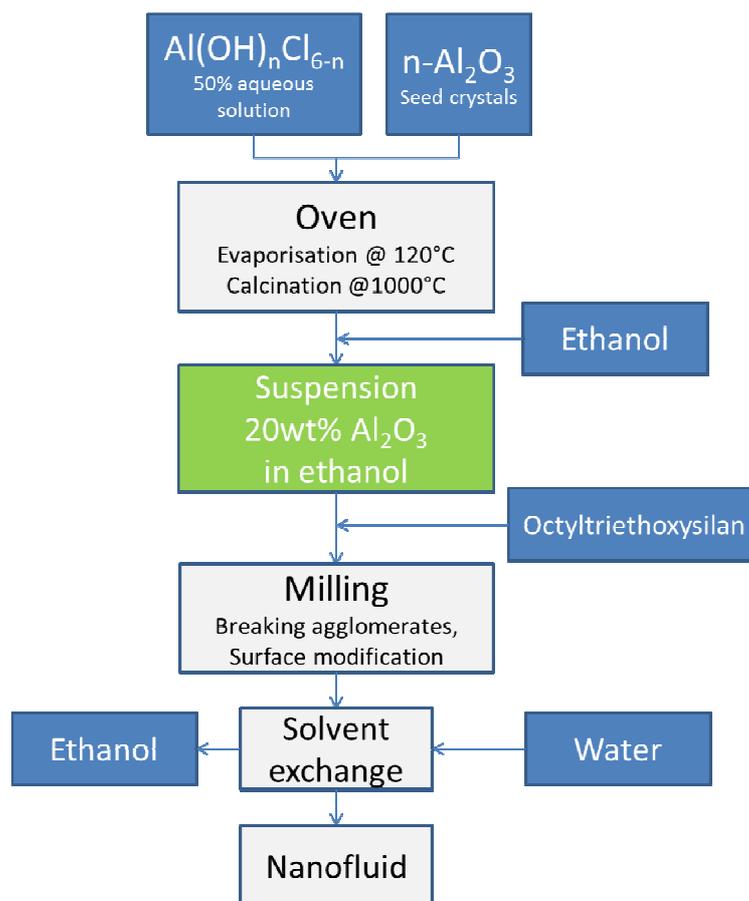


Figura 6.2: schema del processo single-stage.

- “two-stage”, basato su miscelazione con un fluido a partire da NP acquistate (Figura 6.3).

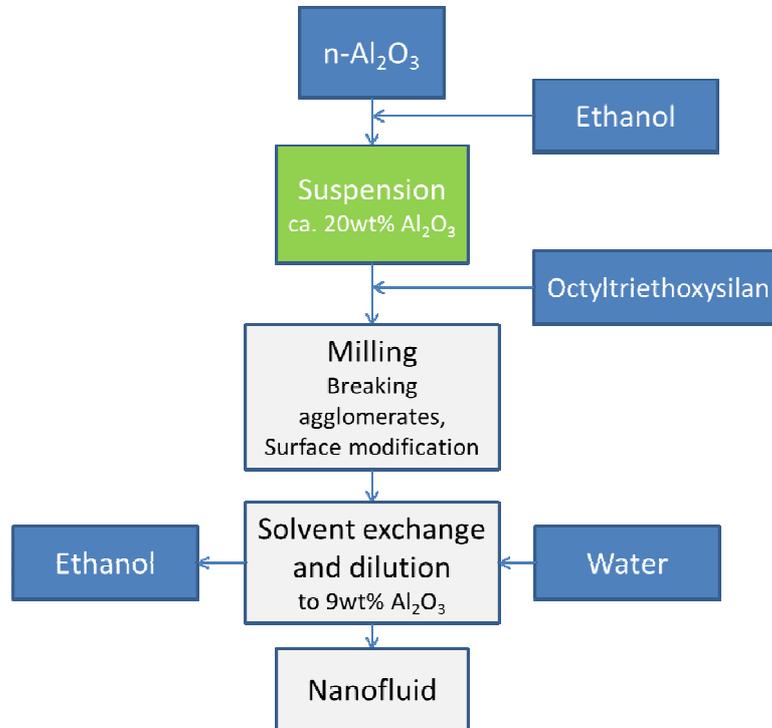


Figura 6.3: schema del processo two-stage.

La descrizione del sistema tecnologico in questa prima fase risponde alle esigenze dei metodi di LCA e RA e nello specifico:

- l’ottica LCA è soddisfatta in quanto si analizza il ciclo di vita nanofluido di Allumina “cradle-gate” (ovvero dalla culla al cancello); non vengono incluse le fasi di distribuzione, uso e fine vita. Viene identificato lo *scopo* dello studio ovvero di effettuare una valutazione comparativa tra due vie di produzione di un nanofluido di allumina, in virtù di una comune *funzione* (produzione quantitativa di nanofluido di allumina). Inoltre, come richiesto nella prima fase LCA sono definiti i *confini del sistema* sui cui raccogliere i dati, la loro relativa *qualità* e i *metodi* utilizzati per la valutazione degli impatti.
- Secondo quanto avviene nel RA, vi è la definizione del problema ovvero l’individuazione di attività ad emissione potenziale di sostanze pericolose (produzione di NP- Al e NF- Al, single-stage e two-stage) e del target che in questo caso sono i lavoratori.

### 6.1.1 Definizione dell'obiettivo e dello scopo secondo LCA

Lo studio LCA è stato sviluppato in linea con le norme della serie ISO 14040 (ISO 14040 2006a e 2006b) e considerando l'handbook pubblicato dalla piattaforma Europea sulil LCA come parte del sistema internazionale di riferimento per il LCA, l'International Reference Life Cycle Data System - ILCD (JRC-IES, 2010).

Lo *scopo* dello studio è di effettuare una valutazione comparativa degli impatti ambientali di due vie di produzione del NF di allumina, in virtù di una comune *funzione* (produzione quantitativa di NF di allumina) del sistema. L'unità funzionale è di 1000kg di NF di allumina e i *confini del sistema* sui cui raccogliere i dati vanno dalla culla al cancello (cradle to gate).

I processi inclusi nel sistema del single-stage sono:

- materiali per la produzione del cloridrato di poli-alluminio;
- produzione e trattamento di rifiuti derivanti dai processi per ossido di alluminio, etanolo e acqua;
- consumi elettrici, secondo il mix europeo a basso voltaggio ripartito, secondo il database Ecoinvent (Ecoinvent DB v.2, 2010) in 29,2% di energia nucleare, 15,5% di energia idroelettrica, 50,7% di energia da combustibili fossili, 3,3% di energia da fonti rinnovabili e 1,2% di energia ricavata da rifiuti;
- trasporto e imballaggio di materiali e prodotti semilavorati;
- smaltimento di rifiuti incluso l'incenerimento del cartone e dei rifiuti speciali (scarti di soluzione di etanolo).

I processi inclusi nel sistema del two-stage sono:

- produzione di nanopolvere di allumina, inclusi i consumi energetici e la produzione dell'alluminio primario;
- produzione e trattamento di rifiuti derivanti dai processi per etanolo e acqua;
- consumi elettrici, secondo il mix europeo a basso voltaggio ripartito come sopra descritto;
- trasporto e imballaggio di materiali e prodotti semilavorati;
- smaltimento di rifiuti incluso l'incenerimento del cartone e dei rifiuti speciali (scarti di soluzione di etanolo).

I principi di *qualità* dei dati danno priorità a dati primari là dove possibile reperirli, altrimenti provenienti da Database (per omogeneità dello studio si utilizza un database, Ecoinvent DB v.2) o di letteratura. Il *metodo* utilizzato per la valutazione degli impatti è l'IMPACT 2002+ implementato per la categoria di effetto serra dall'indicatore IPPC per quanto riguarda l'orizzonte temporale (Integrated Pollution Prevention and Control, concetto introdotto con la Direttiva 96/61/CE del 24 novembre 1996, anche chiamata direttiva IPPC). Infatti, secondo il metodo IMPACT (Jolliet et al., 2003) la scala temporale da considerare per la categoria midpoint dell'effetto serra è di 500 anni, per tener conto di effetti a lungo termine, ma come raccomandato dal ILCD Handbook (JRC-IES, 2011) anche l'indicatore IPPC che considera effetti su 100 anni viene tenuto in considerazione per gli impatti sulla categoria dell'effetto serra. Il software utilizzato per la modellazione è il Gabi 4.1, distribuito dalla PE International.

### **6.1.2 Definizione del problema secondo RA**

La definizione del problema come anticipato è l'individuazione di attività ad emissione potenziale di sostanze pericolose (produzione di NP- Al e NF- Al, single-stage e two-stage) e del target e il focus dello studio è stato lo studio del rischio sanitario (ovvero Human Health Risk Assessment, come definito nel paragrafo 2.3) rilevante per i lavoratori. Questo è in accordo con il progetto entro cui ricade l'analisi ma un'ulteriore considerazione è stata fatta grazie all'analisi del sistema tecnologico oggetto di studio che ha portato ad escludere il RA ecologico. Infatti il rilascio potenziale in ambiente di NP durante la fase di produzione è trascurabile e, poiché l'utilizzo di NF è in un circuito chiuso, le potenziali dispersioni potrebbero verificarsi solo in caso di incidenti che non sono obiettivo dello studio. Per questo motivo, in questa tesi, primo studio di valutazione dei rischi e degli effetti di tali sostanze, è stata considerata solo l'esposizione occupazionale dei lavoratori durante la fase di produzione.

Inoltre come già detto lo studio di RA è stato di tipo qualitativo, in virtù dei limiti di conoscenza del comportamento di NM e della mancanza di dati su esposizione e tossicità di NM, NP e conseguentemente NF.

Per il processo di single-stage il RA qualitativo è stato sviluppato sulla produzione del NF partendo dal precursore in forma bulk. Nel processo two-stage il RA qualitativo è stato sviluppato sulla produzione del NF e sulla produzione del precursore in forma nanometrica (NP di allumina).

Lo studio qualitative di RA è stato sviluppato utilizzando il software Stoffenmanager Nano, uno strumento disponibile on-line che riflette le attuali conoscenze sul rischio occupazionale associato a inalazione di NM, descritto nel paragrafo 5.1.5.

## **6.2 Fase 2: Raccolta dati**

La definizione di un comune sistema tecnologico consente di identificare i *confini* e quindi i processi da analizzare e *predisporre in maniera adeguata ed efficace la raccolta dei dati* in input e in output dai processi.

I dati utilizzati in questo studio sono:

- primari: raccolti direttamente da aziende partner di progetto attraverso la somministrazione di questionari e schede di raccolta dati, per il NF di allumina;
- di letteratura, attraverso bibliografia, per i dati sulla nanopolvere di allumina e sul cloridrato di poli-alluminio;
- da database (Ecoinvent DB v.2, 2010).

In linea con le due metodologie, la raccolta dati è stata predisposta considerando i dati di processo necessari all' LCA e i dati necessari per la valutazione qualitativa del rischio in virtù della definizione di processi, sostanza e target, fornendo alle aziende dei questionari onnicomprensivi.

I questionari sono stati sia di carattere generale che più specifici attraverso l'utilizzo di tabelle e fogli excel e hanno incluso:

- informazioni sulle sostanze (caratteristiche quali: umidità, polverosità, concentrazione di NP, pericolo di inalazione,...)
- informazioni e report interni di sicurezza delle sostanze (report ambientali e/o dossier di registrazioni secondo il REACH)
- informazioni sui processi produttivi con descrizione di tecnologia, potenziale rilascio, area di lavoro, durata e frequenza del processo, operatori a potenziale rischio di inalazione, misure di controllo della sala e misure personali di protezione;
- dati di produzione dei NP/NF quali: a) trasporto dei materiali e dettagli su tipologia d'impiego, distanza e frequenza, b) stima dei consumi energetici, c) descrizione dei rifiuti

(quantità e tipologia) e del destino finale, d) emissioni dirette in ambiente durante la produzione di NP/NF.

In particolare i dati per la produzione di NF di allumina sono stati forniti dall'azienda ItN<sup>22</sup> nelle seguenti tabelle vi sono i format utilizzati; essi sono in inglese in virtù del contesto internazionale del progetto entro cui è stata condotta la raccolta di dati primari (l'azienda produttrice del NF non è italiana ma tedesca). In Tabella 6.1 e Tabella 6.2 si indicano le informazioni necessarie per effettuare lo studio di LCA in termini di input e output di flussi rispettivamente.

---

<sup>22</sup> [www.itn-nanovation.de](http://www.itn-nanovation.de)

General information on reference substance: volume of production, packaging <sup>(2)</sup> and distribution <sup>(3)</sup>						
Reference substance name <sup>(1)</sup>	Amount (kg/a)	Type of packaging	Packaging amount (kg)	Average distance to distribution centre (km)	Type of transport	Type of transport
Note	<sup>(1)</sup> Please specify the substance under study, to which the data process are referred					
	<sup>(2)</sup> Please specify the information about the way to distribute the substance: which kind of packaging?					
	<sup>(3)</sup> Please specify the information about the distribution of the produce substance					
<b>Raw materials <sup>(4)</sup></b>						
Type	Amount (kg/a)	type of packaging	Amount (kg)	type of transport	average distance to distribution centre (km)	Comment
<b>Auxiliary Materials</b>						
Type	Amount (kg/a)	type of packaging	Amount (kg)	type of transport	average distance to distribution centre (km)	Comment
Note	<sup>(4)</sup> Please specify the raw and Auxiliary materials used for the production and/or any treatment of the reference substance and specify the step of process in which this consumption occurs					
<b>Energy <sup>(5)</sup></b>			<b>Fuel <sup>(6)</sup></b>		<b>Water process <sup>(7)</sup></b>	
Type	Amount (kWh/a)		Type	Amount (kg/a)	Type	Amount (kg/a)
Electricity			diesel			
Heat			...			
..						
Note	<sup>(5)</sup> Please specify the type of energy for the production and/or any treatment of the reference substance					
	<sup>(6)</sup> Please specify the type of fuel and the step of the process in which this consumption occurs					
	<sup>(7)</sup> Please specify the amount water consumption during the substance production and the specific step s in which this consumption occurs					

Tabella 6.1. foglio excel per la raccolta dati di LCA per gli input (consumi, materiali in input,..).

<b>Emission from substance production</b>					
<b>EMISSION TO AIR</b> referred to kg/a of substance	<b>Amount</b>	<b>Unit</b>	<b>Comment</b>		
<b>EMISSION TO WATER</b> referred to kg/a of substance	<b>Amount</b>	<b>Unit</b>	<b>Comment</b>		
<b>EMISSION TO SOIL</b> referred to kg/a of substance	<b>Amount</b>	<b>Unit</b>	<b>Comment</b>		
<b>Waste from substance production</b>					
<b>Waste</b>	<b>Type (i.e. sludge, gas, hazard waste, residue s...)</b>	<b>Amount (kg/a)</b>	<b>Treatment (i.e. landfill, recovery, incineratio n,...)</b>	<b>Type of transport to treatment site</b>	<b>avarage distance to treatment plant (km)</b>

Tabella 6.2: foglio excel per la raccolta dati di LCA per gli output (rifiuti ed emissioni).

Quella che segue è la tabella utilizzata per una celere raccolta in azienda dei principali dati necessari per sviluppare lo studio di RA qualitativo con il software Stoffenmanager Nano. Tale tabella è una elaborazione condotta in virtù dell'analisi dei parametri necessari per la compilazione del SW, per giungere ad una classificazione di pericolo ed esposizione e a una prioritizzazione del rischio, come descritto nel paragrafo 5.1.5.

Step for Risk Assessment	Steps detail	Type of characteristics
<b>Step 1: General</b>	<i>Source domain</i>	Handling of bulk aggregated/agglomerated nanopowders
		Release of primary particles during actual synthesis
		Spraying or dispersion of a ready-to-use nanoproducts
		Fracturing and abrasion of Nanoproducts-embedded end products
<b>Step 2: Product characteristics</b>	<i>Date PIS (Product Information Sheets)</i>	
	<i>Date MSDS (Material Safety Data Sheets)</i>	
	<i>Dustiness</i>	(mg/kg)
	<i>Moisture content</i>	(%)
	<i>Concentration of nanocomponent in the product</i>	
	<i>Inhalation hazard</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• unknown,</li> <li>• mutagenic,</li> <li>• carcinogenic,</li> <li>• toxic corrosive and/or respiratory allergens,</li> <li>• harmful and/or irritating,</li> <li>• non-hazardous</li> </ul>
<b>Step 3: Handling process</b>	<i>Characterize task</i>	handling of products, where due to high pressure, speed or force large quantities of dust are generated and dispersed
		handling of products with a relatively high speed/force which leads to dispersion of dust
		handling of products with low speed or little force or in medium quantities (several kilograms)
		handling of products in small amounts (up to 100 grams) or in situations where only low quantities of products are likely to be released
		handling of products in closed containers
		handling of products with medium speed/force which leads to some dispersion of dust
		handling of products with low speed or little force which leads to some dispersion of dust
	<i>Duration task</i>	from 30 min/day to 8 h/day
	<i>Frequency task</i>	from 5days a week to 1day a year
		<i>Is this task being carried out in the breathing zone of an employee (distance head-product &lt;1meter)?</i>
	<i>Is there more than one employee carrying out the same task simultaneously?</i>	
<b>Step 4: working area</b>		<i>Is the working room being cleaned daily?</i>
		<i>Are inspections and maintenance/ancillary equipment being done at least monthly to ensure good condition and proper functioning and performance?</i>
	<i>Volume of working area</i>	100-1000m <sup>3</sup> ; work performed outside
	<i>Ventilation of working room</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• No general ventilation;</li> <li>• mechanical and/or natural ventilation;</li> <li>• spraying booth</li> </ul>
<b>Step 5: Local control measures and personal protective equipment</b>	<i>Local control measures</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• No control measures at the source;</li> <li>• use of a product that limits the emission;</li> <li>• local exhaust ventilation;</li> <li>• containment of the source</li> </ul>
	<i>Is personal protective equipment applied?</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• filter mask P2 or P3;</li> <li>• half mask respirator with filter (type P2L o P3L);</li> <li>• full face respirator with filter (type P2L o P3L);</li> <li>• half/full face powered air respirator (type TMP1 o 2 o 3);</li> <li>• hood or helmet with supplied air system (type TH1 o 2 o 3)</li> </ul>

Tabella 6.3: raccolta dati principali per lo studio di RA qualitativo con il software Stoffenmanager Nano.

## 6.2.1 Dati LCA single stage

Il processo single-stage include la produzione di materie prime, l'imballaggio e il trasporto di materie prime e prodotti intermedi, i consumi energetici e lo smaltimento dei rifiuti di processo. In tabella si mostra l'inventario completo relativo alla produzione di 1 tonnellata di NF di allumina via single-stage.

Si ricorda che nel single-stage la nanoallumina è prodotta direttamente durante il processo in batch.

Il diagramma di flusso costruito nel software utilizzato per lo studio LCA è riportato in Figura 6.4.

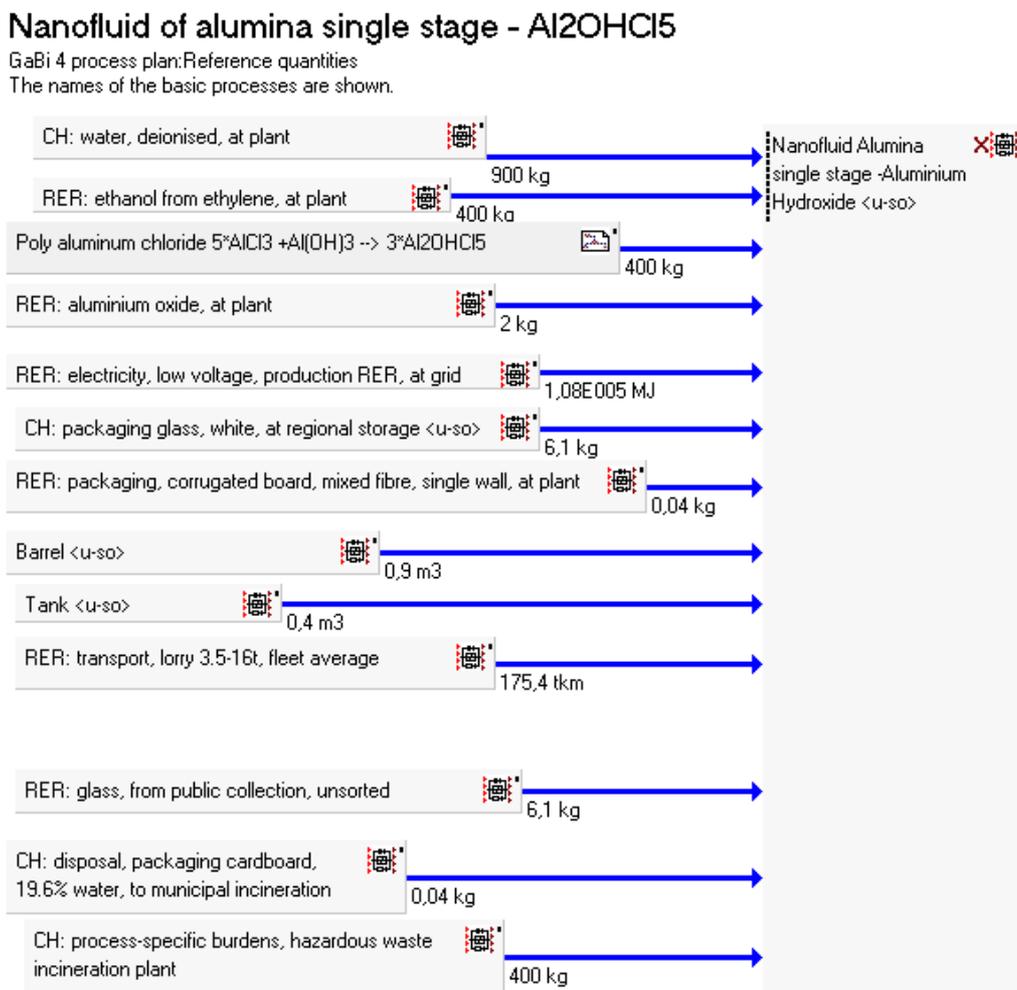


Figura 6.4: diagramma di flusso della produzione NF di alumina secondo il processo single-stage.

Tale diagramma tiene conto di tutti i dati di inventario, che sono riportati in Tabella 6.4.

In tabella la prima colonna indica la categoria generica del flusso in input che può essere materia prima ed in particolare cloruro di alluminio, ossido di alluminio, etanolo, consumo di acqua e di energia, trasporto (transport), imballaggio (packaging) ma anche processi di trattamento di flussi in output quali incenerimento di cartone e di rifiuti speciali e riciclo del vetro. La seconda colonna indica il tipo di processo inserito nella valutazione effettuata con il software e quindi se il processo è preso da database avrà il nome assegnato dal DB che include il contesto geografico (RER: indica che si usa una tecnologia media Europea, CH: indica che si usa una tecnologia svizzera), una breve descrizione del processo e la categoria entro cui il processo è classificato nel DB. Per fare un esempio il “RER: aluminium oxide, at plant [inorganics]” significa che il processo di produzione dell’ossido di alluminio si riferisce ad una tecnologia media Europea che considera gli impatti fino alla produzione in impianto di tale materia e che ricade nella categoria dei produzione di sostanze inorganiche. Se invece accanto al nome del processo vi è la dicitura [Nanohex], vuol dire che quel processo è stato inventariato nell’ambito del presente studio e non era presente nel DB con quelle specifiche caratteristiche. La terza colonna indica le quantità necessarie di ciascun processo/flusso per produrre 1 tonnellata di NF e la quarta colonna assegna l’unità misura di tale quantità.

Nome	Flussi/processi presenti nel SW LCA (DB e costruiti)	Quantità	Unità di misura
Packaging	Barrel [Nanohex]	0,9	m <sup>3</sup>
Aluminium Chlorohydrate	Aluminium Chlorohydrate, AlOHCl <sub>2</sub> [Nanohex]	400	kg
Aluminium oxide	RER: aluminium oxide, at plant [inorganics]	2	kg
Ethanol	RER: ethanol from ethylene, at plant [organics]	400	kg
Water	CH: water, deionised, at plant [Appropriation]	900	kg
Energy consumption	RER: electricity, low voltage, production RER, at grid [production mix]	107999,13	MJ
Transport	RER: transport, lorry 3.5-16t, fleet average [Street]	175,4	t*km
Packaging	Tank [Nanohex]	0,4	m <sup>3</sup>
Packaging	CH: packaging glass, white, at regional storage [packaging]	6,06	kg
Packaging	RER: packaging, corrugated board, mixed fibre, single wall, at plant [cardboard & corrugated board]	0,04	kg
Incineration of cardboard	CH: disposal, packaging cardboard, 19.6% water, to municipal incineration [municipal incineration]	0,04	kg
Incineration of hazardous waste	CH: process-specific burdens, hazardous waste incineration plant [hazardous waste incineration]	400	kg
Recycling of Glass	RER: glass, from public collection, unsorted [packaging]	6,06	kg

Tabella 6.4: inventario relative alla produzione di 1t di NF di allumina via single-stage.

I dati sono primari ad eccezione della materia prima, ovvero il precursore necessario per la produzione di NF che viene acquistato dal partner di progetto. Per questa è stata fatta una elaborazione di dati di letteratura su processi relativi a sostanze commercializzate e documentate.

Focalizziamo l'analisi dei dati sui flussi materiali necessari per la produzione di NF di allumina. Il precursore del NF per il single-stage è il polialluminio cloridrato (d'ora in poi chiamato PAC), che è un sale e su cui non esistono dati in database. In prima istanza sono state reperite informazioni di letteratura secondo cui per produrre il PAC<sup>23</sup> si necessita di energia, acido cloridrico, idrossido di alluminio e acqua. Nella produzione di nanofluido secondo il processo single-stage viene utilizzata una miscela di PAC,  $Al_2(OH)_{6-n}Cl_n$ , con  $n=1-5$ , le cui proporzioni non sono però note. La reazione stoichiometrica è la seguente, con  $n$  che varia appunto da 1 a 5:



Dalle informazioni raccolte anche grazie a consultazione di esperti, è stata fatta l'assunzione che tutta la miscela può essere rappresentata dal composto con  $n=5$  e pertanto nello scenario di base è stato costruito il processo con  $Al_2(OH)Cl_5$ , (come riportato in Tabella 6.4 di inventario). I dati per il cloruro di alluminio  $AlCl_3$  derivano da dati primari acquisiti in azienda italiana<sup>24</sup>.

L'analisi di sensibilità condotta (descritta al paragrafo 6.3.1) giustificherà e avvalorerà tale scelta iniziale.

Nella fase di premanifattura dell'NF, oltre al PAC (in quantità di 400kg), occorrono etanolo (400kg), acqua deionizzata (900kg), ossido di alluminio ( $Al_2O_3$  2kg) e un composto "Octyltriethoxysilane" (10kg). Quest'ultimo non è presente né in DB né in letteratura e pertanto la produzione di "Octyltriethoxysilane" non è stata inclusa nell'inventario ma sono stati inclusi solo il relativo trasporto e imballaggio (con fine vita dell'imballaggio stesso).

Per quanto concerne l'imballaggio di tutti i materiali di inventario per la produzione di NF, essi vengono riassunti in Tabella 6.5

---

<sup>23</sup> <http://www.avstechnology.ch/productos.php?i=2&o=4>

<sup>24</sup> Private communication by Carpi s.r.l.

Tipologia di materiale	Quantità (kg/a)	Tipologia di imballaggio	Quantità (kg)	Flussi e processi selezionati nell'analisi	Quantità	Commenti
Al(OH) <sub>x</sub> Cl <sub>y</sub>	400	Drum	280	Tank/ Plastic drum	0,4 m <sup>3</sup>	$1\text{m}^3 * 400\text{L} / 1000 = 0,4 \text{ m}^3$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	Bag	20	<i>RER: corrugated board, mixed fibre, single wall, at plant [cardboard &amp; corrugated board]</i>	0,04 kg	Il peso di un sacco è stimato a circa 400g e può contenere 20kg di prodotto. In riferimento alla quantità di Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nel processo si ha necessità di una quantità di 0,04kg di "corrugated board" di cui è costituito il sacco (0,4kg*2kg/20kg)
Octyltriethoxysilane	10	Glas Bottle	2	<i>RER: packaging glass, whit, at regional storage [packaging]</i>	6,06 kg	L'imballaggio in vetro contiene 2,5L di prodotto e nel caso specifico, 2,2kg di Octyltriethoxysilane (in virtù del peso specifico pari a 0,879kg/dm <sup>3</sup> ). Il peso di una bottiglia di vetro è stimato a circa 1,33kg. In riferimento alla quantità di prodotto nel processo si ha necessità di una quantità di 6,06kg di vetro (1,33*10kg/2,2kg)
Deionised Water	900	IBC	1000	Barrel / steel and plastic drum	0,9 m <sup>3</sup>	$1\text{m}^3 * 900\text{kg} / 1000 = 0,9 \text{ m}^3$

Tabella 6.5: tipologia di imballaggi per ogni materia prima utilizzata nella produzione di NF.

I metadata e l'inventario di Barrel/steel e plastic drum, tank /plastic drum, glass bottle, corrugate cardboard sono in allegato.

Per quanto concerne i trasporti dei materiali necessari per la produzione di NF, in Tabella 6.6 si riassumono i principali fattori che concorrono a definire il processo che a sua volta è selezionato dal DB Ecoinvent quale “*RER: transport, lorry 3.5-16t, EURO5 [Street]*”.

Tipologia di materiale	Quantità (kg/a)	Tipologia di mezzo di trasporto	Distanza media dal centro di distribuzione (km)	Quantità (kg*km)
Al(OH) <sub>x</sub> Cly	400	Truck	200	80000
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	Truck	200	400
Octyltriethoxysilane	10	Truck	150	1500
Deionised Water	900	Truck	15	13500
Ethanol	400	Truck	200	80000
			<b>Tot</b>	<b>175400</b>

Tabella 6.6: dettagli del trasporto relativo a ogni materi prima utilizzata nella produzione di N secondo il processo single-stage.

## 6.2.2 Dati LCA two stage

Il processo di produzione di nanofluido di allumina two-stage include la produzione delle materie prime, l’imballaggio, il trasporto e i consumi energetici. I dati sono forniti direttamente dall’azienda produttrice, che è stata partner di progetto (ItN) e il flow chart del processo produttivo è stato indicato in Figura 6.3.

Il diagramma di flusso costruito nel software utilizzato per lo studio LCA è riportato in Figura 6.5.

## Nanofluid of alumina two stage

GaBi 4 process plan: Reference quantities  
The names of the basic processes are shown.

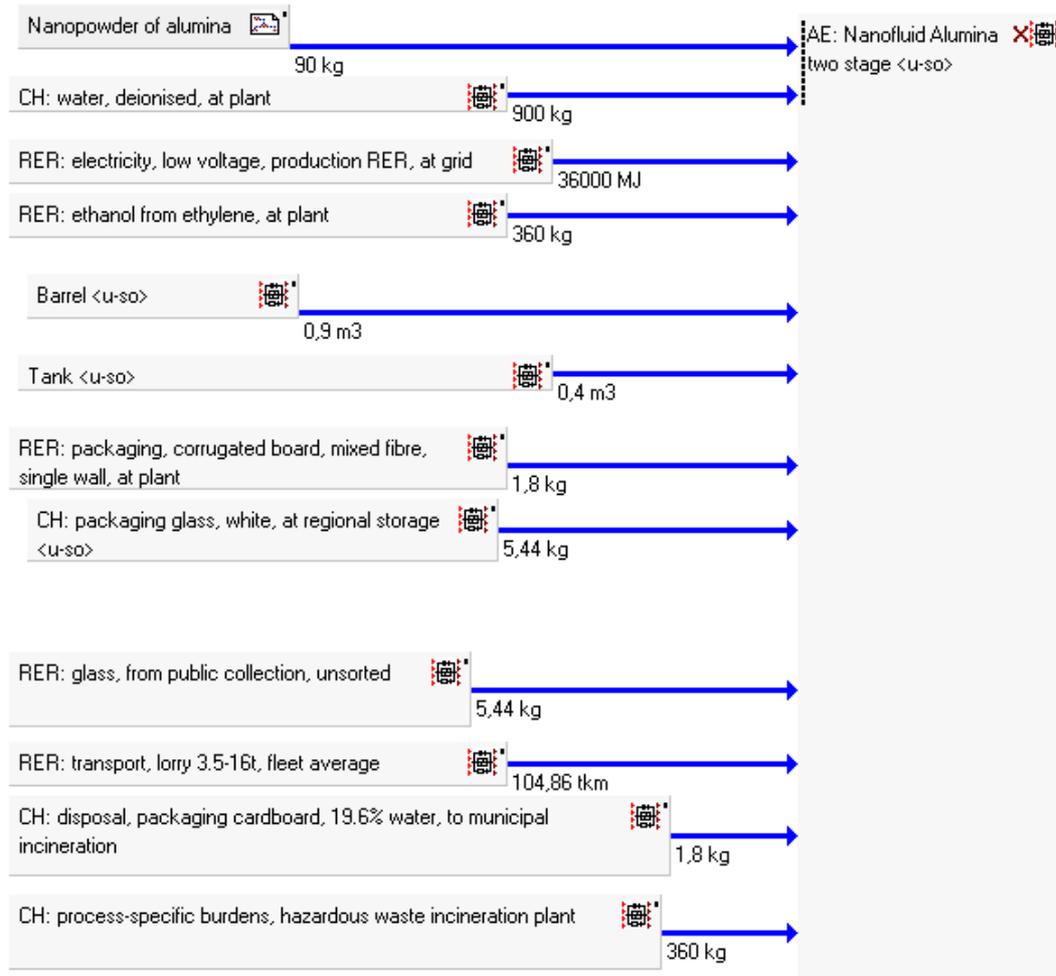


Figura 6.5: diagramma di flusso della produzione NF di alumina secondo il processo two-stage.

Tale diagramma tiene conto di tutti i dati di inventario, che sono riportati in Tabella 6.7.

Considerando una produzione annua pari a 1 tonnellata di NF di allumina, l'inventario è quello riportato nella successiva tabella:

Nome	Flussi/processi presenti nel SW LCA (DB e costruiti)	Quantità	Unità di misura
Nanopowder of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	alumina nanopowder [Nanohex]	90	kg
Water	CH: water, deionised, at plant [Appropriation]	900	kg
Ethanol	RER: ethanol from ethylene, at plant [organics]	360	kg
Energy consumption	RER: electricity, low voltage, production RER, at grid [production mix]	35999,71	MJ
Transport	RER: transport, lorry 3.5-16t, fleet average [Street]	104,86	t*km
Packaging	CH: packaging glass, white, at regional storage [packaging]	5,44	kg
Packaging	Tank [Nanohex]	0,4	m <sup>3</sup>

Packaging	Barrel [Nanohex]	0,9	m <sup>3</sup>
Packaging	RER: corrugated board, mixed fibre, single wall, at plant [cardboard & corrugated board]	1,8	kg
Incineration of cardboard	CH: disposal, packaging cardboard, 19.6% water, to municipal incineration [municipal incineration]	1,8	kg
Incineration of hazardous waste	CH: process-specific burdens, hazardous waste incineration plant [hazardous waste incineration]	360	kg
Recycling of Glass	RER: glass, from public collection, unsorted [packaging]	5,44	kg

Tabella 6.7: inventario relativo alla produzione di 1t di NF di allumina, secondo il processo “two stage”.

In tabella la prima colonna indica la categoria generica del flusso in input che può essere materia prima ed in particolare nanopolvere di allumina, etanolo, consumo di acqua e di energia, trasporto (transport), imballaggio (packaging) ma anche processi di trattamento di flussi in output quali incenerimento di cartone e di rifiuti speciali e riciclo del vetro. La seconda colonna indica: il tipo di processo inserito nella valutazione effettuata con il software e quindi se il processo è preso da database avrà il nome assegnato dal DB che include il contesto geografico (RER: indica che si usa una tecnologia media Europea, CH: indica che si usa una tecnologia svizzera); una breve descrizione del processo e la categoria entro cui il processo è classificato nel DB. Per fare un esempio il “RER: ethanol from ethylene, at plant [organics]” significa che il processo di produzione dell’etanolo si riferisce ad una tecnologia media Europea che considera gli impatti fino alla produzione in impianto di tale materia a partire da etilene, e che ricade nella categoria dei produzione di sostanze organiche. Se invece accanto al nome del processo vi è la dicitura [Nanohex], vuol dire che quel processo è stato inventariato nell’ambito del presente studio e non era presente nel DB con quelle specifiche caratteristiche. La terza colonna indica le quantità necessarie di ciascun processo/flusso per produrre 1 tonnellata di NF e la quarta colonna assegna l’unità misura di tale quantità.

I dati sono primari ad eccezione della materia prima, ovvero il precursore necessario per la produzione di NF che viene acquistato dal partner di progetto. Per questa è stata fatta una elaborazione di dati di letteratura su processi relativi a sostanze commercializzate e documentate.

Focalizziamo l’analisi dei dati sui flussi materiali necessari per la produzione di NF di allumina. Il precursore del NF per il two-stage è proprio la NP di allumina, che viene dunque acquistata. La NP di allumina è un materiale utilizzato in svariate applicazioni industriali come l’elettronica, la metallurgia e nei composti ceramici (Prete F., 2010; Hassanzadeh-Tabrizi e Taheri-Nassaj, 2009). Differenti metodi di produzione vengono riportati in letteratura: la sintesi a microonde (Ebadzadeh e Asadian, 2009), la precipitazione (Hassanzadeh-Tabrizi S.A. and Taheri-Nassaj E., 2009), la tecnica sol-gel (Shojaie-Bahaabad e Taheri-Nassaj, 2008) e la produzione “pulsed wire discharge”

(PWD) (Ishihara et al., 2012; Cho et al., 2003). Quest'ultima è stata presa in considerazione per costruire l'inventario di produzione di NP di allumina necessario ai fini dello studio. Tale tecnica può produrre NP di differenti dimensioni.

Dei cavi sottili di metallo (Al, Cu,...) vengono fatti evaporare applicando un elevato dosaggio di corrente elettrica e il voltaggio determina la dimensione delle NP che si ottengono. Poiché solo piccole quantità di NP possono essere prodotte in ogni scarica elettrica, vi è necessità di avere bobine aggiuntive per rifornire di cavi gli elettrodi. Un tipo di controllo automatico adatto a questo scopo è suggerito dagli autori che riportano tale tecnica (Cho et al., 2003), come illustrato anche in Figura 6.6. Le quantità di precursore sono riportate nello studio di Ishihara e colleghi (2012) e le quantità di nanoallumina sono calcolate stechiometricamente. Le perdite di processo sono dell'8% a causa dell'adesione delle NP sulla camera, sugli elettrodi e altri componenti (Cho et al., 2003) per la stima dei consumi energetici si assume lo stesso tasso riportato da Cho (2003) per AlN proporzionandolo a  $Al_2O_3$ .

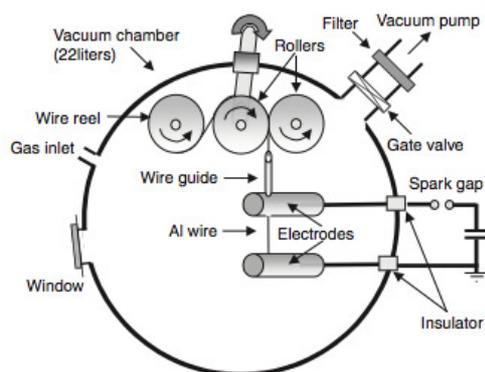


Figura 6.6: setup sperimentale per la tecnica di produzione di NP di allumina (fonte: Cho et al., 2003).

I dati utilizzati per costruire il processo di produzione di  $Al_2O_3$  sono riportati nella tabella sottostante:

Flussi/processi presenti nel DB		Quantità	Unità di misura
RER: aluminium, primary, at plant [Benefication]	Mass	1,3E-5	kg
RER: electricity, low voltage, production RER, at grid [production mix]	Energy (net calorific value)	3,6E-5	MJ

Tabella 6.8: dati di produzione di 2,3E-5kg di NP di allumina.

Nella fase di premanifattura dell'NF, oltre al NP di allumina (90kg) occorrono etanolo (360kg), acqua deionizzata (900kg), e un composto "Octyltriethoxysilane" (9kg). Quest'ultimo non è presente né in DB né in letteratura e pertanto la produzione di "Octyltriethoxysilane" non è stata inclusa nell'inventario ma sono stati inclusi solo il relativo trasporto e imballaggio (con fine vita dell'imballaggio stesso).

Per quanto concerne l'imballaggio di tutti i materiali di inventario per la produzione di NF, essi vengono riassunti nella tabella successiva:

Tipologia di materiale	Quantità (kg/a)	Tipologia di imballaggio	Capacità di imballaggio	Flussi/processi presenti nel DB	Quantità	Commenti
Nanopowder of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	90kg	Bag	20 kg	<i>RER: corrugated board, mixed fibre, single wall, at plant [cardboard &amp; corrugated board]</i>	1,8kg	Il peso di un sacco è stimato a circa 400g e può contenere 20kg di prodotto. In riferimento alla quantità di Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nel processo si ha necessità di una quantità di 1,8kg di "corrugated board" di cui è costituito il sacco (0,04kg*90kg/20kg)
Octyltriethoxysilane	9kg	Glass Bottle	2,5 L	<i>RER: packaging glass, whit, at regional storage [packaging]</i>	5,44 kg	L'imballaggio in vetro contiene 2,5L di prodotto e nel caso specifico, 2,2kg di Octyltriethoxysilane (in virtù del peso specifico pari a 0,879kg/dm <sup>3</sup> ). Il peso di una bottiglia di vetro è stimato a circa 1,33kg. In riferimento alla quantità di prodotto nel processo si ha necessità di una quantità di 5,44kg di vetro (1,33*9kg/2,2kg)
DI Water	900kg	IBC (drum stealsteel and plastic)	1000 L	Barrel / stealsteel and plastic drum	0,9m <sup>3</sup>	1m <sup>3</sup> *900kg/1000=0,9 m <sup>3</sup>
Ethanol	360kg	Drum (plastic)	200 L	Tank/ Plastic drum	0,36 m <sup>3</sup>	1m <sup>3</sup> *360L/1000=0,36 m <sup>3</sup>

Tabella 6.9: dettagli di imballaggio per tipologia di materia prima per la produzione di NP allumina, secondo processo two-stage.

I metadata e l'inventario di Barrel/steel e plastic drum, tank /plastic drum, glass bottle, corrugate cardboard sono in allegato.

Per quanto concerne i trasporti dei materiali necessari per la produzione di NF, in Tabella 6.10 si riassumono i principali fattori che concorrono a definire il processo che a sua volta è selezionato dal DB Ecoinvent quale “*RER: transport, lorry 3.5-16t, EURO5 [Street]*”.

Tipologia di materiale	Quantità (kg/a)	Tipologia di mezzo di trasporto	Distanza media dal centro di distribuzione (km)	Quantità (kg*km)
Etanolo	360	Truck	200	72000
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	90	Truck	200	18000
Octyltriethoxysilane	9	Truck	150	1350
Deionised Water	900	Truck	15	13500
			<b>Tot</b>	<b>104850</b>

Tabella 6.10: dettagli del trasporto relativo a ogni materi prima utilizzata nella produzione di N secondo il processo two-stage.

Per quanto concerne il fine vita, le tipologie di rifiuti sono:

- scarti di etanolo, che è sostanza infiammabile e come rifiuto è classificato come rifiuto pericoloso (EPA/NYSDEC) e quindi deve avere un percorso adeguato<sup>25</sup>. Poiché nel DB non ci sono dati sullo smaltimento specifico dell’etanolo, è stato selezionato un processo generico di smaltimento di rifiuti speciali “*CH: process-specific burdens, hazardous waste incineration plant [hazardous waste incineration]*” come riportato in tabella di inventario;
- scarti di cartone da imballaggio, per cui è previsto l’incenerimento ed è stato selezionato il modulo dal DB Ecoinvent “*CH: disposal, packaging cardboard, 19.6% water, to municipal incineration*”.
- Scarti di vetro da imballaggio, per i quali si assume uno smaltimento generico di filiera, presente nel DB Ecoinvent “*RER: glass, from public collection, unsorted [packaging]*”.

### 6.2.3 Dati RA

Lo studio di RA è stato condotto inizialmente con indagini bibliografiche per rilevare dati su tossicità ed esposizione di NP e NM. Dai risultati di tale indagine, si è preso atto della difficoltà di poter costruire un inventario quantitativo per fare uno studio di RA completo e pertanto si è proceduto a sviluppare un RA qualitativo con i modelli e gli strumenti attualmente disponibili (Stoffenmanager) sul caso studio. In questo caso il software è stato implementato con dati primari

<sup>25</sup> <http://ehs.columbia.edu/draindisposal.html>

raccolti presso un'azienda partner di progetto, la ItN, come già descritto anche per i dati dello studio di LCA.

### **Analisi di letteratura**

L'analisi di letteratura è stata condotta prestando attenzione innanzi tutto al tipo di particella analizzata (forma, dimensione, struttura, funzionalizzazione, rivestimento,..) e poi alla tipologia di rischio descritto e nel caso di identificazione della pericolosità, attenzione è stata posta alla tipologia di effetti studiati (tossicità per uomo o per ambiente, citotossicità, genotossicità, apoptosi, etc), ai test sperimentali effettuati (in vitro e/o in vivo), alla cinetica che determina l'esposizione e le vie di contatto (orale, dermico o ingestione), alle eventuali raccomandazioni per l'uso. I risultati dell'analisi degli articoli scientifici rinvenuti in letteratura sono stati classificati per nanomateriale e per effetti distinti in entità nulla, bassa, rilevata (Barberio et al, 2011). La matrice proposta in

Tabella 6.11 indica l'abbondanza di studi e li classifica per risultati evinti: come si può notare per ogni NP o NM vi sono discrepanze nel rilevare la stessa entità di uno stesso effetto. Questo proprio perché non vi è armonizzazione e standardizzazione dei test e perché il campione su cui si fanno esperimenti è differente (anche se spesso non è ben caratterizzato) e pertanto per fare una valutazione quantitativa occorre colmare le lacune di conoscenze e perfezionare le tecniche di analisi e sperimentazione. Si ritrovano differenti NP e NM in tabella in quanto inizialmente il progetto prevedeva la possibilità di utilizzare un set di materiali per la produzione di NF. A seguito di questa analisi si è evidenziato come non ci sia al momento una NP/NM raccomandabile o preferibile dal punto di vista EHS e pertanto si è proceduto con le valutazioni di fattibilità tecnica in seguito alle quali è stato successivamente selezionato il NF di allumina.

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			MWCNT			ZrO <sub>2</sub>			CeO <sub>2</sub>			SiO <sub>2</sub>			TiO <sub>2</sub>		
	Si	Bassa	No	Si	Bassa	No	Si	Bassa	No	Si	Bassa	No	Si	Bassa	No	Si	Bassa	No
Genotossicità	2		1	11		2				2		1	3			13		4
Citotossicità	2	5	1	10			2	2	1		2	8	5	2		17	1	1
Effetti cardiovascolari	1			2														
Cancro						2				1								
Mesotelioma				2														
Infiammazione				9			1						2			5		
Ecotossicità	3		2	4					1	2		1		5		5		2
<b>Totale</b>	<b>8</b>	<b>5</b>	<b>4</b>	<b>38</b>	<b>0</b>	<b>4</b>	<b>3</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>5</b>	<b>2</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>7</b>	<b>0</b>	<b>40</b>	<b>1</b>	<b>7</b>

Tabella 6.11: matrice per rilevare il numero di articoli scientifici e i loro risultati classificati per entità degli effetti e per NP/NM.

Focalizzando la presente discussione sull'allumina, si riassumono i principali risultati forniti dalla survey di letteratura, riassunti anche nella Tabella 6.12:

- la letteratura su NP di  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mostra rilevanza di tossicità bassa;
- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , mostrano tossicità umana superiore ai loro bulk (Wang et al., 2009; Jiang et al., 2009) e superiore a  $\text{SiO}_2$  (Jiang et al., 2009).
- NP di alluminio è più tossica di NP di  $\text{Al}_2\text{O}_3$
- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{nZnO}$  producono effetti di ecotossicità su embrioni di pesce e larve (Zhu et al., 2008)
- NP di  $\text{Al}_2\text{O}_3$  possono provocare risposte pro-infiammatorie e quindi presentare un rischio di patologie cardiovascolari (Oesterlin et al., 2008)

L'analisi ha incluso 12 articoli che mostrano:

- Risultati di 3 esperimenti in vivo: 1 risposta positiva di genotossicità e 1 negativa; bassa citotossicità in esperimenti in vivo. I meccanismi non sono noti (Balasubramanyam, et al., 2009)
- Risultati di 9 esperimenti in vitro: 7 mostrano risposta positiva di tossicità e 2 negativa.

		Nanoparticles	
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
State-of-the-art in literature	Degree of available studies: S, M, L <sup>a)</sup>	Scarce about 6 references	
	Degree of analysis (in vivo, in vitro, human)	2 analysis in vivo 1 positive response of toxicity and 1 negative. 4 analysis in vitro 3 positive responses of toxicity and 1 negative	
Significant effects	Evidence of injury or toxicity	Genotoxicity	Our overall results showed the ability of two metal oxide NPs to induce both genotoxicity and cytotoxicity in vitro. Both NPs (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> and TiO <sub>2</sub> ) were found inside the cells forming vesicles, independently of their composition, but different sensitivity to each of them was observed. However, none of them entered the nucleus as in the case of gold particles of similar size [47]; this suggests that they express different modes on intracellular motility and enter mechanisms depending on the surface composition and size. (Di Virgilio et al., 2010) To our knowledge, this is the first study showing that Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> NM induced genotoxicity in rats. However, the exact mechanism is still unknown. (A. Balasubramanyam, et al., 2009) Results showed the mutagenicity was negative for four nanoparticles (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , TiO <sub>2</sub> , and ZnO) up to 1000 lg/plate to all three tested strains without S9 metabolic activation. (Pan et al. 2010)
		Cytotoxicity	The use of MTT assay on THP-1 cells exposed for 24 hours appears to be the most sensitive experimental design to assess the cytotoxic effect of one nanoparticle. With this experimental set-up, Copper- and Zinc-based nanoparticles appear to be the most toxic. Titania, Alumina, Ceria and Zirconia-based nanoparticles show moderate toxicity, and no toxicity was observed for Tungsten Carbide. (Lanone et al., 2009) The present report shows a low but significant increase in SCE frequencies only in those cells exposed to TiO <sub>2</sub> NPs; however Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> NPs show no induction. This TiO <sub>2</sub> NPs SCE induction could be attributed to the wide surface area (three-fold higher than in Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> NPs). (Di Virgilio et al., 2010) Although no toxicity was noted with Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NP at 24 h exposure, Al-NP displayed a significant decrease in cell viability at 24 h. Furthermore (Wagner et al., 2007) In summary, ZnO was highly toxic, whereas Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> was moderately toxic and Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> and TiO <sub>2</sub> exhibited slight toxicity at the high concentration tested. (Jeng et Swanson, 2006)
		DNA damage	
		Cancer	
	Mesothelioma		
	Ecotoxicity	The 24-h LC50 for ZnO NPs (2.3 mg/l) and bulk ZnO was not significantly different, but significantly different between Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> NPs (82 mg/l) and bulk Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (153 mg/l), and between TiO <sub>2</sub> NPs (80 mg/l) and bulk TiO <sub>2</sub> (136 mg/l). Oxide solubility influenced the toxicity of ZnO and Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> NPs, but nanoparticle-dependent toxicity was indeed observed for the investigated NPs. (Wang et al., 2009)	
	toxicokinetics	Inhalation exposure target organs	In the present study significant biodistribution of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -30 and Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -40nm occurred in treated rats different tissues, urine and feces. Our data revealed that maximum accumulation in the tissues was of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -30 NM. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -30nm showed increased amount of retention in kidneys followed by Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -40 nm. This could be attributed to the Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> NM being entrapped in the reticular endothelial system and excreted by the kidneys in vivo. (A. Balasubramanyam, et al., 2009)
		Ingestion/ intravenus exposure target organs	
		Oral exposure target organs	
	Completeness <sup>b)</sup>		
Evidence of hazard/risk			
Recommendations for use	Aluminum nanoparticles show chemical-composition-dependent toxicity. The Al-NP were consistently more toxic than the Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NP and had significantly reduced phagocytotic ability. (Wagner et al., 2007) Lower toxicity of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> NPs than Al NPs was found. (A.J. Wagner et al., 2007)		

Tabella 6.12: analisi critica di dati di letteratura per tossicità ed effetti di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Barberio et al., 2011).

### **Dati per studio di RA qualitativo**

A fronte di questa analisi di letteratura, come detto, è stata operata la scelta di utilizzare strumenti disponibili per valutazioni qualitative del Rischio e tra quelli presenti è stato utilizzato lo Stoffenmanager, descritto nel paragrafo 5.1.5.

In Tabella 6.3 è stato riportato il questionario elaborato in virtù dei dati necessari per compilare i processi con il software e inviato all'azienda che ha fornito i dati e in Tabella 6.13 si riporta il questionario debitamente compilato.

Step for Risk Management	Steps detail	Type of characteristics	Answer for Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> NP	Answer for Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> NF-two stage	Answer for Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> NF-single stage
<b>Step 1: General</b>	<i>Source domain</i>	Handling of bulk aggregated/agglomerated nanopowders	Yes	Yes	Yes
		Release of primary particles during actual synthesis	Yes	Yes	Yes
		Spraying or dispersion of a ready-to-use nanoproducts	No	Yes	Yes
		Fracturing and abrasion of Nanoproducts-embedded end products	No	No	No
<b>Step 2: Product characteristics</b>	<i>Date PIS (Product Information Sheets)</i>		February 2011	Not available	Not available
	<i>Date MSDS (Material Safety Data Sheets)</i>		November 2010	Not available	Not available
	<i>Dustiness</i>	(mg/kg)	No data available	Not applicable	Not applicable
	<i>Moisture content</i>	(%)	<0,1	Not applicable	Not applicable
	<i>Concentration of nanocomponent in the product</i>		100%	1-9 wt%	1-9 wt%
	<i>Inhalation hazard</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• unknown,</li> <li>• mutagenic,</li> <li>• carcinogenic,</li> <li>• toxic corrosive and/or respiratory allergens,</li> <li>• harmful and/or irritating,</li> <li>• non-hazardous</li> </ul>	No known hazards	No known hazards	No known hazards
<b>Step 3: Handling process</b>	<i>Characterize task</i>	handling of products, where due to high pressure, speed or force large quantities of dust are generated and dispersed			
		handling of products with a relatively high speed/force which leads to dispersion of dust			
		handling of products with low speed or little force or in medium quantities (several kilograms)	Yes	Yes	Yes
		handling of products in small amounts (up to 100 g) or in situations where only low quantities of products are likely to be released			
		handling of products in closed containers			
		handling of products with medium speed/force which leads to			

		some dispersion of dust			
		handling of products with low speed or little force which leads to some dispersion of dust			
	<b>Duration task</b>	from 30 min/day to 8 h/day	8h / day	8h/day	8h/day
	<b>Frequency task</b>	from 5days a week to 1day a year	10kg/a: 20 days/a	@100kg/a: 10 days/a	@100kg/a: 30 days/a
	<b>Is this task being carried out in the breathing zone of an employee (distance head-product &lt;1meter)?</b>		Yes	Yes	Yes
	<b>Is there more than one employee carrying out the same task simultaneously?</b>		No	No	No
<b>Step 4: working area</b>	<b>Is the working room being cleaned daily?</b>		Yes	Yes	Yes
	<b>Are inspections and maintenance/ancillary equipment being done at least monthly to ensure good condition and proper functioning and performance?</b>		No	No	No
	<b>Volume of working area</b>	100-1000m <sup>3</sup> ; work performed outside	Ca. 5000m <sup>3</sup>	Ca. 5000m <sup>3</sup>	Ca. 5000m <sup>3</sup>
	<b>Ventilation of working room</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>No general ventilation;</li> <li>mechanical and/or natural ventilation;</li> <li>spraying booth</li> </ul>	Mechanical and natural	Mechanical and natural	Mechanical and natural
<b>Step 5: Local control measures and personal protective equipment</b>	<b>Local control measures</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>No control measures at the source;</li> <li>use of a product that limits the emission;</li> <li>local exhaust ventilation;</li> <li>containment of the source</li> </ul>	Local exhaust ventilation	Local exhaust ventilation	Local exhaust ventilation
	<b>Is personal protective equipment applied?</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>filter mask P2 or P3;</li> <li>half mask respirator with filter (type P2L o P3L);</li> <li>full face respirator with filter (type P2L o P3L);</li> <li>half/full face powered air respirator (type TMP1 o 2 o 3);</li> <li>hood or helmet with supplied air system (type TH1 o 2 o 3)</li> </ul>	half mask respirator with filter P1	half mask respirator with filter P1	half mask respirator with filter P1

Tabella 6.13: Dati per l'inserimento in Stoffenmanager, attraverso questionario elaborato per l'azienda.

## **6.3 Fase 3: Valutazione rischio e quantificazione degli impatti**

### **6.3.1 Fase 3a: Valutazione di impatto attraverso LCA**

In questo paragrafo sono presentati i risultati della valutazione comparativa degli impatti ambientali dei due processi di produzione di NF di allumina, in linea con l'obiettivo dello studio. Questa è la terza fase di uno studio convenzionale di LCA, l'LCIA, i cui risultati dipendono fortemente da come sono stati definiti i sistemi e come sono stati elaborati gli inventari nella seconda fase di LCI in quanto ogni flusso in input e in output viene qui quantificato in termini di impatto ambientale e vengono forniti risultati secondo gli indicatori ambientali derivanti dal metodo di valutazione selezionato. La valutazione degli impatti è stata condotta secondo il metodo IMPACT2002+ come descritto precedentemente. Per le categorie di tossicità ed ecotossicità, gli impatti si riferiscono alle sole sostanze non in scala nanometrica a causa della lacuna di dati su NM e NP.

Come riportato nel paragrafo 2.2.1, la fase di valutazione degli impatti (LCIA) si articola in diversi livelli di analisi di impatto ambientale che portano a molteplici risultati, come verrà illustrato successivamente, quali:

- **caratterizzazione:** i risultati sono riportati per categoria di impatto aventi come unità di misura la sostanza di riferimento per la categoria specifica. I risultati devono essere letti entro ogni singola categoria e non comparati tra le categorie in quanto hanno differenti unità di misura;
- **normalizzazione:** offre un livello di analisi con lo scopo di comparare gli impatti che i flussi di input e output dei sistemi hanno in tutte le categorie di impatto.

Pertanto vengono di seguito presentati i risultati derivanti dalla **caratterizzazione** e dalla **normalizzazione** e si effettua un'analisi di dettaglio per alcune categorie in fase di caratterizzazione. Inoltre viene presentata anche l'**analisi di sensibilità** condotta per valutare la significatività di alcune assunzioni fatte in fase di inventario, ai fini dei risultati complessivi.

#### **Caratterizzazione**

In Tabella 6.14 vi sono i risultati della caratterizzazione per la produzione del NF di allumina single-stage (“BASE CASE Nanofluid of alumina single-stage (Al<sub>2</sub>OHCl<sub>5</sub>)”) e two-stage (“BASE CASE Nanofluid of alumina two-stage”); le altre colonne indicano i risultati dell’analisi di sensibilità che verrà descritta alla fine del paragrafo.

Dalla tabella di caratterizzazione si nota che la produzione NF di Allumina single-stage (Al<sub>2</sub>OHCl<sub>5</sub>) ha maggiori impatti rispetto al NF di Allumina two-stage per il maggiore consumo energetico e di materiali.

<i>Impact categories</i>	<i>Unit</i>	BASE CASE NF di allumina single-stage (Al <sub>2</sub> OHCl <sub>3</sub> )	BASE CASE NF di allumina two-stage
<b>Aquatic acidification</b>	kg SO <sub>2</sub> -eq	5,7E+01	2,2E+01
<b>Aquatic ecotoxicity</b>	kg TEG-eq	7,3E+07	2,9E+07
<b>Aquatic eutrophication</b>	kg PO <sub>4</sub> eq	8,9E-01	5,8E-01
<b>Carcinogens</b>	kg C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl eq to air	4,1E+01	2,1E+01
<b>Global warming 500yr</b>	kg CO <sub>2</sub> eq	1,7E+04	6,8E+03
<b>Ionizing radiation</b>	Bq-C14	1,5E+06	5,3E+05
<b>Land occupation</b>	m <sup>2</sup> yr eq	7,4E-03	2,9E-03
<b>Mineral extraction</b>	MJ surplus	1,3E+03	5,3E+02
<b>Non Carcinogens</b>	kg C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl eq to air	3,6E+02	1,5E+02
<b>Non-renewable energy</b>	MJ surplus	3,5E+05	1,4E+05
<b>Ozone layer depletion</b>	kg CFC-11 eq	1,1E-03	3,3E-04
<b>Photochemical oxidation</b>	kg C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> eq	2,7E+00	1,5E+00
<b>Respiratory effects</b>	PM <sub>2.5</sub> eq	1,4E+01	5,4E+00
<b>Terrestrial acidification/nitrification</b>	kg SO <sub>2</sub> -eq	2,3E+02	8,8E+01
<b>Terrestrial ecotoxicity</b>	Kg TEG-eq soil	2,5E+05	9,2E+04

Tabella 6.14: Risultati di caratterizzazione per la produzione di NF di allumina secondo i processi base di single-stage e two-stage e per gli scenari alternative analizzati nell'analisi di sensibilità

## Normalizzazione

L'analisi di normalizzazione rende possibile una lettura trasversale di tutti gli impatti nelle categorie di impatto analizzate. In questo caso studio l'analisi di normalizzazione illustrata in Figura 6.7 mette in evidenza il contributo più impattante del single-stage (istogramma blu) rispetto al two-stage (istogramma rosso) in tutte le categorie e soprattutto in quella della tossicità acquatica.

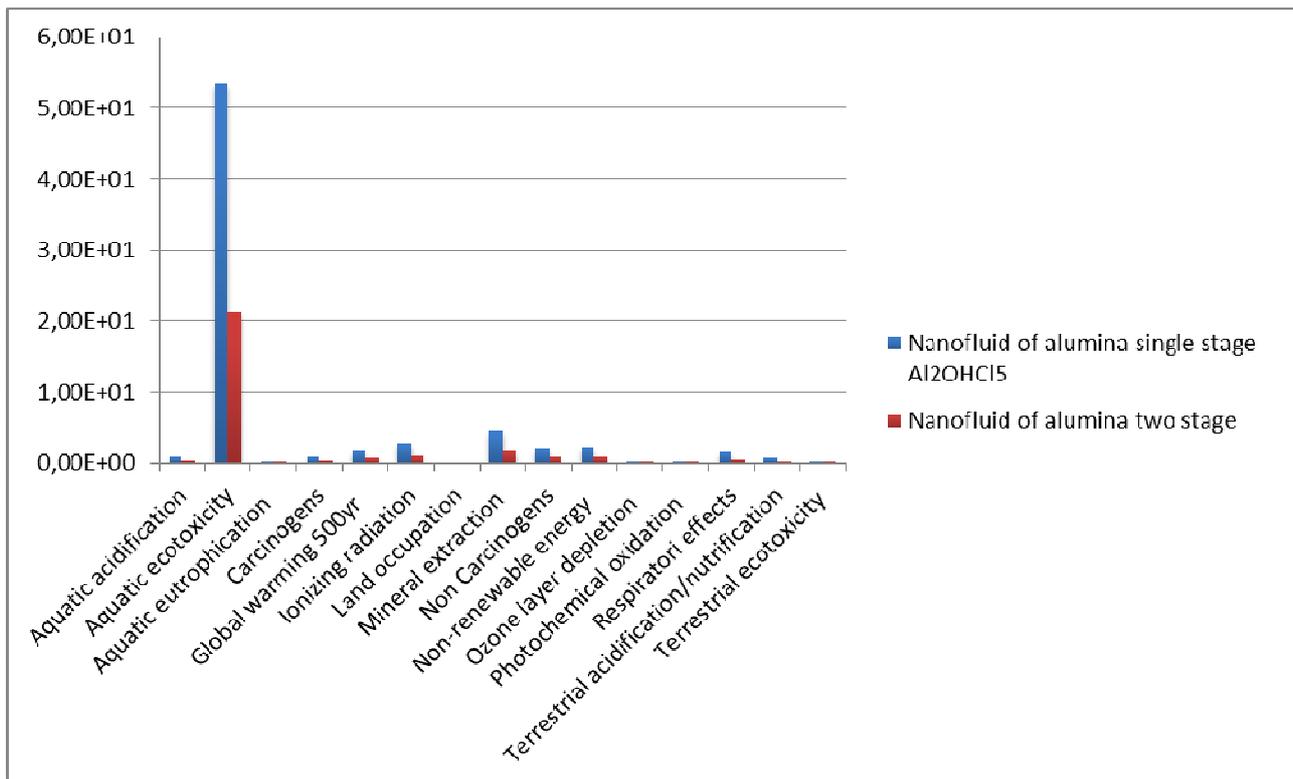


Figura 6.7: risultati di normalizzazione per i processi single-stage e two-stage, con tutte le categorie di impatto.

## Caratterizzazione: analisi di dettaglio

Il dettaglio di caratterizzazione è stato svolto a seguito della valutazione dei contributi percentuali di ciascuno step del ciclo di vita analizzato rispetto al totale; in Tabella 6.15 sono riportati i contributi per il processo single-stage, in Tabella 6.16 quelli per il two-stage. Come si può notare nella maggior parte delle categorie l'impatto è quasi esclusivamente attribuibile al consumo di elettricità, soprattutto per il single stage. Pertanto l'analisi di dettaglio è stata effettuata sulle categorie che presentano altri contributi oltre quello del consumo di elettricità che sono evidenziate in rosso in tabella: l'eutrofizzazione acquatica, la cancerogenesi, l'estrazione di risorse, l'ossidazione fotochimica. In aggiunta a queste, in virtù della sua rilevanza strategica ai fini delle politiche Europee, viene anche analizzata in dettaglio la categoria dell'effetto serra. Questa categoria considera il contributo all'innalzamento della temperatura media di atmosfera e oceani, ed è

importante in virtù del programma Europeo sul cambiamento climatico (ECCP, 2000) e successive strategie (“Una tabella di marcia verso un'economia competitiva a basse emissioni di carbonio nel 2050” COM (2011) 112 def<sup>26</sup>).

---

<sup>26</sup> <http://ec.europa.eu/clima/policies/eccp/>

CATEGORIES	UNIT	Single-Stage tot	Al <sub>2</sub> (OH)Cl <sub>5</sub>	Aluminium oxide	Ethanol	Water	Electricity	Transport	Packaging	Waste disposal
Aquatic acidification	kg SO <sub>2</sub> -eq	100%	3%	0%	2%	0%	96%	0%	0%	0%
Aquatic ecotoxicity	kg TEG-eq	100%	16%	0%	1%	0%	83%	0%	0%	0%
Aquatic eutrophication	kg PO <sub>4</sub> eq	100%	16%	0%	50%	0%	33%	0%	0%	0%
Carcinogens	kg C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl eq	100%	11%	0%	1%	0%	83%	0%	0%	5%
Global warming 500yr	kg CO <sub>2</sub> eq	100%	2%	0%	3%	0%	94%	0%	1%	0%
Ionizing radiation	Bq-C14	100%	3%	0%	1%	0%	96%	0%	0%	0%
Land occupation	m <sup>2</sup> yr eq	100%	4%	0%	2%	0%	93%	1%	0%	0%
Mineral extraction	MJ surplus	100%	27%	0%	4%	0%	69%	0%	0%	0%
Non Carcinogens	kg C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl eq	100%	14%	0%	1%	0%	82%	0%	0%	3%
Non-renewable energy	MJ surplus	100%	2%	0%	5%	0%	92%	0%	0%	0%
Ozone layer depletion	kg CFC-11 eq	100%	25%	0%	1%	0%	73%	1%	0%	0%
Photochemical oxidation	kg C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> eq	100%	4%	0%	32%	0%	63%	2%	0%	0%
Respiratory effects	PM2.5 eq	100%	5%	0%	2%	0%	92%	1%	0%	0%
Terrestrial acidification/nitrification	kg SO <sub>2</sub> -eq	100%	3%	0%	2%	0%	93%	1%	0%	0%
Terrestrial ecotoxicity	Kg TEG- eq soil	100%	2%	0%	1%	0%	97%	1%	0%	0%

Tabella 6.15: contributi in percentuale, in fase di caratterizzazione, degli step del ciclo di vita analizzato per il processo di single-stage. In rosso le categorie in il contributo non è esclusivamente dovuto al consumo di elettricità ma anche ad altri step, e verranno di seguito analizzate.

CATEGORIES	UNIT	Two-stage tot	Nanopowder Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ethanol	Water	Electricity	Transport	Packaging	Waste disposal
Aquatic acidification	kg SO <sub>2</sub> -eq	100%	13%	4%	0%	83%	0%	0%	0%
Aquatic ecotoxicity	kg TEG-eq	100%	29%	1%	0%	70%	0%	0%	0%
<b>Aquatic eutrophication</b>	<b>kg PO<sub>4</sub> eq</b>	<b>100%</b>	<b>14%</b>	<b>69%</b>	<b>0%</b>	<b>17%</b>	<b>0%</b>	<b>0%</b>	<b>0%</b>
<b>Carcinogens</b>	<b>kg C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Cl eq to air</b>	<b>100%</b>	<b>37%</b>	<b>1%</b>	<b>0%</b>	<b>53%</b>	<b>0%</b>	<b>0%</b>	<b>9%</b>
<b>Global warming 500yr</b>	<b>kg CO<sub>2</sub> eq</b>	<b>100%</b>	<b>12%</b>	<b>6%</b>	<b>0%</b>	<b>80%</b>	<b>0%</b>	<b>1%</b>	<b>0%</b>
Ionizing radiation	Bq-C14	100%	9%	2%	0%	88%	0%	0%	0%
Land occupation	m <sup>2</sup> yr eq	100%	12%	4%	0%	80%	2%	2%	0%
<b>Mineral extraction</b>	<b>MJ surplus</b>	<b>100%</b>	<b>34%</b>	<b>9%</b>	<b>0%</b>	<b>57%</b>	<b>0%</b>	<b>0%</b>	<b>0%</b>
Non Carcinogens	kg C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl eq to air	100%	24%	2%	0%	67%	0%	0%	7%
Non-renewable energy	MJ surplus	100%	9%	12%	0%	79%	0%	0%	0%
Ozone layer depletion	kg CFC-11 eq	100%	14%	4%	0%	79%	2%	0%	0%
<b>Photochemical oxidation</b>	<b>kg C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> eq</b>	<b>100%</b>	<b>8%</b>	<b>52%</b>	<b>0%</b>	<b>38%</b>	<b>2%</b>	<b>0%</b>	<b>0%</b>
Respiratory effects	PM <sub>2.5</sub> eq	100%	17%	4%	0%	77%	1%	0%	0%
Terrestrial acidification/nitrification	kg SO <sub>2</sub> -eq	100%	12%	5%	0%	80%	2%	0%	1%
Terrestrial ecotoxicity	Kg TEG- eq soil	100%	11%	1%	0%	87%	1%	0%	0%

Tabella 6.16: contributi in percentuale, in fase di caratterizzazione, degli step del ciclo di vita analizzato per il processo di two-stage. In rosso le categorie in cui il contributo non è esclusivamente dovuto al consumo di elettricità ma anche ad altri step, e verranno di seguito analizzate.

### Eutrofizzazione acquatica

L'andamento della categoria di impatto di eutrofizzazione acquatica è mostrato in Figura 6.8 e si conferma il maggior impatto per il processo single-stage ma si può osservare la ripartizione degli impatti tra le fasi del ciclo di vita analizzato e gli step che maggiormente contribuiscono, oltre al consumo di elettricità, sono la produzione di etanolo e la produzione del PAC. L'analisi dei flussi indica che i maggiori contributi sono associati ad emissioni di fosfati sia durante la produzione dell'etanolo che in quella del PAC. Nel two-stage gli step che maggiormente contribuiscono, oltre al consumo di elettricità, sono la produzione di etanolo e la produzione del NP di allumina. Anche in questo caso, l'analisi dei flussi indica che i maggiori contributi sono associati ad emissioni di fosfati nelle due produzioni (maggiormente nell'etanolo, con circa il 60%).

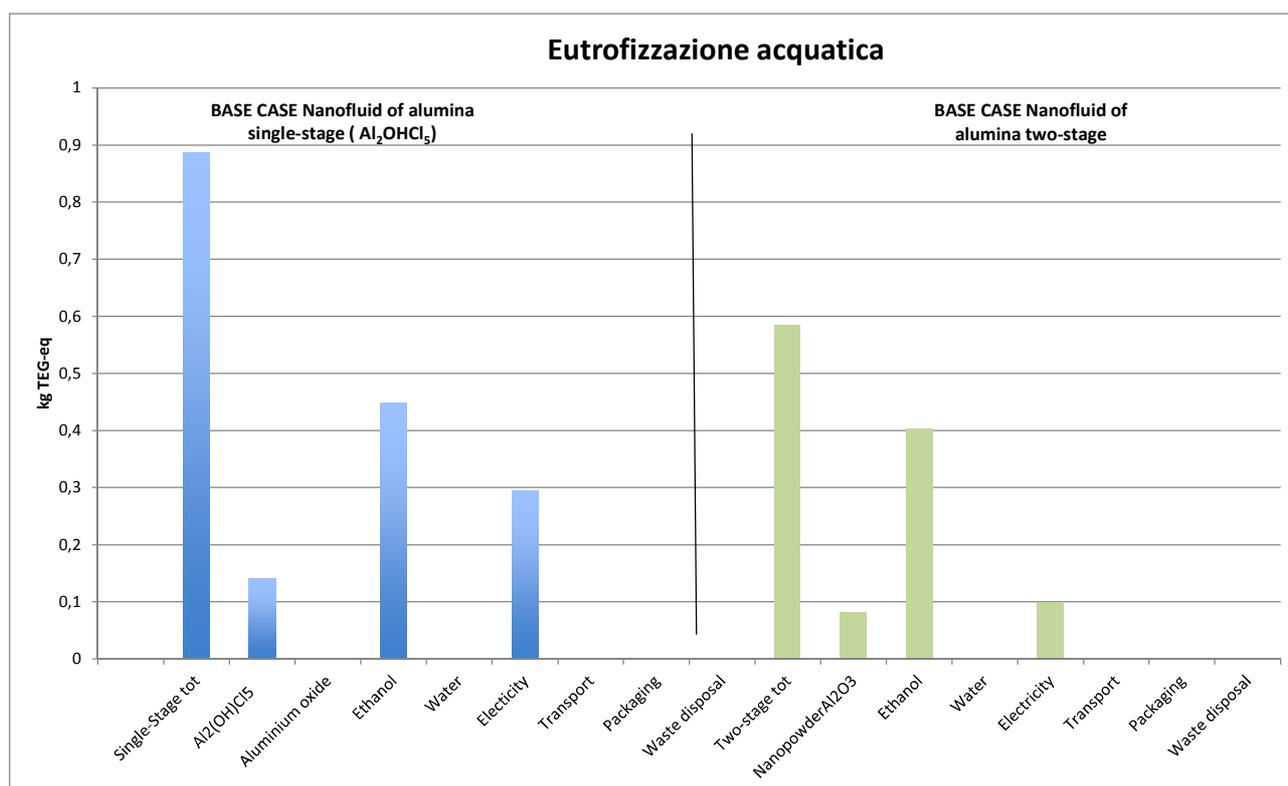


Figura 6.8: risultati di caratterizzazione per la categoria di estrazione di minerali, per il processo single-stage (a sinistra) e per il two-stage (a destra).

### Carcinogenesi

L'andamento della categoria di impatto di carcinogenesi è mostrato in Figura 6.8Figura 6.9 e si conferma il maggior impatto per il processo single-stage ma si può osservare la ripartizione degli

impatti tra le fasi del ciclo di vita analizzato e lo step che maggiormente contribuisce, oltre al consumo di elettricità, è la produzione del PAC. L'analisi dei flussi indica che i maggiori contributi sono associati ad emissioni in aria di metalli pesanti (Arsenico), benzo(a)pirene e toluene associati alla produzione di elettricità (con rispettivamente 13%, 23% e 13%) e emissioni in acqua di metalli pesanti (Arsenico) per la produzione di elettricità (32%) e di PAC (9%). Nel two- lo step che maggiormente contribuisce, oltre al consumo di elettricità, è la produzione di NP di allumina. Anche in questo caso, l'analisi dei flussi indica che i maggiori contributi sono associati , per la produzione di NP di allumina, ad emissioni in aria di idrocarburi policiclici aromatici (IPA) ed emissioni in acqua di metalli pesanti (Arsenico), con rispettivamente di 11% e 20%.

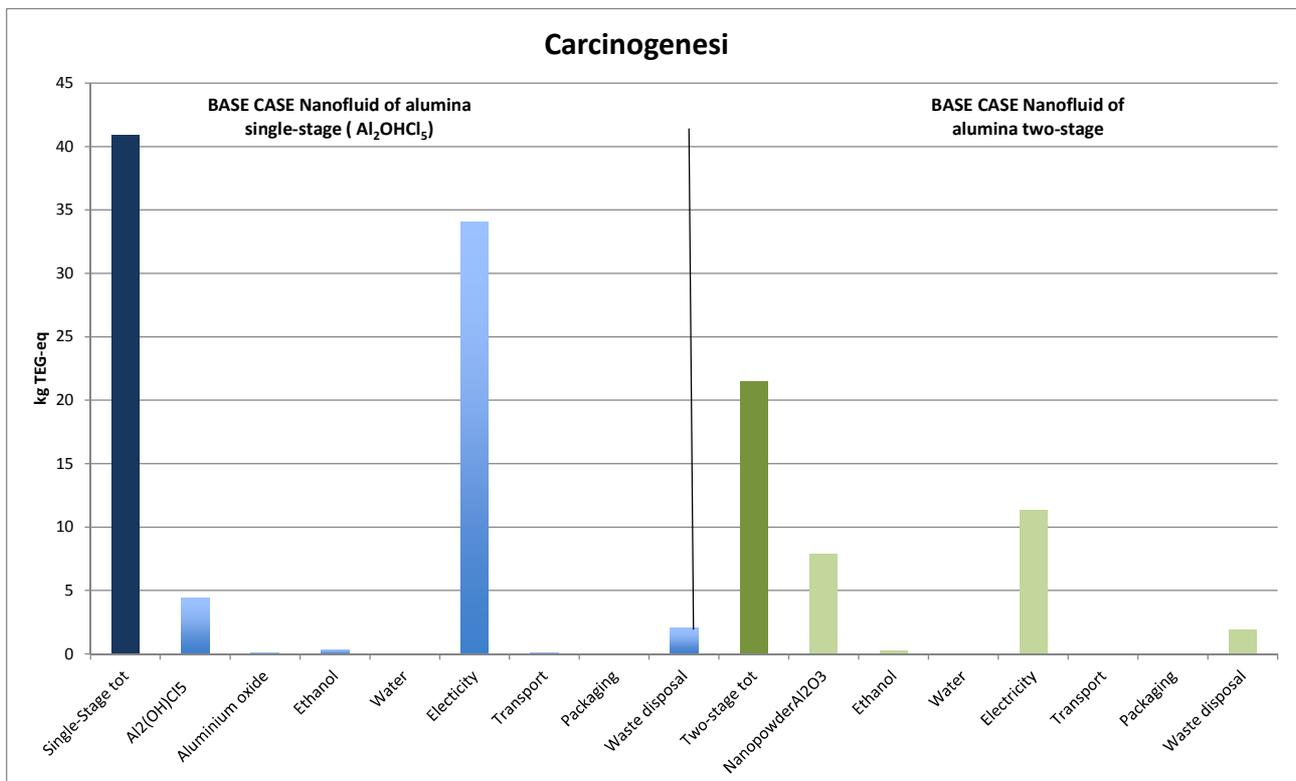


Figura 6.9: risultati di caratterizzazione per la categoria di carcinogenesi, per il processo single-stage (a sinistra) e per il two-stage (a destra).

### Effetto serra

In Figura 6.10 vi è il dettaglio degli step di ciascun processo e il relativo contributo all'impatto per la categoria di effetto serra. Per il processo di single-stage la produzione di elettricità concorre a quasi tutto l'impatto con un contributo del 93%. Nel processo two-stage i contributi sono per il consumo energetico (77%), la produzione di NP di allumina (12%) e di etanolo (6%). In entrambi i processi single-stage e two-stage i flussi a maggiore impatto sono dovuti alle emissioni di CO<sub>2</sub> e di

VOC (97% e 1% rispettivamente per il single-stage e 96% e 3% per il two-stage) durante la combustione di combustibili fossili per la produzione di elettricità.

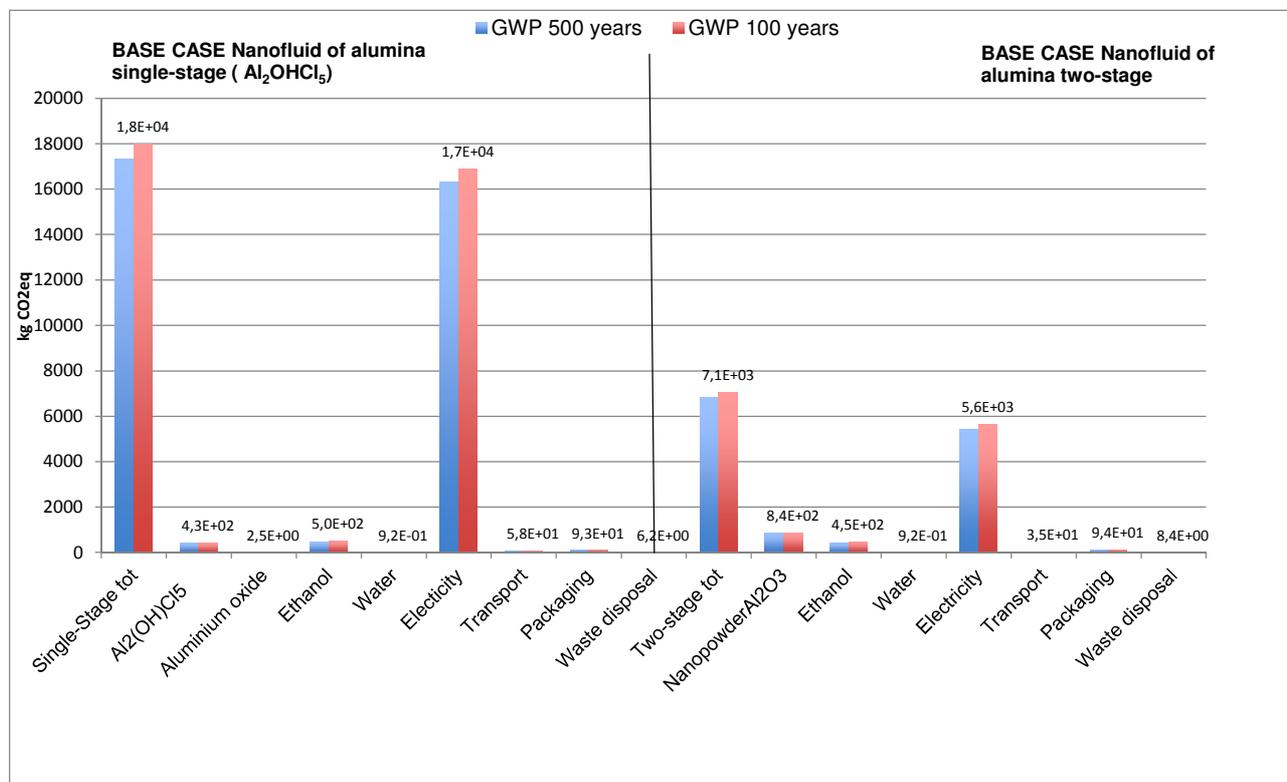


Figura 6.10: risultati di caratterizzazione per la categoria di effetto serra, per il processo single-stage (a sinistra) e per il two-stage (a destra). Si mostrano gli impatti a 100 anni (istogramma rosso) e a 500 anni (istogramma blu).

In Tabella 6.17 vi sono i risultati di caratterizzazione per l’impatto totale dei due processi single-stage e two-stage nella categoria di effetto serra (kg CO<sub>2</sub>-eq) riportati secondo due differenti orizzonti temporali: secondo il metodo IMPACT l’orizzonte temporale è 500 anni, secondo il CML 2001, che richiama l’indicatore dell’IPPC, l’orizzonte è di 100 anni. Si nota che gli impatti sono più alti, per entrambi i processi, per l’orizzonte temporale più vicino, a causa di più alti fattori caratterizzazione per sostanze che presentano minore permanenza in aria (in funzione del tempo di vita e di degradazione delle sostanze).

	GWP 500 anni (kg CO <sub>2</sub> -eq)	GWP 100 anni (kg CO <sub>2</sub> -eq)
Single-Stage	17339,0	17987,7
Two-stage	6833,6	7066,4

Tabella 6.17: risultati di caratterizzazione per single-stage e two-stage nella categoria di effetto serra secondo due differenti orizzonti temporali: 500anni e 100 anni.

### Estrazione di minerali

Nella categoria di estrazione di minerali (Figura 6.11) per il processo di single-stage la produzione di elettricità e la produzione di PAC contribuiscono, sul totale degli impatti, per il 69% e il 26% rispettivamente seguiti dalla produzione di etanolo per il 4%. In particolare i flussi a maggiore impatto sono associati ai metalli rame e nichel (39% e 40% rispettivamente) per la produzione di elettricità e la produzione di alluminio (19% circa) per quanto riguarda la produzione del PAC. Nel processo two-stage i contributi sono per la produzione di elettricità (56%), di NP di allumina (33%) e di etanolo (8%). Nel processo two-stage i flussi a maggiore impatto in questa categoria sono sempre rame e nichel per la produzione di elettricità e alluminio per quanto riguarda la produzione della nanopolvere di allumina, responsabili rispettivamente per il 35%, 36% e 27%.

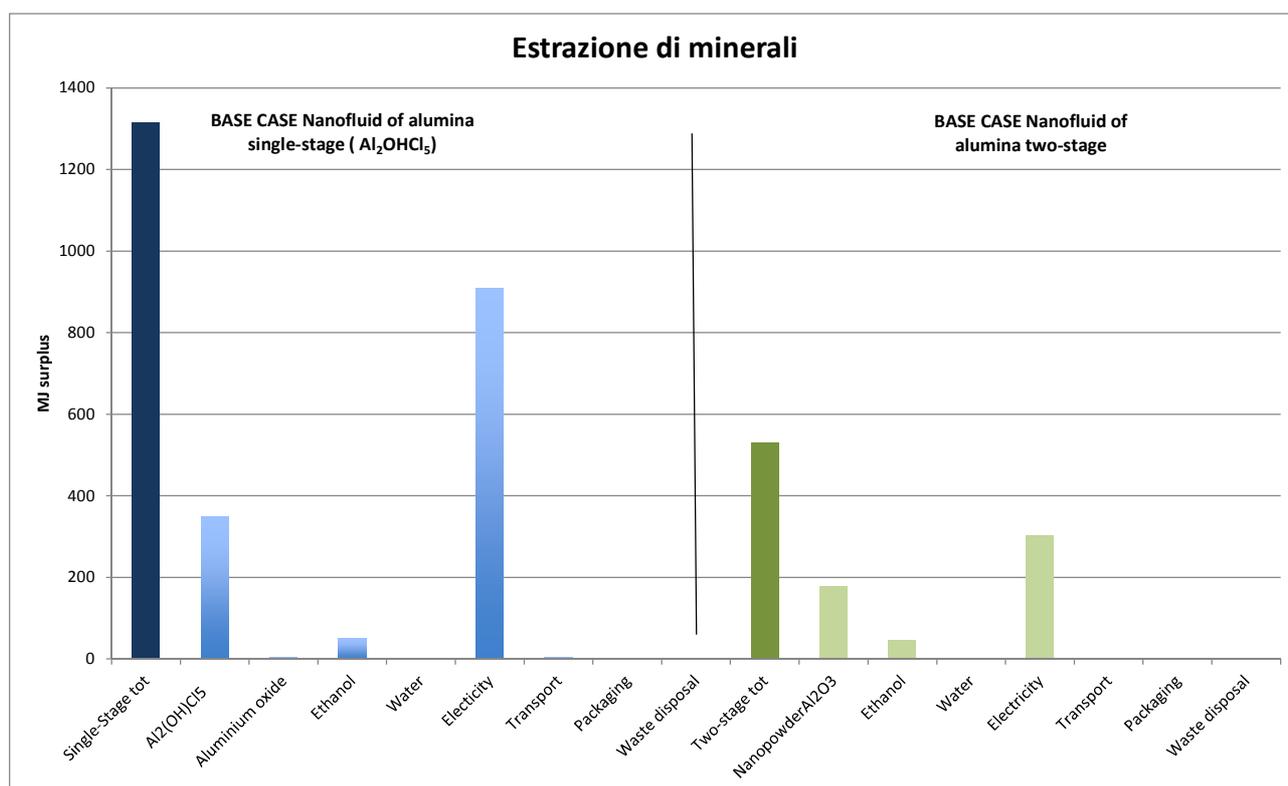


Figura 6.11: risultati di caratterizzazione per la categoria di estrazione di minerali, per il processo single-stage (a sinistra) e per il two-stage (a destra).

### Ossidazione fotochimica

L'andamento della categoria di impatto di carcinogenesi è mostrato in Figura 6.12 e si conferma il maggior impatto per il processo single-stage ma si può osservare la ripartizione degli impatti tra le

fasi del ciclo di vita analizzato e lo step che maggiormente contribuisce, oltre al consumo di elettricità, è la produzione di etanolo. L'analisi dei flussi indica che i maggiori contributi sono associati ad emissioni di VOC (volatile organic compounds) sia per la produzione di elettricità (62%) e per la produzione di etanolo (31%), con rispettivamente 6% di metano e 50% di NMVOC generici (non-methane volatile organic compounds) per l'elettricità e 18% di etilene e 13% NMVOC generici per l'etanolo.

Anche nel processo two-stage lo step che maggiormente contribuisce, oltre al consumo di elettricità, è la produzione di etanolo. L'analisi dei flussi indica che i maggiori contributi sono associati ad emissioni di VOC (volatile organic compounds) sia per la produzione di elettricità (38%) e per la produzione di etanolo (51%), con rispettivamente 4% di metano e 30% di NMVOC generici (non-methane volatile organic compounds) per l'elettricità e 30% di etilene e 20% NMVOC generici per l'etanolo.

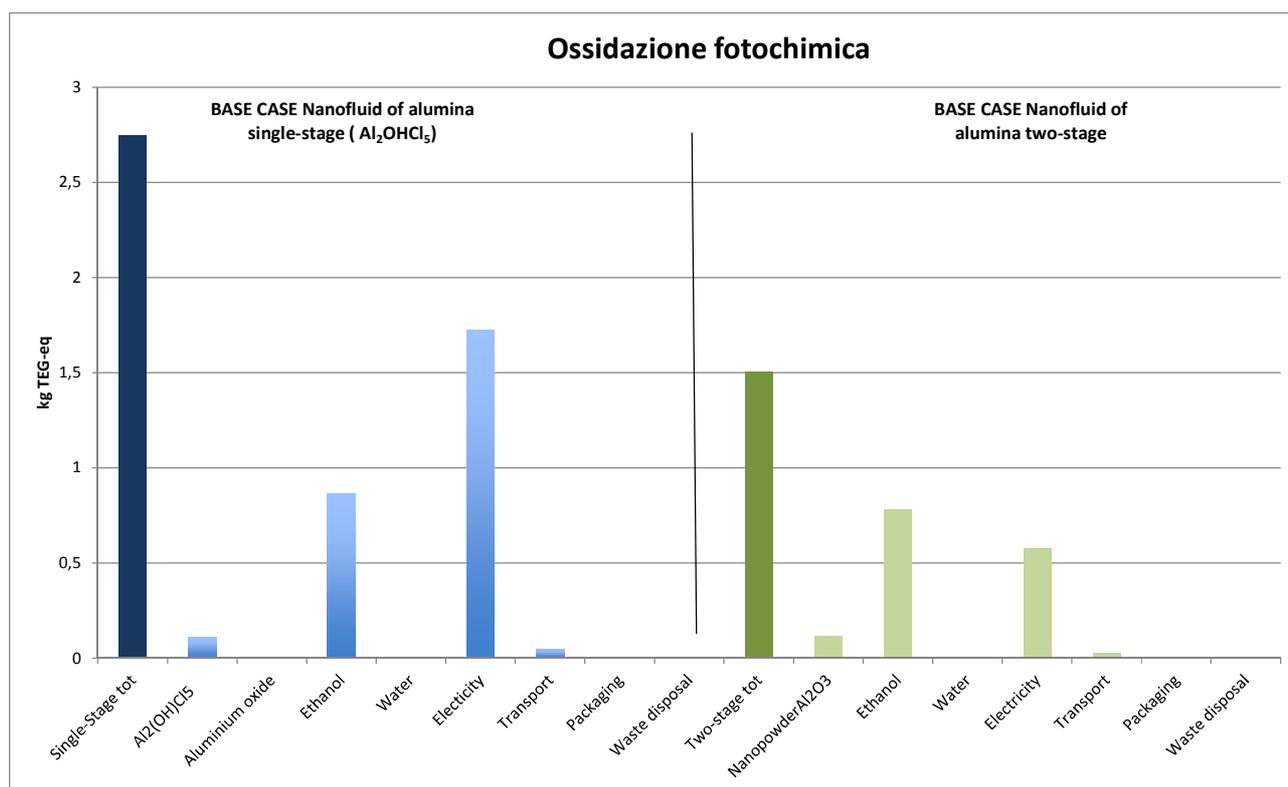


Figura 6.12: risultati di caratterizzazione per la categoria di ossidazione fotochimica, per il processo single-stage (a sinistra) e per il two-stage (a destra).

### *Analisi di sensibilità*

I dati sul PAC (per il processo single-stage) e su NP di allumina (per il processo two-stage) sono inficiati di forti incertezze in quanto derivano da dati di letteratura su processi di laboratorio e pertanto è stata condotta un'analisi di sensibilità al fine di verificare la robustezza di tali dati rispetto alla produzione del NF, sia per il single-stage che per il two-stage. I risultati di caratterizzazione sono riassunti in Tabella 6.18 mentre in Figura 6.13 vi sono i risultati di normalizzazione per tutte le categorie mentre in Figura 6.14 solo per le categorie più significative, esclusa la tossicità acquatica.

<b>Impact categories</b>	<b>Unit</b>	<b>BASE CASE</b> NF di allumina single-stage (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O)	NF di allumina single-stage (Al <sub>2</sub> (OH) <sub>5</sub> Cl)	<b>BASE CASE</b> NF di allumina two-stage	NF di allumina two-stage, NP-Al	NF di allumina two-stage, NP-SiC	NF di allumina two-stage, zirconia
<b>Aquatic acidification</b>	kg SO <sub>2</sub> -eq	5,7E+01	5,6E+01	2,2E+01	2,3E+01	1,9E+01	1,9E+01
<b>Aquatic ecotoxicity</b>	kg TEG-eq	7,3E+07	7,7E+07	2,9E+07	3,2E+07	2,0E+07	2,3E+07
<b>Aquatic eutrophication</b>	kg PO <sub>4</sub> eq	8,9E-01	9,2E-01	5,8E-01	6,2E-01	5,0E-01	5,1E-01
<b>Carcinogens</b>	kg C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl eq to air	4,1E+01	4,2E+01	2,1E+01	2,5E+01	1,4E+01	1,7E+01
<b>Global warming 500yr</b>	kg CO <sub>2</sub> eq	1,7E+04	1,7E+04	6,8E+03	7,2E+03	6,0E+03	6,6E+03
<b>Ionizing radiation</b>	Bq-C14	1,5E+06	1,5E+06	5,3E+05	5,4E+05	4,9E+05	5,1E+05
<b>Land occupation</b>	m <sup>2</sup> yr eq	7,4E-03	7,3E-03	2,9E-03	3,0E-03	2,5E-03	2,7E-03
<b>Mineral extraction</b>	MJ surplus	1,3E+03	1,3E+03	5,3E+02	6,2E+02	3,5E+02	3,6E+02

<b>Non Carcinogens</b>	kg C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl eq to air	3,6E+02	3,7E+02	1,5E+02	1,6E+02	1,1E+02	1,3E+02
<b>Non-renewable energy</b>	MJ surplus	3,5E+05	3,5E+05	1,4E+05	1,4E+05	1,3E+05	1,4E+05
<b>Ozone layer depletion</b>	kg CFC-11 eq	1,1E-03	9,2E-04	3,3E-04	3,9E-04	2,9E-04	3,2E-04
<b>Photochemical oxidation</b>	kg C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> eq	2,7E+00	2,7E+00	1,5E+00	1,6E+00	1,4E+00	1,5E+00
<b>Respiratory effects</b>	PM2.5 eq	1,4E+01	1,4E+01	5,4E+00	5,8E+00	4,5E+00	4,7E+00
<b>Terrestrial acidification/nitrication</b>	kg SO <sub>2</sub> -eq	2,3E+02	2,3E+02	8,8E+01	9,3E+01	7,8E+01	8,3E+01
<b>Terrestrial ecotoxicity</b>	Kg TEG-eq soil	2,5E+05	2,4E+05	9,2E+04	9,6E+04	8,2E+04	8,3E+04

Tabella 6.18: risultati di caratterizzazione dell'analisi di sensibilità: il caso base è presentato nelle colonne grigie, gli scenari alternativi analizzati in quelle chiare.

Di seguito sono descritte le condizioni attraverso cui sono stati modellati gli scenari alternativi a quelli di base utilizzati nello studio di LCA fino ad ora descritto.

1. Nella produzione di nanofluido secondo il processo single-stage viene utilizzata una miscela di PAC,  $\text{Al}_2(\text{OH})_{6-n}\text{Cl}_n$ , con  $n=1-5$ , le cui proporzioni non sono però note. La reazione stoichiometrica è la seguente, con  $n$  che varia appunto da 1 a 5:



Pertanto attraverso l'analisi di sensibilità è stato valutato l'impatto del composto a maggiore e minor numero di atomi di cloro ed è stato scelto con  $n=5$  è stato scelto come **caso base** mentre quella con  $n=1$  è la **soluzione alternativa**. Nella analisi di sensibilità solo i flussi materiali sono stati considerati e non i consumi energetici e la produzione dei rifiuti (in quanto in un'analisi comparativa i flussi uguali si elidono).

L'analisi di sensibilità mostra, per NF single-stage, trascurabili variazioni per l'utilizzo del PAC se prodotto con  $\text{Al}_2(\text{OH})\text{Cl}_5$  (BASE CASE) o  $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ , in quanto il range è di circa 2-3%. Questo giustifica l'utilizzo di  $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$  come composto rappresentativo dell'intera miscela del PAC (dove  $n$  varia da 1 a 5) senza introdurre drastici variazioni sulla valutazione degli impatti ambientali.

2. Nella produzione di nanofluido secondo il processo two-stage il caso base con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  come descritto nel paragrafo dell'inventario viene confrontato con altri metodi di produzione di NP di alluminio atomizzata (Scalbi and Masoni, 2012), NP di zirconia (dati forniti da ItN) NP di SiC (Reau et al., 2011). Dai risultati si evince che modificare il precursore porta variazioni negli impatti di LCA fino al 35%, a seconda delle categorie di impatto. Seppur con risultati differenti il confronto tra single-stage e two-stage conferma i risultati ottenuti con gli scenari di base ovvero che il processo two-stage fornisce prestazioni ambientali migliori rispetto al single-stage.

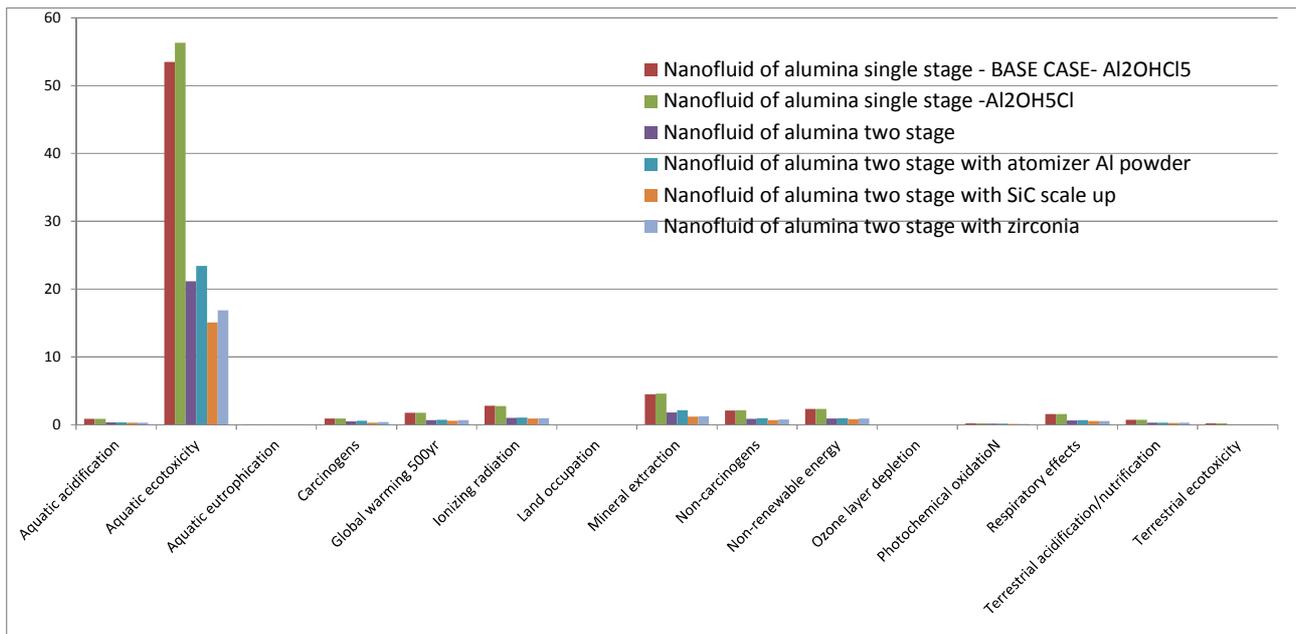


Figura 6.13: dati normalizzati per i differenti scenari ottenuti con l'analisi di sensibilità sui processi single-stage (primi due istogrammi) e two-stage (successivi quattro istogrammi).

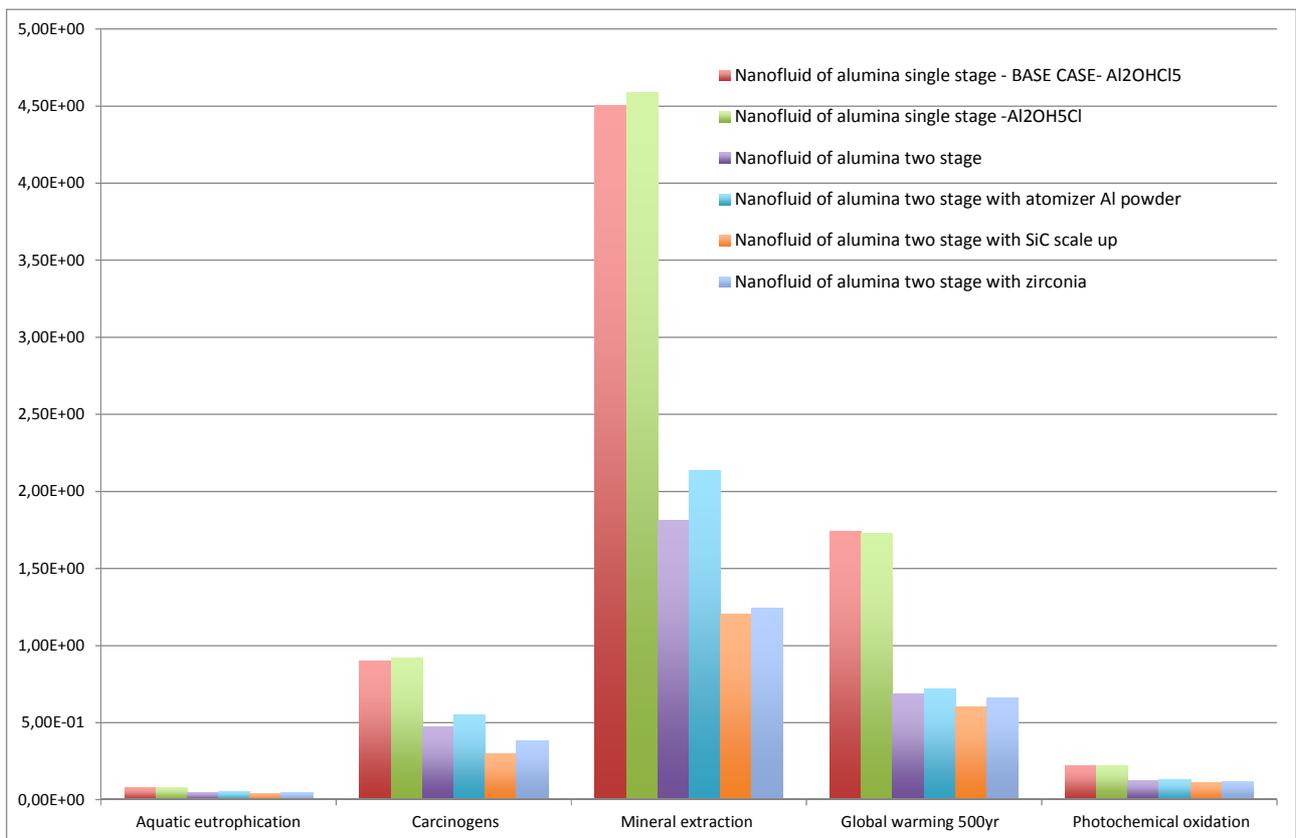


Figura 6.14: dati normalizzati per i differenti scenari ottenuti con l'analisi di sensibilità, per alcune categorie selezionate in fase di caratterizzazione.

Occorre notare che, nell'ambito di ogni categoria, i primi due istogrammi sono relativi al single-stage e le variazioni sono trascurabili, i successivi quattro istogrammi sono relativi all'analisi di sensibilità ottenuta cambiando NP per il processo two-stage e si possono osservare lievi variazioni.

### **6.3.2 Fase 3b: Valutazione qualitativa di rischio attraverso l'utilizzo dello strumento Stoffenmanager Nano**

Stoffenmanager Nano, come descritto al paragrafo 5.1.5, fornisce una caratterizzazione qualitativa del rischio ovvero una sua prioritizzazione attraverso l'assegnazione di un valore che va da basso rischio (1) a alto rischio (3). Questo valore deriva dalla combinazione di:

- informazioni sul pericolo della sostanza classificata da non pericolosa (classe A) a molto pericolosa (classe E)
- stima dell'esposizione inalatoria in virtù di caratteristiche della sostanza, area di lavoro, processo produttivo.

Come descritto la valutazione avviene a seguito della costruzione dell'inventario nel software, seguendo cinque fasi di descrizione: una generale, una dettagliata delle caratteristiche delle particelle, una del processo, una dell'area di lavoro e l'ultima sulle misure di controllo dell'area e dei lavoratori.

In questo caso studio la compilazione è avvenuta per tre scenari o, come sono chiamati nel software, tre nano-oggetti:

1. il NF di allumina con produzione single-stage,
2. il NF di allumina con produzione two-stage
3. la nanopolvere di allumina (precursore del NF con produzione two-stage).

La valutazione complessiva per il single stage deve considerare solo i risultati dell'analisi al primo punto, la valutazione complessiva per il two-stage deve considerare i risultati delle analisi al secondo e terzo punto. I risultati principali sono in Tabella 6.19.

	classe di pericolo	Classe di esposizione (time weighted)	Classe di esposizione (task)	rischio (task)	rischio (time weighted)
NP Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (polvere)	D	2	3	3	2
NF Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> two-stage	D	1	1	2	2
NF Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> single-stage	D	1	1	2	2

Tabella 6.19: risultati derivanti dall'analisi di RA qualitativo condotta con Stoffenmanager Nano.

Legenda: pericolo nel range A (non pericoloso) – E (molto pericoloso); esposizione: 1 (bassa), 2 (media), 3(alta), 4 (molto alta); Rischio: 1 (basso), 2 (medio), 3 (alto).

L'assegnazione della classe di pericolo viene effettuata nel software in virtù di specifiche e parametri inseriti in inventario inerenti schede di sicurezza, caratteristiche chimico-fisiche,...

Se l'inserimento concerne sostanze per le quali non si dispone di tali informazioni, si fa ricorso a informazioni dello stesso tipo per categorie di sostanze che possono considerarsi simili a quella in analisi o all'equivalente bulk; quest'ultima opzione è possibile grazie al fatto che il software Stoffenmanager è disponibile per le sostanze chimiche in forma non nanometrica ed è riconosciuto ed utilizzato come strumento per la registrazione di tali sostanze, pertanto è dotato di un DB interno.

In questo caso studio, poche informazioni erano disponibili sulla sostanza e pertanto, seguendo un principio cautelativo, il software ha effettuato l'assegnazione della classe di pericolosità più alta in cui ricade la forma non nanometrica (infatti l'allumina in forma bulk può essere classe C o D, in virtù della forma/stato in cui è presente).

Per quanto concerne l'esposizione questa come già descritto è il risultato della pesatura dei parametri inseriti durante l'inventario e della loro somma attraverso un algoritmo in scala logaritmica. Il valore dell'esposizione può essere fornito in termini di task, ovvero di singolo evento di processo produttivo oppure in base annuale (time weighted). In questo caso studio una bassa esposizione (sia di task che annuale) è assegnata alla produzione di NF di allumina secondo entrambe le vie produttive single- e two-stage, invece la NP di allumina presenta una esposizione media annuale e alta sul task.

Il risultato del rischio che deriva dalla combinazione di pericolo ed esposizione, è di rischio medio annuale per tutti gli scenari analizzati, mentre per il rischio valutato nel task si hanno delle differenze: rischio medio per la produzione di NF di allumina secondo entrambe le vie produttive

single- e two-stage e rischio alto per la produzione di NP di allumina (che aveva una maggiore esposizione nel task).

Pertanto possiamo concludere che la NP di allumina può dare rischi occupazionali maggiori e di conseguenza la produzione di NF di allumina secondo il processo two-stage ha un maggiore rischio inalatorio occupazionale, secondo questa analisi qualitativa.

Le ragioni di questa maggiore esposizione e conseguentemente maggior rischio della NP di allumina sono da ricercare nella costruzione di inventario. Innanzi tutto la concentrazione di NP influenza il risultato di esposizione. Inoltre, la maggiore carenza di conoscenza e di dati su tale processo rende la compilazione più conservativa e questo avviene per tutte le cinque fasi previste dal software: dalla fonte che genera il rilascio (fase 1, generale) alla caratterizzazione delle particelle (fase 2), al processo di maneggiamento (fase 3), ad alcuni dati dell'area di lavoro (fase 4) e a informazioni sulla ventilazione e misure di controllo locale (fase 5).

#### ***6.4 Fase 4: Interpretazione dei risultati***

I risultati di questa applicazione hanno consentito di valutare l'esposizione dei lavoratori attraverso lo studio qualitativo di RA (infatti tale categoria non è presente nel LCA) e gli impatti del sistema attraverso lo studio LCA per le categorie di impatto ambientale: acidificazione acquatica, ecotossicità acquatica, eutrofizzazione acquatica, carcinogenesi, effetto serra, radiazioni ionizzanti, occupazione del territorio, estrazione di minerali, energia da fonti non rinnovabili, riduzione strato d'ozono, ossidazione fotochimica, patologie da inalazioni, acidificazione terrestre, ecotossicità terrestre. Successivamente è stata effettuata un'analisi di dettaglio sulle categorie che presentano altri contributi oltre quello del consumo di elettricità: l'eutrofizzazione acquatica, la cancerogenesi, l'estrazione di risorse, l'ossidazione fotochimica.

Attraverso l'interpretazione di tali risultati, si mette in evidenza una divergenza tra impatti ambientali e valutazione di rischio occupazionale in quanto i risultati del LCA indicano che il processo two-stage è preferibile per migliore profilo ambientale rispetto al single-stage per via di minori consumi energetici e di materiali, mentre la valutazione qualitativa occupazionale di RA indica che vi è un rischio medio per il single-stage e alto per il two-stage a causa della produzione di NP di allumina.

Seppur con le incertezze associate a tale tipo di valutazione, occorre dar rilievo a questi risultati in un'ottica funzionale ad approfondire le conoscenze relative ai processi di produzione per poter

applicare soluzioni di Risk Management e ridurre i rischi. D'altro conto si potrebbero anche analizzare soluzioni di miglioramento e ottimizzazione energetica del processo single-stage per migliorare la prestazione ambientale e renderla confrontabile con il two-stage.

## 7 Conclusioni

Le nanotecnologie rappresentano una tecnologia emergente dalle forti potenzialità di penetrazione sul mercato e dagli innumerevoli utilizzi. Esse includono nuovi prodotti o nuovi processi di produzione e sono in rapida espansione come è dimostrato dai volumi commercializzati dei prodotti esistenti che contengono nanomateriali (NM) e anche dagli investimenti sia pubblici che privati in tale settore. Le particolari caratteristiche di efficienza e le innovative proprietà ottiche, meccaniche, elettriche, catalitiche, hanno reso molto vantaggioso l'utilizzo dei NM in applicazioni quali: sensori di gas, catalizzatori, celle a combustibile, dispositivi biomedicali, utensili da taglio e altre applicazioni più di carattere ambientale quali bonifiche di suoli, depurazione di acque, risparmio energetico (definizioni e applicazioni di NM presentati al paragrafo 4.1.1).

La relazione tra tecnologia e sostenibilità è però duplice in quanto può essere soluzione di problemi ambientali/sanitari ma può anche costituirne la causa. Infatti una tecnologia emergente prorompe sul mercato per i suoi benefici attesi ma spesso non è accompagnata da una esaustiva valutazione degli impatti potenziali.

Nel caso dei NM, alcune delle proprietà che li rendono così unici per le applicazioni tecnologiche (forma, piccole dimensioni, composizione chimica, struttura ed elevata area superficiale) possono invece favorire l'interazione con gli organismi e creare dei potenziali pericoli attraverso l'induzione di effetti sulle cellule, tessuti, organi (paragrafo 4.1.5). Sebbene non vi sia una regolamentazione che monitori l'ingresso sul mercato di tali sostanze, vi sono delle strategie e delle indicazioni da parte di organismi autorevoli e competenti a livello nazionale e internazionale (paragrafi 4.2 e 4.3). A livello Europeo viene raccomandato di effettuare valutazioni di rischio tenendo in considerazione le varie fasi del ciclo di vita (Action plan 2005-2009 COM(2005) 243).

Seguendo tali suggerimenti, l'obiettivo di questo lavoro di tesi è stato di elaborare un quadro di riferimento per un utilizzo combinato delle metodologie di LCA e RA e di applicarlo ad un caso studio nel settore delle nanotecnologie.

Innanzitutto è stata condotta un'analisi critica delle metodologie di LCA e di RA mirata a mettere in evidenza le similitudini e le differenze e le possibili sinergie (paragrafo 2.4) e anche una revisione degli studi presenti in letteratura, inerenti l'approccio combinato delle metodologie per sostanze chimiche in generale (2.5) e per NM nello specifico (capitolo 5).

Dalla letteratura emerge che il LCA analizza diversi impatti ambientali di prodotti e sistemi in base all'unità funzionale definita, mentre il RA valuta i rischi per salute umana e ambiente di una sostanza e in un particolare punto del suo ciclo di vita. Vantaggio del LCA è che si effettua una valutazione quantitativa evitando di spostare gli impatti tra le fasi del ciclo di vita, tra i comparti ambientali e nel tempo.

Un termine che viene utilizzato in entrambe le metodologie ma con differente significato e può generare confusione è il ciclo di vita: in LCA il ciclo di vita sono gli step correlati al prodotto entro il sistema tecnologico analizzato e in base all'unità funzionale e tutto ciò che fa parte dei confini del sistema viene computato; nel RA il ciclo di vita si riferisca al destino di una singola sostanza chimica che viene emessa ad un certo tempo in certo sito; il risultato stesso di RA è un valore assoluto.

Un problema di terminologia si presenta anche quando si parla di caratterizzazione, soprattutto nei NM (Som, 2010): nel RA la caratterizzazione intende tener conto delle proprietà fisico-chimiche della sostanza ed è fondamentale per le fasi successive della procedura; in LCA la caratterizzazione è la quantificazione degli impatti (paragrafi 2.2 e 2.3).

Per quanto riguarda l'applicazione di LCA a NM (paragrafo 5.2), si condivide l'opinione di utilizzare la procedura standardizzata dalle ISO anche per gli studi su NM (Klopffer et al., 2007). Gli studi pubblicati riguardano prodotti contenenti NM e processi in cui siano coinvolti NM. La maggior parte degli studi non analizza l'intero ciclo di vita ma si ferma alla produzione. Inoltre spesso vengono utilizzati generici database e categorie di impatto che escludono le valutazioni tossicologiche, per carenza di dati specifici sui processi che vedono coinvolti i NM nelle fasi del ciclo di vita (produzione, uso, fine vita) e carenza di informazioni sulle relative emissioni. Lacune di dati affliggono la conoscenza del comportamento dei NM emessi, il loro destino in ambiente, le modalità di trasporto, le trasformazioni cui possono essere soggetti, la loro tossicità. Quando non vi è carenza di dati, spesso vi è l'impossibilità di utilizzarli a causa della loro aggregazione che ne rende difficile l'utilizzo in quanto strettamente legati all'intero ciclo di vita oggetto di quello studio e all'unità funzionale dello stesso; oppure i dati possono essere inconsistenti per eterogeneità delle fonti utilizzate. Pertanto le raccomandazioni che si possono fornire riguardano: la chiarezza dei dati, che possibilmente non devono essere aggregati, sia per quanto riguarda le caratteristiche dei NM che per i processi e gli eventuali rilasci, la definizione univoca della funzione del sistema analizzato e ove possibile l'espansione a tutte le fasi del ciclo di vita.

Per quanto riguarda l'applicazione di RA a NM (5.1), la presenza di forti incertezze su tutte le fasi della procedura di rischio ostacola l'applicazione della stessa ai NM. Infatti mancano dati di esposizione, modelli di esposizione, dati di tossicologia e di relazione dose-risposta quindi di

correlazione tra proprietà dei NM ed effetti. Esistono dei tentativi di studi di RA, elaborati in accordo ai principali protocolli, ma nella maggior parte dei casi si tratta di esempi a se stanti, fatti caso per caso e che spesso presuppongono utilizzo di stime e dati di letteratura piuttosto che dati sperimentali validati. Le problematiche rilevate riguardano sia un'appropriatezza caratterizzazione dei NM che un'appropriatezza definizione della metrica attraverso cui misurare NM per esprimere al meglio l'esposizione e il pericolo e gli effetti. Facendo un esempio in merito a questo si rinvengono studi di letteratura che mettono in discussione l'utilizzo della massa e della concentrazione per la relazione dose-risposta nel caso specifico dei NM proponendo alternative quali l'area superficiale e il numero di particelle. Questo rende impossibile effettuare RA completi per classi di NM e quindi rende difficile fornire informazioni chiare e definitive ai decisori e ai regolatori ma solo informazioni di carattere preliminare. A fronte della carenza dei dati, aspetti che sono stati implementati dalla comunità scientifica per fornire delle risposte sono: la gestione del rischio e la comunicazione del rischio. Infine occorre anche evidenziare che NM aventi stessa composizione chimica possono differire nella forma, nella struttura cristallina, nella funzionalizzazione e questo comporta delle proprietà e dei comportamenti differenti. Non potendo effettuare studi sperimentali (in vitro o in vivo) su tutta questa tipologia di campioni sia per motivi etici che economici, si tenta di ricorrere allo sviluppo di approcci alternativi, che possano fungere da screening, detti metodi *in silico* quali il QSAR e il read-across (paragrafo 5.1).

L'utilizzo combinato delle metodologie può avvenire "LC-based RA" in cui viene condotta una tradizionale RA e viene inserito una prospettiva di ciclo di vita, ovvero il RA è sviluppato sulle varie fasi del ciclo di vita della sostanza; "RA-complemented LCA" in cui il LCA è implementato da RA qualitativi/quantitativi in specifici fasi del ciclo del prodotto. Le metodologie richiedono una grande quantità di dati, hanno differenti caratteristiche e differenti confini del sistema e per ragioni metodologiche sono di difficile integrazione. L'integrazione non è sempre auspicata anche perché si perderebbero delle utili informazioni provenienti dai risultati delle applicazioni in uso combinato come il trade-off dei risultati. I suggerimenti per usi combinati sono simili a quelli usati per le sostanze chimiche e sono di tener conto di approccio ciclo di vita nel RA e quindi effettuare RA per ogni fase del ciclo di vita; di elaborare scenari attraverso la consultazione di esperti; di usare stessa terminologia. A parte i suggerimenti e alcune raccomandazioni, la maggior parte degli studi scientifici non riporta esempi di applicazione e casi studio. Questi si possono trovare nelle strategie che sono state sviluppate con iniziative volontarie e individuali a livello nazionale o di centro di ricerca. Alcuni approcci rinvenuti in letteratura per le sostanze chimiche e di cui si ipotizza l'utilizzo per NM sono: CEA (Davis, 2007), ISO/TR 13121, nanorisk framework, nano screening

level, life-cycle risk assessment (LCRA) (Shatkin 2008) multicriteria analisi (MCDA), matrice di precauzione e framework di rischio governativo (IRGC).

Dalla letteratura si apprende, dunque, che le metodologie sono state già applicate alle sostanze chimiche e che si può imparare dalla lezione del passato per applicarle ai NM ma alcuni cambiamenti sono necessari. In particolare questi riguardano la definizione delle priorità sulle future ricerche in questo settore: caratterizzazione di NM e valutazione della metrica per NM per poter colmare i gap di dati sul loro comportamento (trasporto, trasformazioni, tossicità) e sui loro effetti giungendo a definirne gli impatti per la salute umana e per l'ambiente per supportare decisori e legislatori.

Come anticipato, partendo quindi da questo stato di conoscenza, di incertezze e mancanza di dati, modelli e strategie, in questo lavoro di tesi si è elaborato un quadro di riferimento per l'utilizzo combinato di due metodologie di valutazione di impatti, di differente tipologia, per tecnologie emergenti. L'originalità dello studio sta nell'aver proposto e anche applicato il quadro di riferimento ad un caso studio, in particolare ad una tecnologia innovativa di refrigerazione, basata su nanofluidi (NF), sviluppata da partner del progetto Europeo Nanohex (descritto al capitolo 6) che hanno collaborato all'elaborazione degli studi soprattutto per quanto riguarda l'inventario dei dati necessari. La complessità dello studio è da ritrovare tanto nella difficile integrazione di due metodologie nate per scopi differenti e strutturate per assolvere a quegli scopi, quanto nel settore di applicazione che seppur in forte espansione ha delle forti lacune di informazioni circa processi di produzione e comportamento delle sostanze.

L'applicazione è stata effettuata sulla produzione di nanofluido (NF) di allumina secondo due vie produttive (single-stage e two-stage) per valutare e confrontare gli impatti per la salute umana e l'ambiente. Occorre specificare che il LCA è stato quantitativo ma non ha considerato gli impatti dei NM nelle categorie di tossicità. Per quanto concerne il RA è stato sviluppato uno studio di tipo qualitativo, a causa della problematica di carenza di parametri tossicologici e di esposizione su citata avente come focus la categoria dei lavoratori, pertanto è stata fatta l'assunzione che i rilasci in ambiente durante la fase di produzione sono trascurabili. Per il RA qualitativo è stato utilizzato un SW specifico, lo Stoffenmanger-Nano (descritto al paragrafo 5.1.5), che rende possibile la prioritizzazione dei rischi associati ad inalazione in ambiente di lavoro.

Il quadro di riferimento prevede una procedura articolata in quattro fasi di seguito brevemente descritte, così come applicate nel caso studio. Occorre specificare che le metodologie sono state applicate in modo combinato per tutte le fasi tranne che per la terza, di valutazione di impatti e rischi.

1. La **definizione del sistema tecnologico** consente di identificare i confini dello studio (processi da analizzare e su cui raccogliere informazioni), la sostanza di riferimento (di rilevanza per individuare l'unità funzionale per il LCA e la sostanza potenzialmente pericolosa ai fini RA), il target degli impatti (nel caso studio, i lavoratori). Questa fase è fondamentale perché richiede quell'espansione dello scopo, dell'oggetto di studio e dei confini spaziali che sono specifici e differenti tra le metodologie e che spesso ne ostacolano la percezione dell'intera analisi e l'interpretazione dei risultati.
2. La **raccolta dati** è stata condotta per i processi che rientrano nello studio secondo modalità input/output (da LCA) ma deve esserci implementazione con dati necessari per sviluppare RA. A tal proposito questionari specifici ed esaustivi, ma di facile compilazione da parte dell'azienda, sono stati elaborati al fine di consentire l'inserimento e la strutturazione degli studi nei SW dedicati di LCA e RA.
3. La **valutazione di impatti e rischi** stima in maniera quantitativa molteplici indicatori per l'ambiente e la salute umana e in maniera qualitativa di rischio per i lavoratori (non presente nel LCA ma praticabile attraverso il RA). Questa fase è l'unica del quadro di riferimento che è stata condotta in maniera separata per LCA e RA e quindi il LCA con i propri modelli di valutazione e quantificazione di impatti ambientali, il RA con il SW Stoffenmanager-Nano di prioritizzazione dei potenziali rischi occupazionali inalatori.
4. L'**Interpretazione** è l'identificazione dei punti critici e delle migliori prestazioni tra i processi analizzati e dei processi a minore rischio di esposizione per lavoratori. È stato messo in evidenza il possibile trade-off tra i risultati delle due metodologie.

Il caso studio ha mostrato differenti risultati di valutazione degli impatti in quanto il processo two-stage che per fattibilità tecnica e per le convenzionali categorie di impatto ambientale analizzate con LCA risulta essere più prestante desta invece preoccupazioni dal punto di vista del rischio occupazionale derivante da inalazione. Per poter effettuare un trade-off dei risultati, occorre pertanto uno studio approfondito delle opzioni per poter migliorare la gestione del rischio per l'opzione two-stage che risulta a più elevato rischio o, d'altro canto intervenire con delle valutazioni di ecodesign per migliorare le prestazione ambientale del single-stage. Per tali strategie, occorrono maggiori studi sia nell'ambito delle conoscenze che possano permettere la valutazione del rischio e degli impatti sia per l'estensione dei confini del sistema.

L'analisi è affetta da un grado di incertezza ma è necessario tenere in considerazione entrambi i risultati che possono derivare dalle due metodologie applicate almeno in modo qualitativo.

In estrema analisi è possibile affermare che l'utilizzo combinato delle metodologie LCA e RA deve essere incoraggiato per fornire risultati più robusti nelle valutazioni di impatto di tecnologie emergenti, in particolare per le nanotecnologie, senza che aspetti importanti vengano trascurati. L'utilizzo combinato può prevedere in futuro una successiva integrazione nell'ambito delle categorie di impatto sulla salute umana del LCA con una sottocategorie di impatto per esposizione occupazionale, utilizzando il RA, anche qualitativo con opportuni sistemi di pesatura che possono prevedere anche l'analisi multicriteria – MCDA (Seager e Linkov, 2008). Le difficoltà associate a tale operazione sono da ricercare nella revisione della struttura LCA non solo nella parte dei modelli ma anche nella fase di inventario per superare i limiti associati alla spazialità del metodo che, a differenza del RA non è sito-specifico.

Ulteriore sviluppo potrebbe essere costituito dall'analisi dell'intero ciclo di vita dei NM, quindi con il loro utilizzo e fine vita, per poter avere una valutazione più comprensiva. Poiché nel fine vita i NM sono rilasciati in ambiente, diventa necessario poter disporre di fattori di caratterizzazione per il LCA, attualmente non disponibili ma che potrebbero essere estrapolati da studi di RA sanitario e ambientale condotti con una corretta definizione del sistema tecnologico e dell'oggetto di studio, come è stato fatto in questo lavoro di tesi.

Si può notare come alla base di tutti questi sviluppi futuri vi sia un forte approccio multidisciplinare reso possibile grazie alla collaborazione tra esperti di LCA, RA, modellisti e di sviluppatori di tecnologie.

Per le tecnologie emergenti soprattutto in fase di design, si riscontra la necessità dell'applicazione di metodologie di valutazione degli impatti per tener conto degli aspetti ambientali già dalla fase di progettazione in quanto questo può ridurre gli impatti complessivi fino all'80% e può supportare il processo di sviluppo del prodotto fino allo scale-up industriale.

L'obiettivo da perseguire nello stimolare metodologie atte alla valutazione di processi e prodotti è quello di perseguire lo sviluppo responsabile e sostenibile che si fonda proprio sull'eco-innovazione ovvero quell'innovazione di tipo green (detta anche green innovation) che promuove la crescita economica nel rispetto dei valori sociali quali benessere umano, equità, inclusione e dei valori ambientali quali la riduzione delle pressioni ambientali e dell'inquinamento attraverso l'utilizzo efficiente di risorse materiali ed energetiche e la tutela del patrimonio naturale.

## 8 Allegato sui metadata presenti nel DB Ecoinvent

<p><i>"RER: aluminium, primary, at plant [Benefication]"</i>. The module includes cast aluminium ingot production(with it's plant), transport of materials to the plant and the disposal of wastes, average technology for aluminium consumed in Europe.</p>
<p><i>"RER: polysulphide, sealing compound, at plant [others]"</i> . The module includes the raw material and processes required to produce a polysulphide sealing compound. Included is heat, electricity and infrastructure but no extra transport activity apart from the ones related to the raw materials. Input materials are crushed limestone (filling material), chemicals, a hardening pasted and rigid foam (polyurethane).</p>
<p><i>"RER: air compressor, screw-type compressor, 4 kW, at plant [Compressed air equipment]"</i>. The module includes materials and machining processes need to produce a compressor. The disposal is also included. The weight of compressor is 140 kg.</p>
<p><i>"RER: reinforcing steel, at plant [Benefication]"</i></p>
<p><i>"RER: aluminium hydroxide, at plant [inorganics]"</i> includes bauxite and ancillary materials with their transports to the calcination plant, the extraction of Al(OH)<sub>3</sub> (grinding, digestion and precipitation) and the disposal of the wastes.          Remark: Al(OH)<sub>3</sub> extraction and calcination to Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is done in the same plant in line. Only cumulated data for the whole process are available. In- and outputs of Al(OH)<sub>3</sub> are calculated according to the stoichiometry (1.530 kg Al(OH)<sub>3</sub> --&gt; 1.000 kg Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 0.530 kg H<sub>2</sub>O). Weak data for the energy consumption fractions of the two process parts were available. It is however not known if they relate to wet or dry aluminium hydroxide. CAS number: 021645-51-2; Formula: Al(OH)<sub>3</sub>; Geography: Some Swiss datasets are used for European processes. Technology: Average technology for the aluminium consumed in Europe. Synonyms: Bayerit, Hydragillit, Gibbsit, Tonerdehydrat, bayerite, hydragillite, gibbsite, diaspor, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*3H<sub>2</sub>O, Aluminiumtrihydrate, aluminium hydroxide</p>
<p><i>"RER: lubricating oil, at plant [organics]"</i> is used. The module includes raw materials and chemicals used for production, transport of materials to manufacturing plant, estimated emissions to air and water from production (incomplete), estimation of energy demand and infrastructure of the plant (approximation). Solid wastes omitted. Large uncertainty of the process data due to weak data on the production process and missing data on process emission.</p>
<p><i>RER: transport, lorry 16-32t, EURO5 [Street]"</i> that includes the entire transport life cycle. For road infrastructure, expenditures and environmental interventions due to construction, renewal and disposal of roads have been allocated based on the Gross tonne kilometre performance. Expenditures due to operation of the road infrastructure, as well as land use have been allocated based on the yearly vehicle kilometre performance. For the attribution of vehicle share to the transport performance a vehicle lifetime performance of 540000 vkm/vehicle has been assumed.; Geography: The data for vehicle operation and road infrastructure reflect Swiss conditions. Data for vehicle manufacturing and maintenance represents generic European data. Data for the vehicle disposal reflect the Swiss situation.</p>
<p><i>RER: plywood, outdoor use, at plant [Benefication]</i> includes input to production processes, transports of those inputs and the process emission as far as are available</p>
<p><i>"RER: Aluminium product manufacturing, average metal working"</i>. This dataset encompasses manufacturing processes to make a semi-manufactured product into a final product. It includes average values for the processing by machines as well as the factory infrastructure and operation. Furthermore, an additional aluminium input is considered for the loss during processsing. Degreasing is not included and has to be added if necessary. Remark: 1 kg of this process is needed to produce 1 kg of final product.; Geography: Average data from several local to global sized companies. The main focus is on Germany and Europe.          Technology: The data is an average of mostly European companies and their production technologies.</p>

<p><i>"RER: aluminium, secondary, from old scrap, at plant [Benefication]"</i>. The module includes melting, alloy and casting of old scrap to secondary aluminium billets.</p> <p>For the recycling of copper is used a process from Database of Ecoinvent and</p>
<p><i>"CH: disposal, used mineral oil, 10% water, to hazardous waste incineration [hazardous waste incineration]"</i> that includes: waste-specific air and water emissions from incineration, auxiliary material consumption for flue gas cleaning. Short-term emissions to river water and long-term emissions to ground water from residual material landfill (from solidified fly ashes and scrubber sludge). Process energy demands for HWI (Hazard Waste Incinerator).</p>
<p><i>RER: synthetic rubber, at plant [polymers]</i> that includes processes: Production of EPDM-rubber (ethylene propylene diene-monomer (M-class) rubber), production of EPDM elastomer, extrusion and vulcanisation of EPDM profiles. Also included are the transports of the raw materials to the polymerisation and elastomer production plant. Remark: This module refers to the EPDM elastomer as it is used in technical products. The name "rubber" (meaning only the un-vulcanised polymer without any fillers etc.) would actually be wrong. EPDM is one of many different rubbers and there are EPDM elastomers of many different compositions. The elastomer modelled in this data could typically be used as seals (for e.g. windows)</p>
<p><i>"CH: pump 40W, at plant [production of components]"</i> production and disposal of a water pump. Including materials use of production and infrastructure for factory. Water pump Grundfos UP 15-30x20 with a capacity of 40 w for use in solar collector systems. Technology: circulating pump for heat exchange fluid in solar collector system for a one family dwelling.</p>
<p><i>"CH: water, deionised, at plant [Appropriation]"</i> includes energy operation, chemicals used for regeneration, transport of chemicals to plant, emissions from regeneration chemicals, infrastructure of plant and replacement of spent resin. Process does not include very small units (cartridges) or very large unit more than 100m<sup>3</sup>/h (power station). Other production methods as reverse osmosis electro dialysis or distillation are not covered with this process (only ion exchange). Large uncertainties exist due to influence of raw water quality and operation made on regeneration chemical demand and electricity used. The process considered are strong cation exchanger, a degasser and a strong anion exchanger. Units is operated with counter flow regeneration. Obtain water quality about 1 uS/cm for the conductivity and a silica content (as SiO<sub>2</sub>) of 5-25 ug/l. A water resource tap water from public supply with a total hardness of 1,71 mol/m<sup>3</sup> (range 0,7-3,2) was assumed.</p>
<p><i>RER: ethanol from ethylene, at plant [organics]</i> includes direct hydration of ethylene including materials, energy use, infrastructure and emissions. Remark: the multioutput- process "ethylene hydration process" delivers the co-products ethanol 99,7% in H<sub>2</sub>O and diethylene ether 99,95% in H<sub>2</sub>O. the allocation is based on mass balance.</p>
<p><i>RER: corrugated board, mixed fibre, single wall, at plant [cardboard &amp; corrugated board]</i> includes the production of boxes out of corrugated board. It contains the steps of cutting, folding and printing. Besides the input of corrugated board, inks and glues are considered as well as the electricity consumption</p>
<p><i>"CH: process-specific burdens, hazardous waste incineration plant [hazardous waste incineration]"</i>. Burdens independent of the waste composition are inventoried. This depend of the manner of incineration is performed and not on the material. Includes burdens from DeNox for abatement of thermal NOx. Technologies of 2000 with wet flue gas scrubber and low-dust SCR DeNOx facility.</p>
<p><i>CH: disposal, glass, 0% water, to inert material landfill [inert material landfill facility]</i> includes processes: No direct emissions from inert material landfill (leachate) are inventoried as deemed negligible. Module contains only exchanges to process-specific burdens (energy, land use) and infrastructure.; Geography: Specific to the technology encountered in Switzerland in 2000. Technology: landfill with denaturation after closure. 50% of the sites feature a base seal and leachate collection system.</p>
<p><i>RER: packaging film, LDPE, at plant [processing]</i>. This process contains the plastic amount and the transport of the plastic from the production site to the converting site as well as the dataset "extrusion, plastic film". Example process for the utilization of the different converting modules in the database.</p>
<p><i>CH: disposal, inert waste, 5% water, to inert material landfill [inert material landfill facility]</i> includes processes: No direct emissions from inert material landfill (leachate) are inventoried as deemed negligible. Module contains only exchanges to process-specific burdens (energy, land use) and infrastructure.; Geography: Specific to the technology encountered in Switzerland in 2000. Technology: landfill with</p>

renaturation after closure. 50% of the sites feature a base seal and leachate collection system.
<p><i>Disposal, plastics, mixture, 15.3% water, to municipal incineration/kg/CH</i> includes processes: waste-specific air and water emissions from incineration, auxiliary material consumption for flue gas cleaning. Short-term emissions to river water and long-term emissions to ground water from slag compartment (from bottom slag) and residual material landfill (from solidified fly ashes and scrubber sludge). Process energy demands for MSWI. Remark: Inventoried waste contains 100% Mixed various plastics; Waste composition (wet, in ppm): upper heating value 34.05 MJ/kg; lower heating value 30.79 MJ/kg; H<sub>2</sub>O 153000; O 73717; H 105910; C 633590; S 1406.7; N 6112; P n.a.; B n.a.; Cl 18131; Br 65.319; F 13.717; I n.a.; Ag n.a.; As 1.7729; Ba 174.03; Cd 75.786; Co 29.478; Cr 38.132; Cu 296.41; Hg 0.79234; Mn 74.574; Mo n.a.; Ni 19.222; Pb 435.81; Sb 40.093; Se 1.9596; Sn 24.453; V 268.88; Zn 521.69; Be 0.46656; Sc n.a.; Sr 82.582; Ti 933.13; Tl 0.37325; W n.a.; Si n.a.; Fe 3476.5; Ca n.a.; Al 186.63; K n.a.; Mg n.a.; Na 1367.5;</p> <p>Share of carbon in waste that is biogenic 0%.</p> <p>Share of iron in waste that is metallic/recyclable 0%.</p> <p>Net energy produced in MSWI: 3.48MJ/kg waste electric energy and 7.03MJ/kg waste thermal energy</p> <p>Allocation of energy production: no substitution or expansion. Total burden allocated to waste disposal function of MSWI.</p> <p>One kg of this waste produces 0.01693 kg of slag and 0.006594 kg of residues, which are landfilled. Additional solidification with 0.002638 kg of cement.; Geography: Specific to the technology mix encountered in Switzerland in 2000. Well applicable to modern incineration practices in Europe, North America or Japan.</p> <p>Technology: average Swiss MSWI plants in 2000 with electrostatic precipitator for fly ash (ESP), wet flue gas scrubber and 29.4% SNCR , 32.2% SCR-high dust , 24.6% SCR-low dust -DeNO<sub>x</sub> facilities and 13.8% without Denox (by burnt waste, according to Swiss average). Share of waste incinerated in plants with magnetic scrap separation from slag : 50%. Gross electric efficiency technology mix 12.997% and Gross thermal efficiency technology mix 25.57%</p> <p>Time period: Waste composition as given in literature reference, theoretical data or other source. Transfer coefficients for modern Swiss MSWI. Emission speciation based on early 90ies data.</p>
<i>Steel sheet 1.5mm el. zinc plated (0.01mm; 1s) [Metals]</i> the data set covers all relevant process steps / technologies over the supply chain of the represented cradle to gate inventory with a good overall data quality. The inventory is mainly based on industry data and is completed, where necessary, by secondary data.

## 9 Allegato sui dettagli dei processi di imballaggio

### Box UPS

Holds up to 25 kg (55 lbs).

484mm x 433mm x 350mm= 0,07m<sup>3</sup>

### Tank /Plastic Drum and Barrel/ Steel

The plastic drum production is not available in the database. The module was developed using data from a thesis report, “Life cycle assessment of industrial packaging for chemicals” (Manuilova, 2003).

Two types of packaging were selected: Plastic drum: barrel/ steel and plastic drum

### Plastic drum /Tank

The plastic (HDPE) drum LCA study assumes:

- Functional Unit packaging for 1000 l of chemical.
- The lifetime 5 years
- The end of life 64% reuse, 16% Incineration, 20% landfill.
- System boundary is from the cradle to the grave (Figura 9.1).
- The inventory is reported in Tabella 9.1.

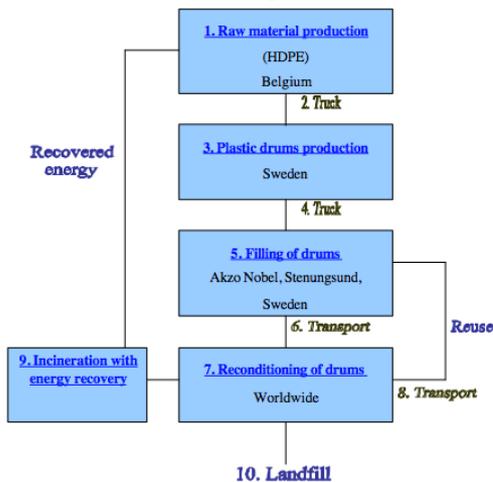


Figura 9.1: confine del sistema per “plastic drum” (fonte: Manuilova, 2003).

	Reference	Amount	Unit
Input	Crude oilecoinvent [Crude oil (resource)]	19,27	kg
	Energy unspecific [Energy resources]	0	MJ
	Energy, gross calorific value, in biomass, primary forest [Renewable energy resources]	0,72	MJ
	Energy, potential (in hydropower reservoir), converted [Renewable energy resources]	22,97	MJ
	Hard coalecoinvent [Hard coal (resource)]	2,19	kg
	Iron ore (65%) [Non renewable resources]	0	kg
	Limestone (calcium carbonate) [Non renewable resources]	0	kg
	Natural gasecoinvent [Natural gas (resource)]	11,43	Nm3
	Nuclear energy [Uranium (resource)]	7,35	MJ
	Water [Water]	891	kg
Output	Carbon dioxide (biotic) [Inorganic emissions to air]	52,779	kg
	Carbon monoxide (biotic) [Inorganic emissions to air]	0,01864	kg
	Chlorine (dissolved) [Inorganic emissions to fresh water]	0,00724	kg

	Dust (unspecified) [Particles to air]	0,04762	kg
	Iron [Heavy metals to fresh water]	1,3421	kg
	Methane (biotic) [Organic emissions to air (group VOC)]	0,22767	kg
	Nitrate [Inorganic emissions to fresh water]	0,0255	kg
	Nitrogen (N-compounds) [Inorganic emissions to air]	0,20211	kg
	Sulphur dioxide [Inorganic intermediate products]	0,23825	kg
	Suspended solids, unspecified [Particles to fresh water]	0,03471	kg

Tabella 9.1: inventario dei flussi elementari per “plastic drum” da 1000 litri (Manuilova, 2003).

### Barrel /steel

Barrel is packaging in Steel and HDPE. Drum of 200 l weights 24 kg (Steel 20.5 kg and HDPE 3.5 kg).

Barrel LCA study assumes:

- Functional Unit packaging for 1000 l of chemical.
- The lifetime 5 years
- The end of life 40% reuse, 60% landfill.
- System boundary is from the cradle to the grave (Figura 9.2).

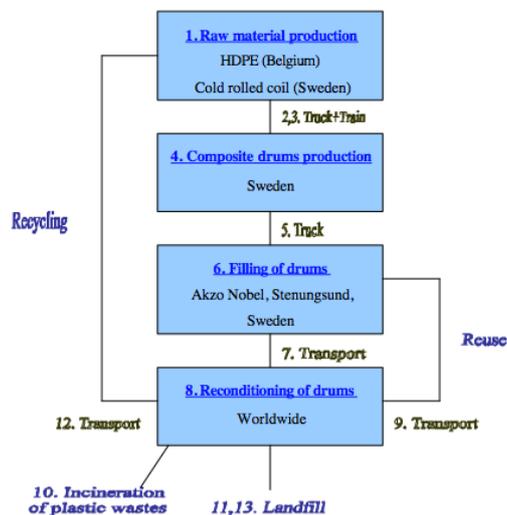


Figura 9.2: confine del sistema per “barrel steel” (fonte: Manuilova, 2003).

The inventory is presented in the following table:

	Flow	Quantity	Amount	Unit
Input	Crude oilecoinvent [Crude oil (resource)]	Mass	21,67	kg
	Energy unspecific [Energy resources]	Energy (net calorific value)	1209,78	MJ
	Energy, gross calorific value, in biomass, primary forest [Renewable energy resources]	Energy ren. (gross calorific value)	0,83	MJ
	Energy, potential (in hydropower reservoir), converted [Renewable energy resources]	Energy ren. (net calorific value)	18,65	MJ
	Hard coalecoinvent [Hard coal (resource)]	Mass	22,72	kg
	Iron ore (65%) [Non renewable resources]	Mass	36,57	kg
	Limestone (calcium carbonate) [Non renewable resources]	Mass	5,69	kg
	Natural gasecoinvent [Natural gas (resource)]	Standard volume	9,19	Nm3
	Nuclear energy [Uranium (resource)]	Energy (net calorific value)	4,37	MJ

	Water [Water]	Mass	7535,75	kg
Output	Barrel [Nanohex]	Volume	1	m3
	Carbon dioxide (biotic) [Inorganic emissions to air]	Mass	70,33	kg
	Carbon monoxide (biotic) [Inorganic emissions to air]	Mass	0,67	kg
	Chlorine (dissolved) [Inorganic emissions to fresh water]	Mass	0,02	kg
	Dust (unspecified) [Particles to air]	Mass	0,06	kg
	Iron [Heavy metals to fresh water]	Mass	1,34	kg
	Methane (biotic) [Organic emissions to air (group VOC)]	Mass	0,11	kg
	Nitrate [Inorganic emissions to fresh water]	Mass	0,01	kg
	Nitrogen (N-compounds) [Inorganic emissions to air]	Mass	0,18	kg
	Sulphur dioxide [Inorganic intermediate products]	Mass	0,16	kg
	Suspended solids, unspecified [Particles to fresh water]	Mass	0,02	kg

Tabella 9.2: inventario dei flussi elementari di un “barrel steel” di 1000 litri (Manuilova, 2003).

## Bibliografia

- AIRI - Associazione Italiana per la Ricerca Industriale. Le Innovazioni del Prossimo Futuro: Tecnologie Prioritarie per L'industria, VIII edizione, 2012.  
<http://www.airi.it/2013/01/presentazione-tecnologie-prioritarie-per-industria-airi-milano/>
- Andretta AM, Forni A, Brogna G. Analisi di rischio di siti contaminati e discariche di rifiuti. Concetti generali e casi applicativi. Editore Irnerio (collana ECO), 2009.
- APAT (Agenzia Nazionale per la protezione dell'Ambiente e del Territorio, ora ISPRA), Criteri metodologici per l'applicazione dell'analisi assoluta di rischio ai siti contaminati, Revisione 2, Marzo 2008.
- Arvidsson R., Contributions to Emission, Exposure and Risk Assessment of Nanomaterials. Environmental Systems Analysis Energy and Environment, Chalmers University of Technology Gothenburg, ESA report 2012:11, Sweden, ISBN 978-91-7385-737-6. 2012
- Aschberger, K.; Micheletti, C.; Sokull-Kluttgen, B.; Christensen, F. M. Analysis of currently available data for characterising the risk of engineered nanomaterials to the environment and human health - Lessons learned from four case studies. *Environ. Int.*, 37, 1143–1156. 2011.
- Askham C, Gade AL, Hanssen OJ. Linking chemical risk information with life cycle assessment in product development *Journal of Cleaner Production* 51, 196-204. 2013.
- Askham C. REACH and LCA—methodological approaches and challenges. *Int. J. Life Cycle Assess.*, 17 (1) pp. 43–57. 2012.
- Auffan M, Rose J, Bottero J-Y, Lowry GV, Jolivet J-P, Wiesner MR. Towards a definition of inorganic nanoparticles from an environmental, health and safety perspective. *Nat Nano* 4 (10):634–641. 2009.
- Balasubramanyama A., N. Sailaja, M. Mahbooba, M.F. Rahmana, S. Misraa, Saber M. Hussainb, Paramjit Grovera, Evaluation of genotoxic effects of oral exposure to Aluminum oxide nanomaterials in rat bone marrow. *Mutation Research* 676 (2009) 41–47, 2009.
- Barberio G, Scalbi S., Buttol P, Masoni P. e Righi S. Combining Life Cycle Assessment and qualitative Risk Assessment: the case study of alumina nanofluid production. Submitted to *Science of the Total Environment*. 2014.

- Barberio G, Scalbi S. and Masoni P. Toxicity reviews of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, MWCNT and CeO<sub>2</sub> nanoparticles. Proceeding of SETAC Europe 21st Annual Meeting “Ecosystem Protection in a Sustainable World: A Challenge for Science and Regulation” 15–19 May 2011
- Barberio G., P. Buttol, S. Righi, M. Andretta, 2010, Combined approach of Risk Assessment and Life Cycle Assessment for the environmental evaluations: an overview, proceeding Ecomondo 2010.
- Bauer C, J. Buchgeister a, R. Hischer b, W.R. Poganietz a, L. Schebek a, J. Warsen, Towards a framework for life cycle thinking in the assessment of nanotechnology, *Journal of Cleaner Production* 16, 910-926. 2008.
- Blaser SA, Scheringer M, MacLeod M, Hungerbühler K. Estimation of cumulative aquatic exposure and risk due to silver: contribution of nano-functionalized plastics and textiles. *Sci Total Environ* 390(2–3):396–409. 2008.
- Borm P., Schins R., Albrecht C. Inhaled particles and lung cancer. Part B: Paradigm and risk assessment. *Int J Cancer*, 110(1): 3-14, 2004.
- Boxall ABA, Tiede K, Chaudhry MQ. Engineered nanomaterials in soils and water: How do they behave and could they pose a risk to human health? *Nanomedicine* 2(6):919–927. 2007.
- Brouwer DH. Control Banding Approaches for Nanomaterials. *Ann. Occup. Hyg.*, Vol. 56, No. 5, pp. 506–514, 2012.
- C(2008)424-final Recommendation on a code of conduct for responsible nanosciences and nanotechnologies research”. 2008
- Carpenter AC, Gardner KH, Fopiano J, Benson CH, Edil TB. Life cycle based risk assessment of recycled materials in roadway construction. *Waste Management* 27 pp 1458–1464. 2007.
- Cho C., Yoshiaki K., Hisayuki S., Weihua J. And Kiyoshi Y. Enhancement of Nitridation in Synthesis of Aluminum Nitride Nanosize Powders by Pulsed Wire Discharge. *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 42, pp. 1763–1765 Part 1, No. 4A, April 2003.
- Clark K, van Tongeren M, Christensen FM, Brouwer D, Nowack B, Gottschalk F, Micheletti C, Schmid K, Gerritsen R, Aitken R, Vaquero C, Gkanis V, Housiadas C, Lopez de Ipina JM, and Riediker M. Limitations and information needs for engineered nanomaterials-specific exposure estimation and scenarios: recommendations for improved reporting practices. *J Nanopart Res*, 14:970. 2012.

CLP -REGOLAMENTO (CE) N. 1272/2008 del Parlamento Europeo e del Consiglio del 16 dicembre 2008 relativo alla classificazione, all'etichettatura e all'imballaggio delle sostanze e delle miscele CLP (Classification, Labelling and Packaging of Chemicals). 2008.

COM(2004) 338, Towards a European Strategy for Nanotechnology. 2004.

COM(2005) 243, Nanosciences and nanotechnologies: An action plan for Europe 2005-2009. 2005.

COM(2012)572-final Second Regulatory Review on Nanomaterials, 2012.

Commission Staff Working Paper. Types and uses of nanomaterials, including safety aspects. Brussels, 3.10.2012. SWD(2012) 288-final. 2012.

Cornelissen R, Jongeneelen, F, van Broekhuizen F. Guidance working safely with nanomaterials and products, the guide for employers and employees. Document 1113. Amsterdam, The Netherlands: IVAM. 2011

Davis, J. M. How to assess the risks of nanotechnology: Learning from past experience. *J. Nanosci. Nanotechnol*, 7, 402–409. 2007.

de Haes U. Similarities, Differences and Synergisms Between HERA and LCA—An Analysis at Three Levels. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 12: 3, 431 — 449. 2006.

Dhingra R, Naidu S, Upreti G and Sawhney R. Sustainable Nanotechnology: Through Green Methods and Life-Cycle Thinking. *Sustainability*. 2, 3323-3338. 2010.

Ebadzadeh T., K. Asadian. Microwave-assisted synthesis of nanosized alfa-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Powder Technology. vol 192, pp. 242–244. 2009.

ECHA, Relazione generale 2012. ECHA-13-A-03-IT. ISBN: 978-92-9217-848-2. 2012

Ecoinvent DB version 2. 2010, report available at <http://www.ecoinvent.org/database/ecoinvent-version-2/>

Environmental Defense and DuPont. NANO risk framework. Environmental Defense-Du Pont Nano Partnership. June 2007.

EU-OSHA. Workplace exposure to nanoparticles. Madrid, Spain: European Agency for Safety and Health at Work (EU-OSHA); 2009.

Feynman, R. There's plenty of room at the bottom. *Engineering and Science*, Vol. 23, No. 5, February, pp. 22-36. 1960.

- Finnveden G., Hauschild M.Z., Ekvall T., Guinée J., Heijungs R., Hellweg S., Koehler A., Pennington D., Suh S. Recent developments in Life Cycle Assessment. *Journal of Environmental Management*, vol 91, pp 1–21. 2009.
- Flemström K., Carlson R., Erixon M. Relationships between Life Cycle Assessment and Risk Assessment - Potentials and Obstacles. Report 5379, Industrial Environmental Informatics (IMI), Chalmers University of Technology. 2004.
- Gallo L. Valutazione ambientale per i nanomateriali e le nanotecnologie: Aspetti metodologici. LCA di nanocristalli quantum-dot. Tesi di laurea di ingegneria ambientale, Università degli Studi di Bologna. 2011.
- Gavankar S, Sangwon S, Keller A. Life cycle assessment at nanoscale: review and recommendations. *Int. J. of Life Cycle Assessment*, Vol. 17, pp. 295-303. 2012.
- Gottschalk F, Sun TY, Nowack B. Environmental concentrations of engineered nanomaterials: review of modeling and analytical studies. *Environmental Pollution*, 1-14. 2013.
- Gottschalk, F.; Nowack, B. Release of engineered nanomaterials to the environment. *J. Environ. Monit.* 13, 1145–1155. 2011.
- Gottschalk, F.; Sonderer, T.; Scholz, R. W.; Nowack, B. Modeled environmental concentrations of engineered nanomaterials (TiO<sub>2</sub>, ZnO, Ag, CNT, fullerenes) for different regions. *Environ. Sci. Technol.* 43, 9216–9222. 2009.
- Grieger KD, Laurent A, Miseljic M, Christensen F, Baun A, Olsen SI. Analysis of current research addressing complementary use of life-cycle assessment and risk assessment for engineered nanomaterials: have lessons been learned from previous experience with chemicals? *J Nanopart Res*,14:958. 2012.
- Groso, A.; Petri-Fink, A.; Magrez, A.; Riediker, M.; Meyer, T. Management of nanomaterials safety in research environment. Part. *Fibre Toxicol*, 7, No. 40. 2010.
- Grubb GF, Bakshi BR. Life Cycle of Titanium Dioxide Nanoparticle Production Impact of Emissions and Use of Resources. *Journal of Industrial Ecology*, vol. 15 n. 1, 81 – 95. 2010.
- Guston DH, Sarewitz D. Real-time technology assessment. *Technol Soc* 24:93–109. 2002.
- Handy, R., F. von der Kammer, J. Lead, M. Hassellöv, R. Owen and M. Crane. The ecotoxicology and chemistry of manufactured nanoparticles. *Ecotoxicology* 17(4): 287-314. 2008.
- Hansen S. F.; Baun, A. When enough is enough. *Nat. Nanotechnol.*, 7, 409–411. 2012.

- Hansen SF, Larsen BH, Olsen SI, Baun A, “Categorization framework to aid hazard identification of nanomaterials”, *Nanotoxicology*, 1-8, 2007.
- Hansen, S. F.; Baun, A. DTU Environment, K Alstrup-Jensen, NanoRiskCat – A Conceptual Decision Support Tool for Nanomaterials, Environmental Project No. 1372, p 268. 2011.
- Hassanzadeh-Tabrizi S.A., E. Taheri-Nassaj. Economical synthesis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowder using a precipitation method. *Materials Letters*, vol. 63, pp. 2274–2276. 2009.
- Healy ML, Dahlben LJ, Isaacs JA. Environmental assessment of single-walled carbon nanotube processes. *J Ind Ecol* 12(3):376–393. 2008.
- Hendren, C. O., X. Mesnard, J. Dröge and M. R. Wiesner. Estimating production data for five engineered nanomaterials as a basis for exposure assessment. *Environmental Science & Technology* 45(7): 2562-2569. 2011.
- Hristozov, D. R.; Gottardo, S.; Critto, A.; Marcomini, A. Risk assessment of engineered nanomaterials: A review of available data and approaches from a regulatory perspective. *Nanotoxicology*, 6(8): 880-898. 2012.
- ILCD - International Reference Life Cycle Data System. European Commission - Joint Research Centre - Institute for Environment and Sustainability. Handbook - General guide for Life Cycle Assessment - Detailed guidance. First edition March 2010. EUR 24708 EN. Luxembourg. Publications Office of the European Union; 2010.
- ILCD - International Reference Life Cycle Data System. European Commission - Joint Research Centre - Institute for Environment and Sustainability. Handbook- Recommendations for Life Cycle Impact Assessment in the European context. First edition November 2011. EUR 24571 EN. Luxembourg. Publications Office of the European Union; 2011.
- INAIL, Istituto Nazionale per l’Assicurazione contro gli Infortuni sul Lavoro. Libro Bianco sull’esposizione a nanomateriali ingegnerizzati e gli effetti sulla salute e sicurezza dei lavoratori, 2010.
- Ishihara S., Hisayuki S., Tadachika N., Tsuneo S., Koichi N. Synthesis of nanosized alumina powders by pulsed wire discharge in air flow atmosphere. *Ceramics International*, vol. 38, pp. 4477–4484. 2012.
- ISO (International Organization for Standardization) (UNI EN) 14040, 2006a, Environmental Management-Life Cycle Assessment (LCA)-Principles and Framework. Geneva, Switzerland. 2006.

- ISO (International Organization for Standardization) (UNI EN) 14044, 2006b, Environmental Management-LCA-Requirements and Guidelines. Geneva, Switzerland. 2006
- Jiang Wei , Hamid Mashayekhnia and Baoshan Xing. Bacterial toxicity comparison between nano- and micro-scaled oxide particles. Volume 157, Issue 5, May 2009, Pages 1619-1625 Special Issue Section: Ozone and Mediterranean Ecology: Plants, People, Problems, 2009.
- Johnson, A. C., M. J. Bowes, A. Crossley, H. P. Jarvie, K. Jurkschat, M. D. Jürgens, A. J. Lawlor, B. Park, P. Rowland, D. Spurgeon, C. Svendsen, I. P. Thompson, R. J. Barnes, R. J. Williams and N. Xu. An assessment of the fate, behaviour and environmental risk associated with sunscreen TiO<sub>2</sub> nanoparticles in uk field scenarios. *Science of The Total Environment* 409(13): 2503-2510. 2011.
- Johnston H., G. Pojana, S. Zuin, NR. Jacobsen, P. Møller, S. Loft, M. Semmler-Behnke, C. McGuinness, D. Balharry, A. Marcomini, H. Wallin, W. Kreyling, K. Donaldson, L. Tran, and V. Stone1 Engineered nanomaterial risk. Lessons learnt from completed nanotoxicology studies: potential solutions to current and future challenges *Critical Reviews in Toxicology* 43, 1-20, 2013.
- Jolliet O., M. Margni, R. Charles, S. Humbert, J. Payet, G. Rebitzer and R. Rosenbaum. IMPACT 2002+: A New Life Cycle Impact Assessment Methodology. *International Journal LCA*, vol. 8 (6), pp. 324 – 330. 2003.
- Joshi S. Can Nanotechnology Improve the Sustainability of Biobased Products? The Case of Layered Silicate Biopolymer Nanocomposites. *Journal of Industrial Ecology*, Volume 12, n. 3, 474 – 489. 2008.
- Kandlikar M, Ramachandran G, Maynard A, Murdock B, Toscano WA. Health risk assessment for nanoparticles: A case for using expert judgment. *J Nanopart Res* 9:137–156. 2007.
- Khanna Vikas, Bhavik R. Bakshi, and L. James Lee, Carbon Nanofiber Production Life Cycle Energy Consumption and Environmental Impact, *Journal of Industrial Ecology*, Volume 12, n. 3, 394 – 410. 2008.
- Klaine, S. J., P. J. J. Alvarez, G. E. Batley, T. F. Fernandes, R. D. Handy, D. Y. Lyon, S. Mahendra, M. J. McLaughlin and J. R. Lead. Nanomaterials in the environment: Behaviour, fate, bioavailability, and effects. *Environmental Toxicology and Chemistry* 27(9): 1825-1851. 2008.

- Klöpffer W., Curran M. A., Frankl P., Heijungs R., Olsen S. I. Nanotechnology and Life Cycle Assessment. Synthesis of Results Obtained at a Workshop Washington, DC 2–3 October 2006. European Commission, DG Research, Unit "Nano- and Converging Science and Technologies". Published jointly with the Woodrow Wilson International Center for Scholars. 2007.
- Krishnan N, Boyd S, Somani A, Raoux S, Clark D, Dornfeld D. A Hybrid Life Cycle Inventory of Nano-Scale Semiconductor Manufacturing. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 3069–3075. 2008.
- Leeuwen CJ. General Introduction, in Risk assessment of chemicals. edit by Leeuwen C.J. and Vermeire T.G., Springer edition, Dordrecht, The Netherlands. 2007.
- Linkov I, Bates ME, Canis LJ, Seager TP and Kaisler JM. A decision-directed approach for prioritizing research into the impact of NM on the environment and human health. *Nature Nanotechnology*, 1-4. 2011.
- Linkov I, Satterstrom FK, Steevens J, Ferguson E, Pleus RC. Multi-criteria decision analysis and environmental risk assessment for nanomaterials. *J Nanopart Res* 9(4):543–554. 2007.
- Manuilova A. Life Cycle Assessment of industrial packaging for chemicals. Thesis report, Master of Science Thesis Environmentally Sustainable Process Technology. 2003.
- Marchant GE, Sylvester DJ, Abbott KW. A new soft law Approach Nanotechnology Oversight: a voluntary product certification scheme. Vol.28: 123. 2010.
- Meyer D, Curran, Gonzalez. An Examination of Existing Data for the Industrial Manufacture and Use of Nanocomponents and Their Role in the Life Cycle Impact of Nanoproducts. *Environ. Sci. Technol.* Vol. 43, N. 5, 1256 – 1263. 2009.
- Meyer David E., Mary Ann Curran, Michael A. Gonzalez, An examination of silver nanoparticles in socks using screening-level life cycle assessment. *J Nanopart Res* 13:147–156. 2011.
- Morose, G. The 5 principles of Design for Safer Nanotechnology'. *J. Cleaner Prod.* 18, 285–289. 2010.
- Mueller, N. C.; Nowack, B. Exposure modeling of engineered nanoparticles in the environment. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 4447–4453. 2008.
- Mulder K., Ferrer D., van Lente H. What is Sustainable Technology? Perceptions, Paradoxes and Possibilities. Greeleaf Publishing: Sheffield, UK. 2011.

- Murdock RC, Braydich-Stolle L, Schrand AM, Schlager JJ, Hussain SM. Characterization of nanomaterial dispersion in solution prior to in vitro exposure using dynamic light scattering technique. *Toxicol Sci*,101:239-53. 2008.
- Musee, N. Simulated environmental risk estimation of engineered nanomaterials: A case of cosmetics in Johannesburg city. *Human & Experimental Toxicology* 30(9): 1181-1195. 2011.
- NIOSH, Managing the Health and Safety Concerns Associated with Engineered Nanomaterials. Department of Health and Human Services Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), Publication No.125. 2009.
- Nishioka Y, Levy JI, Norris GA, Bennett DH, Spengler JD. A Risk-Based Approach to Health Impact Assessment for Input-Output Analysis Part 1:Methodology. *Int J LCA* 10 (3) pp 193-199. Part 2 *Int J LCA* 10 (4) pp 255-262. 2005.
- Oberdörster, G., Maynard, A., Donaldson, K., Castranova, V., Fitzpatrick, J., Ausman, K., Carter, J., Karn, B., Kreyling, W., Lai, D., Olin, S., Monteiro-Riviere, N., Warheit, D., Yang, H. Principles for characterizing the potential human health effects from exposure to nanomaterials: elements of a screening strategy. *Particle and Fibre Toxicology* 2, 8–43. 2005.
- Oberdörster G., Sharp Z., Atudorei V., Elder A., Gelein R., Lunts A., Kreyling W., Cox C. Translocation of inhaled ultrafine particles to the brain. *Inhal.Toxicol Environ. Health*, 16 (6- 7): 437- 45. 2004.
- O'Brien, N. and E. Cummins. Recent developments in nanotechnology and risk assessment strategies for addressing public and environmental health concerns. *Hum Ecol Risk Assess* 14(3): 568 - 592. 2008.
- OECD - Organisation for Economic Co-operation and Development. Nanotechnology for Green Innovation. OECD Science, Technology and Industry Policy Papers, No. 5. 2013.
- OECD - Organisation for Economic Co-operation and Development. Environmentally sustainable use of manufactured nanomaterials. Workshop held on 14 September 2011 in Rome, Italy Series on the Safety of Manufactured Nanomaterials No. 39, ENV/JM/MONO(2013)17, 06-Aug-2013.

- OECD - Organisation for Economic Co-operation and Development. Guidance on sample preparation and dosimetry Series on the Safety of Manufactured Nanomaterials No. 36 ENV/JM/MONO(2012)40, 2012.
- Oesterling E, Chopra N, Gavalas V, Arzuaga X, Lim EJ, Sultana R, Butterfield DA, Bachas L, Hennig B., Alumina nanoparticles induce expression of endothelial cell adhesion molecules. *Toxicol Lett.* 2008 May 30;178(3):160-6. Epub 2008 Mar 27. 2008.
- Olsen SI, Christensen FM, Haushild M, Pedersen F, Larsen HF, Torslov J. Life cycle impact assessment and risk assessment of chemicals – a methodology comparison. *Environmental Impact Assessment Review.* 21, 385-404. 2001.
- Ostiguy C, Riediker M, Troisfontaines P. Development of a specific control banding tool for nanomaterials. ANSES. French agency for food, environmental and occupational health and safety. Request no.2008-SA-0407. 2010. Available at <http://www.anses.fr/Documents/AP2008sa0407RaEN.pdf>.
- Pacchierotti F. Stato dell'arte e prospettive della valutazione tossicologica di nanomateriali ingegnerizzati. Webinar ENEA: Attività regolatoria sui nano materiali: punto della situazione e prospettive. 28 gennaio 2014.
- Paik SY, Zalk DM, Swuste P. Application of a pilot control banding tool for risk level assessment and control of nanoparticle exposures. *Ann Occup Hyg*; 52: 419–28. 2008.
- Pant R, Van Hoof G, Schowanek D, Feijtel TCJ, De Koning A, Hauschild M, Pennington D, Olsen SI, Rosenbaum R. Comparison between three different LCIA methods for aquatic ecotoxicity and a product environmental RA: Insights from a detergent case study within OMNIITOX. *Int. J. of LCA.* Vol.9 (5), pp295-306. 2004.
- Pettersen J, Hertwich EG. Critical Review Inventory Procedures for longterm release of metals. *Environmental Science Technology*, Vol 42(13), pp. 4639-4647. 2008.
- Polci ML, ISS-CSC/Ministero della salute. Nanomateriali: l'impegno dell'Europa per il superamento del gap informativo. IV conferenza nazionale REACH, 16-12-2013.
- Potting J, Haushild M, Wenzel H. Less is better and only above threshold: two incompatible paradigms for human toxicity in life cycle assessment? *Int. J of LCA*, 4 (1) 6-24, 1999.
- Praetorius A, Scheringer M, Hungerbuhler K. Development of environmental fate models for engineered nanoparticles-a case study of TiO<sub>2</sub> nanoparticles in the Rhine River. *Environ. Sci. Technol.* 46 (12):6705-6713. 2012.

- Prete F. Sintesi e caratterizzazione di nanopolveri composite allumina-zirconia. PhD in Material Engineer Alma Mater Studiorum Bologna University . 2010.
- Puzyn Tomasz, Leszczynska Danuta, and Jerzy Leszczynski. Toward the Development of “Nano-QSARs”: Advances and Challenges. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. No. 22, 2494–2509. 2009.
- Quik, J. T. K., J. A. Vonk, S. F. Hansen, A. Baun and D. Van De Meent. How to assess exposure of aquatic organisms to manufactured nanoparticles? *Environment International* 37(6): 1068-1077. 2011.
- RCEP, 2008. Royal Commission on Environmental Pollution. 27th Report. 2008.
- REACH -Regolamento (CE) n. 1907/2006 del Parlamento Europeo del Consiglio del 18 dicembre 2006 concernente la registrazione, la valutazione, l'autorizzazione e la restrizione delle sostanze chimiche. 2006.
- Reau A, Guizard B, Canel J, Galy J and Tenegal F. Silicon Carbide Nanopowders: The Parametric Study of Synthesis by Laser Pyrolysis. *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 95, Issue 1, pp. 153–158, January 2012.
- RIVM - Istituto olandese per la salute pubblica e l'ambiente. Report 340370003/2010
- Robichaud CO, Tanzil D, Weilenmann U, Wiesner MR. Relative risk analysis of several manufactured nanomaterials: An insurance industry context. *Environ Sci Technol* 39(22): 8985–8994. 2005.
- Roes AL, Marsili, Nieuwlaar, Patel, Environmental and Cost Assessment of a Polypropylene Nanocomposite, *J Polym Environ*. 15:212–226. 2007.
- Ronchi E, Morabito R, Federico T, Barberio G. Un green new deal per l'Italia. Edizioni Ambiente. ISBN 978-88-6627-106-2. 2013.
- Royal Society. Risk: Analysis, Perception and Management - Report of a Royal Society Study Group. London. 1992.
- Salieri B., Olsen SI., Righi S. How to calculate the characterisation factor for nanoparticle? A case study on n-TiO<sub>2</sub>. Eds. Reale F., Scalbi S. Life Cycle Assessment e ottimizzazione ambientale: esempi applicativi e sviluppi metodologici. VII Convegno della Rete Italiana LCA. 27-28 June 2013, pp 330-335. ISBN: 978-88-8286-292-3. ROMA: ENEA. 2013.
- Scalbi S. and Masoni P. Analisi LCA di materiali ultraleggeri per il trasporto: Aluminum foam sandwich. RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO, Report RdS/2012/094. 2012.

- Scanlon K. A, Gray G.M., Royce A F., Lloyd S.M. and . La Puma P. The work environment disability-adjusted life year for use with life cycle assessment: a methodological approach. *Environmental Health*, pp.12:21. 2013.
- Schneider T, Brouwer DH, Koponen IK, Alstrup Jensen K, Fransman W, van Duuren-Stuurman B, van Tongeren M, Tielemans E. Conceptual model for assessment of inhalation exposure to manufactured nanoparticles. *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology* 1–14. 2011.
- Scientific Committee on Emerging and Newly-Identified Health Risks (SCENIHR). Risk assessment of products of nanotechnologies. European Commission. Health & Consumer Protection DG. Risk assessment. Brussels: Directorate C: Public Health and Risk Assessment, Unit C7. 2009.
- Scientific Committee on Emerging and Newly-Identified Health Risks (SCENIHR). Opinion on the appropriateness of the risk assessment methodology in accordance with the Technical Guidance Documents for new and existing substances for assessing the risks of nanomaterials. European Commission. Health & Consumer Protection DG. Risk assessment. Brussels: Directorate C: Public Health and Risk Assessment, Unit C7. 2007.
- Seager TP, Linkov I. Coupling Multicriteria Decision Analysis and Life Cycle Assessment for Nanomaterials. *Journal of Industrial Ecology*, Volume 12, Number 3, 282-285, 2008.
- Sengul, H.; Theis, T.L.; Ghosh, S. Toward sustainable nanoproducts: An overview of nanomanufacturing methods. *J. Ind. Ecol.* 12, 329-359, 2008.
- Shatkin, J.A. *Nanotechnology: Health and Environmental Risks*; CRC Press/Taylor & Francis Group: Boca Raton, FL, USA, p. 167. 2008.
- Shevchenko V. Y., A. E. Madison, V. E. Shudegov, *Glass Phys. Chem.* 29, 577–582. 2003.
- Shojaie-Bahaabad M., Taheri-Nassaj E. Economical synthesis of nano alumina powder using an aqueous sol–gel method. *Materials Letters*, vol. 62, pp. 3364–3366. 2008.
- Skordal Katherine J. *Control Banding Tools: Advanced Regulated Evaluation and Authorization of Chemicals Tool and Agreement with Professional Judgment*. University of Washington, 2012.
- Sleeswijk A.W., General prevention and risk minimization in LCA- a combined approach. *Environ Sci and Pollut Res*, 10 (1) 69-77, 2003.

- Sleeswijk A.W., Heijungs R., Erler S.T. Risk assessment and life-cycle assessment: Fundamentally different yet reconcilable. *Greener Management International Issue* 41, pp. 77-87. 2003.
- Socolof ML and Geibig JR. Evaluating Human and Ecological Impacts of a Product Life Cycle: The Complementary Roles of Life-Cycle Assessment and Risk Assessment. *Human and Ecological Risk Assessment*, 12: 510–527. 2006.
- Som C, Berges M, Chaudry Q, Dusinska M, Fernandes TT, Olsen SI, Nowack B. The importance of life cycle concepts for the development of safe nanoproducts. *Toxicology* 269, 160–169. 2010.
- Som C, Nowack B, Krug HF and Wick P. Toward the development of decision supporting tools that can be used for safe production and use of nanomaterials, *Accounts of chemical research*, vol46, n.3, 863-872. 2013.
- Sweet L and Strohm B. Nanotechnology—Life-Cycle Risk Management. *Human and Ecological Risk Assessment*, 12: 528–551. 2006.
- Technical guidance Document in support of Commission Directive 93/67/EEC on risk assessment for new notified substances and Commission Regulation (EC) 1488/94 on risk assessment for existing substances. Part I, II, III and IV. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities. 2003.
- Tervonen T, Linkov I, Figueir JR, Steevens J, Chappell M, Merad M. Risk-based classification system of nanomaterials. *J. Nanopart. Res.* 11, 757–766. 2009.
- UNICHIM. Suoli e falde contaminati analisi di rischio sito specifica criteri e parametri, Manuale n.196/1, 2002.
- US-EPA (Environmental Protection Agency) Guidance to Facilitate Decisions for Sustainable Nanotechnology. Eason T, DE Meyer, MA Curran, and V. Upadhyayula. U.S., Washington, DC, EPA/600/R-11/107, 2011.
- US-EPA (Environmental Protection Agency), Report [402-R-09-002], January 2009.
- US-EPA (Environmental Protection Agency), Report Decision Support Framework for Sustainable Nanotechnology by Tarsha Eason, David E. Meyer, Mary Ann Curran, Venkata K.K. Upadhyayula (ORISE). Systems Analysis Branch Sustainable Technology Division National Risk Management Research Laboratory. National Risk Management Research Laboratory Office of Research and Development. May 2011.

- US-EPA. (Environmental Protection Agency). Risk Characterization Handbook. Environmental Protection Agency, EPA 100-B-00-002. 2000
- van der Meulen R, Alsema. Life-cycle greenhouse gas effects of introducing nanocrystalline materials in thin-film silicon solar cells. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 19:453–463. 2011.
- van Duuren-Stuurman B.; Vink SR.; Brouwer DH; Kroese DED; Heussen HGA; Verbist KJM; Tielemans E.; Van Niftrik MFJ; Fransman W. Stoffenmanager Nano: description of the conceptual control banding model. TNO report V9216, 2011.
- van Duuren-Stuurman, B.; Vink, S. R.; Verbist, K. J. M.; Heussen, H. G. A.; Brouwer, D. H.; Kroese, D. E. D.; Van Niftrik, M. F. J.; Tielemans, E.; Fransman, W. Stoffenmanager Nano Version 1.0: A web-based tool for risk prioritization of airborne manufactured nano objects. *Ann. Occup. Hyg.* 56, 525–541. 2012.
- von Gleich A, Michael Steinfeldt, Ulrich Petschow. A suggested three-tiered approach to assessing the implications of nanotechnology and influencing its development. *Journal of Cleaner Production* 16 899-909. 2008.
- Wallner H. P., Narodoslawsky M., Moser F., Islands of sustainability: a bottom-up approach towards sustainable development. in *Environment and Planning* 28 (10): 1763-1778, 1996.
- Walser T, Demou E, Lang DJ and Hellweg S. Prospective Environmental Life Cycle Assessment of Nanosilver T-Shirts. *Environ. Sci. Technol.* 45, 4570–4578. 2011.
- Wang Zhenyu, Jian Zhao, Fengmin Li, Dongmei Gao and Baoshan Xing, Adsorption and inhibition of acetylcholinesterase by different nanoparticles. *Chemosphere* Volume 77, Issue 1, September 2009, Pages 67-73, 2009.
- Wardak A, Gorman ME, Swami N. and Deshpande S. Identification of Risks in the Life Cycle of Nanotechnology-Based Products. *Journal of Industrial Ecology* pp435-448. 2008.
- Wiesner, M. R., G. V. Lowry, K. L. Jones, J. M. F. Hochella, R. T. Di Giulio, E. Casman and E. S. Bernhardt. Decreasing uncertainties in assessing environmental exposure, risk, and ecological implications of nanomaterials. *Environmental Science & Technology* 43(17): 6458-6462. 2009.
- Wright HE, Zhang Q, Mihelcic JR. Integrating economic input–output life cycle assessment with risk assessment for a screening-level analysis. *International Journal of Life Cycle Assessment* 13:412–420. 2008.

- Zaghi C, Gaggi C, Finizio A. Valutazione del rischio ambientale applicata ai prodotti chimici. Quaderni di tecniche di protezione ambientale n.83, Pitagora Editrice Bologna ISBN 88-371-1681-0, 2007.
- Zalk DM, Nelson DI. History and evolution of control banding: a review. *J Occup Environ Hyg*; 5: 330–46. 2008.
- Zalk DM, Paik SY, Swuste P. Evaluating the control banding nanotool: a qualitative risk assessment method for controlling nanoparticle exposures. *J Nanopart Res*; 11: 1685–704. 2009.
- Zamagni A., Barberio G., Rigamonti L. What is sustainable technology? The role of life cycle-based methods in addressing the challenges of sustainability assessment of technologies. Position paper of proceeding of DIRE meeting, 29/09/2012 ISBN 978-88-8286-270-1. 2012.
- Zamagni A., Buonamici R., Buttol P., Porta P.L., Masoni P. Main R&D lines to improve reliability, significance and usability of standardised LCA. 2008. Technical report available at [www.calcasproject.net](http://www.calcasproject.net).
- Zhu X, Zhu L, Duan Z, Qi R, Li Y, Lang Y. Comparative toxicity of several metal oxide nanoparticle aqueous suspensions to Zebrafish (*Danio rerio*) early developmental stage. *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng*. Feb 15;43(3):278-84. 2008.
- Zuin, S.; Micheletti, C.; Critto, A.; Pojana, G.; Johnston, H.; Stone, V. Weight of evidence approach for the relative hazard ranking of nanomaterials. *Nanotoxicology* 5,445–458. 2011.