

XVI° Congresso Nazionale dei Chimici

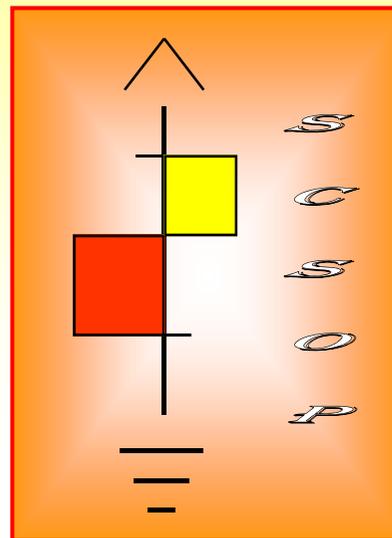
*Green Chemistry-Chimica Sostenibile:  
dalla teoria all'applicazione nella sintesi dei  
prodotti della chimica fine.*

Reggio Calabria 30 Maggio 2014

Oreste Piccolo

Oreste Piccolo  
PhD, *EurChem*  
contact@scsop.it

Professore  
a contratto  
2002-2009,  
2013



Consulente & Manager  
www.scsop.it  
1984-ad oggi

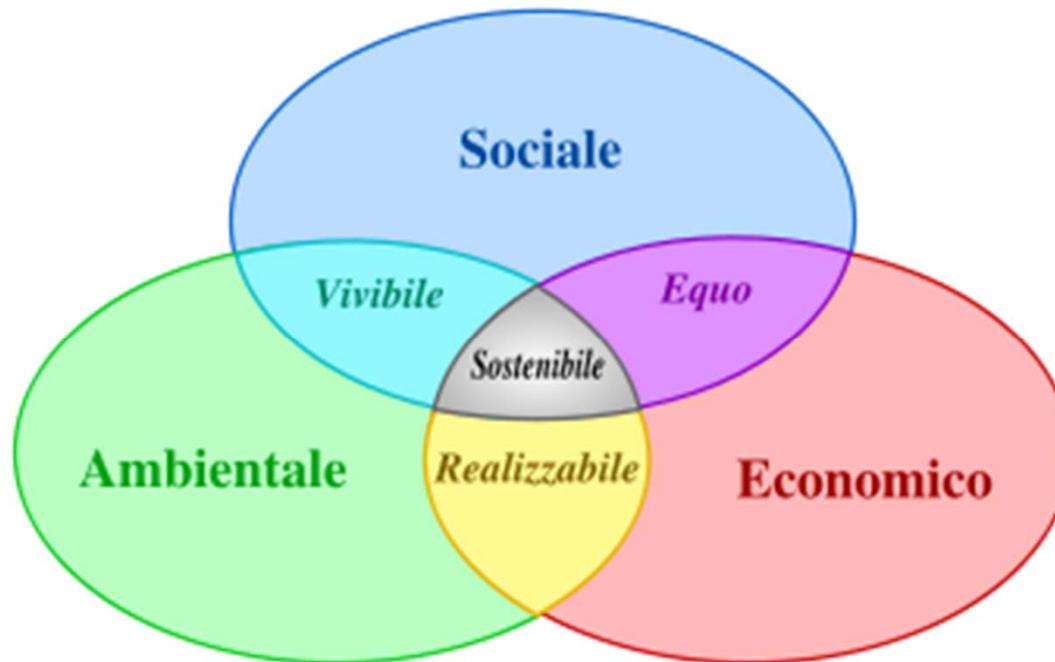
**GREEN CHEMISTRY**   
**CHIMICA SOSTENIBILE**

Coordinatore del Direttivo del G.I.  
2013- ad oggi

# Sviluppo Sostenibile

Rapporto Brundtland (1987):

*“Soddisfare le necessità del presente senza compromettere le possibilità delle generazioni future di appagare le loro necessità.”*



# “Green Chemistry”

## Chimica verde / Chimica sostenibile

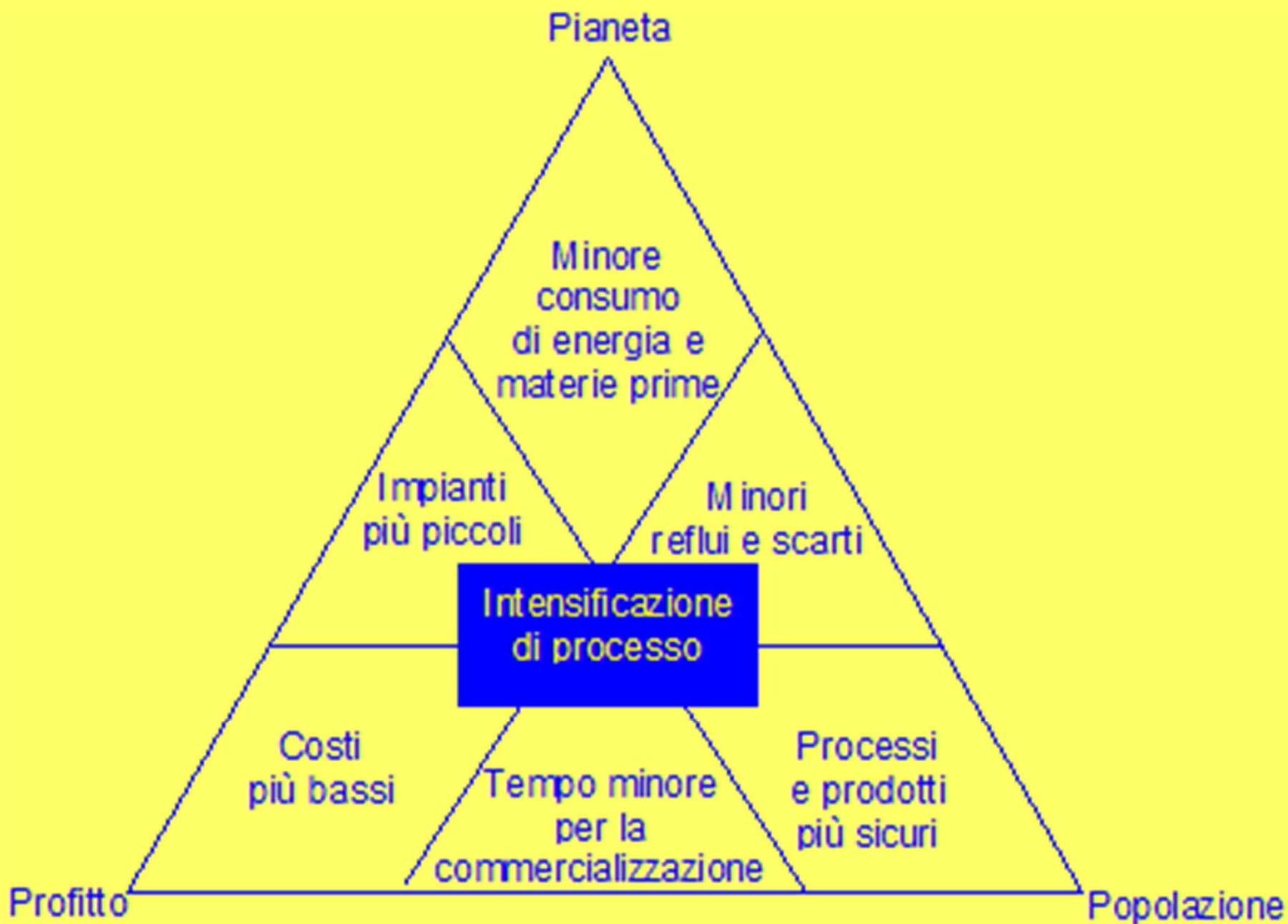
- **Chimica verde:** sostituzione di sostanze e processi pericolosi.
- **Chimica sostenibile:** valutazione economica ed industriale di un processo nell'immediato e nelle ripercussioni future

**Gli obiettivi di un processo industriale «ideale» :**

➤ **SOSTENIBILITÀ ECONOMICA**

➤ **COMPATIBILITÀ AMBIENTALE**

➤ **RESPONSABILITÀ SOCIALE**



Cosa è una “Commodity”?

Cosa è un “Fine Chemical”?

Cosa è uno “Specialty Chemical”?

## Alcune definizioni proposte :

Commodities \$ 500 billion	Fine Chemicals \$ 70 billion	Specialty Chemicals \$ 1000 billion
Single pure chemical substance	Single pure chemical substance	Mixtures
produced in dedicated plants	produced in multi-purpose plants	formulated
high volume low price	low volume (<1000mt) low price (>\$10/Kg)	undifferentiated
many applications	few applications	undifferentiated
sold on specifications	sold on specifications “what they are”	sold on performance “what they can do”

il mio punto di vista è:



*“Fine Chemical” dovrebbe essere considerato ciascun prodotto chimico, intermedio o prodotto finito, di origine naturale o sintetica, specie unica o miscela, preparato in un impianto dedicato o multiscopo, non caratterizzato specificamente dal volume o dal prezzo, **che richieda l’uso di almeno due passaggi sintetici e/o di purificazione non convenzionali, che ne determinino caratteristiche e valore rispetto alle materie prime usate.***

# I 12 Principi ideali della “Green Chemistry”

- **Prevenzione/minimizzazione di reflui**
- **Ideazione di prodotti chimici più sicuri**
- Progettazione di sintesi chimiche meno pericolose
- Uso preferenziale di materie prime rinnovabili
- Abolizione/Riduzione impiego di gruppi protettivi
- Abolizione/Riduzione uso di reattivi stechiometrici ed impiego di catalizzatori

# I 12 Principi ideali della “Green Chemistry”

• /•

- Massimizzazione della “economia atomica”
- Uso di solventi e ausiliari più sicuri
- Efficienza energetica
- Progettazione di reattivi e prodotti degradabili dopo l’uso
- Analisi in tempo reale per prevenire l’inquinamento
- Minimizzazione preventiva del rischio di possibili incidenti

# I 12 Principi della “Green Engineering”

- Tutti i materiali e l'energia usata in entrata ed uscita devono essere progettati così da garantire quanto più possibile una intrinseca non pericolosità
- È meglio prevenire la produzione di rifiuti che trattare o ripulire i rifiuti dopo la loro formazione.
- Le operazioni di separazione e di purificazione dovrebbero essere progettate per minimizzare il consumo di energia e l'impiego di materiali
- Prodotti, processi e sistemi dovrebbero essere progettati per massimizzare in efficienza massa, energia, spazio e tempo
- Prodotti, processi e sistemi dovrebbero essere progettati, attraverso l'uso mirato di energia e materiali, per una evoluzione spontanea [“output pulled”] piuttosto che forzata [“input pushed”]
- La complessità e l'entropia intrinseca devono essere considerate come un investimento quando si fanno scelte progettuali per un riciclo, riutilizzo o smaltimento sostenibile

# I 12 Principi della “Green Engineering”

· /·

- Obiettivo della progettazione dovrebbe essere una durata mirata e non infinita
- La progettazione dovrebbe evitare soluzioni che prevedono sovracapacità non necessaria, cioè evitare dimensioni adatte a tutto.
- La diversità del materiale nei prodotti a più componenti deve essere ridotta al minimo per favorirne lo smontaggio e il riutilizzo con mantenimento del valore
- Prodotti, processi e sistemi devono essere progettati per risultare integrati ed interconnessi con i flussi di energia e di materiale disponibili
- Prodotti, processi e sistemi dovrebbero essere progettati per poter essere riutilizzabili una volta finita la loro vita commerciale
- Uso preferenziale di materiali ed energia da fonti rinnovabili

## Minimizzazione degli scarti/rifiuti

La parola “Scarto” indica il materiale che non è stato usato per il suo scopo specifico o che è prodotto come materiale indesiderato come conseguenza di un altro processo.

Nell’industria chimica lo scarto può essere inerte o tossico nocivo. Il primo può essere riciclato o rilasciato nell’ambiente, il secondo richiede speciali trattamenti.

L’acqua reflua di processo è un tipo di rifiuto che può richiedere un trattamento di depurazione prima di poter essere rilasciato nell’ambiente.

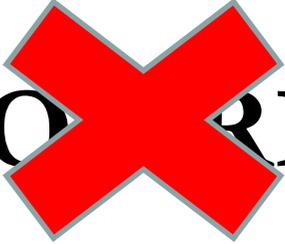
Non importa che tipo di rifiuto si abbia, in ogni caso esso **costa denaro**. Anche per questo motivo è fondamentale minimizzare i rifiuti !

***“In an ideal chemical factory there is, strictly speaking, no waste but only products. The better a real factory makes use of its waste, the closer it gets to its ideal, the bigger is the profit.”***

***A. W. von Hofmann (1884)***

# SCARTO / RIFIUTO

Alternativamente uno Scarto può essere valorizzato e riutilizzato magari sotto forma diversa !

SCARTO  RIFIUTO

PRODOTTO

DIVERSAMENTE UTILE

## Biotecnologia:

"L'applicazione integrata delle scienze naturali e dell'ingegneria per l'impiego tecnologico degli organismi viventi, delle cellule, di loro parti e di analoghi molecolari per la produzione di beni e servizi"

(definizione d *European Federation of Biotechnology*)

**La Biotecnologia bianca o Biotecnologia industriale  
è l'applicazione della moderna biotecnologia  
per la produzione industriale  
di sostanze chimiche e di bio-energia,  
utilizzando le cellule viventi e i loro enzimi,  
con l'obiettivo di processi intrinsecamente più puliti,  
con la minima produzione di rifiuti  
e con il minimo consumo di energia**

L'obiettivo di processi intrinsecamente più puliti, con la minima produzione di rifiuti e con il minimo consumo di energia è ovviamente anche il target di un processo chimico innovativo ed efficiente !

*“biotecnologia”* vs *“chemiotecnologia”*:  
sana competizione ( e, caso per caso, vinca il migliore),  
talvolta utili sinergie

## Bioraffineria

Un ciclo integrato di processi chimici e di bioconversione di biomasse per la produzione contestuale di energia, prodotti chimici e carburanti .

Necessità di una attenta valutazione dell'economia di processo e delle conseguenze a 360° sul territorio.

La ricerca è fondamentale ed i tempi di ricerca per un processo biotecnologico sono mediamente più lunghi rispetto ad un procedimento chimico più tradizionale.

Necessità di un approccio multidisciplinare .

## Come misurare l'efficienza sintetica per una reazione chimica

$$\text{Resa di reazione \%} = \frac{\text{quantità reale di prodotto ottenuto}}{\text{quantità teorica ottenibile}} \times 100$$

$$\text{Selettività di reazione \%} = \frac{\text{resa di prodotto desiderato}}{\text{quantità di substrato convertito}} \times 100$$

**Economia atomica (AE) \% \* =**

$$\frac{\text{peso molecolare del prodotto desiderato}}{\text{somma dei pesi molecolari di tutti i reagenti}} \times 100$$

Il metodo è semplice ma ignora resa di reazione, eventuali eccessi molarici dei reagenti, i solventi

\* “atom economy” [B.M.Trost, *Science*, 254, 1471-1477 (1991)]

Efficienza massa reazione (**RME**) è la percentuale di massa dei reagenti che rimane nel prodotto

per una reazione  $A + B \rightarrow C$

$$\text{RME} = \frac{\text{peso molecolare del prodotto } C \times \text{resa}}{\text{peso molecolare di A} + [\text{peso molecolare di B} \times (\text{moli B} / \text{moli A})]}$$

o più semplicemente 
$$\text{RME} = \frac{\text{massa del prodotto } C}{\text{massa di A} + \text{massa di B}} \times 100$$

\*\*\*

Efficienza uso del carbonio (**CE**) è la percentuale di atomi di carbonio dei reagenti che rimangono nel prodotto

per una reazione  $A + B \rightarrow C$

$$\text{CE} = \frac{\text{moli di } C \times \text{n}^\circ \text{atomi di carbonio nel prodotto } C}{(\text{moli di A} \times \text{n}^\circ \text{atomi di carbonio in A}) + (\text{moli di B} \times \text{n}^\circ \text{atomi di carbonio in B})} \times 100$$

**RME si ispira a AE  
ma ha il vantaggio di tener conto  
della resa e della stechiometria  
usata nella reazione, incluso  
eventuale eccesso di un reattivo**

Il **fattore E** è la quantità in Kg di rifiuti formati in un processo per la produzione di 1 kg di prodotto.

**E** può essere approssimativamente calcolato così:

$$E = \frac{\text{Kg materie prime} - \text{Kg prodotto}}{\text{Kg prodotto}}$$

Intensità di massa in un processo (**MI o PMI**) è definito come

$$\frac{\text{massa totale usata in un processo in Kg}}{\text{massa del prodotto in Kg}}$$

$$\text{Fattore } E = \text{PMI} - 1$$

**PMI** è stata scelta come la *green metric* più significativa per valutare la produzione più sostenibile tra le varie possibili metodiche di produzione da parte dell' American Chemical Society Green Chemistry Institute's Pharmaceutical Roundtable

**Il fattore E pone l'accento sulla  
quantità di scarto**

**PMI si basa sulla quantità dei  
reattivi usati e la quantità del  
prodotto ottenuto  
( è più facile da calcolare)**

J. Andraos *Organic Process Research & Development* **2009**,13,161–185

J. Andraos *Pure Appl. Chem.* **2011**, 83(7), 1361–1378

J. Andraos *Organic Process Research & Development* **2012**,16,1482–1506

Un'analisi più dettagliata di **E**

$$\mathbf{E}_{\text{totale}} = \mathbf{E}_{\text{intrinseco}} + \mathbf{E}_{\text{eccesso}} + \mathbf{E}_{\text{ausiliario}}$$

$$(\mathbf{E}_{\text{total}} = \mathbf{E}_{\text{kernel}} + \mathbf{E}_{\text{excess}} + \mathbf{E}_{\text{aux}})$$

Questa analisi più dettagliata è utile per determinare la precisa distribuzione dei componenti di scarto per un intero processo ed è applicabile ad ogni tipo di produzione. Su questo concetto si basa un algoritmo per il calcolo dei valori di *green metrics* **AE**, **RME**, **E** per qualsiasi processo ed una rappresentazione grafica pentagonale o esagonale. [**E<sub>kernel</sub>** si riferisce ai sottoprodotti e ai materiali di partenza non reagiti; **E<sub>excess</sub>** si riferisce al consumo di reagente in eccesso; **E<sub>aux</sub>** si riferisce al consumo di materiali ausiliari (solvente catalizzatore, reattivi per *work-up* e purificazione)]

Il **Life Cycle Assessment** (Valutazione del Ciclo di Vita) rappresenta uno degli strumenti fondamentali per l'attuazione di una Politica Integrata dei Prodotti, nonché il principale strumento operativo del “**Life Cycle Thinking**”: si tratta di un metodo di valutazione e quantificazione dei carichi energetici ed ambientali e degli impatti potenziali associati ad un prodotto/processo/attività lungo l'intero ciclo di vita, dall'acquisizione delle materie prime al fine vita (“dalla Culla alla Tomba”).

La rilevanza di tale tecnica risiede nel suo **approccio innovativo** che consiste nel **valutare tutte le fasi di un processo produttivo come correlate e dipendenti.**

## EATOS

### environmental assessment tool for organic syntheses

#### Environmental performance metric

M. Eissen, J. O. Metzger *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 3580.

Utile per valutare sintesi e processi in particolare su scala laboratorio  
programma scaricabile gratuitamente:

<http://www.chemie.uni-oldenburg.de/oc/metzger/eatos>

# ECOSCALE [www.ecoscale.org](http://www.ecoscale.org)

software versione semplice scaricabile gratuitamente

**EcoScale = 100 – sum of individual penalties**

**Score :** <50: inadequate

>50: acceptable

>75: excellent

**The penalty points to calculate the EcoScale are based on:**

1. Yield
2. Price of reaction components
3. Safety
4. Technical setup
5. Temperature/time
6. Workup and purification

## Il fattore **E**

Segmento Industriale	Prodotto (ton)	<b>E</b>
Raffineria petrolio	$10^6-10^8$	$<0.1$
“Commodities”	$10^4-10^6$	$<1-5$
“Fine chemicals”	$10^2-10^4$	$5 - >50$
Prodotti farmaceutici	$10^{-2} - 10^3$	$25 - >100$

Il valore **E** dovrebbe essere poi moltiplicato per un coefficiente **Q** che esprima il grado di nocività del rifiuto per poter valutare correttamente l'impatto ambientale di un processo

R.A.Sheldon, Pure Appl.Chem., **72**, 1233 (2000) e referenze

R.A.Sheldon, Green Chemistry, **9**, 1273 (2007)

L'industria dei "Fine Chemicals" , in particolare quella che si occupa di principi attivi farmaceutici, produce rifiuti: 4 - >100Kg di rifiuti per 1 Kg di prodotto!

**Perché ?**

**Attenuanti ?**

A parziale giustificazione:

- Produzioni su scala medio-piccola
- Sintesi a più stadi e processi secondo modalità “Batch”
- Vita commerciale dei principi attivi (API) medio-piccola
- Poco tempo a disposizione per lo sviluppo di processo (in particolare per il lancio di nuovi API) (frequente impiego del procedimento usato dalla “medicinal chemistry”)
- Specifiche e regole di produzione molto rigorose e poco suscettibili a modifiche una volta che il processo è stato definito e redatto il “DMF”
- **Vincoli brevettuali**

... ma, senza dubbio alcuno, è possibile migliorare l'attuale situazione e , infatti, molti procedimenti nuovi o migliorativi sono stati e saranno realizzati per produrre meno rifiuti del passato.

Differenti strumenti/strategie sono ora disponibili per chi lavora nelle industrie di “fine chemicals” per ottenere l'obiettivo di minimizzare gli scarti.

**Impiego solventi alternativi;  
processi “solvent free”;  
uso of processi polifasici**

**Sostituzione di reagenti stechiometrici  
grazie ad opzioni catalitiche;  
Nuovi e più efficienti catalizzatori**

**L'innovazione è possibile e  
anche remunerativa!**

**Trasformazione processi  
da “batch” in continuo;  
uso di microreattori**

**Tecnologie innovative  
di processo, separazione e purificazione**

**Prodotti e formulazioni più sicuri ed efficienti**

**Valorizzazione risorse rinnovabili ,  
incluso scarti di altri processi industriali**

Come può aiutare il Biotech:  
(*con alcune valutazioni personali*)

- ❖ Produzione alternativa di “building blocks” chimici (già selezionati ca.30 prodotti potenzialmente fattibili da biomasse, sostituendo processi basati su idrocarburi, *ma è fondamentale la corretta scala di produzione per avere procedimenti competitivi*)
- ❖ Biopolimeri /Biosurfattanti (*preferibilmente prodotti direttamente da microorganismi; a seconda delle applicazioni previste di tali prodotti il trattamento di purificazione è critico*)
- ❖ Valorizzazione migliore della lignina (*non esclusivamente usata per termocombustione*)
- ❖ Prodotti a prestazione (biosensori, metalli e/o ioni metallici su matrice polisaccaridica biogenerati, ...) (*buone opportunità per PMI*)
- ❖ Energia (bioalcoli/biodiesel/idrogeno) (*da bioraffinerie dimensionate sulla base della quantità e tipologia di biomasse /scarti locali per produzioni ad uso locale*)
- ❖ Biorisanamento (*preferibilmente con trattamenti “on site”*)
- ❖ “Fine Chemicals” (*ampie possibilità, sicuramente in crescita*)



In risposta al crescente interesse per il tema di una Chimica verde e sostenibile, nella Società Chimica Italiana si è formato nel 2006 il Gruppo Interdivisionale di *Green Chemistry*, ora più appropriatamente chiamato *Green Chemistry-Chimica Sostenibile* (GC-CS), per promuovere **un'attività interdisciplinare in cui siano affrontati i problemi concreti della chimica e dell'industria chimica in rapporto alla sostenibilità e al rispetto dell'ambiente.**

Un serio progresso nei confronti di una Chimica rispettosa dell'ambiente e sostenibile richiede il contributo di tutte le discipline chimiche. **Pertanto nelle nostre attività siamo aperti ai contributi di tutti gli interessati, iscritti e non ( ma, se possibile, iscritti) che portino il contributo di competenze specifiche.**

L'obiettivo: **essere considerati idonei interlocutori in Italia, ma anche all'estero, di chi seriamente si impegna in questo contesto.**

**GREEN CHEMISTRY**   
**CHIMICA SOSTENIBILE**

## Alcuni dei Temi Trattati ( spesso in sinergia con altri G.I. o con Divisioni SCI) :

- la valutazione della sostenibilità di un processo chimico;
- l'analisi delle metodologie sintetiche dal punto di vista dell'impatto sull'ambiente;
- l'introduzione di tecnologie chimiche meno inquinanti e più produttive;
- l'impiego della chemo- e/o bio-catalisi;
- l'impiego della fotochimica, elettrochimica, microonde, ultrasuoni;
- l'uso e la valorizzazione di risorse rinnovabili, incluso i prodotti di scarto;
- la progettazione e lo sviluppo di solventi innovativi;
- la valutazione della biodegradabilità dei prodotti;
- la conversione e l'immagazzinamento dell'energia;
- lo studio della conservazione di manufatti artistici;
- la decontaminazione dei suoli e delle acque
- la divulgazione della cultura chimica “verde” e sostenibile