

# INDUSTRIA CHIMICA E SVILUPPO SOSTENIBILE

- [enciclopedia Treccani on line] -

- Ugo Romano EniTecnologie San Donato Milanese, Milano, Italia - Franco Rivetti Polimeri Europa Novara, Italia  
[[http://www.treccani.it/portale/openscms/handle404?exporturi=/export/sites/default/Portale/sito/altre\\_aree/Tecnologia\\_e\\_Scienze\\_applicate/enciclopedia/italiano\\_vol\\_3/879-912\\_ita.pdf&if=1](http://www.treccani.it/portale/openscms/handle404?exporturi=/export/sites/default/Portale/sito/altre_aree/Tecnologia_e_Scienze_applicate/enciclopedia/italiano_vol_3/879-912_ita.pdf&if=1)]

## 9.6.1 Sostenibilità

La problematica della sostenibilità ha ormai assunto rilevanza a livello mondiale da oltre 15 anni ed è stata l'oggetto di due summit internazionali di grande importanza (Earth Summit, Rio de Janeiro, 1992; World Summit on Sustainable Development, Johannesburg, 2002). Essa balzò all'attenzione dell'opinione pubblica mondiale nel 1987, con la presentazione da parte della World Commission on Environment and Development del rapporto *Our common future* (WCED, 1987). È in tale rapporto che si trova la definizione di sostenibilità spesso associata al nome del Primo ministro norvegese Gro Harlem Brundtland, presidente della Commissione, e che è ancora oggi la più comunemente citata: «sostenibilità è la capacità di soddisfare le esigenze della generazione attuale, preservando nel contempo la capacità delle generazioni future di soddisfare le loro necessità». Gli aspetti più direttamente coinvolti nelle problematiche della sostenibilità riguardano la crescita della popolazione, la disponibilità del cibo per l'alimentazione, le problematiche energetiche, la distruzione delle risorse naturali, il cambiamento climatico globale, l'utilizzazione delle risorse idriche, la generazione e la disseminazione delle sostanze tossiche e dei rifiuti. Essi rappresentano delle vere e proprie sfide.

### Sviluppo sostenibile e progresso tecnologico

Benché a prima vista una sostenibilità senza sviluppo possa apparire una soluzione relativamente semplice, tale opzione appare in realtà improponibile, in quanto a un esame più attento essa non può portare a quel grado di sostenibilità che vorrebbe invece garantire. È difficile per esempio non tenere in considerazione la già menzionata correlazione tra una crescita sostenibile della popolazione mondiale e un miglioramento della qualità della vita nelle nazioni in via di sviluppo. Il concetto di sostenibilità non può non risultare perciò inscindibilmente legato al concetto di sviluppo, coniugandosi nella ben nota espressione *sviluppo sostenibile*. L'utilizzazione ai fini pratici della conoscenza scientifica attraverso l'impiego della tecnologia ha visto un'enorme crescita durante le varie rivoluzioni industriali che si sono succedute a partire dal 18° secolo, fino ad arrivare ai nostri tempi a una vera e propria esplosione dello sviluppo tecnologico. Accanto agli innegabili benefici, è così divenuta evidente tutta una serie di problemi conseguenti allo sfruttamento incontrollato delle risorse del pianeta e agli effetti prodotti sul clima, sull'ambiente e sull'uomo. Ne è derivata un'accresciuta sensibilità, sviluppatasi negli ultimi decenni, verso le tematiche di salvaguardia delle risorse ambientali. Ci si è resi conto che l'ambiente è diventata una risorsa critica, cioè, rara e preziosa e, in quanto tale, da proteggere, da difendere, da maneggiare e da conservare con cura. Come i problemi, anche le soluzioni di tali problemi legati allo sviluppo dovranno provenire dalla conoscenza scientifica e dalla sua applicazione in nuove tecnologie rese disponibili.

### Sistema industriale e sviluppo sostenibile

Per vincere la sfida della sostenibilità, occorre che le nuove tecnologie sviluppate grazie alla innovazione si inquadriano in un nuovo modello di progresso industriale che riesca a coniugare la crescita economica con la responsabilità sociale e ambientale. In realtà vi è oggi una crescente consapevolezza che molte delle preoccupazioni di natura non finanziaria legate alla problematica della sostenibilità hanno un impatto diretto sul valore a lungo termine per gli azionisti. Un numero crescente di grandi compagnie internazionali avverte la necessità di focalizzare la propria azione e costruire i propri rendiconti non solo sul profitto economico, ma anche sulla produzione (o minor distruzione) di valore ambientale e sociale. Questo approccio è comunemente noto come TBL (Triple Bottom Line): le tre linee, che rappresentano la società, l'economia e l'ambiente, sono in continuo movimento a causa di cicli e contrasti economici, sociali e ambientali e si muovono indipendentemente l'una dall'altra creando zone di frizione da cui emergono conflitti (Elkington, 1997). Un esempio significativo di questa nuova consapevolezza è rappresentato dal World Business Council for Sustainable Development (WBCSD), fondato nel 1990, che riunisce oltre 150 primarie società di tutto il mondo, appartenenti a 34 paesi e presenti in oltre 20 settori industriali. Il WBCSD, in una serie di studi e manifesti pubblicati nel corso della sua attività, ha inteso e intende agire da catalizzatore verso uno sviluppo sostenibile e dimostrare che il mondo degli affari, in quanto utilizzatore primario di risorse naturali e di nuove tecnologie, ha molto da guadagnare dalla protezione dell'ecosistema globale (Schmidheiny, 1992). Azioni improntate alla sostenibilità possono direttamente contribuire sia al valore finanziario tangibile delle imprese favorendo la crescita, riducendo i costi e diminuendo i rischi, sia al miglioramento degli asset intangibili, come l'immagine, le relazioni strategiche, il capitale umano e l'innovazione. Il sistema dei Dow Jones Sustainability World Indexes, creato nel 1999, che comprende oltre 300 società di 60 gruppi industriali in 34 nazioni diverse, con una capitalizzazione di mercato (febbraio 2004) di circa 6.500 miliardi di dollari, rappresenta il primo esempio di monitoraggio globale delle performance delle principali compagnie mondiali quotate che operano con attenzione alle problematiche della sostenibilità. Gli aspetti della sostenibilità vengono valutati secondo una serie di criteri che vanno dalla capacità di generare utili nel lungo periodo alla cultura del management e dell'organizzazione aziendale, dalla capacità di innovare i processi produttivi e i prodotti all'immagine e alla reputazione che l'azienda si è conquistata. Più in generale, quella che viene valutata è la capacità dell'azienda di creare valore per tutto l'insieme dei suoi stakeholder, i portatori di interessi, intesi in senso lato e progressivamente più ampio: gli azionisti, gli impiegati, i clienti, fino alla comunità locale e globale. Un'azienda leader nel settore della sostenibilità deve avere una strategia capace di integrare una reale ed efficace capacità di competere e di creare profitto con gli aspetti sociali, ambientali ed economici di lungo periodo.

Deve generare prodotti e servizi innovativi, focalizzati su tecnologie e sistemi che utilizzino in modo efficace, efficiente ed economico anche nel lungo termine le risorse naturali, sociali e finanziarie globali. Deve perseguire una comunicazione corretta, aperta e trasparente verso gli azionisti e il pubblico e una politica leale nelle relazioni con i clienti. Poiché la sostenibilità è una proprietà del sistema nella sua globalità, la riprogettazione del sistema industriale deve essere attuata in una prospettiva estremamente ampia, al di là del singolo processo preso in considerazione e anche al di là della singola azienda, nello stesso modo in cui l'analisi economica deve superare i concetti classici di costo e prestazione per includere la salvaguardia ambientale e socioeconomica (Bakshi e Fiksel, 2004). Una visione olistica dell'intero sistema è essenziale per comprendere e modellare le complesse interazioni tra industria, società ed ecosistema. Essa coinvolge l'intervento di discipline diverse, dalle discipline tecniche di riferimento quali l'ingegneria, la chimica e la biologia, alla medicina, l'economia, il diritto, l'etica e le scienze sociali.

La progettazione di un sistema industriale sostenibile deve prendere sistematicamente in considerazione la sostenibilità relativa all'intero ciclo di vita del prodotto o del processo; produrre in maniera ecoefficiente, riducendo il più possibile l'impatto ambientale lasciato dall'attività produttiva; promuovere il passaggio da un modello lineare di sistema industriale a un modello ciclico che si avvicini ai flussi degli ecosistemi naturali, dove gli scarti hanno un valore come bionutrienti. Naturalmente tutto questo dovrà avvenire per piccoli passi, e l'approccio alla sostenibilità industriale può essere considerato ancora largamente nella sua infanzia, ben lontano da quel ripensamento globale del modo comunemente accettato di 'fare business' che assume l'aspetto – così è stato definito – di una vera e propria 'distruzione creativa'. L'interpretazione più comune è a oggi quella che vede l'approccio a uno sviluppo sostenibile ristretto alla messa a punto di singoli processi valutati dal punto di vista tecnologico più ecocompatibili e quindi in grado di ottenere un maggior consenso. Si tratta di una interpretazione piuttosto limitativa, ben lontana dalla visione planetaria e multigenerazionale insita nella definizione di sostenibilità citata all'inizio e dall'impiego di tecniche di valutazione come un'approfondita analisi del ciclo di vita, ma, nonostante ciò, rappresenta un passo importante per avviare il percorso.

### Misura della sostenibilità

Si è visto in precedenza come la sostenibilità si inquadri in uno spazio a tre dimensioni: ecologico, economico e sociale. Lo sviluppo sostenibile è quindi una ottimizzazione in queste tre dimensioni. Per passare dal piano della visione al piano operativo occorre disporre degli strumenti per quantificare la riduzione dell'impatto ambientale e il beneficio economico e sociale generato dalla transizione a un nuovo prodotto, processo o sistema. L'aspetto sociale della sostenibilità è il più difficile da quantificare, e questa problematica risulta la meno definita. La quantificazione degli aspetti economici e ambientali è stata invece oggetto di un'attività significativa ed è generalmente nota come analisi della ecoefficienza. Il già citato WBCSD ha pubblicizzato nel corso della sua attività il concetto di ecoefficienza (WBCSD, 2000) incarnato nel principio delle 3 R: Ridurre, Riusare, Riciclare (Reduce, Reuse, Recycle), che intende coniugare l'aspetto ambientale e quello economico nella produzione economicamente percorribile di beni e servizi a ridotto impatto ecologico (*creating more value with less impact*). L'intento della ecoefficienza è quindi quello di massimizzare il valore minimizzando nel contempo l'impatto negativo sull'ambiente. Viene così definito un indice di ecoefficienza, che tiene conto degli aspetti economici ed ecologici:

$$\text{indice di ecoefficienza} = \frac{\text{valore del prodotto o servizio}}{\text{impatto ambientale}}$$

L'ecoefficienza può essere quantificata attraverso l'analisi di sette indicatori chiave: a) la riduzione dell'impiego delle materie prime; b) la riduzione dell'impiego di energia; c) la riduzione della dispersione di sostanze tossiche; d) il miglioramento della riciclabilità; e) la massimizzazione dell'uso sostenibile delle risorse; f) l'estensione della durata; g) la crescita delle prestazioni di servizio.

Come detto, l'indice di ecoefficienza non tiene conto di tutti e tre i pilastri dello sviluppo sostenibile in quanto si basa sull'efficienza economica e ambientale e non tiene in considerazione gli aspetti sociali. Nondimeno, è un indicatore chiave per indirizzare le decisioni del mondo finanziario e governativo. Gli strumenti più noti di quantificazione della ecoefficienza sono l'analisi del ciclo di vita (LCA, Life Cycle Assessment, per quanto riguarda la quantificazione degli aspetti di impatto ambientale, e l'analisi del costo totale (TCA, Total Cost Assessment) per quanto riguarda la quantificazione del valore. Nell'analisi del ciclo di vita tutti gli aspetti di impatto ambientale vengono presi in considerazione in maniera quantitativa mediante un esame 'dalla culla alla tomba' (*from cradle to grave*). Questo approccio tiene conto di tutto il ciclo di vita di un prodotto o sistema (e di ogni parte del relativo processo produttivo) dalle materie prime allo smaltimento finale, distribuzione, impiego, riutilizzo e riciclo inclusi. In tutti questi stadi vengono impiegati energia, materiali, acqua. Ogni stadio può generare rifiuti. Quando il prodotto diventa obsoleto esso può essere ripristinato, rifabbricato o riciclato. È da notare che si tratta di un approccio molto diverso da quello di dieci o venti anni fa, quando il solo interesse dei produttori e dei legislatori era rivolto agli scarti e rifiuti di produzione. L'impatto ambientale della produzione può in realtà non essere il più importante. All'analisi LCA occorre poi associare un'analisi del costo totale (TCA), una metodologia di analisi finanziaria che integra l'analisi finanziaria convenzionale e associa un valore monetario agli impatti ambientali durante i singoli stadi del ciclo di vita. In questo modo l'analisi TCA evidenzia e tiene conto di tutta una serie di costi e risparmi che non vengono presi in considerazione in un approccio tradizionale, inclusi futuri costi contingenti associati a potenziali responsabilità e costi intangibili interni o esterni. Per una corretta analisi TCA sono oggi disponibili metodologie standardizzate sviluppate e implementate in software.

### 9.6.2 Sostenibilità nell'industria chimica

L'industria chimica ha un ruolo di estrema importanza nel settore industriale globale. Su scala mondiale essa produce un fatturato annuo superiore a 1.700 miliardi di euro, generando il 9% del commercio internazionale e dando lavoro a oltre 10 milioni di persone.

Nella catena di generazione del valore l'industria chimica si pone a monte di molteplici settori quali l'edilizia, i trasporti, l'alimentare, la salute, la pulizia personale e domestica, l'abbigliamento, l'elettronica, ecc., fornendo intermedi per le industrie a valle e contribuendo anche direttamente a creare materiali per il mercato dei consumatori. Si può affermare che la società come la conosciamo e viviamo oggi non esisterebbe senza l'industria chimica. A causa del suo carattere così strategico, collegato a molteplici settori vitali per la società odierna, e poiché si caratterizza come una industria manifatturiera che essenzialmente trasforma materie prime in prodotti, l'industria chimica è pienamente coinvolta nelle problematiche di sostenibilità industriale precedentemente delineate (Jenk *et al.*, 2004). In effetti essa è stata ed è spesso considerata dall'opinione pubblica come uno dei maggiori responsabili delle problematiche di degrado ambientale e le conseguenze negative della produzione, della disseminazione e dell'uso dei prodotti chimici sono divenute oggetto di crescente preoccupazione sociale.

Proprio perché si colloca a monte di settori molteplici producendo sia intermedi industriali sia prodotti finali per il consumatore, l'industria chimica presenta una struttura assai variegata, che comprende settori che vanno dalla petrolchimica, al confine tra chimica e raffinazione, alla chimica di base per la produzione dei grandi intermedi industriali, ai prodotti inorganici e agli intermedi organici, ai polimeri, fino alle specialità della chimica fine, ai coloranti, ai farmaci e ai prodotti per l'agricoltura. Una realtà così variegata moltiplica evidentemente le problematiche poste dalla sostenibilità, ma al contempo esalta le opportunità di sviluppo che da esse possono derivare.

Queste problematiche possono essere così riassunte: inquinamento provocato dai processi e prodotti chimici; rischi generati dai prodotti chimici pericolosi; esaurimento delle fonti di materie prime (Mestres, 2004). Prodotti chimici vengono rilasciati nell'ambiente in modo più o meno continuo durante i processi produttivi come perdite dagli impianti, emissioni gassose, rifiuti inviati a smaltimento o reflui acquosi. Una quota significativa dei prodotti finali dell'industria chimica è disseminata nell'ambiente, non solo dall'industria chimica che li ha creati ma anche dalle industrie che li impiegano nei vari settori applicativi e dai consumatori finali.

Occorre inoltre sottolineare la differenza tra gli effetti negativi che derivano da prodotti inquinanti e quelli derivanti da prodotti pericolosi. Prodotti altamente tossici, infiammabili, esplosivi possono essere la causa di eventi drammatici che coinvolgono persone e cose in misura rilevante ma sempre su scala locale. I prodotti inquinanti sono certamente nocivi e pericolosi per l'ambiente e possono anche agire in modo particolarmente subdolo esplicando i loro effetti nel lungo periodo (effetti che non sono così facilmente e inequivocabilmente riconoscibili) e su scala globale. La prevenzione degli effetti dell'inquinamento e la protezione degli incidenti causati dal rilascio di prodotti chimici devono quindi essere tenute ben distinte. Il terzo problema identificato è legato all'impoverimento, o esaurimento, delle fonti delle materie prime utilizzate, siano esse di natura minerale o organica fossile, anche limitatamente a un ambito locale, con conseguenti modifiche dello scenario dei prezzi e del bilancio economico dell'attività produttiva e commerciale. Ciò indurrà allo sviluppo e all'utilizzazione di processi e prodotti nuovi oppure modificati, per consentire uno spostamento verso l'uso di fonti rinnovabili come materie prime.

Gli obiettivi che il sistema industriale chimico deve porsi a fronte di queste problematiche possono perciò essere così riassunti: *a)* riduzione dell'uso e della generazione di prodotti chimici inquinanti nei processi chimici; *b)* riduzione dell'uso di prodotti chimici pericolosi nei processi chimici; *c)* riduzione degli effetti nocivi dei prodotti finali; *d)* riduzione dell'uso delle materie prime scarse e non rinnovabili.

L'accresciuta urgenza delle problematiche coinvolte, unita a una consapevolezza e una sensibilità verso le medesime in continuo aumento, si è tradotta negli ultimi decenni nell'introduzione di normative intese a regolare in modo sempre più severo e stringente le procedure delle lavorazioni industriali e le caratteristiche dei prodotti utilizzati e messi in commercio, la qualità e quantità delle emissioni, dei reflui e dei rifiuti generati (Gaertner *et al.*, 2003). Contemporaneamente, i produttori più reattivi e ricettivi, nell'ambito di politiche di *responsible care*, hanno subito risposto adottando volontariamente misure tecniche spesso anche più severe per il contenimento delle emissioni, il trattamento dei rifiuti e, ove possibile, il riciclo dei manufatti al termine del loro uso.

I limiti di questo approccio, che possiamo definire (auto)regolamentato, sono evidenti. Innanzitutto esso risponde solo alle prime due categorie di problemi sopra delineati, legati all'inquinamento e alla sicurezza, senza affrontare per nulla il problema dell'esaurimento delle fonti di materie prime. Inoltre, partendo sostanzialmente dal presupposto di conservazione, per quanto possibile, dello *status quo* chimico esistente, non può che pervenire a miglioramenti il più delle volte parziali e limitati, a costo di spese spesso formidabili e largamente improduttive.

Non a caso tante polemiche ha suscitato, e tuttora suscita, la ventilata introduzione, nell'ambito della Unione Europea, del cosiddetto sistema REACH (Registration, Evaluation and Authorization of CHemicals), che, da un lato, a molti appare troppo ambizioso e complesso, e soprattutto troppo oneroso, se visto come un ulteriore e più avanzato tentativo di regolamentazione; dall'altro, invece, sembra troppo timido e insufficiente per contribuire a rappresentare quel vero e proprio salto di qualità atteso da più parti per la costruzione di una società industriale sostenibile.

Il sistema REACH è stato delineato (2001) nel Libro Bianco della Commissione Europea che illustra la nuova strategia in materia di sostanze chimiche, con l'obiettivo di uno sviluppo sostenibile.

La caratteristica essenziale del nuovo sistema consiste nel fatto che l'industria sarà chiamata ad assumere un ruolo attivo, e a sopportare i costi relativi, nel fornire informazioni essenziali per valutare la pericolosità dei propri prodotti, sia esistenti sia nuovi, assumendosene la responsabilità e l'onere della prova. In altre parole le imprese dovranno assumersi il compito di effettuare i test di caratterizzazione (proprietà fisiche, chimiche, tossicologiche, ecotossicologiche) dei prodotti e di fornire informazioni dettagliate a una banca dati centrale e agli utilizzatori a valle, compresi i consumatori. L'obiettivo è di completare questa operazione entro il 2012, cominciando dalle sostanze più diffuse o più pericolose (ma le tempistiche sono tuttora in discussione).

## Green chemistry

Una soluzione più radicale ai problemi sopra esposti è costituita dall'impiego di processi intrinsecamente più puliti e di prodotti intrinsecamente più sicuri (Anastas e Williamson, 1998; Tundo *et al.*, 2000). È noto che il rischio può essere definito come il prodotto del pericolo di un determinato agente, per esempio una sostanza chimica, per l'esposizione all'agente medesimo: rischio = pericolo x esposizione.

L'approccio regolativo (*command and control*) dettato da leggi e regolamenti è essenzialmente rivolto a minimizzare il fattore esposizione, per esempio controllando le emissioni o imponendo l'uso di mezzi protettivi. Ma il rischio può essere ridotto in modo più radicale diminuendo, o eliminando, l'altro fattore dell'espressione, cioè il pericolo: se un agente non rappresenta un pericolo, non può ovviamente dare origine a un rischio significativo. Questo approccio innovativo è conosciuto con il nome di *green chemistry* (o chimica verde).

La green chemistry nasce da considerazioni semplici, come il fatto che è meglio evitare la formazione di rifiuti che doverli trattare e smaltire dopo che sono stati prodotti e che è meglio non usare prodotti e processi pericolosi o potenzialmente inquinanti che adottare onerose misure per contenere rischi ed emissioni. La strategia della green chemistry è focalizzata su concetti quali: *a)* eliminare l'uso di materie prime, intermedi e prodotti tossici e pericolosi; *b)* ridurre il più possibile la quantità e la pericolosità delle emissioni e dei rifiuti che fuoriescono dai processi produttivi, anche con il riutilizzo di eventuali sottoprodotti; *c)* ridurre il più possibile il consumo energetico; *d)* eliminare l'uso dei solventi, specialmente di quelli più dannosi per l'ambiente; *e)* incrementare l'impiego di materie prime rinnovabili. La green chemistry denota un approccio essenzialmente innovativo, in quanto si propone di sfruttare la propensione all'innovazione che ha caratterizzato l'industria chimica fin dalle origini. Fare green chemistry significa essenzialmente usare la chimica per prevenire rischi e inquinamento. Oltre che innovativo, l'approccio della green chemistry è allo stesso tempo di carattere non regolativo e attento agli aspetti economici, nella consapevolezza che l'utilizzazione di nuovi processi che non devono sopportare, o subiscono in misura inferiore, il peso di costi associati a crescenti misure di sicurezza, di protezione dai rischi, di controllo delle emissioni e di smaltimento dei rifiuti, o che non sono legati all'impiego di materie prime in via di esaurimento, rappresenta, se correttamente progettato, un ottimo affare. È importante tenere presente che i vantaggi economici sono visti come la spinta principale alla sua affermazione.

I concetti fondanti della green chemistry sono stati codificati in 12 principi (Anastas e Warner, 1998), che identificano le principali linee guida in cui si inquadrano lo sviluppo e la definizione dei nuovi processi e prodotti puliti. Tra di essi si ritrovano concetti già ampiamente discussi in precedenza, a partire dal primo e fondamentale, che prescrive di evitare la formazione di rifiuti anziché doverli trattare e smaltire dopo che sono stati prodotti. Alla base sta il concetto che i parametri di giudizio di una nuova tecnologia chimica non si fermano alla resa di produzione e alle proprietà ed efficacia del prodotto o di un particolare reagente nelle applicazioni per cui è progettato, ma si deve considerare che la chimica che stiamo costruendo avrà un impatto sulla gente che verrà in contatto con i materiali prodotti e i processi produttivi utilizzati e sull'ambiente in cui essi saranno presenti. In altre parole la valutazione di un processo o prodotto non può non rientrare appieno in quelle metodologie allargate di valutazione della sostenibilità già in precedenza descritte, facendo cioè uso dei concetti di analisi del ciclo totale di vita (LCA) e di analisi del costo totale (TCA). Da questo punto di vista la green chemistry si inquadra, rappresentandone un aspetto, nel contesto della ecologia industriale, di cui utilizza strumenti e linee guida (Graedel, 1999).

Ne emergono i seguenti obiettivi: *a)* adottare per prodotti e processi chimici una prospettiva di valutazione allargata all'intero ciclo di vita; *b)* tenere presente nella valutazione l'impatto ambientale delle attività dei propri fornitori e clienti; *c)* in caso di prodotti durevoli, tenere in considerazione anche la riciclabilità; *d)* nel caso di prodotti dissipativi (quelli che vengono consumati nell'esplicare la loro funzione d'uso), tenere in considerazione le fasi di distribuzione, disseminazione e uso, al pari della produzione; *e)* progettare sia processi che prodotti a basso impatto ambientale. Nel quadro delle tecniche e strumenti generali di misura della sostenibilità sono stati sviluppati alcuni indicatori specifici (Curzons *et al.*, 2001; Constable *et al.*, 2002), illustrati in **tab. 1**.

**tab. 1.** Parametri di misura della sostenibilità di un processo chimico

INDICATORE	DEFINIZIONE
Resa efficace di massa (%)	$\text{Massa di prodotto} \times 100 / \text{massa di materiali non benigni impiegati}$
Fattore E	$\text{Massa di rifiuti} / \text{massa di prodotto}$
Economia atomica (%)	$\text{Peso molecolare prodotto utile} \times 100 / \text{somma pesi molecolari reagenti}$
Intensità di massa	$\text{Massa totale usata nel processo} / \text{massa del prodotto}$
Efficienza sul carbonio (%)	$\text{Quantità di carbonio nel prodotto} \times 100 / \text{quantità di carbonio totale nei reagenti}$
Efficienza di massa della reazione (%)	$\text{Massa di prodotto} \times 100 / \text{massa dei reagenti}$

Questi parametri non sono indirizzati alle grandi problematiche della sostenibilità globale e non intendono essere strumenti per la identificazione delle grandi strategie societarie. Essi sono piuttosto concepiti come ausili alla definizione delle politiche di ricerca e sviluppo, mirate alla creazione di nuovi processi e al miglioramento di quelli esistenti in un quadro di breve-medio periodo. La resa efficace di massa (*effective mass yield*) misura in termini percentuali la proporzione della massa di prodotto desiderato ottenuto rispetto alla massa di tutti i materiali non benigni coinvolti nella sua sintesi. Questo indicatore è assai interessante poiché pone l'enfasi sulla pericolosità dei reagenti, considerazione che è normalmente assente nella valutazione delle rese. Per benigni si intendono quei reagenti, solventi o sottoprodotti cui non sono associati rischi per la salute o l'ambiente.

La definizione soffre di una ovvia mancanza di chiarezza, specie in casi di limitata pericolosità, e questo, unito al fatto che l'informazione relativa alla pericolosità non è sempre facilmente disponibile, rende spesso difficile l'utilizzazione di tale indicatore. Il fattore E (*E-factor*) ha invece il dono della semplicità, focalizzandosi sulla produzione di rifiuti che si accompagna a una data quantità del prodotto desiderato (Sheldon, 2000). Il fattore E teorico, legato alla stechiometria della reazione, rappresenta ovviamente il valore minimo, mentre il valore reale, legato alla resa effettiva di reazione, sarà di norma largamente superiore in quanto la resa agisce sia sul numeratore, aumentandolo, sia sul denominatore, diminuendolo. È anche evidente che il metro di valutazione del fattore E può variare in misura sorprendente quando si passa dalla valutazione di un processo petrolchimico alla sintesi di un prodotto farmaceutico, come evidenziato in **tab. 2**: per un derivato petrolchimico prodotto in quantità dell'ordine di milioni di tonnellate il fattore E vale meno, anche molto meno di 0,1, mentre può superare il valore di 100 per un prodotto farmaceutico.

**tab. 2.** Il fattore E nei vari segmenti dell'industria chimica (Sheldon, 2000)

SEGMENTO INDUSTRIALE	QUANTITÀ PRODOTTE NEL MONDO (t/a)	kg <sub>rifiuti</sub> /kg <sub>prodotto</sub>
Petrochimica e raffinazione	10 <sup>6</sup> -10 <sup>8</sup>	<0,1
Chimica di base	10 <sup>4</sup> -10 <sup>6</sup>	<0,1-5
Chimica fine	10 <sup>2</sup> -10 <sup>4</sup>	5->50
Farmaceutica	10-10 <sup>3</sup>	25->100

Ciò è dovuto al fatto che nel settore farmaceutico di norma le vie di sintesi sono costituite da stadi plurimi e utilizzano reagenti in quantità stechiometriche (quelle prescritte dai rapporti molari tra i vari reagenti nella espressione di reazione) anziché catalitiche (significativamente inferiori alle precedenti, grazie al fatto che il catalizzatore, dopo aver interagito con i reagenti facilitando l'evento reattivo, è nuovamente utilizzato nel ciclo di reazione). Talvolta il fattore E viene moltiplicato per un quoziente di pericolosità ambientale (*unfriendliness quotient*), la cui definizione risente di una certa arbitrarietà, che vuole tenere conto della pericolosità dei rifiuti prodotti. Il risultato assume il nome di quoziente ambientale (EQ, Environmental Quotient).

L'economia atomica (AE, Atom Economy), altrimenti definita con i nomi di utilizzazione o efficienza atomica (*atom utilization, atom efficiency*), è un altro indicatore dal significato estremamente semplice e intuitivo, che indica quanta parte dei reagenti, sulla base della stechiometria della reazione, rimane nel prodotto desiderato (Trost, 1991). La definizione di economia atomica si basa sulla stechiometria ignorando volutamente la resa e l'eccesso di un reagente rispetto agli altri, così come la presenza di catalizzatori e solventi. Nel quadro del concetto di economia atomica un reagente è una sostanza che viene incorporata almeno in parte nel prodotto (o in un intermedio di reazione). A differenza dell'economia atomica, l'intensità di massa (MI, Mass Intensity) considera non solo la stechiometria, ma anche la resa, i solventi e gli ausiliari impiegati in reazione e purificazione, cioè la massa totale impiegata nel processo, tranne quella dell'acqua, e la confronta con la massa di prodotto ottenuto. Tra intensità di massa e fattore E vale la relazione:  $\text{fattore E} = \text{MI} - 1$  (nella misura in cui solventi e ausiliari considerati costituiscono un rifiuto).

Talvolta l'intensità di massa viene trasformata in produttività di massa, espressa in forma omogenea alla resa efficace e alla economia atomica:

$$\text{produttività di massa} = \frac{\text{massa del prodotto} \times 100}{\text{massa totale usata nel processo}} = \frac{100}{\text{MI}}$$

L'efficienza sul carbonio (CE, Carbon Efficiency) è la percentuale di carbonio nei reagenti che rimane nel prodotto. Essa tiene conto della resa e dei rapporti stechiometrici dei reagenti impiegati in reazione. Infine, l'efficienza di massa della reazione (RME, Reaction Mass Efficiency) corrisponde all'economia atomica ma, come l'efficienza sul carbonio, include anch'essa nel calcolo la resa e i rapporti effettivi tra i reagenti. In buona sostanza essa rappresenta la percentuale in peso di prodotto ottenuto sul peso dei reagenti impiegati. Vi è una differenza sostanziale tra gli indicatori di efficienza e gli indicatori di intensità o produttività, poiché questi ultimi tengono conto non solo dei reagenti ma di tutta la massa impiegata nel processo, evidenziando in questo modo in particolare l'uso di solventi. In questo senso, e nella misura in cui i solventi e quant'altro impiegato nel processo costituiscono un rifiuto, sussiste un'affinità tra gli indicatori di intensità e il fattore E, legato a sua volta essenzialmente alla produzione di rifiuti. Oltre a questi indicatori, più noti e più comunemente utilizzati, che si possono definire 'di massa', sono stati introdotti analoghi parametri di valutazione quantitativa sia in relazione all'aspetto energetico, come l'energia totale impiegata nel processo per la produzione di una unità ponderale di prodotto o, più in particolare, l'energia impiegata nel recupero dei solventi (anche in termini di gas serra, CO<sub>2</sub>, equivalente) sia in relazione ad aspetti specifici legati ai rischi ambientali, come la produzione, per unità di prodotto, di materiali persistenti e in grado di provocare bioaccumulazione, o il contributo relativo del processo alla formazione fotochimica di ozono, per esempio:

dove POCP è il potenziale di creazione dell'ozono fotochimico relativo al

$$\frac{\text{massa solv.} \times \text{POCP} \times \text{tensione di vapore}}{\text{massa prodotto} \times \text{POCP}_{\text{toluene}} \times \text{tensione di vapore}_{\text{toluene}}}$$

solvente impiegato. L'impiego degli indicatori energetici mette in luce quanto gli aspetti di ingegneria e di processo siano importanti, al pari degli aspetti chimici, per la costruzione di una vera chimica sostenibile.

### Strumenti per una chimica sostenibile

Si è visto come individuare gli obiettivi del sistema industriale per una chimica sostenibile faccia emergere la descrizione di un processo ideale, progettato per ottenere un prodotto sicuro e innocuo, che parte da materie prime non pericolose e non inquinanti, possibilmente rinnovabili, che non forma coprodotti o sottoprodotti, che presenta una bassa intensità energetica e che non richiede l'uso di solventi nella fase di reazione e nelle fasi di separazione e purificazione. Un grande aiuto proviene dalla massa di informazioni disponibile sui rischi e la tossicità dei prodotti, così da poter valutare pienamente l'impatto positivo o negativo della chimica che si sta costruendo.

Negli anni passati questa conoscenza non era così approfondita ed estesa e ciò può essere stato in parte la causa delle problematiche ambientali allora prodotte e della cattiva fama che l'industria chimica si è procurata. Di converso dalla attuale maggiore disponibilità di informazioni deriva una maggiore responsabilità per la comunità chimica. Tra i mezzi più potenti per concretizzare l'obiettivo di una chimica sostenibile un ruolo assolutamente predominante è occupato dalla catalisi, che a buon titolo è stata indicata come il pilastro portante di una chimica sostenibile (Anastas *et al.*, 2001).

La messa a punto di nuovi catalizzatori e sistemi catalitici consente di raggiungere simultaneamente il doppio obiettivo della salvaguardia ambientale e del beneficio economico. Parlando in generale, l'utilizzazione di un opportuno catalizzatore può rappresentare un potente strumento di sostenibilità nell'industria chimica in quanto consente di progettare e realizzare percorsi sintetici interamente nuovi, altrimenti impossibili o percorribili solo con efficienza minima o scarsa, puntati sugli obiettivi e con le caratteristiche di processo e prodotto che abbiamo prima individuato. La catalisi è in grado di fornire numerosi benefici, come illustrato in **fig. 1**.

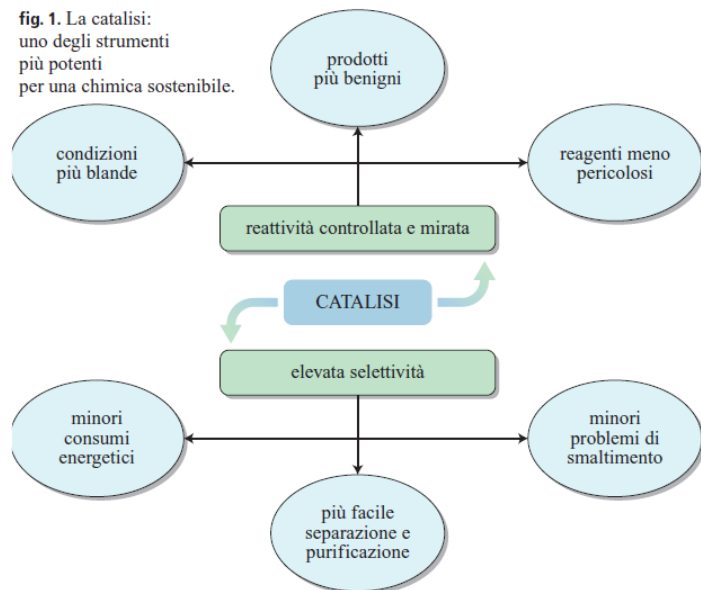
Essa offre la chiave d'accesso a materie prime alternative, come quelle derivanti da fonti rinnovabili. Le reazioni possono essere condotte in condizioni più blande, che si accompagnano a minori problematiche di sicurezza e a una minore richiesta energetica. Possono essere utilizzati reagenti di per sé meno reattivi, che attraverso il catalizzatore vengono opportunamente attivati solo quando è necessario e in modo mirato e selettivo, risultando quindi intrinsecamente meno pericolosi e spesso meno tossici. Attraverso la catalisi è possibile non ricorrere a reagenti stechiometrici, tipicamente caratterizzati dalla formazione di coprodotti, spesso in forma di reflui inorganici, migliorando in questo modo l'economia atomica. Inoltre si può raggiungere una selettività più elevata verso il prodotto desiderato, con rese più alte e con riduzione dei sottoprodotti.

La migliore selettività si traduce anche in una maggiore semplicità di separazione e purificazione, con risparmio energetico da un lato e riduzione dell'uso di solventi e agenti ausiliari dall'altro, e in una maggiore purezza del prodotto, le cui caratteristiche tossicologiche possono variare in modo significativo per l'assenza di impurezze tossiche anche in minima concentrazione. Nella pratica industriale molti catalizzatori hanno una durata di utilizzazione estremamente elevata, anche per ragioni legate al loro costo, soprattutto nell'ambito delle grandi lavorazioni petrolchimiche e della chimica di base, cosicché il loro impiego non pone problemi significativi di smaltimento. Con l'impiego di catalizzatori eterogenei inoltre, molti dei quali particolarmente benigni dal punto di vista tossicologico e ambientale, risulta anche piuttosto semplice la separazione del catalizzatore dal prodotto di reazione. A loro volta le biotecnologie sono considerate uno strumento estremamente promettente per il perseguimento della sostenibilità industriale (Webster *et al.*, 1996), guadagnando terreno anche per la realizzazione di prodotti chimici di base (le cosiddette commodities), man mano che le nuove tecniche di manipolazione genetica ne moltiplicano le possibilità e viene superato lo scoglio economico che ne ha lungamente limitato l'applicazione al mondo farmaceutico e delle specialità.

Questa applicazione delle biotecnologie sembra porre meno problemi all'opinione pubblica che non l'impiego in agricoltura. Le biotecnologie aprono il campo all'utilizzazione delle biomasse (amido, cellulosa) e degli zuccheri da esse derivati come materie prime rinnovabili anche per la produzione chimica e non solo come vettori energetici. Nel concetto emergente di bioraffineria (v. oltre), le biomasse vengono usate per la produzione combinata di prodotti chimici a più o meno alto valore aggiunto insieme a vettori energetici, in maniera sostanzialmente analoga rispetto a quelle di una raffineria tradizionale che parte da combustibile/materia prima fossile. L'impiego delle biomasse consente di mitigare l'andamento del biossido di carbonio nell'atmosfera: poiché la biomassa usa CO<sub>2</sub> per la propria crescita attraverso la fotosintesi, il suo impiego come materia prima non dà origine a un incremento netto del contenuto di CO<sub>2</sub> nell'atmosfera quando i prodotti raggiungono il loro destino finale nell'ambiente. Al di là delle produzioni convenzionali, nuove utilizzazioni delle biomasse sono rese possibili dall'intervento di microrganismi modificati ed enzimi che agiscono da biocatalizzatori e inducono specifiche trasformazioni chimiche. Attraverso tecniche di ingegneria metabolica si modifica il metabolismo normale di una cellula in modo che essa contribuisca alla produzione del prodotto chimico desiderato. Inoltre, tecniche innovative di ingegneria biochimica possono essere usate per una più efficace separazione dei prodotti.

La biotecnologia industriale (*white biotechnology*) non può certo essere considerata di per sé immune da problematiche di sostenibilità, legate da un lato alla generazione di fanghi e reflui acquosi da depurare dai potenziali inquinanti (fosfati, metalli pesanti), dall'altro agli elevati consumi energetici dovuti alla diluizione delle correnti di processo. Tuttavia l'uso preferenziale di materie prime rinnovabili, l'impiego e la generazione di substrati e prodotti largamente biodegradabili o riutilizzabili e scarsamente tossici, l'utilizzazione di procedimenti semplici, altamente selettivi e condotti in condizioni blande anche nella produzione di molecole complesse, il forte potenziale di innovazione ancora non sfruttato, fanno prevedere che essa assumerà una importanza sempre più rilevante nella riduzione del carico ambientale indotto dai processi chimici. La *process intensification*, espressione intraducibile che grosso modo significa 'fare di più con meno' nell'ottica di una ottimizzazione dei processi industriali di produzione, venne concepita inizialmente come una strategia per ridurre in modo significativo le dimensioni degli impianti e quindi il capitale investito, e ben si adatta all'ideazione di processi di produzione sostenibile, caratterizzati da ottimizzazione dell'efficienza di massa, riduzione del consumo energetico, maggiore controllo e sicurezza, migliore qualità dei prodotti (Jenk *et al.*, 2004).

fig. 1. La catalisi: uno degli strumenti più potenti per una chimica sostenibile.



Il concetto alla base della process intensification sta nell'adeguamento del processo alla reazione e non viceversa, modulando le operazioni unitarie nel modo più consono alle caratteristiche chimico-fisiche dei singoli stadi di processo. Si mira anche a riunire, quando possibile, più operazioni in una sola apparecchiatura.

Si comprende quindi come la process intensification faccia largo uso dello sviluppo di idee innovative quali il reattore a membrana, il reattore scambiatore, i reattori a letto o a disco rotante, la distillazione reattiva e catalitica, i miscelatori statici ad alta efficienza, le apparecchiature microstrutturate (reattori, scambiatori, separatori, estrattori, ecc.). L'impiego di componenti microstrutturati, che possono oggi essere fabbricati a basso costo in una varietà di materiali metallici, polimerici e ceramici, consente il trasferimento di materia ed energia in maniera estremamente efficiente. Lo sviluppo industriale di apparecchiature microstrutturate non è pensato in termini di *scale-up* convenzionale, ma piuttosto secondo criteri biomimetici, attraverso la replica di migliaia di microstrutture assemblate e interconnesse in unità macroproduttive di larga scala, con l'ausilio di una progettazione integrata multiscala (*integrated multiscale design*). Altri cavalli di battaglia legati alla process intensification sono i metodi alternativi di attivazione energetica come quelli della sonochimica, della fotochimica, quelli basati sull'impiego di microonde, ecc.

### 9.6.3 Aree di innovazione per una chimica sostenibile

Le aree in cui si opera per una chimica sostenibile sono numerose e possono essere suddivise in categorie. Adottiamo qui la distinzione più comunemente usata che fa riferimento alle componenti base di una reazione chimica (Anastas e Williamson, 1996): *a*) materie prime alternative; *b*) vie alternative di sintesi o reagenti alternativi; *c*) condizioni alternative di reazione; *d*) prodotti alternativi. È chiaro che queste quattro componenti sono strettamente correlate tra loro e con gli obiettivi in modo variegato e complesso, a volte anche inestricabilmente. Una nuova via di sintesi primariamente mirata a migliorare la selettività o l'economia atomica, con riduzione dei sottoprodotti, attraverso per esempio un minor numero di stadi, potrà prevedere anche materie prime differenti, e condizioni di reazioni differenti, possibilmente più benigne, come il minor uso o l'assenza di solventi. Non è perciò facile inquadrare su basi oggettive un caso reale in una specifica categoria, salvo quando una delle componenti presenti una rilevanza talmente predominante da rendere la scelta semplice e per sé evidente. Materie prime alternative La ricerca di materie prime alternative ha lo scopo di impiegare materie prime più benigne, che siano rinnovabili o che riducano il rischio per l'uomo e per l'ambiente. In molti casi la selezione della materia prima può rappresentare un fattore di estrema importanza nel determinare l'impatto dell'attività sull'uomo e sull'ambiente. La maggior parte delle produzioni chimiche deriva oggi direttamente o indirettamente dal petrolio. Nella scelta di materie prime alternative possiamo evidenziare alcuni filoni principali: *a*) l'impiego del gas naturale come fonte fossile primaria alternativa al petrolio; *b*) l'impiego di materie prime da fonti rinnovabili, di origine agricola e vegetale (biomasse); *c*) il reimpiego di sottoprodotti e scarti di produzione di altre lavorazioni o attività; *d*) il reimpiego del biossido di carbonio.

#### Gas naturale

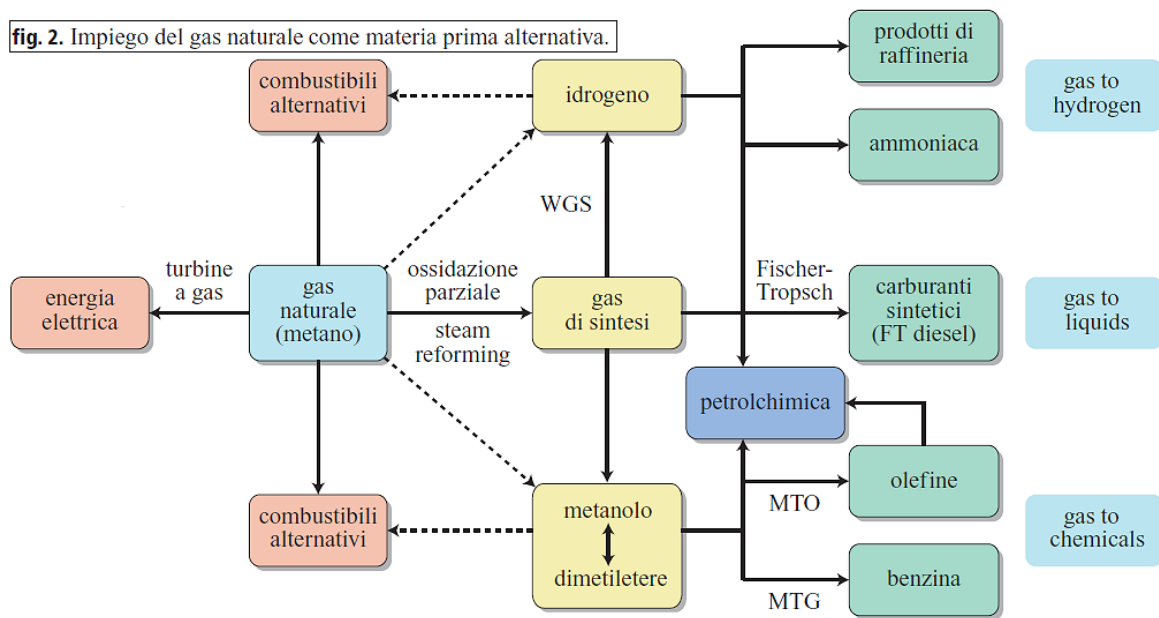
L'impiego del gas naturale, il cui costituente principale è il metano, rappresenta una prima alternativa più sostenibile all'utilizzo del petrolio (Rostrup-Nielsen, 2004). Le riserve accertate di gas naturale ne garantiscono l'impiego per un periodo largamente maggiore. A partire dal gas naturale possono essere costruiti percorsi efficacemente integrati per la produzione diretta di energia termica ed elettrica e, attraverso processi di conversione diretta o indiretta, di altri combustibili sintetici e delle principali commodities dell'industria chimica. L'utilizzazione del gas naturale in turbine a gas in cicli combinati consente la generazione di energia elettrica con elevato rendimento. Processi di conversione diretta del metano sono oggetto di intensi studi, ma a tutt'oggi lo stadio chiave nell'utilizzazione del gas naturale rimane la produzione del gas di sintesi (syngas), una miscela di CO e H<sub>2</sub> ottenuta mediante ossidazione parziale (con ossigeno) o *steam reforming* (con vapor d'acqua):  $\text{CH}_4 + 0,5\text{O}_2 = \text{CO} + 2\text{H}_2$ ;  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$ ;

Il gas di sintesi costituisce una fonte di idrogeno, anche attraverso la conversione del CO a CO<sub>2</sub> mediante il cosiddetto shift del gas d'acqua (WGS, Water Gas Shift):  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$  o può essere convertito in combustibili liquidi sintetici come metanolo, dimetiletere o i carburanti sintetici (synfuel) per diesel e gli altri tagli idrocarburici ottenibili dalla reazione Fischer-Tropsch. Oltre a rendere più agevole lo sfruttamento del 'gas remoto', cioè i grandi giacimenti di gas naturale localizzati in zone lontane dalle aree sviluppate, grazie alla maggiore facilità di trasporto, questi combustibili sintetici contenenti ossigeno e privi (a differenza di molti tagli petroliferi) di contaminanti quali lo zolfo, sono caratterizzati da basse emissioni inquinanti in fase di impiego e rappresentano una valida risposta alle nuove esigenze e normative relative ai carburanti. Come il gas di sintesi, il metanolo è a sua volta un intermedio fondamentale e molto versatile: può essere trasformato su zeoliti acide in olefine come etilene e propilene (processo MTO, Methanol To Olefins), ma anche in benzina (processo MTG, Methanol To Gasoline), oltre a essere il progenitore di altri importanti prodotti chimici di base, come per esempio la formaldeide e l'acido acetico. Una mappa delle molteplici possibilità di impiego del gas naturale come fonte alternativa è schematizzata in **fig. 2**.

#### Biomasse

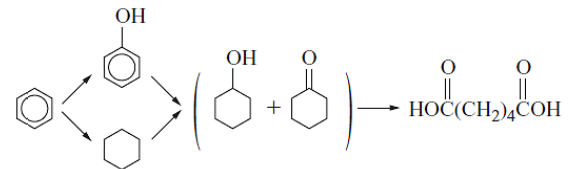
In generale le biomasse di origine vegetale possono rappresentare materie prime rinnovabili per tutta una serie di prodotti chimici ossigenati (si pensi *in primis* all'etanolo) ma anche per il metano o il gas di sintesi, attraverso i classici procedimenti di gassificazione, di fermentazione o di pirolisi ad alta temperatura, o attraverso nuovi procedimenti catalitici in corso di studio, per esempio mediante l'impiego di catalizzatori omogenei a base di metalli di transizione. In questa ottica l'impiego delle biomasse ben si integra con le potenzialità di utilizzazione del gas naturale come materia prima alternativa. L'impiego di materie prime di origine vegetale costituisce a buon titolo il nocciolo duro della green chemistry, una sorta di rivoluzione verde che ne rappresenta il settore in più forte sviluppo (Stevens e Verhé, 2004).

fig. 2. Impiego del gas naturale come materia prima alternativa.

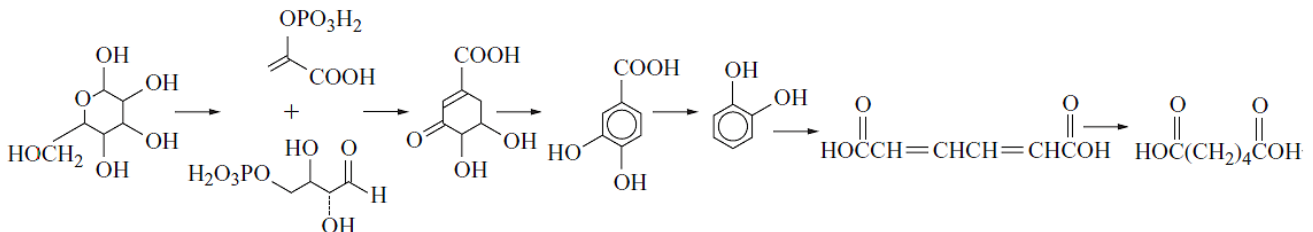


Tipici esempi dell'impiego di materie prime rinnovabili di origine agricola sono rappresentati dalla sostituzione di materie prime derivanti da fonti fossili con zuccheri (prodotti a partire da amido o cellulosa) o con oli e grassi, spesso, ma non sempre, attraverso l'utilizzazione di processi biosintetici. In taluni casi il prodotto che si ottiene dalle materie prime di origine vegetale è solo funzionalmente simile ma chimicamente diverso dal prodotto attualmente ottenuto da fonte petrolchimica: un esempio è il biodiesel, costituito da una miscela di esteri metilici di acidi grassi prodotta a partire da oli vegetali, utilizzato al posto o in miscela con il gasolio. In altri casi invece è possibile ottenere a partire da biomasse proprio gli stessi prodotti attualmente ottenuti da fonte petrolchimica. Accanto a produzioni ben consolidate, come quelle dell'etanolo/etilene e dell'acido acetico, il ventaglio dei prodotti ottenibili si va ampliando.

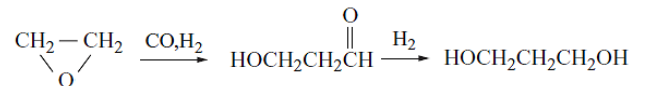
L'acido adipico, per esempio, che è il principale intermedio per la produzione del nylon, viene tradizionalmente prodotto a partire da benzene, un derivato della raffinazione del petrolio:



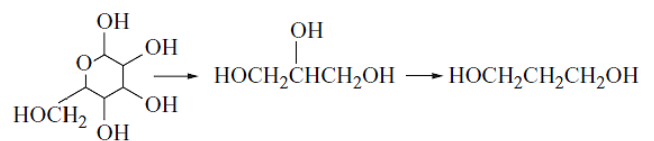
Una materia prima alternativa potrebbe essere il glucosio, come è stato dimostrato in un percorso biosintetico che non esiste in natura, attraverso l'impiego di un biocatalizzatore microbico geneticamente modificato che trasforma il glucosio in acido muconico; quest'ultimo viene poi idrogenato ad acido adipico (Drats e Frost, 1998):



In questo percorso biosintetico può essere prodotto anche il pirocatecolo, un altro intermedio industriale di rilevante interesse. La biosintesi dell'acido adipico, eclatante e ampiamente citata, non rappresenta che una possibilità, dimostrata solo in laboratorio, e sussistono dubbi sulla effettiva compatibilità economica attuale di un tale percorso sintetico. Un caso analogo, ma che sembra presentare già oggi effettive potenzialità applicative, è rappresentato dalla sintesi del 1,3-propandiolo, un intermedio per un nuovo poliestere il cui sviluppo è stato finora ostacolato dall'eccessivo costo della produzione condotta per via tradizionale, che coinvolge tra l'altro la manipolazione di sostanze a elevata tossicità come l'ossido di etilene e l'acroleina:



In questo caso la via biosintetica alternativa, che utilizza un batterio geneticamente modificato, consente la produzione di 1,3-propandiolo da glucosio a un costo di produzione più competitivo (Nakamura e Whited, 2003):



### Impiego di sottoprodotti

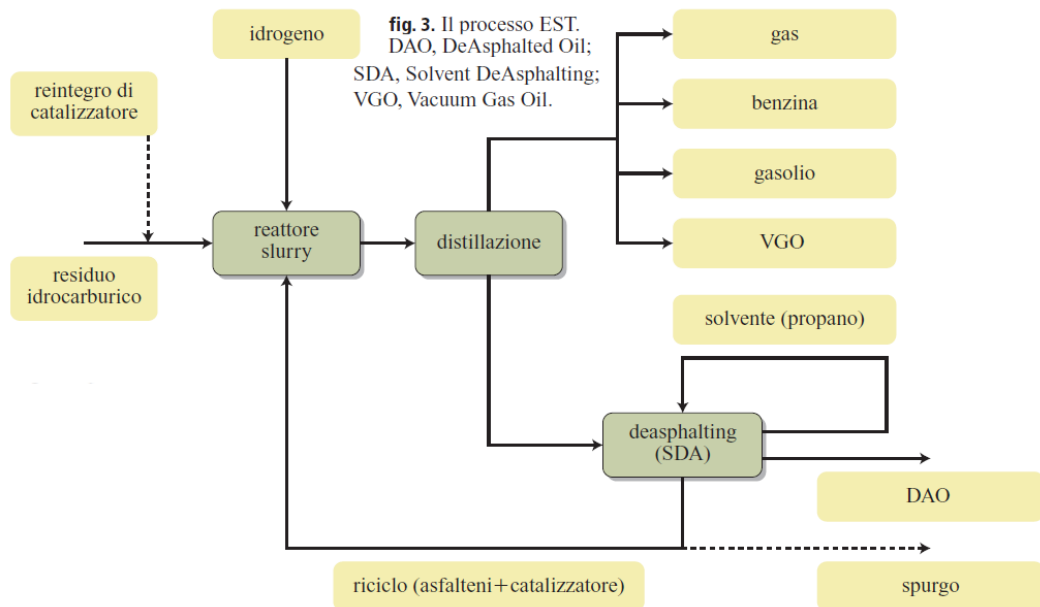
L'utilizzazione di sottoprodotti e scarti di produzione di altre lavorazioni è una tematica di grande attualità ai fini di uno sviluppo sostenibile. Nel settore petrolifero e della raffinazione si assiste da un lato allo spostamento della domanda verso carburanti di qualità via via migliore, soggetti a specifiche sempre più severe, come quella riguardante la limitazione del contenuto di zolfo, in grado di garantire prestazioni superiori e minori emissioni inquinanti durante l'uso; dall'altro alla crescita dell'utilizzazione di greggi sempre più pesanti e di sabbie bituminose. Ne deriva un'augmentata disponibilità di frazioni idrocarburiche pesanti con ridotte ed economicamente sempre più svantaggiate possibilità di utilizzazione come oli combustibili, quando non sia addirittura necessario procedere a un loro oneroso smaltimento.



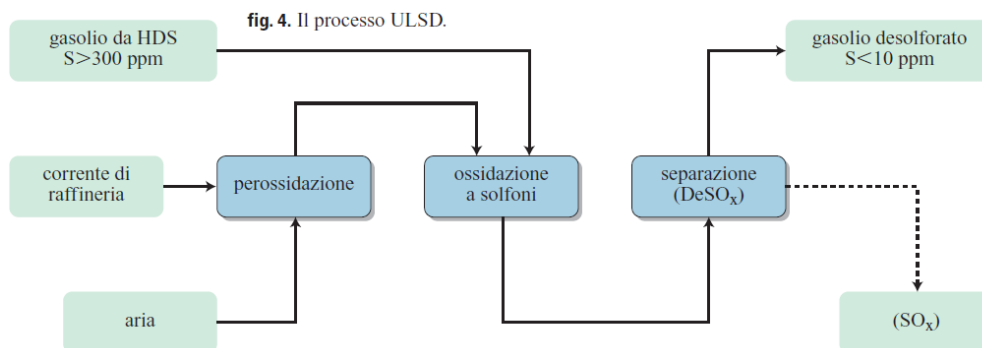
Al di là dei procedimenti tradizionali di upgrading, nuove tecnologie in fase di sviluppo sono in grado di offrire una migliore risposta a questi problemi. Per esempio mediante la tecnologia EST (Eni Slurry Technology; Panariti *et al.*, 2000), basata sull'idrogenazione in presenza di catalizzatori di molibdeno in slurry e attualmente alla scala di impianto dimostrativo, si ottiene la conversione pressoché completa di residui e di greggi pesanti non convenzionali in tagli idrocarburici di qualità più elevata (**fig. 3**).

A loro volta nuove tecnologie di desolfurazione consentono la desolfurazione esaustiva di distillati medi ad alto tenore di zolfo resistenti a trattamenti di HDS (Hydrodesulphurization) convenzionali, che non sarebbero altrimenti in grado di soddisfare le nuove specifiche relative al tenore di zolfo volte alla riduzione delle emissioni inquinanti, rendendone possibile l'impiego come carburanti pregiati (Song e Ma, 2003). La desolfurazione può essere ottenuta per via ossidativa (ODS, Oxidative DeSulphurization) ossidando le componenti solforate

con peracidi, con acqua ossigenata in presenza di ultrasuoni o con idroperossidi, generati convenientemente per trattamento con aria di opportuni tagli di raffineria: si ottengono così delle molecole solforate a polarità differenziata (solfoni) che possono essere agevolmente separate dal gasolio (processo ULSD, Ultra Low Sulphur Diesel; **fig. 4**).



**fig. 3.** Il processo EST. DAO, DeAsphalted Oil; SDA, Solvent DeAsphalting; VGO, Vacuum Gas Oil.

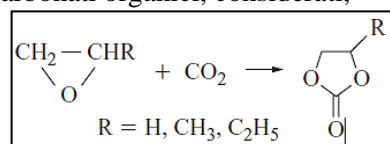


**fig. 4.** Il processo ULSD.

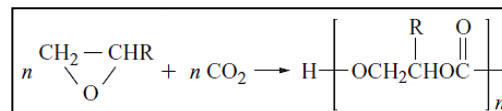
Anche procedimenti di biodesolfurazione mediante ceppi batterici opportunamente potenziati allo scopo con tecniche di ingegneria genetica si stanno rivelando molto promettenti (D'Addario *et al.*, 2000). Un altro processo di grande interesse attualmente in sviluppo riguarda la produzione con catalizzatore zeolitico di 2,6-dimetilnaftalene, intermedio chiave del PEN (polietilene naftalato), un poliestere a elevate prestazioni, a partire da tagli naftalenici di frazioni idrocarburiche pesanti a basso valore di origine petrolchimica o di raffineria (Millini *et al.*, 2003). Attraverso una serie di reazioni successive di alchilazione, dealchilazione e isomerizzazione e una cristallizzazione selettiva, il processo consente la trasformazione praticamente quantitativa nel prodotto desiderato di tutti i composti a struttura naftalenica presenti nel materiale di partenza. È anche possibile ottenere cariche pregiate per *steam cracking*, costituite da alcani lineari C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>, per la produzione di olefine leggere (etilene, propilene), processando con idrogeno in condizioni di cracking frazioni pesanti simili a quelle precedenti, ma anche le componenti meno pregiate della benzina di pirolisi a elevato contenuto di aromatici, che troveranno crescenti difficoltà di collocazione in vista della riduzione del contenuto di aromatici nelle benzine (Ringelhan *et al.*, 2004).

### Riutilizzazione di CO<sub>2</sub>

La riutilizzazione del biossido di carbonio costituisce una problematica di tale attualità e importanza da poter essere considerata un vero e proprio filone a sé stante per quanto riguarda l'impiego di sottoprodotti come materie prime alternative (Aresta, 2003). La prima e principale opportunità di riutilizzazione di CO<sub>2</sub> è costituita in generale dall'impiego delle biomasse di origine vegetale (v. cap. 6.5) in quanto la biomassa attraverso la sintesi clorofilliana usa CO<sub>2</sub> per la propria crescita, consentendo l'instaurarsi di un ciclo virtuoso sostenibile a emissione nulla di CO<sub>2</sub>. Non mancano esempi importanti di utilizzazione di CO<sub>2</sub> già nell'ambito dei grandi processi classici della chimica industriale tradizionale. In realtà il biossido di carbonio viene da molti anni usato nella produzione di urea (impiegata come fertilizzante) e acido acetilsalicilico (più noto come aspirina), oltre a partecipare alla sintesi del metanolo e ad altri processi che coinvolgono gli equilibri degli ossidi di carbonio. Più recentemente a questi impieghi si è aggiunto quello di CO<sub>2</sub> per la sintesi dei carbonati organici, considerati, come si vedrà anche in seguito, pietre di costruzione di grande interesse per l'edificazione di una chimica sostenibile, grazie alle loro caratteristiche di benignità verso l'uomo e l'ambiente. Carbonati di alchilene (etilene, propilene) vengono prodotti industrialmente per reazione dei corrispondenti ossidi con CO<sub>2</sub>:

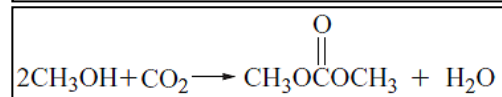


In presenza di un diverso sistema catalitico la reazione evolve verso la formazione di policarbonati alifatici ad alto peso molecolare, caratterizzati da elevata biodegradabilità. La stupefacente regolarità dell'alternanza dell'inserzione di unità epossido e CO<sub>2</sub> consente il raggiungimento di pesi molecolari estremamente elevati:

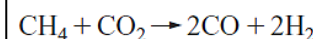


L'omologa reazione tra CO<sub>2</sub> e alcoli porta alla formazione di carbonati alchilici.

Così da metanolo e biossido di carbonio si può ottenere il dimetilcarbonato (DMC):



La fattibilità di questa reazione è stata recentemente dimostrata, ma non si è ancora pervenuti a un'applicazione industriale, principalmente a causa delle difficoltà legate all'equilibrio termodinamico sfavorevole. È invece in fase di sviluppo più avanzato la sintesi dei carbonati alchilici per reazione degli alcoli con l'urea, che rappresenta anch'essa una via (indiretta) di utilizzazione di CO<sub>2</sub> come materia prima. Straordinario interesse presenta il reforming del metano con CO<sub>2</sub>, il cosiddetto *dry reforming*, in quanto offre una strada per la conversione diretta di grandi quantità di CO<sub>2</sub> in gas di sintesi, anche se i benefici devono essere attentamente valutati alla luce del bilancio energetico globale, data la endotermicità della reazione:

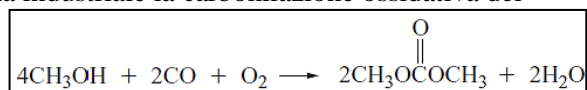


### Vie alternative di sintesi e reagenti alternativi

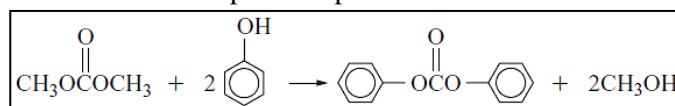
La messa a punto di nuove vie di sintesi e l'impiego di reagenti alternativi rappresentano sicuramente alcune tra le più interessanti aree di investigazione con l'obiettivo di soddisfare molti dei 12 principi della green chemistry. Una sintesi alternativa che comprenda un minor numero di passaggi è sicuramente un buon viatico verso una più elevata resa globale, con conseguente minor formazione di sottoprodotti e miglioramento del fattore E. Oppure una sintesi alternativa può prevedere lo sfruttamento di una reazione caratterizzata da una migliore efficienza atomica, per esempio, in particolare, uno stadio catalitico in sostituzione dell'uso di reagenti stechiometrici, causa di reflui e sottoprodotti. Infine, un primario filone di scelta di vie alternative riguarda la riduzione della pericolosità intrinseca per l'uomo e per l'ambiente dei reagenti coinvolti nel procedimento di sintesi.

### Sostituzione di reagenti pericolosi

Sostanze di estrema tossicità e pericolosità ambientale sono largamente impiegate nell'industria chimica: un esempio particolarmente significativo riguarda l'uso del fosgene, un gas derivato del cloro, nella produzione su elevatissima scala di commodities come gli isocianati, intermedi per la produzione dei poliuretani, e i policarbonati, materiali polimerici di vasto impiego. La produzione di fosgene su scala mondiale può essere stimata nell'ordine di 6-7 milioni di t/a. L'impiego degli esteri carbonici, quali il dimetilcarbonato (DMC) e i suoi omologhi, reagenti a bassa tossicità, consente non solo l'affrancamento dall'uso di questo prodotto estremamente tossico e pericoloso, ma anche dagli altri inconvenienti che l'uso del fosgene reca con sé: la dipendenza dal ciclo del cloro, l'impiego di solventi alogenati come il cloruro di metilene e i clorobenzene, la formazione di sottoprodotti e reflui salini clorurati. La sostituzione nella pratica industriale dell'impiego del fosgene con quello dei carbonati organici, rappresenta indubbiamente uno dei successi della green chemistry, oltre che della ricerca del gruppo Eni, per molti anni in prima fila nel promuoverne l'utilizzazione industriale (Rivetti, 2000a, 2000b). Poiché la produzione dei carbonati era essa stessa tradizionalmente legata all'uso del fosgene, è stato innanzitutto giocoforza mettere a punto vie di sintesi alternative che non ne prevedessero l'impiego (Delledonne *et al.*, 2001). Tra le vie individuate, oltre a quelle a partire da CO<sub>2</sub> illustrate in precedenza, spicca per importanza industriale la carbonilazione ossidativa del metanolo a dimetilcarbonato, che utilizza monossido di carbonio e ossigeno e dà come coprodotto acqua:



Nel processo industrializzato da EniChem per la produzione del dimetilcarbonato la carbonilazione ossidativa è condotta sul metanolo liquido utilizzando alogenuri di rame come catalizzatori. In **fig. 5** è illustrato uno schema semplificato del processo. Il dimetilcarbonato può poi essere facilmente trasformato nei suoi omologhi superiori mediante reazioni di transesterificazione. Così per esempio da dimetilcarbonato e fenolo si ottiene difenilcarbonato (DFC), più reattivo come agente carbonilante e quindi scelto come reagente di elezione in specifiche reazioni:



Quando un dialchil- o diarilcarbonato viene impiegato come agente carbonilante in sostituzione del fosgene, il gruppo carbonile (-C=O) viene incorporato nel substrato, mentre si libera l'alcol o il fenolo corrispondente al carbonato. È importante apprezzare come nella intera sequenza di reazioni coinvolte l'alcol o il fenolo di risulta possano venire riciclati alla sintesi del carbonato utilizzato come reagente. Ne deriva per le carbonilazioni condotte con carbonati organici un percorso di sintesi che consuma solo CO e O<sub>2</sub> (o CO<sub>2</sub>) e dà come coprodotto solo acqua. Nella produzione dei policarbonati aromatici, per esempio, il difenilcarbonato, prodotto a partire da dimetilcarbonato, viene fatto reagire con bisfenolo A in massa fusa per produrre il policarbonato. Il metanolo coprodotto nella sintesi del difenilcarbonato può essere riciclato nella sintesi del DMC. Analogamente, il fenolo coprodotto nella sintesi del policarbonato viene riciclato alla sintesi del DFC (**fig. 6**). È anche interessante notare che l'intero ciclo rappresenta un brillante esempio di processo condotto in totale assenza di solventi. Questa via di sintesi ha assunto una notevole importanza industriale: attraverso di essa viene ottenuto circa un sesto della produzione mondiale di policarbonato. In modo analogo, attraverso la produzione come intermedio del diallilcarbonato, è stata realizzata la sintesi senza fosgene del dietilenglicole bis(allilcarbonato), il monomero (commercialmente noto come CR-39 o RAV-7) tradizionalmente più utilizzato nella produzione di lenti ottiche e oftalmiche di qualità (Romano *et al.*, 1985).

Il dimetilcarbonato, oltre a consentire di evitare l'impiego del fosgene nelle reazioni sopra accennate, è altresì una ottima alternativa all'impiego di altri reagenti estremamente tossici e inquinanti, quali il dimetilsolfato e il cloruro di metile, in

reazioni di alchilazione: in questo modo è possibile metilare selettivamente eteroatomi (O, N, S) in ammine alifatiche e aromatiche, fenoli, solfuri, così come atomi di carbonio recanti idrogeni attivati in posizione a nitrili, chetoni, esteri, solfoni, ecc.

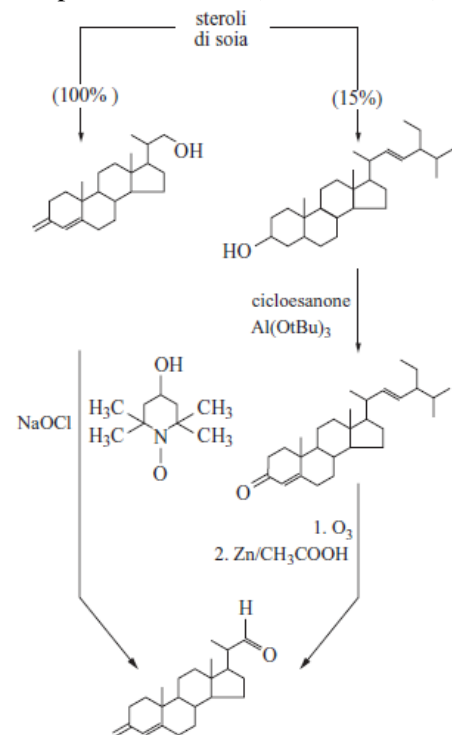
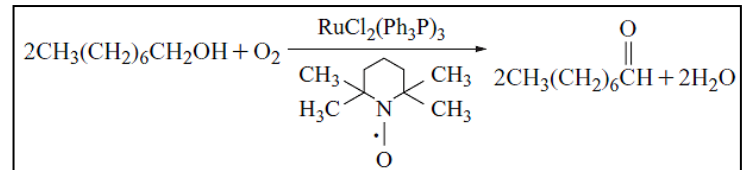
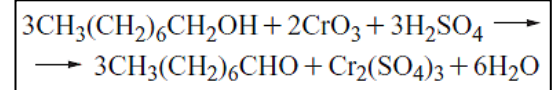
### Sostituzione di reagenti stechiometrici

L'impiego dei carbonati organici rappresenta un esempio di successo del modo in cui reagenti di grande pericolosità possano essere sostituiti da reagenti più benigni che adempiano la stessa funzione. Altrettanto eclatante è l'eliminazione di reagenti stechiometrici, anch'essi spesso pericolosi e soprattutto causa di reflui, di sottoprodotti inquinanti e nel migliore dei casi di coprodotti, in favore di reazioni catalitiche caratterizzate da una migliore efficienza atomica. Gli esempi di questa tendenza, che testimonia la grande potenza della catalisi come strumento per una chimica più sostenibile, sono innumerevoli; di seguito ci si limiterà a citarne alcuni, scelti tra i più rappresentativi e di maggior interesse industriale. Tipici reagenti stechiometrici cui sono associate caratteristiche di tossicità per l'uomo e problematiche di inquinamento ambientale sono quelli impiegati nelle ossidazioni con metalli (come i composti del cromo e del manganese) o, anche se in misura minore, con perossidi e peracidi organici.

Così le ossidazioni di alcoli ad aldeidi o a chetoni sono tuttora frequentemente condotte con cromo triossido o bicromato sodico o potassico in presenza di acido solforico, dando origine a reflui contenenti un metallo tossico, un acido e residui organici combinati insieme, che risultano assai impegnativi da smaltire.

L'esempio qui riportato riguarda l'ossidazione dell'1-ottanolo a ottanale:

Le stesse reazioni possono essere condotte con aria in presenza di una varietà di catalizzatori, come per esempio 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-N-ossido (TEMPO) in combinazione con complessi di rutenio (Sheldon, 2000):



L'impiego di 4-idrossi-TEMPO come catalizzatore

per la produzione di bisnoraldeide mediante ossidazione con ipoclorito di sodio del corrispondente alcol è stata la chiave di volta di una nuova e più benigna via di sintesi commerciale del progesterone (Hewitt, 1998). Questa via ha rimpiazzato un precedente processo basato sull'ossidazione dello stigmaterolo in due passaggi (ossidazione secondo Oppenauer con alluminio *ter*-butossido e cicloesanonone seguita da ozonolisi e riduzione con zinco/acido acetico) riducendo i reflui acquosi di 5 volte e i reflui organici di 10 volte. La nuova via consente inoltre un utilizzo molto più efficace della materia prima di partenza [fig. a sin.].

Una via storica di preparazione industriale dell'idrochinone (1,4-didrossibenzene) consiste nell'ossidazione dell'anilina con biossido di manganese a dare chinone, seguita dalla riduzione con ferro di quest'ultimo.

Il processo dava come coprodotto solfato d'ammonio e ossido di ferro in quantità stechiometrica

sull'idrochinone e solfato di manganese in quantità pari ad addirittura quattro volte lo stechiometrico:

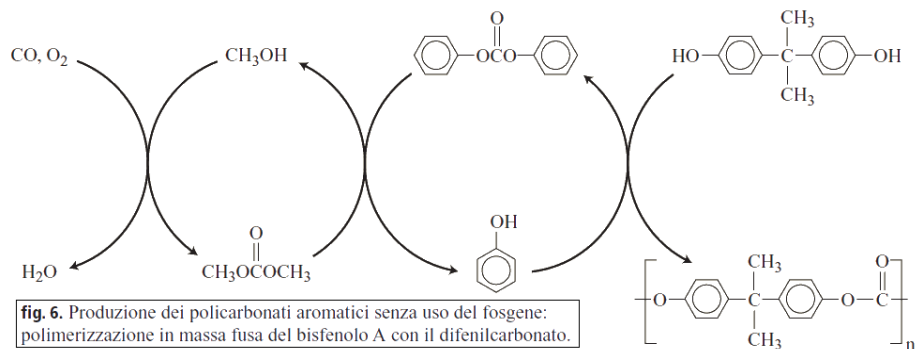
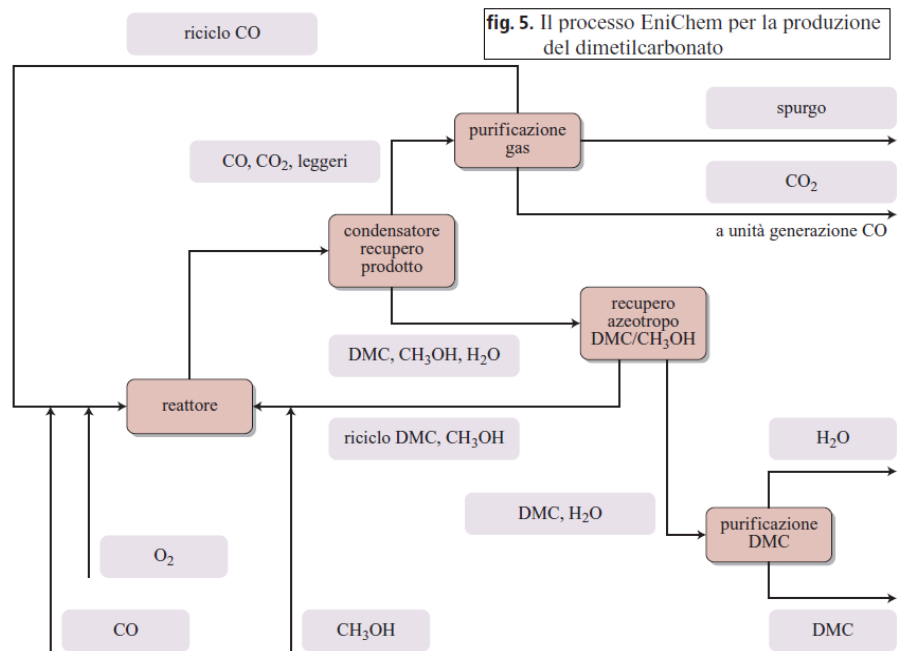
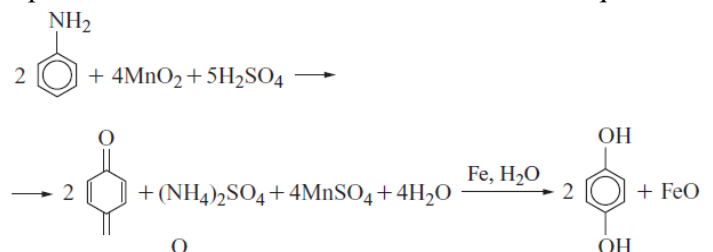
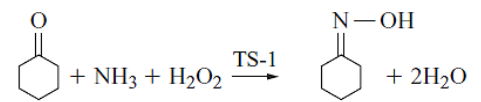
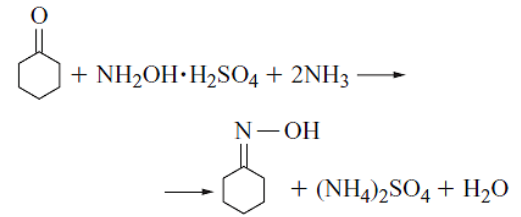


fig. 6. Produzione dei policarbonati aromatici senza uso del fosgene: polimerizzazione in massa fusa del bisfenolo A con il difenilcarbonato.

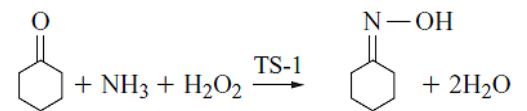
Lo stesso prodotto, insieme all'isomero 1,2 (pirocatecolo), può essere ottenuto direttamente a partire da fenolo senza impiego di metalli e senza significativa generazione di sottoprodotti inorganici usando come ossidante acqua ossigenata, che dà come coprodotto solo acqua:



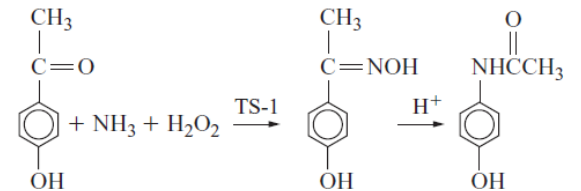
Questo processo ha rappresentato la prima applicazione industriale della titanio silicalite (TS-1), un catalizzatore della famiglia delle zeoliti a struttura MFI sintetizzato per la prima volta e sviluppato dai laboratori di ricerca del gruppo Eni come catalizzatore di ossidazione selettiva in numerose applicazioni (Perego *et al.*, 2001). Tra le altre applicazioni successivamente sviluppate per la titanio silicalite va citata l'ammozzimazione dei chetoni con NH<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, in particolare del cicloesanoone a dare cicloesanonossima, intermedio nella produzione del Nylon 6, recentemente pervenuta anch'essa allo sfruttamento industriale (Petrini *et al.*, 1996). La tecnologia convenzionale impiegata nella produzione della cicloesanonossima (processo Raschig) pone il problema di una elevata coproduzione di solfato ammonico (circa 2,8 kg/kg), che dà origine a onerose problematiche di smaltimento:



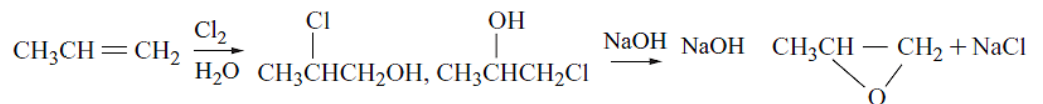
Inoltre essa è penalizzata dalla complessità del ciclo operativo, legata alla sintesi degli intermedi coinvolti, in particolare la idrossilammina, e alle materie prime inorganiche impiegate (il solfato di idrossilammina viene prodotto a partire da NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub>), e dai conseguenti problemi di emissioni inquinanti (NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>). Il processo di ammozzimazione ha rappresentato una innovazione radicale nel settore. Il termine ammozzimazione vuole indicare che la produzione dell'ossima è condotta direttamente a partire da ammoniaca: infatti il processo è basato su una reazione catalitica tra cicloesanoone, ammoniaca e acqua ossigenata, che elimina completamente da un lato le criticità legate alla produzione e all'impiego dell'idrossilammina e dall'altro la coproduzione di solfati:



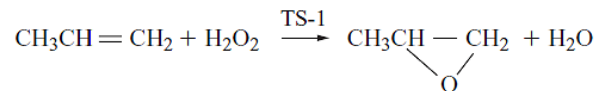
Un altro processo di ammozzimazione catalizzata dalla titanio silicalite di notevole importanza industriale è utilizzato nella produzione del paracetamolo:



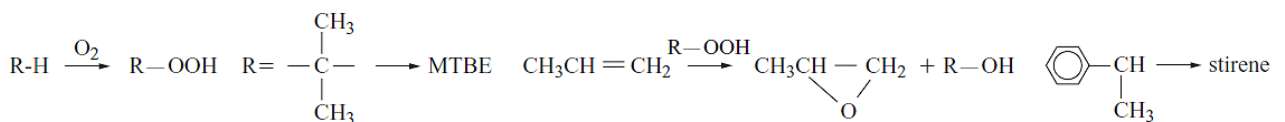
Di estrema rilevanza sono poi i nuovi processi in sviluppo per la produzione dell'ossido di propilene e del fenolo. L'ossido di propilene è un intermedio base dell'industria chimica, utilizzato per produrre una lunga serie di altri prodotti e materiali, *in primis* i polieteri polioli destinati alla produzione di poliuretani. Nel processo convenzionale il propilene è fatto reagire con il cloro in soluzione acquosa, producendo una miscela di cloridrine, da cui si libera l'ossido di propilene per trattamento con calce o soda caustica:



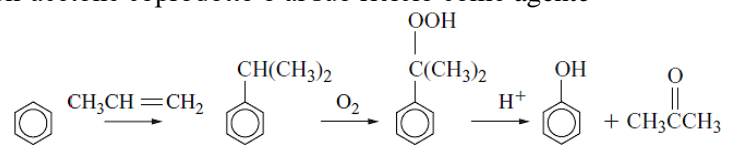
Il processo via cloridrina è gravato da una serie di problemi, con evidenti implicazioni di carattere ambientale, quali la formazione di sottoprodotti clorurati inorganici e organici. Si forma un refluo pari a circa 40 volte il volume di epossido prodotto, costituito da una soluzione diluita di cloruro di sodio o di calcio e da residui organici clorurati. Il processo di epossidazione del propilene con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalizzata dalla titanio silicalite invece dà come coprodotto semplicemente acqua (Clerici *et al.*, 1991):



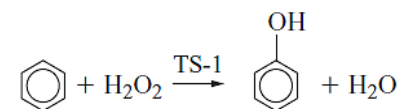
Esso rappresenta un miglioramento anche rispetto ai processi via idroperossidi, che danno come coprodotto stirene o MTBE (metil-*ter*-butiletere), in quanto permette di svincolarsi dalla necessità di collocare il coprodotto sul mercato o di riciclarlo:



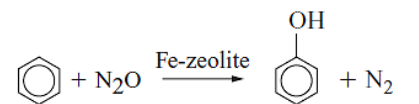
Problematiche analoghe, relative alla collocazione sul mercato dell'acetone coprodotto o al suo riciclo come agente alchilante del benzene, previa riduzione a isopropanolo, sono connesse al processo corrente di produzione del fenolo, via cumene (Girotti *et al.*, 2003):



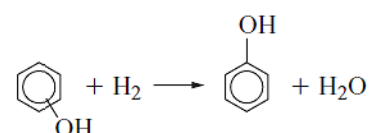
Anche in questo caso l'ossidazione diretta del benzene a fenolo con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalizzata dalla titanio silicalite, attualmente in sviluppo, consente il superamento di questo problema (Balducci *et al.*, 2003):



Una via alternativa per la sintesi diretta del fenolo da benzene utilizza il protossido di azoto (N<sub>2</sub>O) come ossidante e una zeolite ZSM-5 contenente ferro come catalizzatore (Panov, 2000):



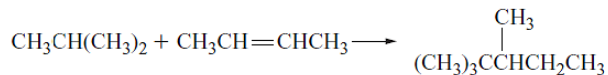
Purtroppo il costo di una produzione *ad hoc* di N<sub>2</sub>O è troppo elevato e l'unico scenario plausibile per l'applicazione di questo processo prevede il riutilizzo di N<sub>2</sub>O sottoprodotto dagli impianti di produzione di acido adipico (intermedio del nylon). Potenzialmente assai interessante appare anche la sintesi del fenolo per idrodeossigenazione selettiva (HDO, Hydrodeoxygenation) di polifenoli come il catecolo, soprattutto nella prospettiva di una produzione di questi ultimi da materie prime rinnovabili come le biomasse lignocellulosiche:



## Nuovi catalizzatori

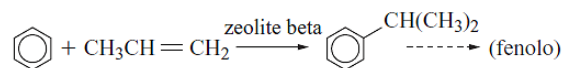
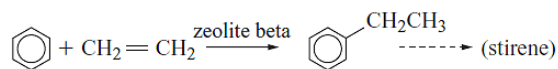
Un filone di grande interesse e che può vantare notevoli successi è rappresentato dalla sostituzione di catalizzatori che per la scarsa attività catalitica (o durata dell'attività catalitica) e/o per la difficoltà o impossibilità di separazione, purificazione e riciclo vengono impiegati in quantità massive e sono inoltre caratterizzati da elevata pericolosità per l'uomo e per l'ambiente. Appartengono a questa categoria molti catalizzatori acidi di vasto impiego industriale come l'acido solforico, l'acido fluoridrico e il tricloruro di alluminio. Risultati eccezionali nel consentire la loro sostituzione sono stati ottenuti attraverso l'impiego di catalizzatori acidi solidi e in particolare delle zeoliti sintetiche, silico-alluminati facilmente ottenibili in forma acida dotati di strutture cristalline porose ordinate, che costituiscono matrici ideali per indirizzare, accelerare e rendere selettive reazioni chimiche. L'impiego delle zeoliti, in quanto catalizzatori eterogenei, minimizza le problematiche di separazione del catalizzatore dal mezzo e dai prodotti di reazione. Le zeoliti si configurano come solidi inerti dal punto di vista tossicologico e ambientale, esibiscono elevate attività catalitiche e, di norma, manifestano lunga durata e facile rigenerabilità, cosicché i problemi legati allo smaltimento risultano praticamente azzerati. L'alchilazione è un processo di raffinazione molto importante che consente di convertire isobutano e olefine C3-C5 in paraffine C7-C9 ramificate a elevato numero di ottano, ideali componenti per benzine:

Questa reazione è tradizionalmente catalizzata con acido solforico concentrato o con acido fluoridrico (HF), tra i quali la capacità



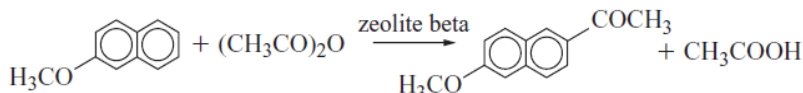
produttiva installata si ripartisce in modo più o meno uguale. Si tratta di sostanze altamente corrosive che pongono rilevanti problematiche ambientali e di sicurezza in caso di sversamenti e disseminazione, oltre a generare grandi quantità di sottoprodotti inorganici (HF forma aerosol stabili a livello del terreno mentre nel caso dell' $\text{H}_2\text{SO}_4$  la produzione di acido spento da smaltire raggiunge 70-100 kg per tonnellata di alchilato). Sono oggi disponibili processi industriali di alchilazione competitivi con le tecnologie tradizionali, che utilizzano una varietà di catalizzatori acidi solidi, dalle zeoliti a pori larghi, con struttura di tipo Y, normalmente addizionate con metalli a funzionalità idrogenante, agli acidi di Lewis o protici come il tricloruro di alluminio o l'acido trifluorometansolfonico supportati su substrati porosi come l'allumina (Hommeltoft, 2001). L'uso di questi processi è in grado di eliminare molti se non tutti gli inconvenienti dei processi basati sugli acidi liquidi. Le reazioni di Friedel-Crafts (dal nome dei loro scopritori), cioè le alchilazioni e acilazioni di aromatici condotte in presenza (prevalentemente) di tricloruro di alluminio ( $\text{AlCl}_3$ ), costituiscono una classe di reazioni di grande importanza, che spaziano in ampi settori della chimica industriale, dalla petrolchimica alle produzioni di chimica fine e farmaceutica. L'impiego di  $\text{AlCl}_3$  non è scevro da problemi. Nelle alchilazioni esso può essere usato in quantità catalitica ma non può venire recuperato al termine della reazione, cosicché lo spegnimento del catalizzatore con acqua dà origine a consistenti reflui liquidi e solidi contenenti alluminio e cloro. Ma è soprattutto nelle acilazioni, dove  $\text{AlCl}_3$  deve essere addirittura impiegato in quantità superiore alla quantità stechiometrica, fino a due volte, che dopo lo spegnimento del catalizzatore la produzione di reflui assume proporzioni imponenti. L'uso delle zeoliti in sostituzione dei catalizzatori tradizionali di alchilazione dei composti aromatici è ormai una realtà ben consolidata e ampiamente diffusa nei grandi processi petrolchimici. Così, per esempio, il loro impiego è ormai prevalente nelle sintesi industriali dell'etilbenzene, intermedio di produzione dello stirene, e del cumene, intermedio di produzione del fenolo, in cui zeoliti a pori larghi, come per esempio la zeolite beta, hanno sostituito come catalizzatori di alchilazione del benzene con etilene e propilene rispettivamente il tricloruro di alluminio e l'acido fosforico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) supportato su silice (Perego e Ingallina, 2002).

In un impianto di etilbenzene della capacità di 500.000 t/a si evita così la produzione di un refluco acquoso di idrossido di alluminio dell'ordine di alcune migliaia di t/a, mentre nella produzione del cumene la generazione di sottoprodotti aromatici organici è diminuita di almeno 20 volte e la necessità di smaltimento periodico del catalizzatore in discarica è praticamente azzerata:



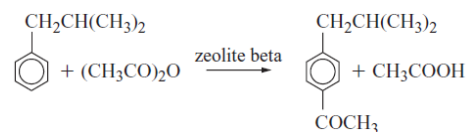
Per quanto riguarda le reazioni di acilazione, l'impiego della zeolite beta consente, per esempio, di sostituire il tricloruro di alluminio o l'acido

fluoridrico nella sintesi del 2-acetil-6-metossinaftalene, intermedio per la produzione del naproxen (il noto antipiretico, analgesico e antinfiammatorio non steroideo) e nella sintesi da isobutilbenzene del 4-isobutilacetofenone, intermedio dell'altrettanto noto ibuprofen:



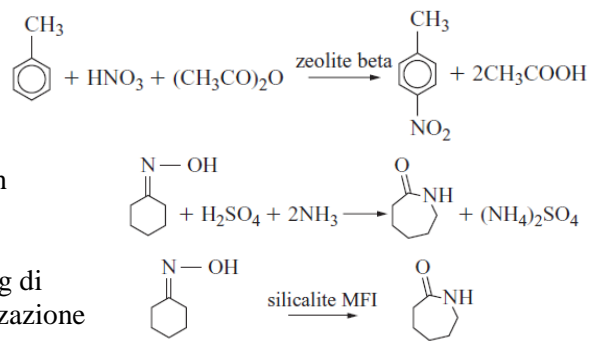
Come già accennato, si evita in questo modo l'impiego

di una quantità più che stechiometrica di alluminio tricloruro, resa necessaria dalla forte complessazione di  $\text{AlCl}_3$  con il composto carbonilico formatosi. Inoltre si evita il procedimento di successiva idrolisi necessario per decomporre questo complesso intermedio che genera grandi quantità di sottoprodotto inorganico ed è la causa di onerose procedure di separazione. A sua volta l'impiego di HF,



estremamente tossico e corrosivo, richiede l'adozione di stringenti misure di sicurezza e di apparecchiature e materiali molto costosi. La zeolite beta è utilizzata come catalizzatore anche nella acilazione di altri eteri aromatici industrialmente importanti come l'anisolo (a *p*-metossiacetofenone) e il veratrolo. L'acilazione catalizzata dalla zeolite impiega anidride acetica come agente acilante in assenza di solvente e consente una resa superiore (da 85-90% a oltre 95%). Per contro il procedimento classico impiega cloruro di acetile in combinazione con più di un equivalente di  $\text{AlCl}_3$  e un idrocarburo clorurato come solvente. Il nuovo processo quindi evita la generazione di acido cloridrico (HCl) derivante dall'impiego sia del tricloruro di alluminio che del cloruro di acetile (oltretutto dalla sintesi di quest'ultimo). Il processo classico genera 4,5 kg di effluente acquoso per kg di prodotto, contenente composti dell'alluminio, HCl o suoi sali e residui di idrocarburi clorurati. L'alternativa catalitica genera solo 0,035 kg di refluco acquoso per kg di prodotto (cioè oltre 100 volte di meno) contenente

meno dell'1% di organici, principalmente acido acetico. Il prodotto viene isolato per semplice filtrazione del catalizzatore, che è riciclabile, e distillazione, cosicché il numero delle operazioni unitarie si riduce da 12 a 2 (Sheldon, 2000). Anche nelle reazioni di nitratura degli aromatici, l'impiego come catalizzatori delle zeoliti, così come di altri acidi solidi (per esempio il Nafion, un polimero perfluorurato solfonato), costituisce una alternativa all'uso della miscela solfonitrica (HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) tradizionalmente adottata. Oltre all'eliminazione dell'uso dell'acido solforico e ai conseguenti problemi di smaltimento, viene significativamente ridotta la formazione di prodotti polinitrati e in particolare con l'impiego della zeolite beta si ottiene una elevata selettività verso l'isomero para (Bernasconi *et al.*, 2004):

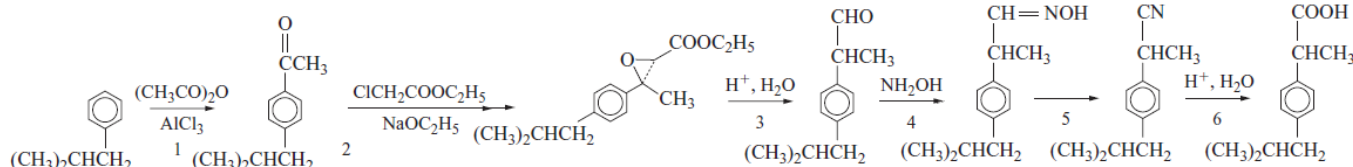


Infine uno degli esempi più eclatanti dell'impiego industriale di una zeolite come catalizzatore acido solido riguarda la sostituzione dell'oleum (una miscela di acido solforico concentrato e triossido di zolfo) impiegato in grande quantità nella trasposizione di Beckmann della cicloesanonossima a caprolattame (Ichihashi e Sato, 2001):

La nuova reazione consente di evitare del tutto la coproduzione di 1,3-1,6 kg di solfato ammonico per kg di caprolattame prodotto, derivante dalla neutralizzazione dell'oleum: L'accoppiamento del processo di ammassimazione del cicloesano a cicloesanonossima visto in precedenza, con il nuovo processo di trasposizione catalitica ha aperto la strada a una produzione di caprolattame completamente svincolata dalla coproduzione di sali.

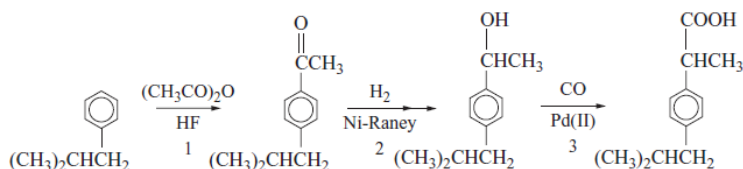
### Sintesi a minor numero di stadi

In molti casi la messa a punto di una strategia alternativa di sintesi mira, oltre che allo sfruttamento di reazioni caratterizzate di per sé da una miglior efficienza atomica e dall'utilizzazione di reagenti meno pericolosi, alla riduzione del numero degli stadi necessari per ottenere il prodotto. Un minor numero di passaggi favorisce una resa globale più elevata e una riduzione della quantità di sottoprodotti. La ricerca di percorsi alternativi di sintesi ha condotto allo sviluppo di protocolli logici come base per programmi computerizzati, sulla scorta dell'osservazione che il numero di possibili vie di sintesi per molecole obiettivo di complessità anche modesta è di regola enorme (Hendrickson, 1996). È stato osservato che nell'ambito di questi programmi i criteri di selezione più affidabili della strategia sintetica sono quelli basati semplicemente sul numero degli stadi, poiché predire le rese risulta sovente così impreciso da risultare inutile. Le vie di sintesi migliori sono cioè di norma le più brevi. Non è sorprendente che gli esempi più significativi di riduzione del numero di stadi in procedure sintetiche complesse si riscontrino soprattutto nel settore farmaceutico o comunque della chimica fine e secondaria. Si è già avuto modo di menzionare l'ibuprofen come uno dei più diffusi presidi farmaceutici tra gli antinfiammatori, antidolorifici e antipiretici. La sintesi tradizionale dell'ibuprofen richiede sei passaggi con impiego di grandi masse di solvente e di reagenti corrosivi, impiegati in quantità stechiometrica. Un calcolo dell'economia atomica indica che solo il 40% degli atomi presenti nelle materie prime è incorporato nel prodotto:



È stata messa a punto e utilizzata industrialmente (copre a oggi circa il 25% dell'intera produzione mondiale di ibuprofen) una nuova sintesi che prevede solo tre stadi, con raddoppio dell'efficienza atomica ad almeno 80% e conseguente significativa riduzione della quantità di sottoprodotti generati (Cann e Connelly, 2000):

La nuova sintesi, che nell'esercizio industriale attuale prevede tuttora l'impiego di HF come catalizzatore dello stadio di acilazione, potrà trarre ulteriore beneficio dall'utilizzo delle zeoliti descritto in precedenza. Un'altra sintesi alternativa, dimostrata valida fino alla scala pilota, per l'ibuprofen, così come per gli omologhi acidi arilpropionici ketoprofen e naproxen, sfrutta l'utilizzazione come reagente del dimetilcarbonato con rese che arrivano a superare il 99%. In modo analogo, sempre attraverso l'impiego del dimetilcarbonato è stata elaborata una strategia sintetica che consente la produzione dell'antibiotico ad ampio spettro ciprofloxacina impiegando tre stadi di reazione in meno rispetto alla via tradizionale (Rivetti, 2000b). In generale sono numerosi e ampiamente riconosciuti gli esempi da parte dell'industria farmaceutica di produzioni di principi attivi che hanno beneficiato della definizione e dello sviluppo di strategie di sintesi alternative, caratterizzate da minore complessità, maggiore efficienza, eliminazione di reagenti e ausiliari tossici, riduzione dell'uso di solventi e della quantità di reflui generati (Dunn *et al.*, 2004). Un ruolo di primaria importanza nella definizione di sintesi caratterizzate da minor complessità e maggiore efficienza è svolto da un lato dall'utilizzazione di processi biocatalitici e fermentativi, dall'altro dall'utilizzazione di catalizzatori chirali per la sintesi stereoselettiva dell'isomero desiderato (catalisi asimmetrica). Sono esempi ben noti a questo riguardo L-dopa, l-mentolo e (S)-metolachlor. Questi due aspetti si ritrovano spesso utilmente combinati nell'utilizzazione della catalisi enzimatica.



Condizioni alternative di processo

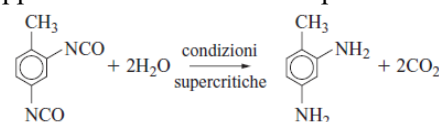
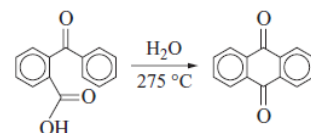
Le condizioni impiegate nei processi di sintesi dei prodotti chimici possono avere ricadute negative importanti in relazione all'impatto ambientale e alla sicurezza: rischi associati a drastiche condizioni di reazione, elevati consumi energetici, emissioni nocive.

È noto che molti solventi (i cosiddetti VOC, Volatile Organic Compounds), impiegati nelle reazioni e nelle operazioni di separazione/purificazione, contribuiscono in misura sostanziale all'inquinamento dell'aria e delle acque. Esistono quindi ben fondate ragioni per le quali la ricerca di condizioni alternative di processo si è largamente indirizzata all'eliminazione dell'uso dei solventi o allo sviluppo dell'impiego di solventi alternativi benigni. Fa parte di questo filone lo studio delle reazioni in sistemi acquosi, bifasici (che includono, oltre ai tradizionali sistemi acquoso-organici, i liquidi ionici e i solventi perfluorurati) e supercritici, in particolare CO<sub>2</sub> supercritico. Un secondo filone della ricerca di condizioni alternative di processo riguarda gli sforzi di process intensification, già menzionata in precedenza, che include i metodi alternativi di attivazione energetica come l'impiego di ultrasuoni e di microonde e una maggior attenzione a sorgenti energetiche più classiche come quelle impiegate in fotochimica ed elettrochimica, con l'obiettivo di consentire l'utilizzazione di condizioni di reazione più blande e un'attivazione più selettiva. Spesso queste tecniche di attivazione non convenzionali risultano ideali per consentire di condurre le reazioni in assenza di solventi. **Solventi alternativi** La soluzione radicale ai problemi generati dall'impiego dei solventi è ovviamente costituita dalla loro completa eliminazione («il miglior solvente è quello che non c'è»), con notevoli benefici anche dal punto di vista economico e di semplicità dei processi. Non a caso molti processi consolidati della grande industria chimica di base operano in assenza di solvente, generalmente in fase gassosa. Questa tendenza si è andata espandendo come ben testimoniano i recenti processi per la polimerizzazione dell'etilene e del propilene in reattore a letto fluido in fase gas o la polimerizzazione dell'ABS (Acrilnitrile Butadiene Stirene) in massa fluida. Ampio spazio esiste per la sostituzione dei solventi con altri meno tossici, volatili e infiammabili. Solventi clorurati, per esempio, possono venire sostituiti, per il lavaggio di superfici metalliche, da: *a*) esteri come gli esteri dibasici (una miscela di adipato, glutarato e succinato di metile); *b*) esteri metilici derivati da oli vegetali (impiegati anche come combustibili per autotrazione, il ben noto biodiesel); *c*) dibutilcarbonato; *d*) terpeni reperibili in natura (limonene); *e*) formulazioni a base acquosa contenenti tensioattivi. Vedremo in seguito il ruolo dell'acqua e del biossido di carbonio liquido o in condizioni supercritiche, solventi benigni per antonomasia, così come di altri solventi innovativi quali i liquidi ionici. Questi sono solo alcuni esempi delle imponenti trasformazioni in corso nel settore dei solventi, che coinvolgono non solo il settore della produzione e della lavorazione ma anche e soprattutto la formulazione dei prodotti a disposizione del consumatore, dai prodotti per l'igiene personale e per la casa alle pitture e vernici (si pensi solo alle pitture a base acquosa). Il solvente benigno ed economico per eccellenza è naturalmente l'acqua. Tuttavia l'acqua, nonostante sia il mezzo principe delle reazioni biochimiche nei sistemi viventi, è però tradizionalmente considerata un solvente di difficile impiego nelle reazioni chimiche. Molti reagenti e prodotti organici, così come molti catalizzatori omogenei a base di complessi di metalli di transizione, sono insolubili in acqua, anche se esistono notevoli e importanti eccezioni, e il recupero dei prodotti da soluzioni acquose è di norma particolarmente oneroso. Inoltre l'acqua può essere piuttosto reattiva verso le molecole organiche ed è in grado di inibire numerose reazioni. Ciononostante sono stati riportati esempi recenti in cui questa visione negativa tradizionale è stata completamente ribaltata, come nel caso dell'uso del mezzo acquoso nelle reazioni di Diels-Alder (Breslow, 1998) e nelle sintesi organometalliche di Barbier-Grignard (Li, 1998; Paquette, 1998), un gruppo di reazioni di notevole utilità sintetica, per esempio nella chimica dei carboidrati. In condizioni vicine al punto critico ( $T_{250-350}^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{5-10}$  MPa) le caratteristiche di solvenza dell'acqua diventano poi simili a quelle di solventi organici come l'alcol etilico o l'acetone. La sua costante dielettrica diminuisce da 80 a 20 e la sua densità da 1 a 0,7. Questo fa sì che quasi tutti i composti organici normalmente insolubili possano in queste condizioni essere disciolti e fatti reagire in fase omogenea in acqua, che diventa così un ottimo mezzo di reazione. L'abbassamento della temperatura e della pressione a fine reazione costituisce un semplice metodo di separazione a causa della diminuzione di solubilità indotta, che consente il facile recupero dei prodotti. Inoltre in queste condizioni l'acqua si dissocia sensibilmente consentendo di condurre reazioni acido o base catalizzate senza l'aggiunta effettiva di acidi o basi e senza la conseguente coproduzione di sali risultanti dalla loro neutralizzazione. Esempi dell'uso dell'acqua come solvente in condizioni vicine al punto critico sono classiche reazioni base catalizzate come la condensazione aldolica e di Claisen e la reazione di Cannizzaro e l'acilazione di Friedel-Crafts condotta senza l'impiego di acidi di Lewis come catalizzatori (Nolen *et al.*, 2003). Un esempio è la sintesi di antrachinone:

L'uso dell'acqua in condizioni supercritiche ( $T_{374}^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{22}$  MPa) è alla base di processi in cui l'acqua agisce sia come reagente sia come solvente per la distruzione di reflui organici mediante ossidazione totale, per l'ossidazione selettiva con ossigeno di alchilaromatici (come *p*-xilene ad acido tereftalico) con MnBr<sub>2</sub> come catalizzatore, che evita l'impiego di acido acetico come solvente, e infine per il riciclo di polimeri di condensazione come i poliuretani (PU) o il polietilene tereftalato (PET) attraverso la ritrasformazione nei monomeri di partenza. Quest'ultimo processo è applicato commercialmente per il recupero della toluendiammina da residui della produzione di TDI (toluendiisocianato):

L'individuazione di solventi alternativi è mirata, oltre che all'obiettivo dell'utilizzazione di solventi con caratteristiche di bassa tossicità verso l'uomo e l'ambiente, alla definizione di condizioni alternative di processo che consentano una facile riciclabilità dei reagenti, del catalizzatore e del solvente e una facile separazione del prodotto (Keim, 2003). In questa prospettiva un ruolo di crescente importanza è giocato dai processi multifase. I processi basati sulla catalisi in trasferimento di fase in ambiente bifasico eterogeneo acquoso-organico sono stati introdotti ormai da più di trent'anni e comprendono esempi consolidati di applicazione industriale. In questi processi la fase acquosa ha la funzione di riserva per la generazione di anioni inorganici od organici reattivi, che migrano nella fase organica contenente il reagente e il catalizzatore, ove avviene la reazione (Makosza, 2000). Il catalizzatore (PCT, Phase Transfer Catalyst) è di norma un sale di ammonio o fosfonio quaternario che, in quanto fonte di cationi lipofili, è in grado di trasferire l'anione nella fase organica attraverso la formazione di una coppia ionica e di consentire così il decorso della reazione che altrimenti non potrebbe avvenire.

L'utilizzazione di questo tipo di catalisi in sistema bifasico acquoso-organico evita la necessità di dover ricorrere all'impiego



di solventi polari aprotici spesso tossici come la dimetilformamide (DMF) o il dimetilsolfossido (DMSO) e consente migliori rese, selettività e velocità di reazione. Attraverso l'impiego della catalisi in trasferimento di fase sono state rese possibili ossidazioni selettive con acqua ossigenata in mezzo bifasico acquoso-organico, in cui l'attivazione dell'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> è catalizzata da una miscela di anioni fosfato (o arseniato) e tungstato (Kozhevnikov, 1998). Questo metodo di ossidazione selettiva è stato applicato su scala commerciale per la produzione dell'1,2-epossidecano e del 3,4-epossibutirrato di isobutile, un intermedio chiave nella sintesi del

farmaco nootropico Oxiracetam:

Sull'onda dei successi della catalisi in trasferimento di fase, sono state condotte in sistema bifasico acquosoorganico reazioni

catalizzate da complessi di metalli di transizione, in cui il catalizzatore risiede nella fase acquosa e in essa avviene la reazione. Una semplice separazione di fase è poi sufficiente per isolare il prodotto dal catalizzatore che può essere agevolmente riciclato. L'esempio più eclatante di questa metodica è la idroformilazione del propilene a butirraldeide (Kohlpaintner *et al.*, 2001). Il catalizzatore, un

complesso fosfinico di rodio, è stato reso idrosolubile mediante l'inserimento di gruppi solfonici nel legante fosfinico:

Più recentemente sono stati sviluppati sistemi a base di solventi perfluorurati o altamente fluorurati (FBS,

Fluorous Biphasic Systems), che consentono di superare le limitazioni dei sistemi acquoso-organici, legate al fatto che la reazione deve necessariamente essere condotta in mezzo acquoso, mantenendone nel contempo le caratteristiche che li rendono attraenti dal punto di vista della sostenibilità, *in primis* la facile separazione dei prodotti (Horvath, 1998; Curran e Lee, 2001). I solventi di questo tipo sono generalmente non tossici e biologicamente compatibili. La loro miscibilità con prodotti e solventi organici può essere modulata in funzione della temperatura, cosicché in molti casi si possono ottenere soluzioni omogenee in fase di reazione e poi, mediante raffreddamento, provocare la smiscelamento in due fasi per agevolare la separazione del prodotto e riciclare il catalizzatore. In virtù di prerogative analoghe, tra i solventi neoterici, è stato recentemente mostrato grande interesse per l'impiego dei liquidi ionici (Wilkes, 2002), anche se le loro caratteristiche di tossicità e di stabilità al riciclo e le problematiche relative al loro costo di produzione vengono tuttora dibattute. Un liquido ionico è un composto, generalmente un sale di un catione di ammonio o fosfonio quaternario con una varietà di anioni, che pur essendo di natura ionica si presenta liquido o basso-fondente a causa della dimensione degli ioni e della bassa simmetria molecolare (convenzionalmente un liquido ionico viene distinto da un sale fuso quando presenta un punto di fusione inferiore a 100 °C). Un materiale di questo tipo si presenta liquido in un campo di temperature che si può estendere fino a valori dell'ordine di 200 o anche 300 °C (per l'acqua tale campo è notoriamente di 100 °C). Liquidi ionici sono oggi disponibili commercialmente (**fig. 7**).

I liquidi ionici in quanto tali sono caratterizzati da tensione di vapore nulla e la loro struttura può essere disegnata in modo da conferire spiccate proprietà sia idrofiliche sia idrofobiche. Questa caratteristica può essere sfruttata per la generazione di sistemi bifasici sia nei confronti dell'acqua sia di fasi organiche apolari che favoriscono la separazione del prodotto di reazione. L'impiego dei liquidi ionici è stato studiato in una grandissima varietà di reazioni, che includono tra gli esempi più significativi reazioni di Friedel-

Crafts, idrogenazioni, ossidazioni, idroformilazioni, dimerizzazioni e oligomerizzazioni di olefine. In generale i liquidi ionici sciolgono molto bene la maggior parte dei complessi di metalli di transizione e possono perciò essere impiegati facilmente in catalisi omogenea. Altri sistemi solventi alternativi, come il biossido di carbonio o i solventi perfluorurati, soffrono spesso di una bassa solubilità dei complessi metallici e richiedono la sintesi di leganti specificamente progettati.

Negli anni Ottanta e primi anni Novanta un processo antesignano nello studio dell'impiego di liquidi ionici è stata la conversione del gas di sintesi in composti organici ossigenati come glicole etilenico, acido acetico, alcoli su un sistema catalitico fuso contenente rutenio in cui complessi di rutenio vengono dispersi insieme a cocatalizzatori in sali bassofondenti di ammonio e fosfonio quaternario. Più recentemente (Olivier, 1999) è stato sviluppato un processo di dimerizzazione di olefine leggere, come propilene e buteni, catalizzato da nichel condotto in doppia fase utilizzando un liquido ionico acido che agisce sia da solvente sia da cocatalizzatore (processo Difasol). Il catalizzatore cationico di nichel risulta stabilizzato nella fase ionica senza necessità di legandi addizionali, mentre i prodotti di reazione (olefine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>) formano una seconda fase meno densa che viene agevolmente separata. In questo modo si hanno una più elevata attività del catalizzatore, un consumo di catalizzatore ridotto e una miglior selettività ai dimeri desiderati rispetto al processo tradizionale in fase omogenea (**fig. 8**). In modo analogo l'isobutene può essere polimerizzato a poliisobutene ad alto peso molecolare in un liquido ionico acido come un alchilmetilimidazolio o N-alchilpiridinio cloroalluminato. La polimerizzazione in liquido ionico può offrire una serie di vantaggi rispetto al processo tradizionale che impiega alluminio tricloruro:

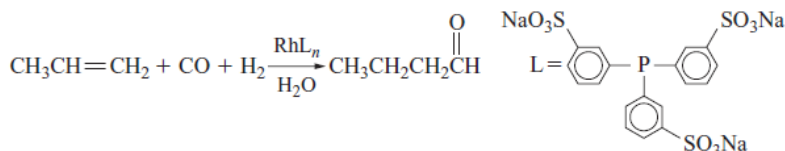
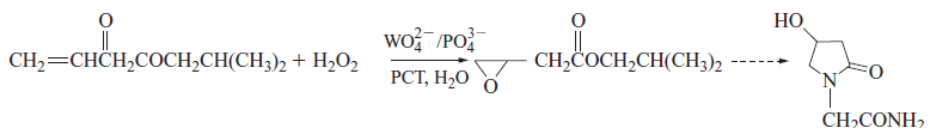
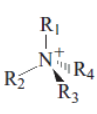
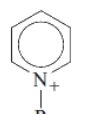
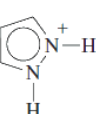
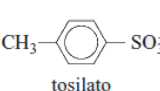
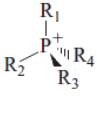
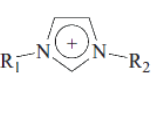
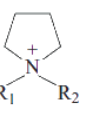


fig. 7. Liquidi ionici.

CATIONI			ANIONI		
			$\text{BF}_4^-$ fluoroborato	$\text{PF}_6^-$ esafluorofosfato	$\text{SbF}_6^-$ esafluoroantimoniato
ammonio	piridinio	pirazolio	$\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ mesilato		tosilato
			$\text{NO}_3^-$ nitrato	$\text{CF}_3\text{COO}^-$ trifluoroacetato	
fosfonio	imidazolio	pirrolidinio	$\text{AlCl}_4^-$	$\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$	cloroalluminati
R = C <sub>3</sub> -C <sub>16</sub>					



il polimero forma uno strato separato e non necessita dei successivi lavaggi acquosi per la purificazione. Il catalizzatore può essere riciclato e le reazioni secondarie indesiderate, come l'isomerizzazione, sono tenute sotto controllo senza necessità di uno spegnimento alcalino della reazione. I processi descritti fanno uso di liquidi ionici in forma di cloroalluminati, con caratteristiche acide, i primi a essere utilizzati in reazioni di Friedel-Crafts e di di/oligo/polimerizzazione, alchilazione o isomerizzazione di olefine. Il

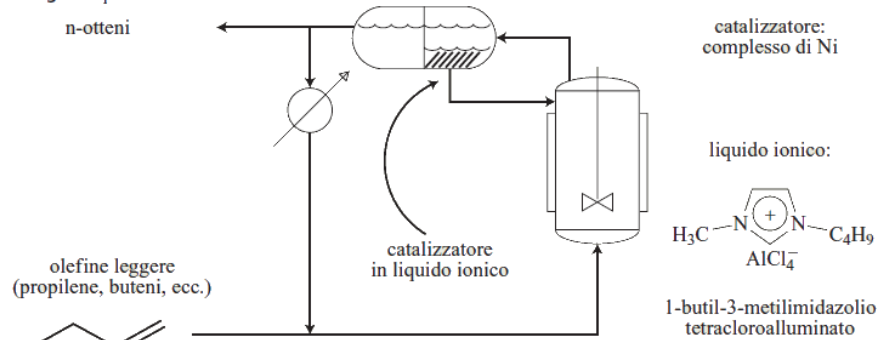
successivo sviluppo di liquidi ionici neutri in forma di anioni  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ , ecc., ha reso possibile lo sfruttamento delle loro interessanti caratteristiche in altre reazioni delle olefine come le idrogenazioni, le idroformilazioni e le reazioni di Diels-Alder o come solventi di estrazione. Un esempio interessante riguarda l'eliminazione di composti contenenti S e N da benzine, gasoli e altri prodotti di raffineria per estrazione con liquidi ionici come 1-butil-3-metilimidazolio ottilsolfato che mostrano buone proprietà di estrazione anche di composti solforati difficili da eliminare mediante idrodesolforazione, come il dibenzotiofene e suoi alchilderivati (Esser *et al.*, 2004). Anche l'uso del biossido di carbonio liquido o in condizioni supercritiche ( $T_c$  31,1 °C,  $P_c$  7,38 MPa) rappresenta un'alternativa all'impiego di solventi tradizionali (Aresta, 2003). Il biossido di carbonio è disponibile in grandi quantità, non è tossico, non è infiammabile ed è poco costoso. Le sue proprietà solventi possono essere opportunamente modulate variando la pressione di lavoro, cioè la densità, e influenzando in questo modo significativamente il parametro di solubilità. Ciononostante il  $\text{CO}_2$  come solvente mantiene sempre un carattere eminentemente poco polare (le sue proprietà solventi possono essere assimilate a quelle di un idrocarburo come l'esano) e quindi non è in grado di dissolvere sali o polimeri fortemente polari e non è indicato per reazioni ioniche o catalizzate da catalizzatori ionici. In questi casi si ricorre all'uso di agenti di trasferimento di fase o legandi e controioni lipofili. Un'altra limitazione può venire dal fatto che il biossido di carbonio è un elettrofilo a carattere debolmente acido ed è in grado di interagire con sostanze basiche. In pratica le reazioni più indicate sono quelle che coinvolgono gas poco solubili in solventi convenzionali, come l'idrogeno e l'ossigeno, sfruttandone la miscibilità completa con  $\text{CO}_2$  in condizioni supercritiche e, nel caso dell'ossigeno, anche il fatto che, essendo la molecola di  $\text{CO}_2$  al massimo stato di ossidazione, non può essere ulteriormente ossidata (Morgenstern *et al.*, 1996). Un'applicazione industriale consolidata del biossido di carbonio in condizioni supercritiche (o liquido) è l'estrazione della caffeina (così come di altri principi attivi naturali e farmaceutici); applicazioni più recenti o in fase di precommercializzazione sono il lavaggio di parti metalliche, la verniciatura spray, la produzione di aerogeli di silice e di polveri fini, la deposizione di film sottili e il lavaggio a secco degli indumenti in sostituzione della trielina. È stato annunciato, ma mancano conferme della realizzazione dell'impianto, l'impiego industriale del biossido di carbonio in condizioni supercritiche come solvente di reazione in sostituzione del freon nella polimerizzazione del tetrafluoroetilene. Più recentemente ne è iniziata l'utilizzazione in luogo dell'acetone in un impianto continuo multiscopo per l'idrogenazione dell'isoforone a trimetilcicloesano con catalizzatori al palladio, dove garantisce conversione e selettività quantitative (Licence *et al.*, 2003). Altre reazioni utilmente studiate in  $\text{CO}_2$  supercritico sono le idroformilazioni, le eterificazioni ed esterificazioni, le reazioni di Friedel-Crafts e polimerizzazioni di varia natura in cui, al pari di quanto avviene per le estrazioni, si sfruttano la bassa viscosità, l'elevata diffusività e capacità di permeare il solido polimerico con plasticizzazione del polimero precipitato e la capacità di non lasciare residui di solvente nel polimero. Ciò si traduce in un miglioramento delle rese e dei pesi molecolari sia in reazioni di polimerizzazione radicalica che di policondensazione. Un esempio rilevante è l'impiego di  $\text{CO}_2$  supercritico nella produzione dei policarbonati aromatici condotta in massa fusa o allo stato solido. Il biossido di carbonio in condizioni supercritiche rappresenta un potenziale sostituto dei solventi organici nelle reazioni bifasiche con acqua, quali le reazioni in trasferimento di fase. Allo stesso modo, la combinazione di  $\text{CO}_2$  supercritico e solventi (per)fluorurati o liquidi ionici può offrire vantaggi speciali: il solvente neoterico contiene il catalizzatore mentre i prodotti di reazione sono estratti in  $\text{CO}_2$  supercritico. Infine il biossido di carbonio in condizioni supercritiche può rappresentare un mezzo di reazione particolarmente vantaggioso quando serve anche da reagente, come nelle già menzionate sintesi di carbonati e policarbonati organici a partire da  $\text{CO}_2$ .

### Metodi alternativi di attivazione

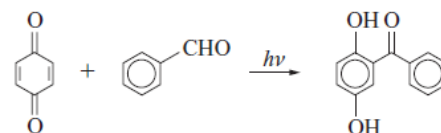
L'uso di metodi alternativi di attivazione delle reazioni chimiche, diversi dalla consueta somministrazione di calore o dall'uso di reagenti e catalizzatori tradizionali, è generalmente considerato uno strumento di chimica sostenibile con potenziale assai elevato, anche se non ancora adeguatamente studiato e sfruttato. Tra questi metodi di attivazione si possono citare da un lato metodiche piuttosto note e consolidate, come l'uso dell'elettricità (elettrochimica) e della luce (fotochimica); dall'altro tecniche emergenti di frontiera come l'uso delle microonde e degli ultrasuoni (sonochimica).

Tutte queste metodiche condividono alcune caratteristiche comuni che le rendono potenzialmente interessanti. Per esempio possono attivare molecole in modo estremamente specifico, facendo avvenire reazioni altrimenti impossibili, migliorando la selettività, consentendo l'uso di condizioni più blande di reazione; possono evitare l'impiego di reagenti e catalizzatori, eliminando problemi di separazione e di generazione di sottoprodotti; possono ridurre in modo sensibile i tempi di reazione. Si prestano particolarmente bene a reazioni in assenza di solventi o che utilizzano solventi nuovi o benigni come i liquidi ionici o l'acqua. Tuttavia gli aspetti economici e le difficoltà dello scale-up industriale, che presenta caratteristiche differenti rispetto allo scale-up dei processi convenzionali, sono stati spesso la causa di un sottoutilizzo delle tecniche di attivazione,

fig. 8. Il processo Difasol.



anche le più consolidate. Le tecniche elettrochimiche, per esempio, sono in grado di apportare molti benefici dal punto di vista della sostenibilità (Matthews, 2001). Gli elettrodi possono essere visti come dei catalizzatori eterogenei facilmente separabili dai prodotti di reazione. Gli elettroni possono essere considerati un reagente impiegabile con efficienza atomica 100% e in condizioni di impiego piuttosto blande. Le reazioni di ossidazione e riduzione, caratterizzate dalla cessione o dall'acquisto di elettroni da parte di una molecola, sono ideali per essere indotte anche dal solo passaggio di una corrente elettrica, senza necessità di reagenti aggiuntivi. Così l'elettricità può essere usata per sostituire reagenti stechiometrici tossici, come nelle ossidazioni tradizionalmente condotte con alogeni. Un impiego su larga scala dell'elettrochimica dovrà necessariamente passare attraverso una riduzione sensibile e generalizzata del costo dell'energia elettrica. In uno scenario di questo genere si aprirebbero prospettive epocali per il riutilizzo del biossido di carbonio attraverso tecniche elettrochimiche, come nella sintesi del metanolo (Sánchez-Sánchez *et al.*, 2001). Anche la fotochimica fa balenare potenziali scenari legati all'utilizzazione della luce visibile come fonte energetica e di materiali, sulla scorta di processi mimetici della fotosintesi clorofilliana. Più concretamente, la luce è un sistema di attivazione che non lascia residui da rimuovere dopo la reazione. Essa è in grado di attivare le molecole in modo estremamente selettivo e di promuovere reattività differenti, tipicamente la reattività radicalica, e nuove reazioni, altrimenti molto difficili o addirittura impossibili, come certe isomerizzazioni e cicloaddizioni delle olefine che coinvolgono stati di transizione termicamente proibiti (Albini *et al.*, 2000). Anche l'attivazione dell'ossigeno molecolare è resa possibile in condizioni di gran lunga più blande e foriere di migliori selettività di reazione: è stato dimostrato che la fotoossidazione catalitica con ossigeno del cicloesano a cicloesano/one, importanti intermedi del nylon, in presenza di catalizzatori come il biossido di titanio, i poliossotungstati o le metalloporfirine, avviene a temperatura ambiente e pressione atmosferica. L'uso della luce visibile consente un'alternativa alle acilazioni di Friedel-Crafts con eliminazione dell'impiego di acidi di Lewis come  $AlCl_3$ :



Negli anni più recenti si è sviluppato un notevole interesse per tecniche di attivazione alternative quali quelle che utilizzano le microonde (in genere 2,45 GHz) e gli ultrasuoni (20 kHz-1 MHz), tecniche che a tutt'oggi possono essere considerate di frontiera e relativamente alle quali si dibatte circa la reale applicabilità industriale. L'impiego delle microonde consente in molti casi una netta riduzione dei tempi di reazione che risultano inferiori di 2-3 ordini di grandezza, e si accoppia molto bene con la conduzione delle reazioni in assenza di solvente, per esempio mescolando i reagenti allo stato solido, in acqua o in solventi neoterici come i liquidi ionici che, avendo una elevata costante dielettrica, sono molto sensibili alle microonde. Per le loro caratteristiche le microonde si stanno rivelando molto congeniali all'impiego nello screening veloce e per la definizione di protocolli sintetici nella sintesi parallela e combinatoriale per la costruzione di librerie, in particolare attraverso una molteplicità impressionante di sintesi condotte allo stato solido in assenza di solventi con reagenti e catalizzatori supportati su substrati come l'allumina, la silice o il polistirene (PS; Varma, 2001). L'impiego degli ultrasuoni dà origine, in funzione delle potenze applicate, a effetti chimici e fisici legati ai fenomeni di cavitazione acustica, nell'interno e nell'intorno delle bolle che si formano. In condizione di sonicazione si possono così osservare frammentazioni omolitiche a specie radicaliche (sonolisi), generazione di stati eccitati e alterazione della solvatazione, così come miglioramenti del trasferimento di massa e degli effetti di trasferimento di fase. Ne possono derivare risultati benefici quali: a) la riduzione dei tempi di reazione; b) rese accresciute; c) più blande condizioni di reazione; d) cambiamento dei meccanismi di reazione con l'instaurarsi di reattività modificate o completamente diverse; e) aumentata efficienza delle reazioni condotte in acqua o in condizioni multifase.

### Prodotti alternativi

Uno degli obiettivi fondamentali di una chimica sostenibile consiste nella progettazione e nello sviluppo di prodotti, alternativi a quelli attualmente utilizzati, più sicuri e ambientalmente benigni, da produrre con processi 'puliti' che mettano a frutto i concetti visti in precedenza. Questo obiettivo è tanto ovvio quanto complesso e coinvolge in realtà aspetti che vanno ben oltre quelli più propriamente chimici per afferire a tutta la multiforme problematica di progettazione del prodotto: dagli aspetti di impatto ambientale e di sicurezza del materiale ai consumi energetici, all'efficienza prestazionale fino alle relazioni tra innovazione tecnica e cambiamento della catena di produzione e tra innovazione tecnica e cambiamento dei modelli di consumo. L'ambizioso obiettivo di progettare nuovi prodotti si traduce in prospettiva nella riprogettazione di un intero sistema industriale. Si possono distinguere tre filoni principali, in parte correlati, attraverso cui si dipana la definizione di nuovi prodotti alternativi. Il primo riguarda prodotti caratterizzati da più bassa tossicità e pericolosità, senza che nel contempo ne risulti sacrificata l'efficacia funzionale. Il secondo aspetto è quello costituito dai nuovi prodotti derivanti da fonti rinnovabili, di norma di origine vegetale. Il terzo filone è quello più direttamente legato agli aspetti applicativi e riguarda lo sviluppo di prodotti dotati di prestazioni migliori e che possono quindi essere impiegati in minore quantità, che hanno maggiore durata, che richiedono minore manutenzione, oppure che sono in tutto o in parte riciclabili, con ovvie ricadute dal punto di vista dell'impatto verso l'ambiente. **Prodotti meno tossici** Un obiettivo primario per una chimica sostenibile è indirizzare la produzione verso prodotti che risultino meno tossici, meno pericolosi e a minore impatto sull'ambiente pur garantendo almeno le stesse prestazioni, in termini di funzionalità, dei prodotti che si propongono di sostituire. La necessità di spostarsi verso prodotti meno tossici e ambientalmente innocui è una tendenza consolidata da alcuni decenni, con innumerevoli esempi anche di grande rilevanza mediatica, come nel caso dei divieti all'impiego dei pesticidi clorurati (valga per tutti il DDT), dei PCB (policlorobifenili) e dei clorofluorocarburi. Questi sono tutti esempi in cui sostanze di largo impiego sono state messe al bando solo dopo il riconoscimento dei non previsti nefasti effetti ambientali che si sono rivelate in grado di provocare. L'obiettivo è ben più ambizioso e riguarda l'abilità di indirizzare fin dall'inizio la ricerca verso la progettazione e lo sviluppo di prodotti comparativamente benigni. La sfida è quella di ridurre gli effetti negativi di una molecola senza sacrificarne l'efficacia funzionale. In realtà in molti casi si rileva che la parte della molecola

che fornisce l'attività desiderata è separata dalla parte responsabile della tossicità o delle proprietà pericolose, per cui è possibile ottenere una riduzione del rischio a parità di prestazioni modificando opportunamente la struttura molecolare nell'ambito della medesima classe di composti. Più in generale un'analisi della funzione che deve essere eseguita può consentire di ottenere una prestazione analoga impiegando composti di natura completamente diversa e scevri dei rischi che accompagnano il prodotto tradizionale. La progettazione di prodotti più sicuri, dunque, può essere condotta mediante strategie diverse, e la scelta dipende in misura essenziale dalla quantità di informazioni disponibili sul meccanismo di azione, sulle correlazioni attività-struttura e così via. Quando una riduzione intrinseca della pericolosità della molecola risulta difficoltosa, l'uso del prodotto può essere reso meno pericoloso riducendone la biodisponibilità. Per esempio in ambito biologico si possono modificare le caratteristiche di idrofilità e lipofilità o il volume molecolare, che spesso controllano la capacità di una sostanza di attraversare le membrane biologiche. In campo ambientale una modifica del tempo di vita o delle proprietà chimico-fisiche di un prodotto può evitare che esso raggiunga o stazioni per un tempo sufficiente nelle zone ove è effettivamente in grado di esplicare i suoi effetti nocivi, per esempio la stratosfera per le sostanze con elevato potenziale di riduzione dell'ozono (Anastas e Williamson, 1996). L'obiettivo fondamentale di coniugare bassa pericolosità e tossicità con adeguate prestazioni è alla base anche delle idee espresse in precedenza trattando di reagenti, ausiliari e solventi impiegati nei processi industriali. Per quanto riguarda i prodotti finali destinati al consumo, questo obiettivo è stato perseguito soprattutto in settori industriali specifici come quello farmaceutico e nella produzione dei fitofarmaci, ma ha validità del tutto generale, in quanto esso viene seguito anche nell'ottenimento di altri prodotti di largo consumo, come pitture e vernici. Nel campo dei fitofarmaci, per esempio, si assiste a uno spostamento graduale dall'impiego di prodotti inorganici contenenti arsenico, rame, piombo o zolfo o da prodotti organici clorurati a lunga persistenza nell'ambiente verso molecole, spesso reperibili in natura o biomimetiche come i piretroidi e i feromoni, con azione mirata verso gli organismi obiettivo ma innocui verso gli altri organismi e in grado di degradare a sottoprodotti innocui. Nel vasto panorama, un esempio recente: lo spinosad (spinosyn A/D), un insetticida di origine biologica con struttura chimica di lattone macrociclico, prodotto per fermentazione, attivo contro le larve di zanzara con alta selettività e bassa tossicità generale e che presenta un favorevole profilo ambientale (Sparks *et al.*, 2001). Nel campo dei biocidi si possono ritrovare esempi sorprendenti delle opportunità fornite dall'introduzione di prodotti alternativi. Ancora oggi il preservante per legno di più larga utilizzazione è costituito da una miscela di composti di rame, cromo e arsenico (CCA, Chromated Copper Arsenate). Solo recentemente è iniziata l'introduzione di prodotti alternativi, come una formulazione a base di un complesso di rame bivalente e un composto di ammonio quaternario disciolti in ammoniaca o etanolamina, che eliminano le problematiche indotte dalla presenza dell'arsenico e del cromo esavalente (Award [...], 2002). In realtà la problematica dell'eliminazione dai beni di consumo di metalli pesanti tossici e inquinanti è piuttosto generalizzata e trasversale a parecchi settori merceologici, come appunto quello delle pitture e vernici. Pigmenti a base di cromo, piombo e cadmio, come il piombo molibdato, il piombo cromato e il cadmio sulfoseleniuro, sono tradizionalmente usati per coprire la gamma di colori rosso, arancio e giallo. Essi possono essere validamente sostituiti, anche dal punto di vista economico, con coloranti azoici a bassa tossicità contenenti metalli alcalino-terrosi innocui come il calcio, lo stronzio e il bario, che possono essere impiegati senza problemi anche a contatto con cibi e bevande e in prodotti per la casa (Ritter, 2004). In modo analogo l'ittrio, un elemento più comune e molto meno tossico, può sostituire egregiamente il piombo come primer nella tecnologia di elettrodeposizione catodica (electrocoating) usata nella verniciatura degli autoveicoli per la protezione delle lamiere dalla corrosione (Cahn, 2002).

### **Prodotti alternativi da fonti rinnovabili**

Lo sviluppo di nuovi prodotti alternativi derivanti da fonti rinnovabili rappresenta forse nel modo più genuino il vero nocciolo duro della 'rivoluzione verde' nella chimica (Stevens e Verhé, 2004). L'utilizzazione delle fonti rinnovabili è un aspetto che è stato già trattato in precedenza, sotto altra ottica, in relazione alle materie prime alternative. Da queste materie prime si possono più ambiziosamente trarre non solo i prodotti già consolidati della attuale filiera industriale ma anche prodotti completamente nuovi che, oltre alla loro derivazione da fonti rinnovabili, esibiscano altre caratteristiche benigne. La produzione di questi nuovi prodotti avviene spesso, ma non sempre, attraverso procedimenti biotecnologici e biocatalitici. Un esempio molto noto e di grande rilievo è rappresentato dal cosiddetto biodiesel, carburante alternativo per motori a gasolio, costituito da una miscela di esteri metilici di acidi grassi prodotta per metanolisi a partire da trigliceridi come gli oli di soia, di colza, di palma o gli oli esausti alimentari (Knothe *et al.*, 2004). Il biodiesel migliora il potere lubrificante del carburante e, come la maggior parte dei carburanti ossigenati, è in grado di ridurre le emissioni derivanti dalla combustione. Gli esteri di acidi grassi trovano impiego anche come lubrificanti, oli da taglio e solventi. In realtà sono oggi molto numerose le proposte per la valorizzazione di materie prime rinnovabili in materiali funzionali di nuova generazione. Tra questi spiccano i polimeri (Gross e Kalra, 2002): si tratta di un ritorno, in quanto prima dell'avvento dell'era del petrolio a buon prezzo e dell'introduzione dei polimeri sintetici, i polimeri derivanti da fonti rinnovabili venivano già ampiamente utilizzati. La produzione di bioplastiche a base di amido, un prodotto abbondantemente disponibile nel mais e in altre piante, è in costante crescita di mercato. Queste bioplastiche sono utilizzate specialmente in quelle specifiche applicazioni in cui è richiesta la biodegradabilità come caratteristica funzionale: borse e sacchetti compostabili per la raccolta differenziata del rifiuto alimentare, stoviglie 'usa e getta', materiali da imballaggio, prodotti per l'igiene personale, per l'agricoltura e per la vivaistica, ma stanno emergendo anche applicazioni a maggior contenuto tecnologico come l'impiego in pneumatici per autovetture (Bastioli, 2002). Polisaccaridi di origine vegetale (cellulose, pectine, gomma arabica), marina (alginati, agar), microbica (destrano, xantano, scleroglucano) o animale (chitosano, glicogeno) a causa delle loro buone proprietà di biocompatibilità, biodegradabilità e atossicità trovano un ampio prevedibile impiego nel settore medico-farmaceutico e cosmetico, ma anche in svariati altri settori industriali (Lapasin e Pricl, 1995). Polimeri prodotti a partire da materie prime rinnovabili e introdotti recentemente sono l'acido polilattico (PLA) e il poliaspartato (TPA). L'acido lattico si ottiene dalla

fermentazione degli zuccheri contenuti nella farina di mais e, dopo distillazione, viene trasformato prima nel lattide e poi nel polimero ad alto peso molecolare. L'acido polilattico è biodegradabile o riciclabile (per idrolisi si riottiene acido lattico) e viene impiegato nel settore delle fibre tessili e degli imballaggi (Vink *et al.*, 2003). Il poliaspartato è un nuovo biopolimero idrosolubile e biodegradabile sintetizzato a partire dall'acido L-aspartico, un amminoacido presente in natura. Il poliaspartato viene utilizzato in alternativa ai poliacrilati, che non sono biodegradabili, come anticorrosivo e disincrostante per le acque e come disperdente anticalcare in detergenza (Cann e Connelly, 2000). È interessante notare come in un settore merceologicamente importante, come appunto quello dei tensioattivi per la detergenza, anche nella filiera industriale tradizionale la frazione idrofoba della molecola di tensioattivo trova in maggioranza origine da fonti rinnovabili (oli di palma o di cocco). Negli ultimi anni sono stati sviluppati tensioattivi nei quali anche la parte idrofila deriva da fonti rinnovabili, sostituendo i derivati etossilati, prodotti a partire da ossido di etilene, con derivati di zuccheri quali il saccarosio, il glucosio o il sorbitolo (von Rybinski e Hill, 1998). Si possono così ottenere tensioattivi sia non ionici sia anionici, funzionalizzando opportunamente la struttura del carboidrato.

### Prodotti a migliore prestazione

Tra i materiali messi a disposizione dall'industria chimica risalta la predominante e crescente importanza dei polimeri, in applicazioni che possono di volta in volta avere carattere di vita lunga (come nelle costruzioni), media (autoveicoli) o breve (imballaggi). Tralasciando gli aspetti relativi ai processi di produzione, anch'essi di grande rilevanza, ogni miglioramento nelle caratteristiche meccaniche e applicative, nella durata, nella riciclabilità, nella facilità di smaltimento dei manufatti a base di materiali polimerici ha ricadute enormi sull'ecosistema. La crescente capacità di controllare la struttura molecolare dei polimeri e nuove tecnologie di produzione rendono possibile una continua espansione delle tipologie di polimeri prodotti per venire incontro in modo più mirato e puntuale alle esigenze del mercato, così da garantire la produzione di manufatti migliori (Romano e Garbassi, 2000): per esempio nuovi gradi di polietilene, il polimero più diffusamente utilizzato, ad alta densità (HDPE), caratterizzati da una distribuzione bimodale dei pesi molecolari, consentono una diminuzione dello spessore dei tubi in polietilene del 33%, con corrispondente risparmio di materiale. Spesso la maggiore versatilità delle tipologie disponibili favorisce la sostituzione di materiali ambientalmente più problematici: è il caso per esempio della sostituzione *in primis* del polivinilcloruro (PVC) e dei poliuretani (PU; **fig. 9**). Le poliolefine (PE, polietilene; PP, polipropilene) presentano il grande vantaggio di essere costituite solo da carbonio e idrogeno e di essere prive di componenti aromatiche. Per le loro caratteristiche chimico-fisiche e applicative e per le loro tecnologie di produzione sono considerate tra le materie plastiche ambientalmente più compatibili. Così per esempio polietileni lineari a bassa densità (LLDPE) prodotti con catalizzatori metallocenici stanno erodendo il mercato del poliuretano e del PVC nel settore degli autoveicoli e nei rivestimenti di fondo delle moquette: in quest'ultima applicazione ciò consente, a differenza di prima, un agevole riciclo totale sia dello strato plastico inferiore che dello strato superiore in fibra di nylon, in quanto la poliolefina è compatibile con la depolimerizzazione del nylon a caprolattame monomero per la successiva riutilizzazione (Segars *et al.*, 2003). Polipropilene rinforzato con fibra di vetro è in grado di competere dal punto di vista prestazionale con il PET e con il nylon. Il settore dei polimeri rinforzati è in piena evoluzione: l'impiego dei nanocompositi si preannuncia rivoluzionario e fa prevedere una ancor più marcata competizione tra i vari polimeri e materiali.

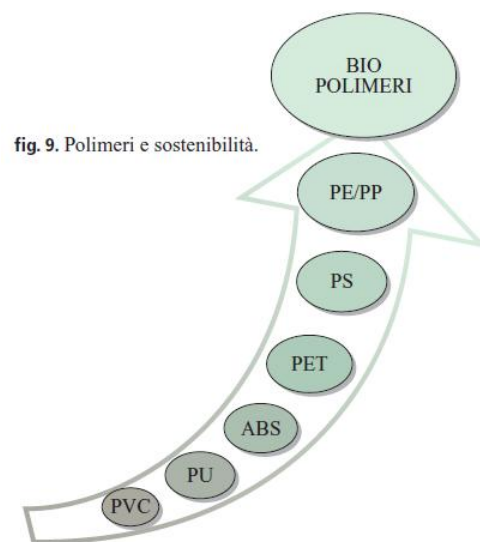


fig. 9. Polimeri e sostenibilità.

9.6.4 Verso il futuro È stato ampiamente evidenziato come le fonti rinnovabili rappresentino una componente essenziale di uno sviluppo sostenibile. Produrre prodotti chimici da sorgenti rinnovabili non è in sé una idea nuova: infatti fino alla prima parte del 20° secolo la maggior parte dei prodotti chimici derivava da esse. Successivamente, a causa del travolgente sviluppo dell'industria petrolchimica nel corso del secolo, la situazione è mutata e oggi solo circa il 5% dei prodotti chimici deriva da fonti rinnovabili di origine biologica. Questa situazione pare destinata nuovamente a mutare per vari ordini di motivi (Wedin, 2004). Il primo è rappresentato dagli interrogativi circa la consistenza e la disponibilità delle riserve di petrolio ancora sfruttabili con i conseguenti effetti sui prezzi, anche in vista degli incrementi di consumo da parte dei paesi in sviluppo: è noto che alcune previsioni pongono il picco della produzione globale di petrolio tra il 2005 e il 2010. Il secondo riguarda la produzione di biossido di carbonio collegata all'impiego dei combustibili fossili e le dibattute problematiche conseguenti al mutamento accelerato osservato nella composizione dell'atmosfera. Infine, i recenti impressionanti sviluppi tecnici e scientifici della biotecnologia, dai nuovi enzimi alla biocatalisi, dalla genomica all'ingegneria metabolica, aprono prospettive del tutto nuove all'impiego di materie prime da fonti rinnovabili.

### Bioraffineria

È nell'ambito di questa prevista futura crescita dell'impiego di materiali da fonti rinnovabili che emerge il concetto di bioraffineria (Realf e Abbas, 2004). Lo sviluppo del concetto di bioraffineria è collegato all'idea che realizzare prodotti chimici e materiali a partire da fonti biologiche per sostituire prodotti di origine petrolchimica dovrà fare uso di concetti largamente analoghi a quelli che hanno condotto all'affermazione delle raffinerie tradizionali a partire dal petrolio grezzo, pur in presenza di inevitabili essenziali differenze. È chiaro che non viene messa in discussione la possibilità di sostituire completamente il petrolio quale fonte principale di energia con le biomasse: il consumo di greggio per la produzione petrolchimica non supera il 3% del consumo totale e la sostituzione del combustibile fossile quale fonte energetica non potrà non prevedere il ricorso ad altre forme alternative di energia. Un notevole aspetto dell'industria chimica tradizionale è

rappresentato dal fatto che un'attenta programmazione e un'ottimale gestione dei materiali e dell'energia sono vitali per il successo e che la trasformazione in prodotti di valore della maggior parte possibile della materia prima è alla base dello sviluppo di nuove tecnologie di processo. La caratteristica essenziale delle raffinerie di petrolio è che esse gestiscono miscele complesse. In queste miscele sono comprese, insieme a quelle più utili, molecole che a prima vista appaiono inutili e indesiderabili e che attraverso processi opportuni, messi a punto nel corso dello sviluppo tecnologico, vengono valorizzate per ottenere prodotti utili per il mercato. Nella bioraffineria vediamo comparire lo stesso modello, accompagnato da alcuni aspetti specifici. Anche le materie prime di origine biologica (agricola) sono materiali complessi con componenti di utilizzazione non immediata. Sarà compito della bioraffineria trovare il modo di fare un uso il più possibile pregiato della maggior parte di queste materie prime rinnovabili. Le operazioni per l'utilizzazione del petrolio e delle biomasse presentano aspetti sorprendentemente simili dal punto di vista concettuale. Esse comprendono: stabilizzazione e trasporto, separazione (si pensi alla distillazione), purificazione, decomposizione (un esempio è il cracking), trasformazione (come il reforming). Per la loro realizzazione una raffineria del petrolio si affida sostanzialmente ai principi della chimica o chimica-fisica, mentre la bioraffineria dovrà ricorrere anche alle tecniche agricole e biologiche. Accanto a queste similitudini esistono delle differenze. Una caratteristica del combustibile fossile è quella di essere altamente localizzato e facilmente trasportabile perché caratterizzato da alta densità di utilizzazione. Ciò consente la realizzazione di relativamente pochi nodi di trasformazione, con conseguenti notevoli economie di scala in fase di processo. Le problematiche ambientali inerenti risultano concentrate e localizzate. Le masse di origine biologica al contrario sono di norma molto più diffuse sul territorio e il trasporto come tali a lunga distanza è sovente antieconomico, anche in relazione alle basse densità apparenti e all'elevato contenuto d'acqua. Inoltre la differenziazione già esistente all'origine nella pianta (foglie, semi, parte legnosa, ecc.) consente una separazione iniziale che sfrutta l'energia meccanica, anziché dover ricorrere a una separazione di fase o a livello molecolare che sfrutta energia termochimica come nel caso del petrolio. Si presenta dunque la prospettiva di una delocalizzazione diffusa degli impianti di trasformazione, almeno per quanto riguarda una prima fase di pretrattamento atto a rendere più economico e agevole il trasporto. Tale prospettiva appare ragionevole anche in considerazione delle minori problematiche ambientali coinvolte: eventuali materiali di scarto sono facilmente biodegradabili e una facile modalità di smaltimento è rappresentata dal reimpiego come nutrienti del suolo per contribuire a garantire il rinnovo delle fonti *in loco*. Economie di scala suggeriscono una concentrazione intermedia della biomassa in forma liquida per la spedizione a una bioraffineria centrale. La delocalizzazione diffusa degli impianti di trasformazione ha ovvie importanti implicazioni sociali. Una volta portata a una concentrazione conveniente per le successive trasformazioni, la biomassa deve essere ricondotta a un numero limitato di intermedi (*building blocks*) da cui produrre i materiali di consumo. L'asse portante della raffineria petrolifera è la colonna di distillazione che separa gli idrocarburi presenti nel greggio, sostanzialmente contenenti carbonio e idrogeno, in base al numero di atomi di carbonio, da 3 a circa 20-30. Altre operazioni fisiche e chimiche, come l'estrazione, il cracking, ecc., consentono di focalizzare la produzione verso l'ottenimento degli intermedi più richiesti per la produzione dei prodotti e materiali desiderati (carburanti, solventi, etilene, propilene, aromatici, ecc.). In bioraffineria il campo dei numeri di atomi di carbonio è assai differente, e va da una frazione significativa centrata tra 5 e 7 atomi di carbonio (zuccheri semplici) a una frazione intermedia a base di zuccheri oligomeri fino a molecole contenenti centinaia di atomi di carbonio nella frazione denominata lignocellulosica (emicellulosa, cellulosa e lignina). Inoltre le biomasse contengono una significativa quantità di ossigeno e metalli alcalini nelle loro molecole. Queste diverse caratteristiche modificano e in parte complicano i percorsi sintetici verso la produzione dei prodotti industriali finali. Le operazioni di processo possono essere di natura biologica o di fermentazione chimica, combinate con processi estrattivi, termochimici e di idrolisi. Lo sviluppo delle bioraffinerie dovrà vedere la cooperazione di imprese operanti nel settore agricolo e nel settore chimico con il coinvolgimento di partner che dispongono del *know-how* relativo a biotecnologie innovative. Lo sviluppo di processi più efficaci ed economici per il pretrattamento e la separazione dei principali componenti delle biomasse è il primo ed essenziale passo per un effettivo sviluppo delle bioraffinerie. Questi processi, su cui si osserva oggi una concentrazione di sforzi, dovranno consentire l'utilizzazione di una eterogeneità di materiali lignocellulosici fibrosi e altri sottoprodotti di scarto di colture erbacee e arboree o forestali come melasse, gusci, steli, paglia, ramaglie, ecc., per esempio derivanti dalla lavorazione del mais, delle barbabietole, della soia, facilmente e ampiamente disponibili a bassissimo costo. Ci sono due tipi predominanti di biomasse, quelle costituite da amidi e quelle lignocellulosiche. Ambedue contengono polimeri degli zuccheri che devono essere ridotti alle loro componenti monomeriche prima di essere sottoposti ai processi di trasformazione chimica o fermentativa. Mentre la riduzione degli amidi a glucosio è relativamente agevole, il trattamento della cellulosa a dare zuccheri è assai più difficoltoso a causa della sua cristallinità, della resistenza all'idrolisi e della sua intima associazione con l'emicellulosa e la lignina attraverso legami covalenti. Sviluppi molto promettenti a questo riguardo sembra riservare il trattamento mediante esplosione di vapore (*steam explosion*), per cui esiste in Italia uno dei più importanti impianti pilota (Zimbardi *et al.*, 2002). Questo processo sottopone il materiale lignocellulosico all'azione del vapor d'acqua saturo ad alta pressione (15-30 bar) e temperatura (180-230 °C) per un breve periodo (1-10 min), seguito da una rapida depressurizzazione alla pressione atmosferica che dà origine a una decompressione esplosiva con sfibramento della biomassa. Il trattamento permette una efficace separazione delle tre differenti frazioni costituenti la biomassa vegetale (emicellulosa, cellulosa e lignina). Altre strategie di degradazione dei materiali lignocellulosici sono rappresentate dall'idrolisi acida e dall'estrazione supercritica. Così separata e purificata, la cellulosa può essere più facilmente trasformata in zuccheri attraverso l'azione di opportuni microrganismi in grado di produrre enzimi (cellulasi) che idrolizzano e spezzano la cellulosa. Anche la lignina purificata può a sua volta costituire la materia prima per produrre una varietà di prodotti chimici attraverso trattamenti chimici più tradizionali. Una volta pervenuti allo stadio di zuccheri, si passa allo stadio successivo che consiste nel convertirli nei prodotti desiderati, dai prodotti farmaceutici agli intermedi industriali, ai polimeri, ai solventi per arrivare fino ai combustibili (Lichtenthaler e Peters, 2004). Come la raffineria tradizionale, la bioraffineria dovrà essere in grado non solo

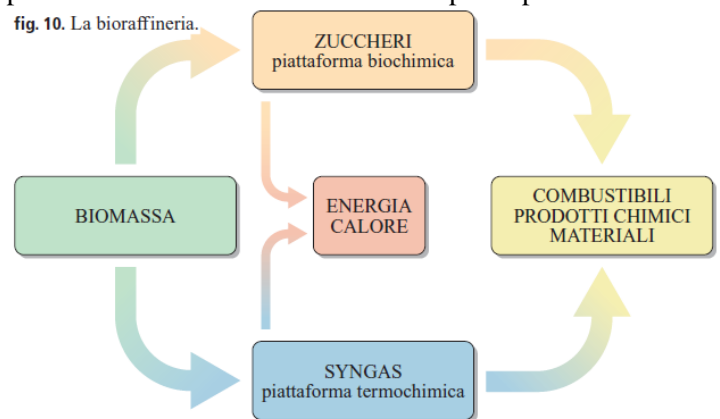
di utilizzare tutta la materia prima a disposizione ma anche di trasformarla in quella miriade di prodotti, con un ventaglio di ampiezza di utilizzazione e di valore aggiunto estremamente diversificato, che è oggi prerogativa dell'industria petrolchimica. L'industria petrolchimica inizia con la raffineria che produce carburanti e si sviluppa fino alla chimica fine e secondaria e alla farmaceutica. Allo stesso modo la bioraffineria dovrà farsi carico delle più svariate produzioni. Per esempio l'etanolo, prodotto attraverso la tradizionale fermentazione del glucosio o attraverso processi fermentativi più innovativi che consentono l'utilizzazione di zuccheri derivati dalla lignocellulosa, rappresenta un ottimo carburante alternativo già oggi ampiamente utilizzato per autotrazione. Per fermentazione si possono anche ottenere fondamentali intermedi come l'acido acetico, l'acido lattico e l'acido succinico. L'acido acetico è già attualmente uno dei più importanti intermedi industriali. L'acido lattico è una base per la produzione di nuovi solventi (etile lattato) e biopolimeri (il già menzionato PLA, acido polilattico). Anche l'acido succinico è base di partenza per numerosi prodotti utili come solventi e intermedi per polimeri. Si possono identificare fondamentalmente tre strategie per la sostituzione dei prodotti derivati dal petrolio con prodotti derivati dalle biomasse: la sostituzione diretta del prodotto di fonte petrolchimica con lo stesso prodotto derivato da biomassa (per esempio, etanolo, etilene, acido acetico); la sostituzione indiretta con un prodotto funzionalmente simile ma chimicamente diverso; la sostituzione con un prodotto intrinsecamente nuovo, per esempio un biopolimero degradabile al posto di un polimero di sintesi. Questi percorsi di trasformazione propri della bioraffineria prevedono un ampio uso della biocatalisi attraverso lo sfruttamento dei recenti progressi della biotecnologia (Webster *et al.*, 1996). Il termine biocatalisi si riferisce a una reazione chimica che è catalizzata o da un intero organismo vivente (come un microbo) o da un enzima specifico derivato da un organismo. È possibile, per esempio attraverso le tecniche di ingegneria metabolica (tecnica del DNA ricombinante), modificare parte del normale metabolismo di una cellula per orientarlo verso la produzione del prodotto di interesse. Esistono numerosi esempi, per ora per lo più limitati in pratica alla chimica delle specialità ma applicabili in prospettiva alla produzione di commodities, di prodotti ottenuti usando *Escherichia coli* o altri microrganismi opportunamente modificati. Alcuni esempi sono stati forniti in precedenza, relativamente all'utilizzazione di materie prime da fonti rinnovabili. Il futuro riserva nuove eccitanti possibilità, come l'impiego degli enzimi estremofili, degli anticorpi catalitici e dei ribozimi. Gli enzimi estremofili sono enzimi in grado di agire in condizioni estreme come elevata temperatura, elevata concentrazione salina, condizioni supercritiche, solventi organici. Gli anticorpi catalitici, ottenuti iniettando in un animale un aptene (cioè una piccola molecola in grado di generare una risposta immunitaria quando viene attaccata a una proteina) che rappresenta un analogo dello stato di transizione della reazione desiderata, hanno proprietà catalitiche analoghe a quelle degli enzimi, ma possono essere generati e isolati nel giro di poche settimane. L'ambizioso obiettivo è lo sviluppo di anticorpi in grado di catalizzare reazioni chimiche nuove, ignote alle loro controparti enzimatiche esistenti in natura. Infine i ribozimi sono acidi ribonucleici che, una volta opportunamente manipolati, si sono dimostrati in grado di assumere le funzioni tipiche degli enzimi proteici nella catalisi specifica di reazioni. Un efficace scale-up dei processi biochimici rappresenta un ulteriore scoglio da superare per l'affermazione delle bioraffinerie. Per esempio molti processi fermentativi danno origine a soluzioni acquose diluite da cui recuperare i prodotti di interesse. Ciò richiede tecnologie di separazione e purificazione diverse da quelle più consolidate nell'industria petrolchimica, come l'impiego di membrane, di tecniche di estrazione liquido-liquido o di tecniche di elettrodialisi. Il problema dell'inibizione della reazione da parte del prodotto, che è all'origine della bassa concentrazione dei prodotti finali, può venire superato mettendo a punto tecniche di rimozione continua del prodotto stesso, in modo analogo a quanto si fa nelle reazioni caratterizzate da equilibrio termodinamico sfavorevole. Al concetto di bioraffineria basato sull'impiego degli zuccheri (ma anche dei derivati fenolici della lignina e dei trigliceridi, si pensi al biodiesel) derivati dalle biomasse, che utilizza processi di conversione largamente biochimici, si affianca un concetto forse meno innovativo di bioraffineria basato su processi termochimici di gassificazione delle biomasse di partenza o dei sottoprodotti della loro conversione, seguita da operazioni e trattamenti convenzionali per la produzione di energia o di prodotti chimici derivati del gas di sintesi (fig. 10).

L'approccio industriale integrato (*clustering*) che caratterizza la bioraffineria e la accomuna alle raffinerie tradizionali, di conseguenza, non è solo alla base della produzione di una svariata serie di prodotti, che include combustibili, intermedi e specialità, ma anche di una produzione integrata di energia per la generazione, per esempio, di elettricità e calore di processo per autoconsumo o vendita, sempre nell'ottica della massimizzazione del valore da un lato, ma anche dell'azzeramento delle emissioni dall'altro (Gravitis *et al.*, 2004).

### Emissioni zero

La bioraffineria rappresenta una delle componenti fondamentali del concetto di sistema industriale a emissioni zero (*zero emissions*), che sostituisce il tradizionale modello industriale lineare in cui la produzione di rifiuti è considerata la norma, con un sistema integrato in cui ogni cosa trova la sua utilità (Pauli, 1998). Questo nuovo modello di sistema industriale evoca e emula i cicli sostenibili che si trovano in natura. Secondo il concetto di emissioni zero tutto ciò che entra in un processo di trasformazione industriale viene utilizzato nei prodotti finali o convertito in materia prima a valore aggiunto per altre industrie o processi. A questo scopo le industrie sono riorganizzate in cluster in modo tale che i rifiuti e i sottoprodotti di una industria sono compensati dalle materie prime richieste da un'altra industria, e la somma dei processi integrati non produce alcun rifiuto. L'impiego esaustivo delle materie prime, coniugato allo spostamento verso materie prime provenienti da fonti rinnovabili, ha il significato di ricondurre l'utilizzazione delle risorse mondiali verso livelli sostenibili. In un cluster integrato

fig. 10. La bioraffineria.



di bioraffineria anche la produzione e l'utilizzazione del biossido di carbonio, grazie alla fotosintesi, rappresentano un ciclo chiuso. Questo è uno dei vantaggi principali della bioraffineria in confronto all'impiego di materie prime di origine fossile. Il concetto di sistema industriale a emissioni zero vuole accrescere la ecoefficienza non solo eliminando completamente rifiuti e sottoprodotti ma al tempo stesso massimizzando la produttività delle risorse. Esso intende rappresentare la terza fase storica del controllo e riduzione delle emissioni, dopo la prima fase caratterizzata da una gestione dei problemi di inquinamento successiva al loro verificarsi e la seconda fase caratterizzata dall'applicazione di strategie preventive per la riduzione delle emissioni e dei rischi ambientali.