

Titolo

Caratterizzazione della frazione biobased in liquidi organici

Descrittori

Tipologia del documento: Rapporto Tecnico
Collocazione contrattuale: Prestazioni Servizi Laboratori
Argomenti trattati: Biobased

Sommario

Nel rapporto si riporta la determinazione della frazione di origine biologica in componenti organici allo stato liquido. Nello specifico sono state misurate le percentuali di carbonio di origine biologica (denominato “carbonio moderno”) in campioni di solventi organici forniti dalla ditta AREXONS.



Note

Autori: Stefano Salvi, Flavio Cicconi, Antonietta Rizzo, Chiara Telloli

2			NOME			
			FIRMA			
1			NOME			
			FIRMA			
0	EMISSIONE	16/10/2023	NOME	S. Salvi	M. Tarantino	M. Tarantino
			FIRMA			
REV.	DESCRIZIONE	DATA		REDAZIONE	CONVALIDA	APPROVAZIONE

Sommario

1.	Introduzione	3
2.	Normativa di riferimento.....	4
3.	Materiali e metodi	5
3.1.	Descrizione dei campioni.....	5
3.2.	Procedura analitica	6
3.2.1.	<i>Combustore elementare - CN</i>	6
3.2.2.	<i>Conteggio in scintillazione liquida - LSC</i>	7
3.3.	Preparazione dei campioni	7
3.3.1.	<i>Per analisi mediante combustore elementare CN</i>	7
3.3.2.	<i>Per analisi mediante conteggio in scintillazione liquida LSC</i>	7
4.	Risultati	8
5.	Discussioni	10
6.	Conclusioni	14
	Referenze.....	15

1. Introduzione

La datazione al radiocarbonio, sviluppata nel 1947, fa affidamento sulla produzione continua di un isotopo radioattivo, il carbonio-14 (radiocarbonio) da parte dei raggi cosmici nell'alta atmosfera. Questo isotopo si combina con l'ossigeno per formare anidride carbonica, che raggiunge la biosfera e viene assorbita dalle piante, le quali poi vengono mangiate dagli animali ed entrano così nel ciclo di vita (Hajdas et al., 2021).

La concentrazione di carbonio-14 diminuisce continuamente per decadimento radioattivo (tempo di dimezzamento di circa 5730 anni), ma l'equilibrio viene ristabilito dalla continua produzione di questo isotopo ad opera dei raggi cosmici (tasso di produzione di carbonio-14 pari a 7.5 kg/anno). Tutti gli esseri viventi, piante e animali, presentano la stessa concentrazione di carbonio-14. Tuttavia, quando la pianta o l'animale muore, il carbonio-14 presente nell'organismo vivente non viene più scambiato con quello presente in atmosfera, poiché cessano le funzioni vitali. Per questo motivo, la quantità di questo isotopo nei resti o nei fossili diminuisce gradualmente fino al punto in cui si esaurisce, dopo circa cinquantamila anni (Bronk Ramsey, 2008).

Le procedure utilizzate nella datazione al radiocarbonio misurano in modo accurato il carbonio-14 presente in diversi materiali; tramite la datazione al carbonio è quindi possibile calcolare il momento della morte della pianta o dell'animale. Per questo motivo, il sistema di datazione al radiocarbonio è uno strumento indispensabile per l'archeologia (Taylor and Bar-Yosef, 2014), la geologia (Banerji et al., 2022) e altre scienze della terra (Albano et al., 2020).

Negli ultimi anni, tale sistema di datazione è stato utilizzato per discriminare e quantificare l'origine dei combustibili fossili e per certificare i prodotti "biobased" (Telloli et al., 2019; Michczyńska et al., 2022).

I materiali biobased hanno origine biologica e non includono componenti derivanti da carbone o petrolio (origine fossile). Sono materiali che hanno il primario vantaggio di essere ottenibili da una fonte rinnovabile, come le biomasse, magari in associazione a fonti di energia rinnovabile per ridurre ulteriormente la *carbon footprint* (Katakajwala et al., 2020; Philippini et al., 2020). Molti polimeri tradizionali sono già stati sostituiti con equivalenti biobased, come ad esempio il polietilene (PE - Mendieta et al., 2020), il polietilene tereftalato (PET - García-Velásquez et al., 2022), la poliammide (PA - Xu et al., 2022), l'acido polilattico (PLA - Balla et al., 2021), e il poliuretano (PU - Lin et al., 2021). Tuttavia, i sistemi biobased variano fra loro per biocompatibilità, biodegradabilità e processabilità, caratteristiche fondamentali per diventare pervasive nel consumer market e contribuire alla transizione da un'economia lineare a quella circolare (Katakajwala et al., 2020).

Il biobased è presente in un'ampia gamma di prodotti, componenti e intermedi quali biopolimeri (Ashish et al., 2020), bio-lubrificanti (Owuna et al., 2020), bio-solventi (Kumaravel et al., 2021), bio-fibre (Vinod et al., 2020), materiali compositi, costituenti primari per il settore chimico e farmaceutico.

Un materiale è considerato biobased se il suo contenuto in radiocarbonio è significativamente diverso da zero, meglio se tendente al valore presente nella CO₂ dell'atmosfera attuale e cioè coevo alla generazione del materiale biologico costituente il prodotto. Per il calcolo di carbonio-14 in un materiale biobased, o moderno, si prende come riferimento la concentrazione di radiocarbonio in aria nel 1950 (anno “zero” o “standard moderno”).

I test nucleari avvenuti in atmosfera nel periodo 1950-1960 hanno, tuttavia, modificato il contenuto di carbonio-14, che in questo caso è stato prodotto in quantità massicce dalla reazione di fissione nucleare, per cui materiali e organismi che si sono originati in quel periodo presentano un picco di carbonio-14. Questo effetto è denominato “bom peak”. (Kutschera, 2022). Dopo il picco degli anni '50 si assiste ad una diminuzione della concentrazione di carbonio-14 attribuibile a diversi fattori, quali:

- la cessazione dei test nucleari banditi nel 1968 in seguito al trattato di non proliferazione;
- la penetrazione della ¹⁴CO₂ nella biosfera e negli oceani secondo le dinamiche interne di circolazione nei vari comparti della terra;
- la diluizione dovuta all'effetto Suess (legato all'emissione di CO₂ da combustibili fossili) rilevante soprattutto nell'emisfero nord e nelle aree più fortemente popolate.

Per questo motivo, è possibile discriminare un prodotto di derivazione fossile (prima del bomb peak, ovvero prima del 1950) da un prodotto di origine moderna (dopo il 1950). Di conseguenza la determinazione del contenuto di radiocarbonio nei materiali assume una rilevanza analitica sostanziale al fine di commercializzare prodotti con effettive caratteristiche “verdi”, ovvero prive di combustibili fossili. In quest'ottica si inseriscono, infatti, diverse istanze di mercato di grande interesse attuale.

2. Normativa di riferimento

Per le procedure di analisi del radiocarbonio sono state istituite norme tecniche specifiche.

La norma UNI EN 16640 del 2017 descrive come determinare il contenuto di carbonio di origine biologica usando il metodo basato sul radiocarbonio, utilizzando le seguenti tecniche analitiche:

- Metodo A: contatore a scintillazione liquida (LSC);
- Metodo B: ionizzazione beta (BI);
- Metodo C: spettrometria di massa con acceleratore (AMS).

La presente norma, però non fornisce né la metodologia di preparazione del campione, né la metodologia per il calcolo del contenuto di biomassa di una sostanza, ma solo quale tecnica analitica utilizzare.

Entrando, quindi, nel dettaglio per la preparazione del campione si fa riferimento alla norma ASTM D6866-22, che descrive come misurare sperimentalmente il contenuto organico di carbonio in solidi, liquidi e campioni gassosi utilizzando l'analisi al radiocarbonio. La norma ASTM D6866-22 si basa sull'utilizzo di soli due metodi per ottenere la concentrazione di carbonio-14, che sono:

Metodo B: *analisi di carbonio-14 mediante il metodo dell'analisi in spettrometria di massa con acceleratore (Accelerator Mass Spectrometry - AMS) assieme alla spettrometria di massa del rapporto isotopico (Isotope Ratio Mass Spectrometry – IRMS)*;

Metodo C: *analisi di carbonio-14 mediante sintesi del benzene e successiva analisi tramite conteggio in scintillazione liquida (LSC)*.

Le norme precedenti a questa prevedevano anche un ulteriore metodo basato sull'assorbimento diretto della CO₂ in un cocktail scintillante e successiva analisi tramite conteggio in scintillazione liquida (LSC). Tale metodologia è stata momentaneamente esclusa dalla ASTM D6866, ma si auspica un suo re-inserimento in tempi brevi, soprattutto perchè il metodo che utilizza la sintesi del benzene (metodo C) non affronta l'impatto ambientale che tale metodo può provocare con la produzione ed il successivo stoccaggio di una sostanza cancerogena. Di conseguenza, soprattutto, per analisi di materiali biobased che vengono considerati materiali innovativi "green", la metodologia che prevede la sintesi del benzene non è la più appropriata per il suo impatto ambientale.

Per quanto, invece, riguarda la metodologia per il calcolo del contenuto di biomassa di una sostanza, l'applicazione della norma ASTM D6866-22 si basa sugli stessi concetti della datazione al radiocarbonio, ma senza l'uso delle equazioni per il calcolo dell'età. Il calcolo viene effettuato individuando il rapporto tra la quantità di radiocarbonio presente in un campione di età sconosciuta (campione da analizzare) e quella di uno standard moderno di riferimento. Questo rapporto è riportato come una percentuale in unità "pMC" (percentuale di carbonio moderno). Se il materiale analizzato contiene sia carbonio-14 moderno sia carbonio fossile (che, quindi, non contiene carbonio-14), il valore pMC ottenuto sarà direttamente proporzionale alla quantità di biobased presente nel campione.

3. Materiali e metodi

3.1. Descrizione dei campioni

La ditta AREXONS s.p.a. ha voluto esplorare, insieme al Laboratorio Tracciabilità (FSN-SICNUC-TNMT) dell'ENEA di Bologna, la possibilità di determinare analiticamente il contenuto biobased di alcuni loro prodotti organici liquidi tramite la tecnica della scintillazione liquida per la determinazione dell'attività del radionuclide beta emettitore carbonio-14.

La ditta ha, quindi, inviato al Laboratorio tre campioni di loro produzione:

- SVITOL No UTF 21.0132020 (Cod. comm. IL000260) – campione SLQ_1243
- ARTICSCREEN Sil-002 (Liquido Anticongelante Lavavetri) – campione SLQ_1242
- FALCOSCREEN 7 Sil-038 (Liquido Anticongelante Lavavetri) – campione SLQ_1244

La composizione dichiarata dei singoli campioni è la seguente:

- SVITOL:
 - Idrocarburi C9-C11 (< 70%), n-alcani, isoalcani, ciclici, aromatici (< 2%)
 - Bi(ditiofosfato) di zinco bis[O,O-bis(2-etilesile)] (< 2%)
 - Acido benzensolfonico (< 0.25%), C10-C14 alkylderivs, Sali di calcio
- ARTICSCREEN Sil-002:
 - Etanolo 84 -97 %
 - Acqua 1 – 14 %
 - Glicol Etilenico 1,5 %
 - Metiletilchetone 1 %
- FALCOSCREEN 7 Sil-038:
 - Etanolo 90 – 91%
 - Acqua 6 %
 - 2- Propanolo 2 %Glicol Etilenico 1,5 %

I tre campioni sono stati analizzati sia al combustore elementare per la caratterizzazione del carbonio totale, sia in scintillazione liquida per l'identificazione e quantificazione della quota biobased presente.

3.2. Procedura analitica

3.2.1. Combustore elementare - CN

La concentrazione di carbonio totale è stata determinata utilizzando un combustore elementare CN modello vario Max cube (Elementar Analysensysteme GmbH, Langenselbold, Germania). L'analizzatore elementare vario MAX cube è ottimizzato per la determinazione di carbonio totale mediante combustione ad alta temperatura in campioni organici. I campioni vengono, infatti, combusti ad alta temperatura (fino a 1200 °C) in atmosfera di O₂ ed He utilizzato come gas carrier, secondo il metodo di combustione di Dumas.

L'Istruzione di Lavoro di riferimento, in base al sistema di Gestione Qualità di ENEA FSN, è la ISL-TNMT-24 "Analisi elementare di carbonio e azoto".

3.2.2. *Conteggio in scintillazione liquida - LSC*

La misura dell'attività del carbonio-14 è stata ottenuta con il metodo della scintillazione liquida (LSC) utilizzando il contatore a basso fondo Quantulus 1220 LKB WALLAC della Perkin Elmer (Waltham, Massachusetts, Stati Uniti). Il processo che viene utilizzato è la proprietà del benzene (come di altri solventi organici) di emettere fotoni (scintillazione) se attraversati da radiazioni. Ogni decadimento radioattivo che avviene nel campione analizzato emette dei fotoni che, attraversando dei tubi fotomoltiplicatori, generano un segnale elettrico che può essere analizzato dall'elettronica associata alla strumentazione (RT ENEA, 2014: UTFISSM – PD29 – 001).

Il limite di rivelazione (Detection Limit) dello strumento è pari 0.5 Bq/l di carbonio-14.

La Procedura Tecnica di riferimento, in base al sistema di Gestione Qualità di ENEA FSN, è la PRO-TNMT-07 "Analisi di 14C tramite Scintillazione Liquida (LSC)", mentre l'Istruzione di Lavoro di riferimento è la ISL-TNMT-19 "Determinazione del contenuto di 14C in campioni di paraffina".

3.3. Preparazione dei campioni

3.3.1. *Per analisi mediante combustore elementare CN*

Tutti e tre i campioni si presentano sottoforma di soluzioni liquide che, quindi, non necessitano di alcuna preparazione specifica per l'analisi al combustore elementare.

Nel dettaglio, circa 150 mg di ciascun campione sono stati pesati in un apposito crogiolo di acciaio utilizzando una pipetta multiuso e una bilancia analitica (KERN, Balingen, Germania). Per ogni campione sono stati preparati tre crogioli per avere un risultato statistico significativo.

Acido aspartico (36% C e 10% N) è stato utilizzato come standard per il calcolo del "daily factor" per la calibrazione dello strumento. Il "daily factor" non è altro che il rapporto fra la concentrazione teorica e la concentrazione misurata di un campione standard, ovvero dell'acido aspartico.

I valori ottenuti del "daily factor" sono stati prossimi al valore 1, quindi molto buoni:

- N factor = 0,9979 %
- C factor = 0,9958 %

3.3.2. *Per analisi mediante conteggio in scintillazione liquida LSC*

Per l'analisi in scintillazione liquida, 10 ml di ciascun campione sono stati prelevati e miscelati con 10 ml di liquido scintillante Ultima Gold LLT in una fiala di vetro, con lo scopo di rilevare la radiazione luminosa nel campo del visibile, emessa per fluorescenza, dalle molecole che ritornano

al livello stabile dopo essere state eccitate dalle emissioni radioattive. La fiala in vetro contenente la miscela è stata inserita nello strumento Quantulus per l'analisi.

Come standard di riferimento sono stati utilizzati:

- C14 O-9101 (Acqua – Sodio Carbonato C14 – Formaldeide) 100 uL;
- C14 O-9101 (Acqua – Sodio Carbonato C14 – Formaldeide) 300 uL.

Come standard di background sono stati analizzati i seguenti campioni già presenti e testati in passato:

- EHT BDH (Etanolo al 93.8-94.7 %, Assay IR, prodotto da AnalaR BDH Laboratories);
- EHT Fluka (Etanolo > 99.8%, Assay GC prodotto da Fluka Analytical della Sigma Aldrich).

4. Risultati

La figura 1 mostra la percentuale di carbonio totale ottenuta nei tre diversi campioni analizzati con il combustore elementare:

- SVITOL No UTF 21.0132020 (Cod. comm. IL000260) – campione SLQ_1243;
- ARTICSCREEN Sil-002 (Liquido Anticongelante Lavavetri) – campione SLQ_1242;
- FALCOSCREEN 7 Sil-038 (Liquido Anticongelante Lavavetri) – campione SLQ_1244.

Dal grafico è ben evidente che il campione SVITOL (SLQ_1243) presenta il doppio della concentrazione di carbonio (espressa in percentuale) rispetto agli altri due campioni rappresentanti liquidi antigelo lavavetri.

La percentuale di carbonio ottenuta tramite l'analisi al combustore elementare rappresenta la percentuale di carbonio totale presente nel campione senza discriminare fra i vari isotopi del carbonio.

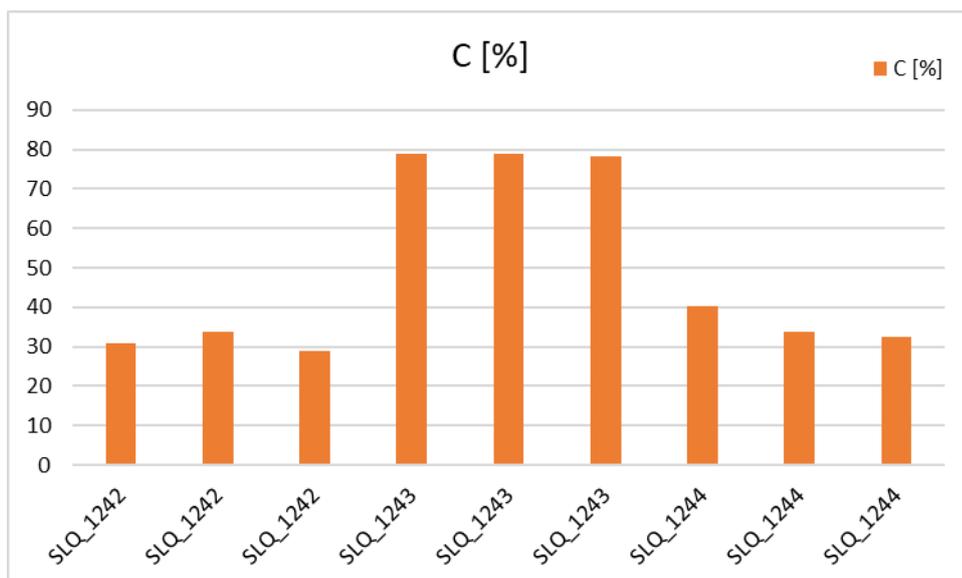


Figura 1. Percentuale di carbonio totale nei campioni di solventi organici AREXONS ottenuta mediante analisi al combustore elementare CN vario MAX cube (Elementar).

Tabella 1 mostra i risultati della concentrazione di carbonio-14, ottenuti in scintillazione liquida, nei tre diversi campioni ed espressa in percentuale. Anche in questo caso, è chiara la differenza fra il campione chiamato SVITOL e i due diversi liquidi antigelo lavavetri (ARTICSCREEN e FALCSCREEN). Questi ultimi due campioni presentano una percentuale di carbonio-14 attorno al 90% e sono molto simili fra loro, mentre il campione SVITOL presenta una percentuale di carbonio-14 inferiore, attorno al 35%.

Tabella 1. Concentrazione di carbonio-14 nei campioni di solventi organici AREXONS, ottenuta con il metodo del conteggio in scintillazione liquida su campioni tal quale.

Sigla Campione	%
SVITOL No UTF 21.0132020	34.9 ± 4.9
ARTICSCREEN Sil-002	89.1 ± 3.9
FALCSCREEN 7 Sil-038	87.9 ± 3.9

Questi risultati sono stati inviati alla ditta AREXONS attraverso l'emissione di un rapporto di analisi in data 28/01/2022.

5. Discussioni

A seguito dei risultati ottenuti, e a seguito di un accordo comune fra il Laboratorio e la ditta AREXONS, l'attività di ricerca è continuata per meglio interpretare i risultati ottenuti.

AREXONS ha, quindi, fornito al Laboratorio altri cinque campioni di solventi organici a diversa composizione:

- campione ARX22A01: **Svitolo con 10% olio S1051***
- campione ARX22A02: **Svitolo con 50% olio S1051***
- campione ARX22A03: **Olio puro S1051***
- campione ARX22A04: **Solvente 1 Puro "Brenntag" (S1210)** costituito da 2-Butossietanolo 100%
- campione ARX22A05: **Solvente 2 Puro "Exxol D-40" (S10041)** costituito da Idrocarburi dearomatizzati, C9-C11, n-alcani, isoalcani, ciclici, <2% aromatici.

*Olio S1051 è un olio biobased AREXONS costituito da trimethylolpropane trioleate (TMPTO) 100% (ester base oil for fire resistant).

I campioni sono stati analizzati in scintillazione liquida attraverso la metodologia descritta nel paragrafo 3.3.2.

In questo caso, sono stati utilizzati nove diversi standard di riferimento, soprattutto con l'aggiunta del campione, necessari per verificare l'effetto matrice sull'efficienza dello strumento:

- **STD1:** C14 O-9101 (Acqua – Sodio Carbonato C14 – Formaldeide) 100 uL
- **STD2:** C14 O-9101 (Acqua – Sodio Carbonato C14 – Formaldeide) 300 uL
- **STD3:** C14 O-9101 (Acqua – Sodio Carbonato C14 – Formaldeide) 100 uL con l'aggiunta di 9,9 ml di campione ARX22A01 (Svitolo con 10% olio S1051)
- **STD4:** C14 O-9101 (Acqua – Sodio Carbonato C14 – Formaldeide) 100 uL con l'aggiunta di 9,9 ml di campione ARX22A02 (Svitolo con 50% olio S1051)
- **STD5:** C14 O-9101 (Acqua – Sodio Carbonato C14 – Formaldeide) 100 uL con l'aggiunta di 9,9 ml di campione ARX22A03 (Olio puro S1051)
- **STD6:** C14 O-9101 (Acqua – Sodio Carbonato C14 – Formaldeide) 100 uL con l'aggiunta di 9,9 ml di campione ARX22A04 (Solvente 1 Puro "Brenntag")
- **STD7:** C14 O-9101 (Acqua – Sodio Carbonato C14 – Formaldeide) 100 uL con l'aggiunta di 9,9 ml di campione ARX22A05 (Solvente 2 Puro "Exxol D-40")
- **STD8:** C14 O-9101 (Acqua – Sodio Carbonato C14 – Formaldeide) 100 uL con l'aggiunta di 9,9 ml di ETH BDH (etanolo al 93.8-94.7 %, utilizzato come campione di background)
- **STD9:** C14 O-9101 (Acqua – Sodio Carbonato C14 – Formaldeide) 100 uL con l'aggiunta di 9,9 ml di ETH Fluka (etanolo > 99.8 %, utilizzato come campione di background)

La tabella 2 mostra i valori ottenuti dall'analisi in scintillazione liquida mediante conteggio di tutti e nove gli standard preparati, dei campioni di background e dei campioni AREXONS.

L'analisi in scintillazione liquida fornisce i valori di carbonio-14 in Becquerel. La tabella 2 mostra i valori dei 5 campioni analizzati, nelle celle colorate in arancione i valori ottenuti in LSC ricalcolati in Bq/l. Dalla tabella si può notare che i due campioni contenete solvente puro hanno valori negativi di carbonio-14:

- campione ARX22A04 (Solvente 1 Puro "Brenntag" - S1210) = - 0.452 Bq/l
- campione ARX22A05 (Solvente 2 Puro "Exxol D-40" - S10041) = - 0.288 Bq/l

Ciò significa che i campioni contengono materiali di origine fossile, quindi privi di materiale biobased.

Per quanto riguarda i campioni di Svitol con aggiunta di olio ed il campione di olio puro, si può osservare con chiarezza che all'aumentare della presenza di olio, la concentrazione in Bq/l aumenta:

- campione ARX22A01 (Svitol con 10% olio - S1051) = 7.991 Bq/l
- campione ARX22A02 (Svitol con 50% olio - S1051) = 45.206 Bq/l
- campione ARX22A03 (Olio puro - S1051) = 98.636 Bq/l

Tabella 2. Risultati ottenuti con l'analisi in scintillazione liquida. Vol (ml) indica il volume di campione analizzato espresso in ml; DPM indica la disintegrazione per minuto; EFF (%) indica la percentuale dell'efficienza ottenuta; CPM campione rappresenta i conteggi per minuto del campione, mentre CPM BKG i conteggi per minuto del valore di background sottratto; Bq indica il valore in becquerel della misura per i cinque campioni analizzati; Bq/l indica la trasformazione da becquerel a becquerel su litro.

Sigla campione	Descrizione	Vol (ml)	Vol (ml)	DPM	Eff (%)	CPM campione	CPM BKG	Eff (%)	Bq	Bq/l
STD1	C14-O 9101	0.1	10	465.6	72.42					
STD2	C14-O 9101	0.3	10	1537.2	76.57					
STD3	C14-O 9101 + 9.9 ml ARX22A01	0.1	10	465.6	53.81					
STD4	C14-O 9101 + 9.9 ml ARX22A02	0.1	10	465.6	39.56					
STD5	C14-O 9101 + 9.9 ml ARX22A03	0.1	10	465.6	29.08					
STD6	C14-O 9101 + 9.9 ml ARX22A04	0.1	10	465.6	65.64					
STD7	C14-O 9101 + 9.9 ml ARX22A05	0.1	10	465.6	79.92					
STD8	C14-O 9101 + 9.9 ml ETH BDH	0.1	10	465.6	55.99					
STD9	C14-O 9101 + 9.9 ml ETH Fluka	0.1	10	465.6	53.48					

ARX22A01	Svitol con 10% olio S1051	10	10		55.47	10.98	8.4	53.81	0.080	7.991
ARX22A02	Svitol con 50% olio S1051	10	10		42.98	19.13	8.4	39.56	0.452	45.206
ARX22A03	Olio puro S1051	10	10		34.00	25.61	8.4	29.08	0.986	98.636
ARX22A04	Solvente 1 Puro (S1210)	10	10		65.60	3.38	3.558	65.64	-0.005	-0.452
ARX22A05	Solvente 2 Puro (S10041)	10	10		79.58	3.42	3.558	79.92	-0.003	-0.288
BKG	ETH BDH	10	10		56.06	3.22	2.866	55.99	0.011	1.054
BKG	ETH Fluka	10	10		59.68	31.81	2.866	53.48	0.902	90.202

La figura 2 mostra i risultati ottenuti per l'efficienza dei nove standard preparati. Si può notare come l'efficienza dei primi due standard costituiti solamente da acqua, carbonato di sodio e formaldeide a due diverse concentrazioni (100 uL STD1 e 300 uL STD2) sia alta (> 70%) rispetto agli standard preparati con l'aggiunta dei campioni di background (STD8 e STD9, attorno al 55%) ed anche con l'aggiunta dei campioni (da STD3 a STD7). Fanno eccezione i due standard preparati con l'aggiunta del solvente puro (STD6 Solvente 1 Puro "Brenntag" e STD7 Solvente 2 Puro "Exxol D-40").

L'efficienza per lo STD5 risulta essere la più bassa (circa 30%) ed è lo standard con l'aggiunta di olio puro S1051.

Mentre, per quanto riguarda i due standard con l'aggiunta dello Svitol a diversa concentrazione, il valore è attorno al:

- 55% per lo STD3 in cui la percentuale di Svitol è presente al 10%;
- 30% per lo STD4 in cui la percentuale di Svitol è presente al 50%.

Ciò indica che maggiore è la concentrazione di Svitol presente, minore è l'efficienza ottenuta in scintillazione liquida.

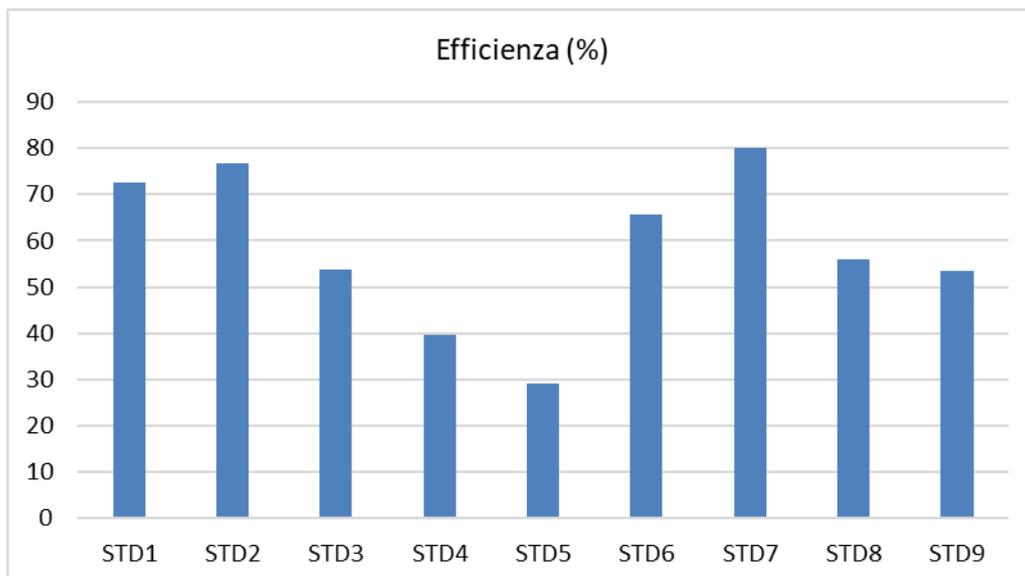


Figura 2. Percentuale di efficienza nei nove campioni di standard preparati per l'analisi in scintillazione liquida mediante Quantulus 1220 LKB WALLAC (Perkin Elmer).

La figura 3 mostra i risultati, espressi in CPM (ottenuti per i tre campioni forniti da AREXONS a diversa concentrazione di olio puro S1051 di natura fossile). I campioni visualizzati nel grafico sono Svitol con 10% olio S1051, Svitol con 50% olio S1051 e olio puro S1051 (segnati in giallo in tabella 1).

Nel grafico, il punto 0 corrisponde al valore di background, pari a 8.4 CPM (conteggi per minuto), come mostrato sempre in tabella 1, segnato in giallo.

Il grafico di figura 3, mostra che all'aumentare della concentrazione di olio presente nel campione, aumenta la percentuale di carbonio-14, dato dai valori di CPM (conteggi per minuto):

- il valore 0 di olio non è altro che il background ottenuto dallo strumento, che corrisponde ad un valore di 8.4 CPM;
- i due valori intermedi corrispondono ai campioni di Svitol con le due diverse aggiunte di olio:
 - Svitol con 10% olio S1051, rappresentato nel grafico da un valore di 10.98 CPM;
 - Svitol con 50% olio S1051, rappresentato nel grafico da un valore di 19.13 CPM;
- mentre il valore 100 di olio coincide con il campione di olio puro S1051, che corrisponde ad un valore di 25.61 CPM.

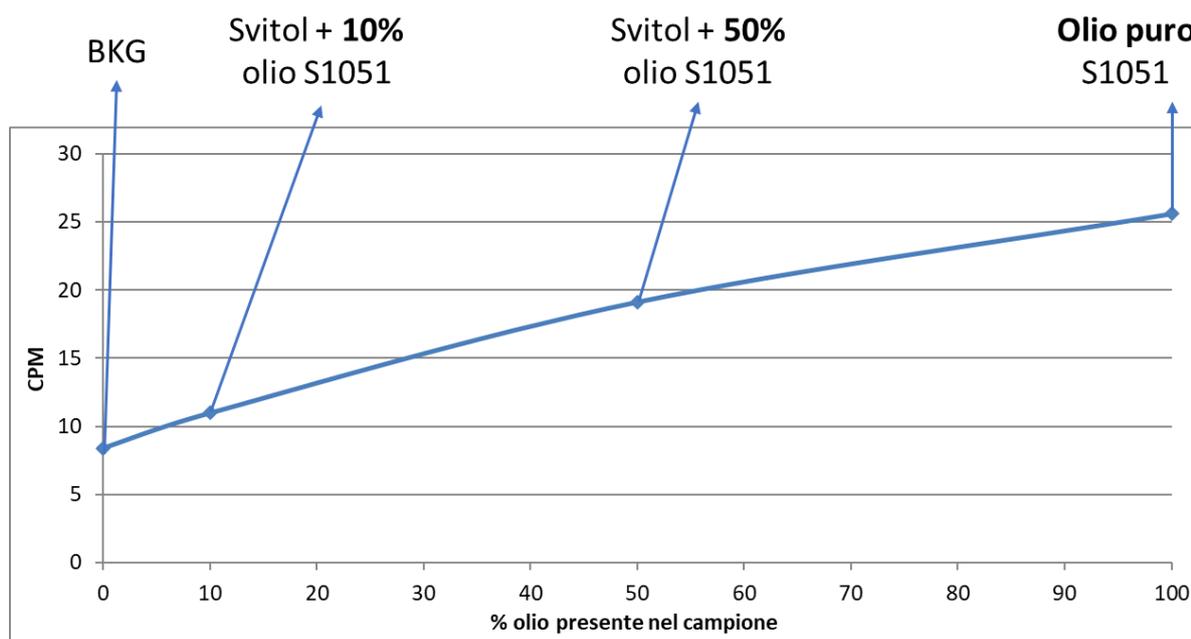


Figura 3. Percentuale di olio presente nel campione rispetto ai conteggi per minuto (CPM) ottenuti in scintillazione liquida mediante Quantulus 1220 LKB WALLAC (Perkin Elmer).

6. Conclusioni

La misura della percentuale di carbonio moderno di campioni di solventi organici forniti dalla ditta AREXONS, per la determinazione del contenuto “bio” presente nei loro prodotti commerciali è stata efficacemente fornita dal Laboratorio Tracciabilità (FSN-SICNUC-TNMT) dell’ENEA di Bologna. Il Laboratorio, infatti, è dotato di competenze e di strumentazioni efficaci che permettono di poter quantificare la concentrazione “bio” presente in campioni organici di qualsiasi matrice.

La collaborazione con la ditta AREXONS ha permesso al Laboratorio di testare le proprie procedure, metodologie e strumentazioni per la caratterizzazione di materiali “bio”. Questo lavoro permetterà di avviare altre collaborazioni con ditte interessate all’analisi del contenuto biobased.

Referenze

Albano PG, Hua Q, Kaufman DS, Tomašových A, Zuschin M, Agiadi K (2020). Radiocarbon dating supports bivalve-fish age coupling along a bathymetric gradient in high-resolution paleoenvironmental studies. *Geology*, 48(6), 589-593. <https://doi.org/10.1130/G47210.1>

Ashish G, Sanjay MR, Rapeeporn S, Jyotishkumar P, Suchart S (2020). A comprehensive review on chemical properties and applications of biopolymers and their composites. *International Journal of Biological Macromolecules*, 154, 329-338. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.03.120>

ASTM D6866-22. Standard Test Methods for Determining the Biobased Content of Solid, Liquid, and Gaseous Samples Using Radiocarbon Analysis. <https://www.astm.org/d6866-22.html>

Balla E, Daniilidis V, Karlioti G, Kalamas T, Stefanidou M, Bikiaris ND, Vlachopoulos A, Koumentakou I, Bikiaris DN. (2021). Poly(lactic Acid): A Versatile Biobased Polymer for the Future with Multifunctional Properties—From Monomer Synthesis, Polymerization Techniques and Molecular Weight Increase to PLA Applications. *Polymers.*, 13(11), 1822. <https://doi.org/10.3390/polym13111822>

Banerji US, Goswami V, Batuk Joshi K (2022). Quaternary dating and instrumental development: An overview. *Journal of Asian Earth Sciences*: X, 7, 100091. <https://doi.org/10.1016/j.jaesx.2022.100091>

García-Velásquez C, Leduc S, van der Meer Y (2022). Design of biobased supply chains on a life cycle basis: A bi-objective optimization model and a case study of biobased polyethylene terephthalate (PET). *Sustainable Production and Consumption*, 30, 706-719. <https://doi.org/10.1016/j.spc.2022.01.003>

Gill K, Michczyńska D, Michczyński A, Piotrowska N, Kłusek M, Końska K, et al. (2022). Study of Bio-Based carbon fractions in tires and their pyrolysis products. *Radiocarbon*, 64(6), 1457-1469. <https://doi.org/10.1017/RDC.2022.88>

Hajdas I, Ascough P, Garnett MH, et al. (2021). Radiocarbon dating. *Nature Reviews Methods Primers*, 1, 62. <https://doi.org/10.1038/s43586-021-00058-7>

ISL-TNMT-24. Analisi elementare di carbonio e azoto. Emissione del 10/03/2023. Sistema di Gestione Qualità ENEA FSN-SICNUC.

ISL-TNMT-19. Determinazione del contenuto di ¹⁴C in campioni di paraffina. Rev. 2 del 04/05/2020. Sistema di Gestione Qualità ENEA FSN-SICNUC.

Katakajwala DS, Ramakrishna R, et al. Biobased Products and Life Cycle Assessment in the Context of Circular Economy and Sustainability. *Materials Circular Economy*, 2, 7 (2020). <https://doi.org/10.1007/s42824-020-00007-x>

Kumaravel S, Thiruvengadam P, Kundu S (2021). Chapter 6 - Biosolvents as green solvents in the pharmaceutical industry. Editor(s): Inamuddin, Rajender Boddula, Mohd Imran Ahamed, Abdullah M. Asiri. Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science, Elsevier, 105-149. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821885-3.00007-4>

Kutschera W (2022). The versatile uses of the ¹⁴C bomb peak. Radiocarbon, 64(6), 1295-1308. <https://doi.org/10.1017/RDC.2022.13>

Lin CSK, Kirpluks M, Priya A, Kaur G (2021). Conversion of food waste-derived lipid to bio-based polyurethane foam. Case Studies in Chemical and Environmental Engineering, 4, 100131. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2021.100131>

Mendieta CM, Vallejos ME, Felissia FE, et al. (2020). Review: Bio-polyethylene from Wood Wastes. Journal of Polymers and the Environment 28, 1-16. <https://doi.org/10.1007/s10924-019-01582-0>

Owuna FJ, Dabai MU, Sokoto MA, Dangoggo SM, Bagudo BU, Birnin-Yauri UA, Hassan LG, Sada I, Abubakar AL, Jibrin MS, (2020). Chemical modification of vegetable oils for the production of biolubricants using trimethylolpropane: A review. Egyptian Journal of Petroleum, 29 (1), 75-82. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2019.11.004>

Parente P, Sannino L, Rizzo A, Bartolomei P (2014). Determinazione della quota “biobased” presente nelle bioplastiche fornite dalla ditta GRANAROLO. RT ENEA, UTFISSM – PD29 – 001. <https://hdl.handle.net/20.500.12079/7679>

Philippini RR, Martiniano SE, Ingle Avinash P, Franco MPR, Silva GM, Barbosa FG, dos Santos JC, da Silva SS (2020). Agroindustrial Byproducts for the Generation of Biobased Products: Alternatives for Sustainable Biorefineries. Frontiers in Energy Research, 8. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.00152>

PRO-TNMT-07. Analisi di ¹⁴C tramite Scintillazione Liquida (LSC). Rev. 5 del 10/03/2023. Sistema di Gestione Qualità ENEA FSN-SICNUC.

Ramsey BC (2008). Radiocarbon dating: revolutions in understanding. Archaeometry, 50, 249-275. <https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.2008.00394.x>

Taylor RE, Bar-Yosef O (2014). Radiocarbon Dating: An Archaeological Perspective (2nd ed.). Routledge. <https://doi.org/10.4324/9781315421216>

Telloli C, Rizzo A, Canducci C, Bartolomei P (2019). Determination of Bio Content in Polymers used in the Packaging of food Products. Radiocarbon, 61(6), 1973-1981. <https://doi.org/10.1017/RDC.2019.141>

Xu Y, Zhao C, Guo Z, Dong W, Liu X, Guo W (2022). EPDM-g-MAH toughened bio-based polyamide 56 to prepare thermoplastic polyamide elastomer and the performance characterization. Journal of Applied Polymer Science, 139(24), e52346. <https://doi.org/10.1002/app.52346>

 Centro Ricerche Bologna	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	SICNUC – P000 – 053	0	L	17	17

UNI EN 16640 (2017). Prodotti a base biologica – Contenuto di carbonio di origine biologica – Determinazione del contenuto di carbonio di origine biologica usando un metodo basato sul radiocarbonio 14C. <https://store.uni.com/uni-en-16640-2017>

Vinod A, Sanjay MR, Suchart S, Jyotishkumar P (2020). Renewable and sustainable biobased materials: An assessment on biofibers, biofilms, biopolymers and biocomposites. Journal of Cleaner Production, 258, 120978. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120978>