



# GREEN CHEMISTRY AND GREEN ENGINEERING

**Un breve ritratto delle green chemistry/engineering attraverso i loro principi.**

**D**a poco, nella Società Chimica Italiana, ha iniziato la sua attività un nuovo Gruppo Interdivisionale, dedicato alla Green Chemistry. È un'addizione benvenuta nel nostro Paese, in cui vi è già da tempo interesse per l'argomento ed il Consorzio Interuniversitario INCA [1] è da un decennio pioniere nel campo. Inoltre, il nostro Paese può vantare un'indiscutibile primogenitura in materia, dato che già un secolo fa uno studioso dell'importanza di Giacomo Ciamician mise in evidenza che, mentre i composti chimici prodotti dalla natura e dall'uomo sono identici,

produrli artificialmente implica quasi sempre condizioni molto drastiche, mentre la natura li produce in condizioni delicate (ed espresse l'opinione che le piante verdi sfruttassero per questo obiettivo la luce solare, una risorsa rinnovabile, come egli riconosceva) [2, 3].

L'espressione 'green' (o 'sustainable', o 'benign') chemistry ha cominciato ad essere usata alla metà degli anni '90 quando alle preoccupazioni sempre più serie sui danni ambientali causati dall'industria chimica e dall'immissione nell'ambiente di prodotti artificiali ha cominciato ad aggiungersi una nota più

positiva, con l'espressione della speranza che fosse possibile rimediare a questo stato di cose con una chimica migliore. [4] Ciò poteva avvenire con migliori scelte dei composti da produrre e migliorando la progettazione ed il funzionamento dei processi di produzione, in modo che avessero un minor impatto ambientale e presentassero il minimo possibile pericolo, che fossero insomma progettati per essere intrinsecamente sicuri per la salute dell'uomo e per l'ambiente. Su questi principi si è sviluppata la green chemistry come una spinta all'innovazione, presente sia presso le università che le industrie, specie le grandi industrie, che si sono rese conto dei vantaggi nella competitività che si possono ottenere per questa strada [4-8]. L'ambito della green chemistry comprende varie linee, quali la progettazione di prodotti 'verdi' o di nuovi metodi sin-

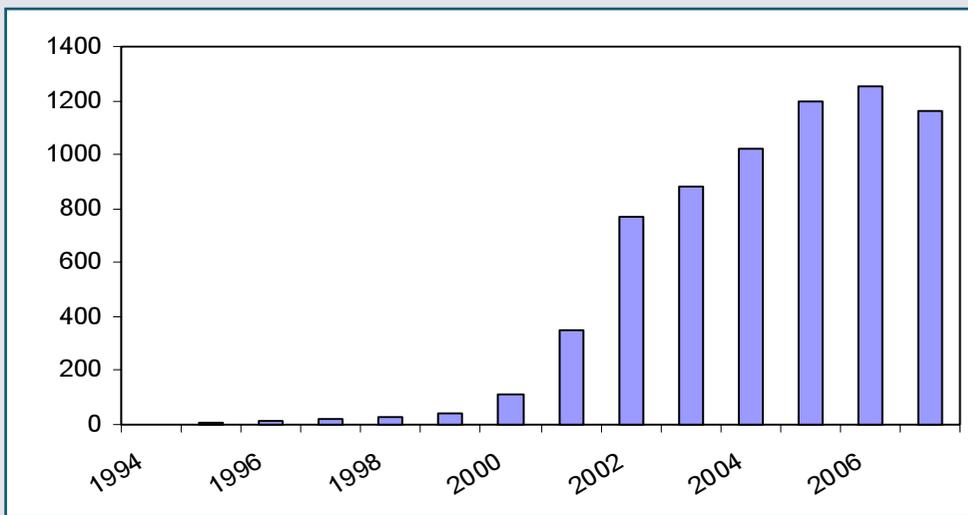


Fig. 1 - Crescita delle pubblicazioni che citano l'espressione 'green chemistry' da una sola nel 1994 ad oltre mille negli ultimi anni

tetici 'verdi', la catalisi e biocatalisi, nuovi materiali e nuovi polimeri, eventualmente modellati su materiali biologici, il miglior utilizzo di materiali da fonti rinnovabili, piuttosto che dal petrolio, e così pure per le fonti di energia, con un approccio evidentemente interdisciplinare.

tetici 'verdi', la catalisi e biocatalisi, nuovi materiali e nuovi polimeri, eventualmente modellati su materiali biologici, il miglior utilizzo di materiali da fonti rinnovabili, piuttosto che dal petrolio, e così pure per le fonti di energia, con un approccio evidentemente interdisciplinare.

Tab. 1 - 12 principi della Green Chemistry

1. Prevent waste: Design chemical syntheses to prevent waste, leaving no waste to treat or clean up.
2. Design safer chemicals and products: Design chemical products to be fully effective, yet have little or no toxicity.
3. Design less hazardous chemical syntheses: Design syntheses to use and generate substances with little or no toxicity to humans and the environment.
4. Use renewable feedstock: Use raw materials and feedstock that are renewable rather than depleting. Renewable feedstocks are often made from agricultural products or are the wastes of other processes; depleting feedstocks are made from fossil fuels (petroleum, natural gas, or coal) or are mined.
5. Use catalysts, not stoichiometric reagents: Minimize waste by using catalytic reactions. Catalysts are used in small amounts and can carry out a single reaction many times. They are preferable to stoichiometric reagents, which are used in excess and work only once.
6. Avoid chemical derivatives: Avoid using blocking or protecting groups or any temporary modifications if possible. Derivatives use additional reagents and generate waste.
7. Maximize atom economy: Design syntheses so that the final product contains the maximum proportion of the starting materials. There should be few, if any, wasted atoms.
8. Use safer solvents and reaction conditions: Avoid using solvents, separation agents, or other auxiliary chemicals. If these chemicals are necessary, use innocuous chemicals.
9. Increase energy efficiency: Run chemical reactions at ambient temperature and pressure whenever possible.
10. Design chemicals and products to degrade after use: Design chemical products to break down to innocuous substances after use so that they do not accumulate in the environment.
11. Analyze in real time to prevent pollution: Include in-process real-time monitoring and control during syntheses to minimize or eliminate the formation of byproducts.
12. Minimize the potential for accidents: Design chemicals and their forms (solid, liquid, or gas) to minimize the potential for chemical accidents including explosions, fires, and releases to the environment.

Tab. 2 - 12 principi del Green Engineering

1. Designers need to strive to ensure that all material and energy inputs and outputs are as inherently non-hazardous as possible.
2. It is better to prevent waste than to treat or clean up waste after that it is formed
3. Separation and purification operations should be a component of the design framework
4. System components should be designed to maximize mass, energy and temporal efficiency
5. System components should be output pulled rather than input pushed through the use of energy and materials
6. Embedded entropy and complexity must be viewed as an investment when making design choices on recycle, reuse or beneficial disposition
7. Target durability, not immortality, should be a design goal
8. Design for unnecessary capacity should be considered a design flaw. This includes engineering 'one fits all' solutions.
9. Multi-component products should strive for material unification to promote disassembly and value retention (minimize material diversity)
10. Design of processes and systems must include integration of interconnectivity with available energy and material flows
11. Performance metrics include designing for performance in commercial 'after life'
12. Design should be based on renewable and readily available inputs throughout the life cycle.

Tab. 3 - 24 principi della green chemistry/engineering

Engineering	Chemistry
Inherently non-hazardous and safe	Prevent wastes
Minimize material diversity	Renewable materials
Prevention instead of treatment	Omit derivatization steps
Renewable material and energy inputs	Degradable chemical products
Output-led design	Use safe synthetic methods
Very simple	Catalytic reagents
Efficient use of mass, energy, space and time	Temperature, Pressure ambient
Meet the need	In process monitoring
Easy to separate by design	Very few auxiliary substances
Networks for exchange of local mass and energy	E-factor, maximize the feed in product
Test the life cycle of the design	Low toxicity of chemical products
Sustainability throughout product life cycle	Yes it is safe

Un'idea dell'interesse per la materia può essere dato dalla Fig. 1, ove si vede che le pubblicazioni recensite che recano il termine green chemistry sono rapidamente salite di numero al volgere del secolo per raggiungere e superare il migliaio l'anno. Anzi, ormai questa indicazione è divenuta abbastanza ubiquitaria, e tende a volte ad essere applicata a miglioramenti parziali, non caratterizzati da quella progettazione che fin dall'inizio tenga conto, per quanto possibile, di tutti gli aspetti di un composto, dal reperimento dei reagen-

ti necessari, alla sintesi, purificazione, smaltimento dei sottoprodotti, uso e la persistenza nell'ambiente quando non più utile, vera caratteristica della green chemistry. Può essere quindi non del tutto facile definire esattamente cos'è la green chemistry: più che una branca della chimica in senso tradizionale si tratta dell'atteggiamento con cui il sapere (e l'inventività) chimico viene messo al servizio di prodotti e processi migliori per l'ambiente. Per dare un'idea degli scopi di questo lavoro e degli ambiti considerati, sono spesso stati

formulati elenchi di 'principi'. Per la prima volta, crediamo, da Anastas e Warner con i loro '12 principi della green chemistry' elencati nella Tab. 1 [8].

L'idea centrale è quindi quella di avere un buon processo chimico, molto avanzato (che sia efficiente, abbia un buon bilancio di massa, usi catalizzatori, eviti operazioni inutili) e sia pensato fin dall'inizio per essere sicuro, per fare un buon prodotto, a vita pianificata.

Le stesse idee sono alla base dei principi del 'green enginee-

ring', presentati in una successiva pubblicazione, e dove l'idea di pianificazione e calcolo quantitativo degli aspetti ambientali è ancora più evidente, oltre alla cura nell'evitare ogni tipo di danni all'ambiente (Tab. 2, si veda l'attenzione all'output fin dalla progettazione) [9].

È evidente che questi principi si riferiscono ai prodotti di effettiva importanza pratica e in effetti, specie negli Stati Uniti, ove lo sviluppo di quest'area è particolarmente vivace, la partecipazione alle attività ed ai convegni è nutrita, ed anzi predominante, da parte industriale. Si può quindi legittimamente dire che la componente accademica e quella industriale collaborano con eguale entusiasmo e che l'aspetto green è ben presente ad ogni livello, dall'educazione preuniversitaria ed universitaria, alla ricerca 'sul banco' allo sviluppo delle reazioni industriali. In Europa la partecipazione delle industrie è finora meno estesa, o comunque tende a essere limitata alle grandi industrie, ma ci si può ragionevolmente aspettare che l'attenzione al tema si estenda in futuro.

La green chemistry dovrebbe essere l'arma con cui la chimica - e l'industria chimica - possono e debbono rimediare alla cattiva nomea che hanno, dimostrando di essere capaci di produrre prodotti utili col minimo danno ecologico.

L'interesse sempre crescente per questa materia ha portato anche a formularne in altri modi i punti chiave (un esercizio questo che, oltre ad essere utile per iniziare conferenze più o meno divulgative, può anche servire a ricordare a noi stessi che processi classificati come 'green' devono aderire a tutti i punti qualificanti e non solo ad alcuni).

Di recente, Poliakov ed associati hanno proposto 24 principi per green chemistry ed engineering in brevi frasette, più facili da ricordare, anche per l'artificio mnemonico delle iniziali che

Tab. 4 - 12 principi della Green Chemistry, una versione in italiano

- Catalizzatori efficienti al posto di reagenti stechiometrici
- hv e fonti di energia rinnovabili
- impatto ambientale basso ad ogni livello del processo
- meglio non sporcare che dover pulire dopo
- integrazione tra progettazione ed ottimizzazione ecologica
- condizioni blande di temperatura e pressione
- analisi in tempo reale di pericoli e potenziale tossicità
- versatilità del metodo per una applicazione su scala industriale
- efficiente bilancio energetico e di massa
- recupero e/o smaltimento di tutti i prodotti
- diminuzione o eliminazione di passaggi sintetici
- eco-compatibilità del processo e dei prodotti

compone le parole "IMPROVEMENTS PRODUCTIVELY" (vedi Tab. 3) [10, 11].

Si coglie in questa formulazione, oltre agli aspetti tecnici, anche l'attenzione alla sostenibilità in genere, un lato morale e sociale che pure fa parte della 'green chemistry', particolarmente nella parte relativa all'ingegneria chimica.

In occasione della creazione del Gruppo Interdivisionale di Green Chemistry in Italia e nell'augurio che questo possa contribuire allo sviluppo della chimica nel nostro Paese, facciamo una proposta dei principi in italiano, sperando che questo elemento possa facilitare la collaborazione tra tutti gli interessati, nella scuola, nell'accademia e nell'industria. (vedi Tab. 4).

## Bibliografia

- [1] P. Tundo, *Chim. Ind. (Milan)*, 2005, **87**(5), 46; P. Tundo, E. Tolomeo, *Chim. Ind. (Milan)*, 2005, **87**(5), 40.
- [2] G. Ciamician, *Bull. Soc. Chim. Fr. [4]*, 1908, 3, i.
- [3] Per un commento vedi: A. Albin, M. Fagnoni, *ChemSusChem*, 2008, 63.
- [4] P.T. Anastas, T.C. Williamson, *Green Chemistry*, ACS, Washington, 1996.
- [5] P.T. Anastas, M. Kirchhoff, *Acc. Chem. Res.*, 2002, **35**, 686.
- [6] S. Boschen, D. Lenoir, M. Scheringer, *Naturwissenschaften.*, 2003, **90**, 93.
- [7] P. Tundo, V. Esposito, *Green Chemical Reactions*, Springer, Dordrecht, 2008
- [8] P.T. Anastas, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, 1998
- [9] P.T. Anastas, J.B. Zimmerman, *Enviro. Sc. Techn.*, 2003, **37**, 95A
- [10] S.L.Y. Tang, R. L. Smith, M. Polyakoff, *Green Chem.*, 2005, **7**, 761.
- [11] S. Tang, R. Bourne, R. Smith, M. Polyakoff, *Green Chem.*, 2008, **10**, 276.