

Dorota Krupnik

E-mail: dorota.krupnik@wat.edu.pl

Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Logistyki, Instytut Logistyki

# Wybrane zagadnienia dotyczące rozwoju zielonej chemii i jej wpływu na bezpieczeństwo ekologiczne

*Introduction to the issue of the development of green chemistry and its impact on ecological safety*

Poruszane w niniejszym artykule zagadnienia dotyczące zasad stosowania zielonej chemii wprowadza w obszar szeroko rozumianego bezpieczeństwa ekologicznego. Możemy mówić o nim w kategorii świadomości społecznej, na płaszczyźnie globalnej, regionów, państw, społeczeństw, ale możemy mówić także w kategorii praktycznej określającej stan faktyczny środowiska naturalnego w danym miejscu i czasie. Zwracając uwagę na te zagadnienia kierujemy się głębsze warstwy poznawcze dotyczące struktury samego wyrobu i procesu jego wytwarzania. Szukamy przyczyn zanieczyszczenia środowiska nie w ogólnych mechanizmach i systemach rządzących relacjami człowiek-środowisko, ale u źródła czyli w wyrobach, technologiach, bilansie masowym oraz metod, technik i narzędzi do identyfikacji i oceny tego stanu, np. DPSIP, LCA

**Słowa kluczowe:**

zielona chemia, wyrób, proces, ocena cyklu życia

Discussed in this article issues concerning the principles of green chemistry and engineering introduced us in the area of widely understood ecological safety. The purpose of this paper is to indicate on the methodological basis for shaping and improving product/processes and technology analysis of selected sectors and identify, by analogy, on the need to revise some of the currently existing technologies for the best available techniques.

**Key words:**

green chemistry, product, process, life cycle assessment

## Wprowadzenie

Celem niniejszego artykułu jest wskazanie na możliwości wykorzystania zielonej chemii w wyrobach i procesach przemysłowych do poprawy stanu bezpieczeństwa środowiska naturalnego. Autorka poszukuje nowych obszarów wspomagających zmniejszanie negatywnego oddziaływania procesów wytwórczych na środowisko i zadaje sobie pytanie: jakie metody i narzędzia zielonej chemii zastosowane w wyrobach i procesach przemysłowych mogą wpłynąć na bezpieczeństwo ekologiczne? Artykuł dotyczy zagadnień metodologicznych i merytorycznych związanych z doskonaleniem wyrobów i procesów wytwórczych w kontekście oddziaływania na środowisko naturalne.

W badaniach zastosowano teoretyczne i empiryczne metody badawcze. Z teoretycznego punktu widzenia, do osiągnięcia celu i rozwiązania problemów badawczych posłużono się metodą studiów literaturowych oraz analizą opisową. Metody teoretyczne pozwoliły na analityczne zbadanie, uporządkowanie i opisanie badanego obszaru. W dalszej części zastosowano metody empiryczne w postaci obserwacji naukowej w celu uzyskania informacji o badanych faktach, zjawiskach i elementach składowych zielonej chemii. Do prezentacji wyników badań wykorzystano metody: opisową, tabelaryczną i graficzną.

W artykule odniesiono się do przykładowych procesów technologicznych wykorzystywanych w procesach przemysłowych, które są prowadzone zgodnie z zasadami zielonej chemii.

## Przegląd metod i narzędzi diagnostowania stanu środowiska naturalnego

Względy prawne, ekonomiczne i ekologiczne wymuszają na przedsiębiorstwach zmianę podejścia do procesów wytwórczych w obszarze uwarunkowań technologiczno-technicznych. W tym kontekście, dwie płaszczyzny są szczególnie istotne w kształtowaniu i doskonaleniu wyrobów/procesów produkcyjnych (rys. 1):

- skuteczność ekologiczna, czyli dążenie do tego, aby planowane działania oraz planowane i zamierzone wyniki obejmowały poprawę środowiskowych efektów działalności, spełnienie zobowiązań dotyczących zgodności i osiągnięcie celów środowiskowych. W konsekwencji działania te powinny być ukierunkowane na ochronę zdrowia i życia człowieka oraz środowiska naturalnego,
- efektywność ekonomiczna, która powinna wiązać się z takim zarządzaniem efektami środowiskowymi, aby minimalizować wykorzystanie zasobów naturalnych. Efekty te mogą odnosić się do zarządzania działaniami, procesami, wyrobami, systemami lub organizacjami.

Mają one zasadnicze znaczenie do wyboru planowanych przedsięwzięć inwestycyjnych w kontekście ochrony środowiska. W praktyce oznacza to potrzebę minimalizacji nakładów na jednostkę uzyskanego efektu (Borys, 2002, s. 51–54).

W celu diagnostowania stanu oddziaływania na środowisko naturalne przez wyroby i technologie oraz poszukiwania przyczyn tego stanu i sposobów ich rozwiązania możemy zastosować model DPSIP. Ideowy schemat tego modelu został przedstawiony na rysunku 2. Poprzez zastosowanie analizy wskaźnikowej określamy **czynniki sprawcze** (driving force) wywołane przez wyroby, procesy, które emitują zanieczyszczenia,

a zatem wywierają → **presję** (pressures) na środowisko. To z kolei znajduje odzwierciedlenie w → **stanie** (state) tego środowiska i jego komponentach oraz nie pozostaje bez → **wpływu** (impact) na ludzkie zdrowie i stan ekosystemów, zmuszając do → **reakcji** (response) na niekorzystne zmiany (Kulczyk, 2001).

Zastosowanie modelu daje możliwość identyfikacji, analizy i oceny całego łańcucha przyczynowo-skutkowego w odniesieniu oddziaływania wyrobów i procesów przemysłowych na środowisko. Model DPSIR opiera się na liniowej zależności przyczynowo-skutkowej pomiędzy poszczególnymi ogniwami łańcucha (czynniki sprawcze, presję, stan, oddziaływanie, środki zaradcze). Ponadto uwzględnia możliwość wystąpienia sprzężenia zwrotnego, ukierunkowanego na każde z ogniw. W modelu tworzy się i porządkuje wskaźniki wyodrębnione przy zachowaniu kryteriów doboru i zasad zaszeregowania modelu DPSIR (Pylak, 2012).

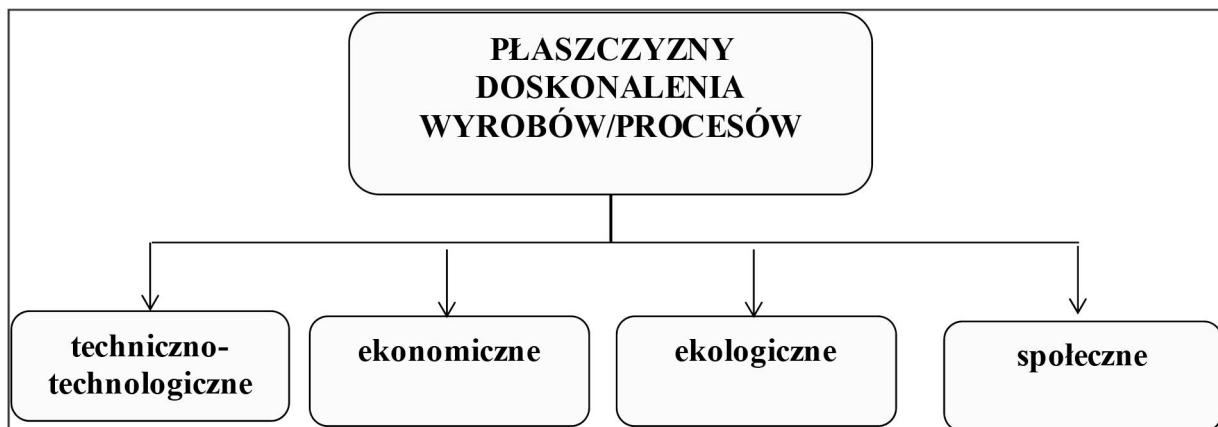
Dobra praktyka wskazuje na możliwość zastosowania tego modelu np. w koncepcji zrównoważonej chemii, która służy zapobieganiu skażeniom środowiska naturalnego.

Konsekwentnie w ślad za ideą zielonej chemii istnieje możliwość wprowadzenia koncepcji zrównoważonego rozwoju do laboratoriów analitycznych i ocena uciążliwości środowiskowej laboratoriów i metod analitycznych z zastosowaniem np. techniki Life Cycle Assessment LCA (Namieśnik, 2009).

Głównym założeniem ekologicznej oceny cyklu życia (LCA) jest dążenie do wykazania, w drodze bilansów materiałowych i energetycznych wszystkich czynników, związanych z danym wyrobem mających potencjalny wpływ na środowisko, biorąc pod uwagę skutki powstawania i istnienia określonego wyrobu. LCA dotyczy złożonych interakcji między wyrobem i środowiskiem. Podstawowe zadania w tej technice (ISO 14044, 2006) wiążą się m.in. z:

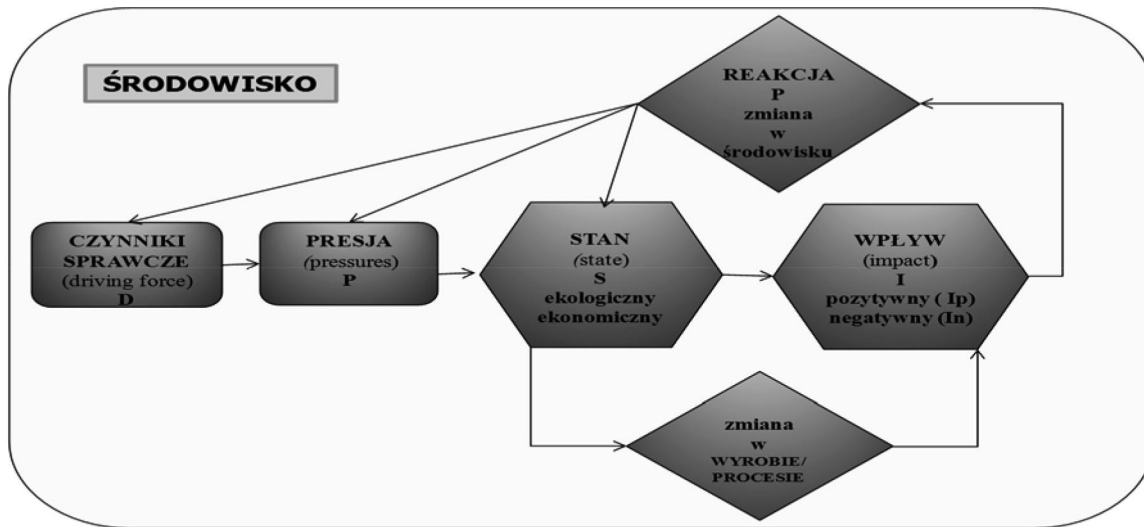
Rysunek 1

Kryteria doskonalenia wyrobów/procesów wytwórczych



Źródło: opracowanie własne.

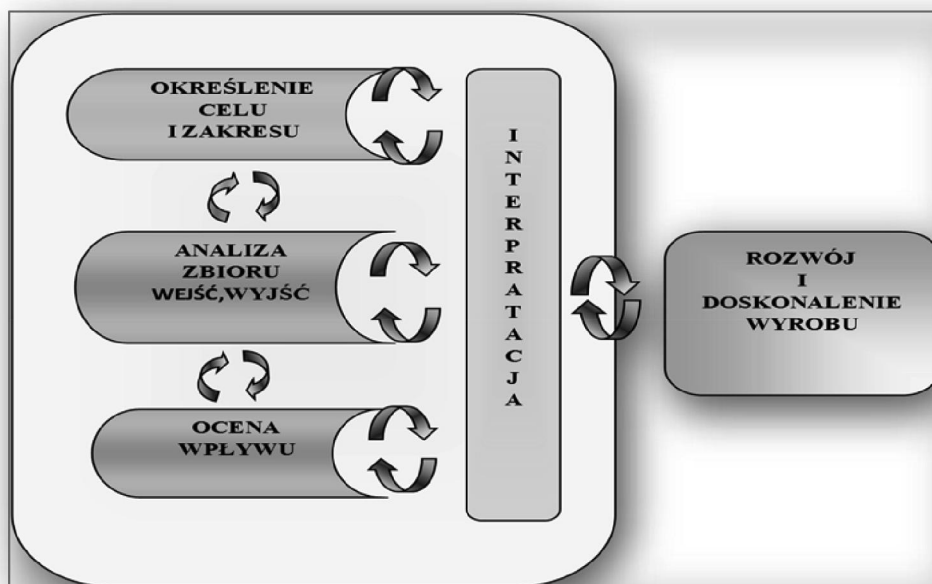
Rysunek 2  
Schemat modelu D-P-S-I-P do diagnozowania stanu środowiska



Źródło: opracowanie własne.

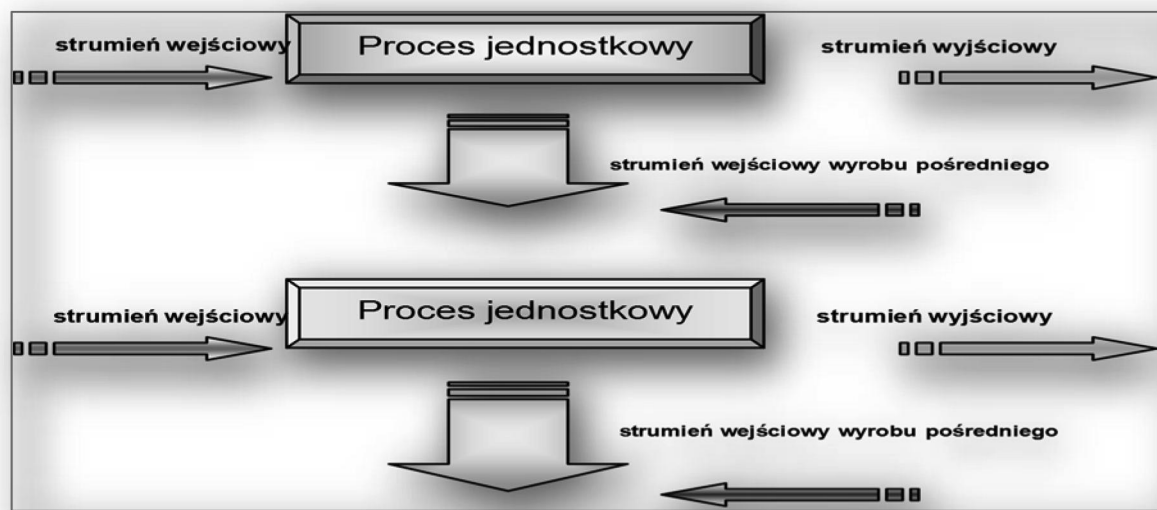
- dokumentowaniem potencjalnych wpływów wyrobu na środowisko podczas wszystkich faz jego cyklu życia,
  - ustaleniem wzajemnych powiązań i wpływu na środowisko, czyli gdzie unika się transferu zanieczyszczeń,
  - określeniu punktu odniesienia do doskonalenia wyrobów,
- Ocena oddziaływań środowiskowych wymaga określenia, które zasoby
- jaki potencjał oddziaływań są związane z wyrobem, które źródła oddziaływań
  - interakcje są najbardziej istotne. Strumień wejściowy stanowią np. energia, surowce, emisje, inne aspekty, który wchodzi do procesu jednostkowego, a strumień wyjściowy to czynniki, przetworzone w wyniku procesu. Zostało to, w sposób schematyczny przedstawione na rys. 3.

Rysunek 3  
schematyczny zbiór procesów jednostkowych w systemie LCA



Źródło: opracowanie własne na podstawie PN-EN ISO 14040: Zarządzanie środowiskowe. Ocena cyklu życia. Zasady i struktura, PKN, Warszawa 2009.

Rysunek 4  
Etapu oceny cyklu życia



Źródło: opracowanie własne na podstawie PN-EN ISO 14040: Zarządzanie środowiskowe. Ocena cyklu życia. Zasady i struktura. PKN, Warszawa 2009.

Przypisanie konkretnemu wyrobowi oddziaływań środowiskowych wymaga określenia struktury wyrobu/procesu (dekompozycji wyrobu, procesu), na który składa się zbiór połączonych materiałowo i energetycznie procesów jednostkowych, spełniających określone funkcje, a przede wszystkim określenia obszaru styku między wyrobem a środowiskiem. Skutki oddziaływań środowiskowych są wynikiem interakcji wielu czynników o skomplikowanym wielokryterialnym charakterze powiązań w ramach powiązanych etapów (rys. 4).

LCA jest procesem dynamicznym, składającym się z czterech wzajemnie powiązanych etapów:

- określenie celu i zakresu badań,
- inwentaryzację zbioru istotnych wejść i wyjść w systemie wyrobu (analiza zbioru),
- ocenę potencjalnych wpływów na środowisko związanych z tymi wejściami i wyjściami (ocena wpływu),
- interpretację rezultatów analizy zbioru oraz oceny wpływu w odniesieniu do celów badań.

Jednym z najważniejszych zastosowań analizy LCA jest możliwość identyfikacji oraz oceny oddziaływania na środowisko konkretnego wyrobu lub procesu technologicznego w całym cyklu życia, bądź też w poszczególnych jego etapach: wydobywania surowców, produkcji, użytkowania oraz końcowego zagospodarowania. Dzięki kompleksowej analizie aspektów środowiskowych i wskazaniu miejsc generujących największe zagrożenie można ustalać sposoby minimalizowania wpływu wyrobu lub procesu na środowisko, np. poprzez doskonalenie technologii w tej fazie życia wyrobu czy procesu, który jest najbardziej uciążliwy dla środowiska.

LCA pozwala na porównanie alternatywnych produktów i technologii wytwarzania pod kątem środowiska. Przedsiębiorstwo korzystające z LCA może ustalić faktyczne skutki jakie badany wyrób wywiera na środowisko, a tym samym wprowadzić metody skutecznego likwidowania tego wpływu. LCA może służyć do tworzenia strategii w zakresie logistyki wyrobów i ich opakowań, czy na przykład do projektowania wyrobów lub procesów (Adamczyk, 2004, Lewandowska, 2006). Stanowi wszechstronne narzędzie i posiada szeroki zakres zastosowań. Nie jest jednak idealne i jak większość metod, posiada również pewne ograniczenia. Najważniejsze mocne strony LCA to przede wszystkim (Lewandowska, 2006):

- elastyczność — możliwość dopasowania do analizowanego konkretnego produktu (wyrób, proces technologiczny, usługa),
- kompleksowość — analiza może obejmować cały cykl życia wyrobu, jak również tylko pojedynczy etap istnienia wyrobu np. etap końcowego zagospodarowania,
- szerokie spektrum zastosowań — zarówno do projektowania wyrobów, jak i doskonalenia już istniejących, w znakowaniu środowiskowym,
- włączenie oceny wpływu na środowisko — LCA umożliwia pełną ocenę wpływu produktu na środowisko,
- możliwość łączenia z innymi narzędziami (MFA, SFA, LCC),
- wynikiem badania LCA jest konkretna wartość,
- interdyscyplinarność — LCA łączy wiedzę przyrodniczą z wiedzą humanistyczną.

Wśród słabych stron tej techniki można wymienić to, że:

- są obciążone pewną subiektywnością,
- mogą być kosztowne i czasochłonne,
- są interdyscyplinarne i wymagają specjalistycznej wiedzy oraz doświadczenia.

## Analiza rozwoju zielonej chemii w procesach technologiczno-przemysłowych

Badania ostatnich lat wskazują, że np. technologie przemysłowe w chemii mogą odgrywać znaczącą rolę w rozwiązywaniu problemów dotyczących środowiska naturalnego, np. w gospodarowaniu odpadami, wykorzystaniu energii. Naukowcy pracują nad bardziej zrównoważonymi i przyjaznymi środowisku metodami.

Z raportu OECD wynika, że światowa produkcja substancji i odczynników chemicznych wzrasta o ok. 3% rocznie. W kontekście tych danych nie bez znaczenia ma rozwój chemii przyjaznej środowisku, który w konsekwencji stał się bodźcem do sformułowania pojęcia oraz zasad zielonej chemii.

Jak pisze Bogdan Burczyk „zielona chemia jest odpowiedzią chemików na globalne zagrożenia, przed jakimi stoi cywilizacja ziemską, stając się nową filozofią prowadzenia badań wpisujących się w paradygmat zrównoważonego rozwoju” (Burczyk, 2014). Wskazuje również na konieczność wprowadzenia zasad i osiągnięć zielonej chemii do programów nauczania, zwłaszcza w szkolnictwie wyższym.

W tym miejscu nasuwa się pytanie. Jakie osiągnięcia wnosi zielona chemia/inżynieria do procesów wytwórczych, z punktu widzenia ochrony środowiska?

Agencja Ochrony Środowiska USA (EPA) definiuje termin „zielona chemia” jako projektowanie

produktów i procesów chemicznych, które zmniejszają lub eliminują użycie lub wytwarzanie substancji niebezpiecznych. Dotyczy całego cyklu życia produktu chemicznego (rys. 5), w tym jego projektowania, produkcji, użytkowania i utylizacji (EPA, 2015).

Uwzględnia wszystkie dziedziny chemii rozwiązując problemy zanieczyszczeń na poziomie molekularnym czyli u źródła, poprzez zmniejszenie lub wyeliminowanie zagrożeń związanych z surowcami chemicznymi, reagentami, rozpuszczalnikami i innymi. Dotyczy nowatorskiego podejścia do alternatywnych metod syntezy, przeróbki i wykorzystania związków chemicznych. Ze względu na odniesienie do różnych innowacyjnych rozwiązań naukowych związanych z rzeczywistymi problemami środowiskowymi, stała się nauką interdyscyplinarną.

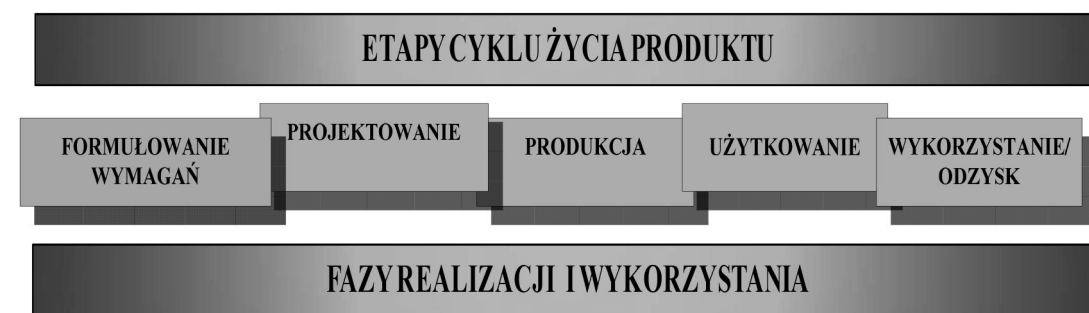
Zielona chemia/technologia mieści się na szczycie hierarchii sposobów postępowania z odpadami, której priorytetem jest zapobieganie powstawaniu odpadów poprzez niedopuszczanie do ich powstania (Krupnik, 2015 a, Krupnik, 2015). Jest to zasada o charakterze prewencyjnym, postulatywnym, zmierzająca do działań zgodnie z którymi recykling odpadów, ich składowanie powinny być stosowane wtedy, jeśli powstaniu odpadów nie udało się zapobiec.

Koncepcja zielonej chemii opiera się na dwunastu zasadach, które wskazują na wszechstronne i wielokryterialne, czyli holistyczne podejście do ochrony środowiska. Obejmują one wszystkie etapy procesu technologicznego (Foltynowicz, 2004, Majewska, 2010).

1. *Poszukiwanie* (projektowanie) *syntez chemicznych* zapobiegających powstawaniu odpadów.
2. *Oszczędzanie surowców* — *gospodarka atomami*, poprzez maksymalne wykorzystanie i włączenie do produktu finalnego wszystkich materiałów używanych w procesach chemicznych.
3. *Ograniczanie używania niebezpiecznych związków*. Poszukiwanie takich metod syntezy, aby używane były jako substraty i wytwarzane takie substancje,

Rysunek 5

Cykl życia produktu chemicznego



Źródło: opracowanie własne.

- które nie są szkodliwe (toksyczne) lub szkodzą w niewielkim stopniu środowisku i organizmom żywym.
4. *Poszukiwanie bezpiecznych produktów chemicznych*, które będą spełniały swoją funkcję przy minimalizacji ich toksyczności.
  5. *Używanie bezpiecznych rozpuszczalników i odczynników*.
  6. *Efektywne wykorzystanie energii* niezbędnej do prowadzenia procesów chemicznych z uwzględnieniem aspektów środowiskowych i ekonomicznych. Tam gdzie to możliwe przeprowadzanie reakcji chemicznych w warunkach otoczenia (temperatura, ciśnienie).
  7. *Wykorzystywanie surowców ze źródeł odnawialnych*. Tam gdzie jest to możliwe z technologicznego i ekonomicznego punktu widzenia, surowce i materiały używane w procesach wytwarzania chemikaliów powinny pochodzić ze źródeł odnawialnych.
  8. *Ograniczanie stosowania procesów deprywatywacji (np. grup blokujących, ochronnych)*. Procesy te wymagają dodatkowych odczynników, czyli źródło odpadów.
  9. *Wykorzystywanie katalizatorów w procesach i reakcjach chemicznych*. Wytwarzanie produktów chemicznych na drodze katalizacyjnej jest korzystniejsze niż prowadzenie reakcji chemicznych w warunkach stechiometrycznych.
  10. *Poszukiwanie możliwości degradacji*. Wytwarzanie produktów chemicznych w taki sposób, aby po czasie użytkowania mogły ulec bezpiecznej degradacji.

11. *Wprowadzenie analityki procesowej w czasie rzeczywistym*. Opracowanie i stosowanie procedur analitycznych, które umożliwią kontrolę procesów technologicznych w czasie rzeczywistym, ponieważ niekontrolowany przebieg procesów wytwórczych daje możliwość powstawania substancji szkodliwych.

12. *Zapewnienie bezpieczeństwa chemicznego, celu minimalizowania wypadków*.

Zasady te sprowadzają się do eliminowania niebezpiecznych substancji i technologii poprzez: rozważny dobór metody prowadzenia procesów chemicznych (preferowane są bardzo selektywne katalizatory, w szczególności enzymy) i reagentów (eliminowanie toksycznych odczynników, a także rozpuszczalników), stosowanie surowców odnawialnych oraz dążenie do wprowadzania produktów biodegradowalnych (Lewandowska, 2006).

Zielona chemia to wyzwania i nowe kierunki rozwoju laboratoriów analitycznych. W tabeli 1. Przedstawiona została koncepcja rozwoju zielonych laboratoriów analitycznych. Znalazły się w niej propozycje oceny uciążliwości środowiskowej laboratoriów i metodyk analitycznych z zastosowaniem oceny cyklu życia (LCA). Założenia tej techniki zostały omówione w rozdziale 1.

Rozwiązania metodyczne decydujące o „zielonym” charakterze analityki chemicznej to (Namięśnik, 2009):

- eliminacja (lub co najmniej ograniczenie zużycia odczynników chemicznych a w szczególności rozpuszczalników organicznych, natomiast wykorzystanie tzw. bezrozpuszczalnikowych technik analizy,

Tablica 1

Zestawienie elementów koncepcji rozwoju zielonych laboratoriów analitycznych

KONCEPCJA ROZWOJU ZIELONYCH LABORATORIÓW ANALITYCZNYCH
<i>Poszukiwanie nowych bezpośrednich technik analitycznych</i>
Bezrozpuszczalnikowe techniki przygotowania próbek do analizy
Nowe czynniki ekstrakcyjne: <ul style="list-style-type: none"> <li>■ ciecz jonowa</li> <li>■ woda w stanie podkrytycznym</li> </ul>
<i>Czynniki wspomagające operacje i czynności w laboratorium</i>
<ul style="list-style-type: none"> <li>■ promieniowanie mikrofalowe</li> <li>■ promieniowanie ultradźwiękowe</li> <li>■ promieniowanie UV</li> </ul>
<i>Integracja systemów analitycznych</i>
<i>Ocena uciążliwości środowiskowej laboratorium i metodyk analitycznych z zastosowaniem oceny cyklu życia (LCA)</i>

Źródło: opracowanie własne na podstawie: Namięśnik J., *Zielona chemia analityczna*, Prezentacja, Politechnika Gdańska, Ślesin 2009, s. 9.

Tablica 2

„Zielone” media reakcyjne wykorzystywane w laboratoriach analitycznych

WODA	
A. Układy jednofazowe <ul style="list-style-type: none"> <li>■ woda / rozpuszczalnik / reagent</li> <li>■ układy mikroheterogeniczne: roztwory micelarne, mikroemulsje: (woda/olej i olej/woda)</li> </ul>	B. Układy dwu i wielofazowe <ul style="list-style-type: none"> <li>■ woda/ciekła faza organiczna</li> <li>■ woda / ciało stałe</li> <li>■ woda/ciekła faza organiczna /ciało stałe</li> </ul>
PŁYNY W STANIE NADKRYTYCZNYM dinitlenek węgla w stanie nadkrytycznym	
A. układy jednofazowe <ul style="list-style-type: none"> <li>■ scCO<sub>2</sub>/reagent</li> <li>■ mikroemulsje woda / scCO<sub>2</sub></li> </ul>	B. układy dwufazowe <ul style="list-style-type: none"> <li>■ woda/scCO<sub>2</sub></li> <li>■ ciało stałe (katalizator) / scCO<sub>2</sub></li> </ul>
woda w stanie nadkrytycznym CIECZE JONOWE	

Źródło: Namieśnik J., Curylo J., *Zielona chemia*, Prezentacja, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, s. 10–18.

- zmniejszenie emisji par i gazów poprzez hermetyzację naczyń i urządzeń, zmniejszenie ścieków i odpadów stałych wytwarzanych w laboratoriach analitycznych;
- oszczędzanie energii,
- eliminacja z toku analizy odczynników o wysokiej toksyczności i/lub ekotoksyczności (np. zastępowanie benzenu przez inne rozpuszczalniki); zmniejszenie praco- i energochłonności operacji analitycznych poprzez automatyzację i robotyzację.

Osiągnięcie tych celów wydaje się możliwe poprzez wykorzystanie tzw. „zielonych” mediów reakcyjnych w czynnościach wykonywanych w laboratoriach analitycznych. Zostały one zestawione w tabeli 2.

Obecnie w procesach technologicznych i przemysłowych duży nacisk kładzie się na zastąpienie procesów, głównie ekstrakcji, z uczestnictwem tradycyjnych rozpuszczalników technologiami prowadzonymi bez ich udziału lub wykorzystującymi płyny w stanie nadkrytycznym (SCFs — *supercritical fluids*) oraz cieczy jonowe (ILs — *ionic liquids*) (Pylak, 2012).

Stosowane w procesach przemysłowych, w skali technicznej rozpuszczalniki organiczne stanowią znaczne zagrożenie dla środowiska naturalnego. Dostają się do otoczenia w wyniku parowania, dotyczy to m.in. lotnych rozpuszczalników (VOC) oraz wycieków. Nowe opracowania syntez związków zmierzają do wyeliminowania rozpuszczalników lub zastąpienia związków z grupy VOC nieszkodliwymi tanimi mediami (Majewska, 2010).

W zielonej chemii istotne jest zastosowanie płynów nadkrytycznych jako rozpuszczalników i mediów reakcyjnych. Ciecz lub gaz osiągają stan nadkrytyczny i stają się płynami w stanie nadkrytycznym SCFs

(*supercritical fluids*), gdy temperatura i ciśnienie w jakim się znajdują przekracza wartość ich parametrów krytycznych (rys. 6.): temperatury (T<sub>kr</sub>) i ciśnienia (P<sub>kr</sub>). SCFs mają lepkość zbliżoną do gazów, gęstość do cieczy oraz wysokie współczynniki dyfuzji. Można łatwo sterować ich gęstością i zdolnością do rozpuszczania związków różniących się masą cząsteczkową i polarnością (cs CO<sub>2</sub>, sc H<sub>2</sub>O.) (Namieśnik, 2009).

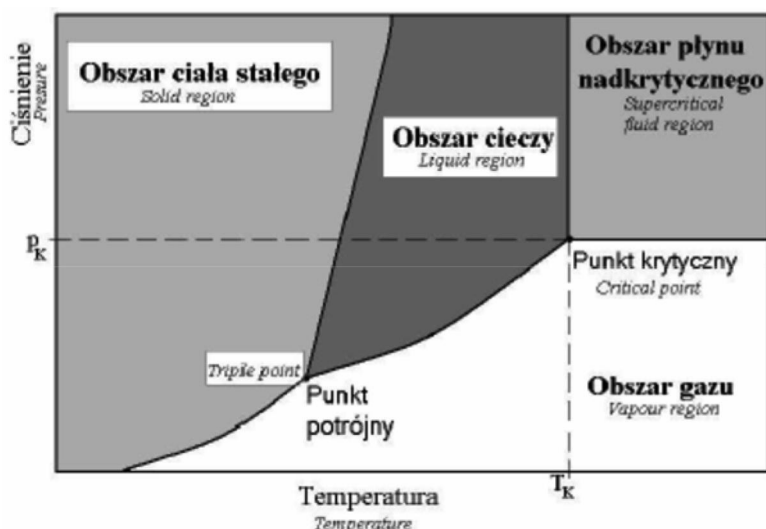
Możemy podać wiele przykładów zastosowania zielonej chemii w praktyce, np. wprowadzenie do produkcji kwasu tereftalowego metodą katalitycznego utlenienia ksylenu. Rocznie na świecie wytwarza się 25 mln ton kwasu tereftalowego. Zmniejsza się liczbę etapów pośrednich reakcji, a selektywność reakcji jest porównywalna z rozwiązaniem konwencjonalnym. Drugi przykład wiąże się z zastosowaniem surfaktantów wykazujących aktywność powierzchniową w sc CO<sub>2</sub> (suche czyszczenie odzieży). Zastosowanie sc CO<sub>2</sub> jako medium reakcyjnego dla procesów polikondensacji w fazie stopionej (synteza poliestrów, poliwęglanów i poliamidów).

Bogata różnorodność związków chemicznych, obecnych w surowcach pochodzenia roślinnego i zwierzęcego, powoduje, że zastosowanie ekstrakcji dinitlenkiem węgla w stanie nadkrytycznym znajduje coraz szersze zastosowanie szczególnie w przemyśle spożywczym, ale również farmaceutycznym i kosmetycznym (Lewandowska, 2006).

Również w przemyśle spożywczym duży nacisk kładzie się na zastąpienie procesów, głównie ekstrakcji, z uczestnictwem tradycyjnych rozpuszczalników technologiami prowadzonymi bez ich udziału lub wykorzystującymi płyny w stanie nadkrytycznym (SCFs — *supercritical fluids*) oraz cieczy jonowe (ILs — *io-*

Rysunek 6

Obszar płynu w stanie nadkrytycznym



Źródło: Namieśnik J., Curyło J., *Zielona chemia*, Prezentacja, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, s. 10–18.

*nic liquids*) (Paryjczak, 2005).

W Niemczech już w 1978 roku zastosowano ekstrakcję nadkrytyczną  $\text{sc CO}_2$  do przemysłowego otrzymywania bezkofeinowej kawy w temperaturze 36 K i pod ciśnieniem 16÷22 MPa. Ekstrakcja nadkrytyczna znajduje zastosowanie do pozyskiwania oleju z nasion rzepaku, ekstraktów korzennych i przyprawowych, usuwania substancji smolistych i nikotyny z liści tytoniu, otrzymywania olejków eterycznych z surowców roślinnych, m.in. z lawendy, rumianku, kolendry, arcydzięgla, czosnku, a także do oczyszczania produktów zbożowych i ryżowych od pestycydów i metali ciężkich (Wolski, 2001).

Ciecze jonowe nazywane rozpuszczalnikami XXI wieku spełniają wymagania zielonej chemii. Ciecze jonowe są związkami o budowie soli, w których kation zawsze ma charakter organiczny, a anion zwykle nieorganiczny. W temperaturze pokojowej są cieczkami przypominającymi wodę, co wyróżnia je spośród innych związków jonowych, które są głównie krystalicznymi ciałami stałymi. Znane są trzy typy cieczy jonowych: czwartorzędowe sole amoniowe, sole iminiowe, sole fosfonowe (Pernak, 2003).

Posiadają one następujące właściwości (Namieśnik, 2009):

- rozpuszczają związki zarówno nieorganiczne (włącznie z niektórymi skałami i węglem), jak i organiczne (od prostych rozpuszczalników po polimery)
- są termicznie stabilne. Charakterystyczny jest zakres temperatury w jakiej występują w stanie ciekłym. Przyjmuje się, że zakres ten jest większy niż 300°C. Ich temperatura wrzenia jest wysoka, często wynosi powyżej 350°C,

- najczęściej nie mieszają się z wodą,
- są nielotne (bardzo mała prężność par w temperaturze 25°C,
- rozpuszczają katalizatory, szczególnie kompleksy metali przejściowych, nie uszkadzając jednocześnie ścianek reaktora szklanego czy stalowego.

Analizując właściwości cieczy jonowych powszechnie stosowanych rozpuszczalników (tab. 3) możemy stwierdzić, że żaden z powszechnie stosowanych rozpuszczalników nie jest cieczą w tak dużym przedziale temperatur (Pernak, 2000).

Ciecze jonowe są doskonałymi rozpuszczalnikami wielu związków organicznych, a także polimerów. Charakteryzują się ponadto dużą stabilnością termiczną, co szczególnie ważne z punktu widzenia ochrony środowiska, małą prężnością par, a tym samym małą lotnością. Stanowią one doskonałe środowisko reakcji, z którego można pod zmniejszonym ciśnieniem oddestylować lotne produkty, a pozostałość jako rozpuszczalnik ponownie wykorzystać do reakcji. Na podkreślenie zasługuje fakt, że większość z nich nie wykazuje toksyczności. Ciecze jonowe zostały zastosowane jako rozpuszczalniki do wielu syntez chemicznych, a także w procesie przetwarzania celulozy, zastępując bardzo toksyczny disiarczek węgla (Paryjczak, 2008).

Zielona chemia, szukając praktycznego wykorzystania dała inspirację do powstania nowych procesów technologicznych. Konsekwencją takiego podejścia jest np. opracowywanie i wdrażanie do produkcji nowych metod przetwarzania surowców odnawialnych poprzez zastosowanie odpadowej celulozy oraz biomasy do produkcji chemikaliów. Dotyczy to na przykład produkcji opakowań. Istotnym problemem śro-



Tablica 3  
Właściwości fizykochemiczne wybranych rozpuszczalników

Rozpuszczalnik	TT [°C] temperatura topnienia	TW [°C] temperatura wrzenia	TW-TT [°C] zakres temperatur, w którym rozpuszczalnik jest cieczą
Amoniak	-78	-34	163
Benzen	5	80	44
Woda	0	100	75
Chloroform	-63	61	100
Aceton	-94	56	124
Octan etylu	-84	77	150
Metanol	-98	65	161
Heksan	-95	69	164
Nitrobenzen	6	211	205
Dimetyloformamid	-61	153	215
Ciecz jonowa	~ -96	>200	>300

Źródło: J. Pemak, *Przem. Chem.*, 79, 150 (2000).

dowiskowym i ekonomicznym jest obecnie gospodarowanie odpadami opakowaniowymi. Do produkcji opakowań wykorzystuje się w 99% polimery nieulegające degradacji, takie jak: polietylen, polipropylen oraz politereftalan etylu (PET). Procesy przetwarzania odpadów opakowaniowych są kosztowne i nieoptymalne dla środowiska. Rozwiązaniem problemu może być produkcja opakowań z polimerów biodegradowalnych. Biodegradacja jest procesem, w którym następuje rozkład (degradacja) polimeru w odpowiednich warunkach wilgotności i temperatury środowiska (w warunkach kompostowania). Polimery biodegradowalne są całkowicie przetwarzane przez mikroorganizmy na ditlenek węgla, wodę i humus (Lewandowska, 2006).

Przykłady zastosowania celulozy odpadowej oraz biomasy do produkcji chemikaliów są bardzo obiecujące. Firma Biofine Inc. znalazła sposób na ich wykorzystanie. Opracowała proces pozyskiwania kwasu lewulinowego w wyniku działania rozcieńzonego kwasu siarkowego na odpadową celulozę w temperaturze 200–220°C. Jest on ok. dziesięciokrotnie tańszy od produkowanego tradycyjną metodą (Majewska, 2010).

Kolejnym ważnym gospodarczo zagadnieniem jest wykorzystywanie surowców odnawialnych do produkcji biopaliwa. Biomasa do ich produkcji otrzymuje się z intensywnych upraw rolniczych (rzepak, zboża, kukurydza, buraki lub szybko rosnące drzewa lub krzewy) (Krupnik, 2016, Krupnik, Mitkow, 2017). Można z nich uzyskać półprodukty dla dalszych procesów produkcyjnych. Należy tu przede wszystkim wymienić polisacharydy (celuloza, skrobia) oraz triglicerydy (oleje, tłuszcze). Biopaliwa stwarzają także możliwość utylizacji odpadów tłuszczowych (Namie-

śnik, 2014). Usuwanie ich jest uciążliwe dla środowiska naturalnego. Najkorzystniejszą metodą utylizacji tego typu odpadów jest wykorzystanie ich do produkcji biodiesla — biopaliwa, które przyciąga coraz większą uwagę przemysłu samochodowego ze względu na możliwość zastąpienia olejów napędowych w silnikach wysokoprężnych (Al-Zuhair, 2006). Stosowanie biodiesla jest neutralne dla środowiska, ponieważ pozwala utrzymać zbilansowany poziom CO<sub>2</sub> w atmosferze. W wyniku jego spalania nie powstają w dużych stężeniach inne, niebezpieczne związki chemiczne, takie jak: tlenki siarki, tlenki węgla czy węglowodory aromatyczne. Jest to paliwo nietoksyczne i w pełni odnawialne.

Kolejnym wyzwaniem w zielonej chemii jest projektowanie produktów finalnych w taki sposób aby nie stanowiły zagrożenia po zakończeniu ich użytkowania (możliwość degradacji). Do praktyki agrochemicznej są wprowadzane pestycydy, które mogą być traktowane jako bezpieczne produkty chemiczne. Co roku eksperci Agencji Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych (EPA) przyznają nagrodę w kategorii bezpieczne chemikalia. W ciągu pierwszych 6 lat aż pięciokrotnie nagrodę otrzymały zespoły, które opracowane nowe preparaty pestycydowe (Namieśnik, 2014), np. za Spinosad. Insektycyd zwalczający nicienie, chrząszcze, muchy, pchły i inne, posiadający właściwości neurotoksyczne, powodujące paraliż i śmierć. Nie ulega bioakumulacji i jest mało toksyczny dla ssaków i ptaków. Inny przykład firmy Agra Quest, która opracowała fungicyd Serenade. Fungicyd Serenade należy do coraz liczniejszych w ostatnich latach grup biopestycydów na podstawie feromonów i drobnoustrojów, głównie drobnoustrojów rodzaju *Bacillus*, takich jak *Bacillus Thunugiensis*

(Bt). Działanie tego fungicydu polega na przeciwgrzybiczej aktywności przeszło 30 lipopeptydów, szczepu QST-713 *Bacillus subtilis*. Serenade wytwarza na powierzchni liści fizyczną barierę zapobiegającą przenikaniu patogenów do tkanek roślinnych, a lipopeptydy tworzą mieszane micelle, które dziurawią błony komórkowe grzybów, zapobiegając w ten sposób ich rozwojowi (Lewandowska, 2006).

Obecnie również w przemyśle spożywczym duży nacisk kładzie się na reakcje katalityczne, które stanowią filar zielonej chemii. Katalizatory, dzięki selektywności, przyczyniają się do redukcji ilości odpadów w produkcji, a poprzez zmniejszenie zużycia energii aktywacji powodują, że procesy z ich udziałem przebiegają w niższych temperaturach. Zgodnie z zasadami zielonej chemii, reakcje katalityczne, szczególnie wysoselektywne, powinny być przedmiotem preferencji. Wybitną selektywnością odznaczają się biokatalizatory, czyli enzymy. Enzymy są bardzo efektywnymi katalizatorami — cechuje je większa aktywność niż katalizatory syntetyczne, ulegają całkowitej degradacji i w przeciwieństwie do katalizatorów syntetycznych, np. katalizatorów metalicznych, nie powodują skażenia środowiska. Coraz częściej obserwuje się przestawianie produkcji z klasycznych metod chemicznych na metody biotechnologiczne (Lewandowska, 2006). Reakcje enzymatyczne mogą być prowadzone w środowisku wodnym, w łagodnych warunkach temperatury pokojowej. Enzymy zostały uznane za bezpieczne dodatki do żywności i znalazły się na liście GRAS (*Generally Recognized as Safe*), przez U.S. FDA (*Food and Drug Administration*).

Przyczyny wzrostu zainteresowania tymi technikami można sprowadzić do dwóch aspektów (Namieśnik, 2014):

- 1) aspektu środowiskowego czyli zrzucania do środowiska zlewek rozpuszczalników (niekiedy o wysokiej toksyczności i ekotoksyczności).
- 2) aspektu ekonomicznego czyli: wysokiej ceny rozpuszczalników o wysokim stopniu czystości oraz kosztów związanych z recykulacją używanych rozpuszczalników (destylacja, frakcjonowanie, itp.).

## Podsumowanie

Zielona chemia to nowy perspektywiczny i długofalowy sposób myślenia chemików. W ostatnich latach rozwija się jako nauka interdyscyplinarna, mając swoje odniesienie m.in. do ekonomii i ekologii. Nie-

które z zasad zielonej chemii dały inspirację do projektowania na poziomie molekularnym, ponieważ szkodliwość związków chemicznych wynikająca z jego właściwości chemicznych (reaktywności), fizykochemicznych (np. palności, wybuchowości), toksycznych (kancerogennych, teratogennych, mutagennych) oraz odporności na (bio) degradację jest związana z budową i strukturą przestrzenną jego cząsteczek (Paryjczak, 2008) oraz do powstawania nowych procesów technologicznych, inżynierskich i przemysłowych.

Zgodnie z zasadami zrównoważonego rozwoju zmiany zmierzają do innowacyjności, nie tyle procesów, co produktów w celu niedopuszczania do powstawania niebezpiecznych odpadów u źródła. Nie wydaje się, aby w najbliższych latach technologie zielonej chemii całkowicie zastąpiły konwencjonalne, ale mogą przyczynić się do ograniczenia negatywnego oddziaływania na środowisko stosowanych środków chemicznych.

Stosowane w zielonej chemii ciecze jonowe i płyny nadkrytyczne zaliczane są do nowej klasy rozpuszczalników o niespotykanych dotychczas właściwościach. Często nazywane są rozpuszczalnikami XXI wieku, ponieważ dają możliwość opracowania czystszych i bardziej przyjaznych środowisku naturalnemu technologii chemicznych. Najczęściej stosowanymi w praktyce substancjami w stanie nadkrytycznym są bezpieczne ekologicznie: ditlenek węgla (pod warunkiem pracy w obiegu zamkniętym) i woda.

W zielonej chemii w odróżnieniu od tradycyjnej chemii, projektuje się i wdraża nowe lub alternatywne nieszkodliwe substancje i materiały oraz bezpieczne procesy myśląc o późniejszym zagospodarowaniu zużytych produktów. W procesach technologicznych zaleca się oszczędność materiałów i energii oraz redukcję odpadów i kosztów produkcji. Badania zielonej chemii doprowadziły do: nowych metod syntezy z użyciem oryginalnych, selektywnych katalizatorów, zapewniających wysoki stopień przemiany surowców w pożądane produkty; syntez opartych na surowcach odnawialnych; syntez bez udziału rozpuszczalników; zastosowania nowych mediów reakcyjnych: stosowania wody jako rozpuszczalnika, płynów w warunkach nadkrytycznych, zwłaszcza „nadkrytycznego” ditlenku węgla stosowanego, zamiast niszczących ozon freonów (Krupnik 2016).

Analizując zagadnienia dotyczące zielonej chemii oraz przykłady zastosowanych technologii wybranych branż należy podkreślić ich związek z doskonaleniem wyrobów i procesów wytwórczych w kontekście oddziaływania na środowisko naturalne.

## Bibliografia

- Adamczyk, W. (2014). *Ekologia Wyrobów*. Warszawa: Polskie Wydawnictwo Ekonomiczne.
- Al-Zuhair, S. (2007). Production of biodiesel: possibilities and challenges. *Bioprod. Bioref.* (1), 57–66. <https://doi.org/10.1002/bbb.2>
- Marchetti, J. M., Miguela, V. U. i Errazu A. F. (2007). Possible methods for biodiesel production. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 11(6), 1300–1311.
- Borys, T. (2002). Wskaźniki rozwoju zrównoważonego. Podstawowe kierunki badań i zastosowań. *Ekonomia i Środowisko* 1(21), s. 51–54.
- Burczyk, B. (2014). *Zielona chemia*. Wrocław: Wyd. Politechnika Wrocławska.
- Foltynowicz, Z., Podleśny, A. (2004). Ocena Cyklu Życia (LCA) — zastosowania. *Problemy Ekologii* (3), 115–117.
- Krupnik, D., (2015). Wokół wojny handlowo-gospodarczej na płaszczyźnie ekologicznej, [w:] *Współczesna wojna handlowo-gospodarcza*, pod red. J. Płaczką, Difin, Warszawa, s. 318–320.
- Krupnik, D., (2015). Wybrane zagadnienia dotyczące systemu gospodarowania odpadami i transgranicznego ich przemieszczanie. *SLW* (42). <https://doi.org/10.5604/01.3001.0012.7157>
- Krupnik, D., Sz. Mítkow Sz., (2017). Select issues for chain management delivery biomass. *Systemy Logistyczne Wojsk* (47), s. 135–150.
- Krupnik, D., Zarządzanie kompletnym łańcuchem dostaw biomasy do celów energetycznych w aspekcie bezpieczeństwa ekologicznego, [w:] *Doskonalenie procesów produkcyjnych i logistycznych w systemie zarządzania organizacją*, Monografia nr 59, red. E. Staniewska, Sz. Mítkow, Politechnika Częstochowska, 2016, s. 117–134. <https://doi.org/10.17512/znpcz.2016.2.17>
- Krupnik, D., (2016). Doskonalenie procesów technologiczno-przemysłowych z punktu widzenia bezpieczeństwa człowieka i środowiska poprzez wprowadzenie zielonej chemii [w:] *Doskonalenie procesów produkcyjnych i logistycznych w systemie zarządzania organizacją*, monografia nr 60, red. M. Górską, P. Ślaski, Politechnika Częstochowska, s.148–164.
- Kusterka, M., (2005). Struktury przyczynowo-skutkowe jako podstawa opracowania systemów wskaźników zrównoważonego rozwoju. *Prace naukowe AE*, nr 1075, Wrocław.
- Kulczyk, J., M. Góralczyk, K. Konieczny, P. Przewrotki, A. Wąsik, (2001). *Ekologiczna ocena cyklu życia (LCA) nową techniką zarządzania środowiskowego*. IGSMiE PAN, Kraków.
- Lewandowska, A., (2006). *Środowiskowa ocena cyklu życia produktów na przykładzie wybranych typów pomp przemysłowych*. Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej w Poznaniu, Poznań.
- Majewska, E., Białecka-Florjańczyk E., (2010). Zielona chemia w przemyśle spożywczym. *Chemia – dydaktyka – ekologia – metrologia* 1(15).
- Namieśnik, J., Curyło, J., (2009). *Zielona chemia*, Prezentacja, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska.
- Namieśnik, J., (2009). *Zielona chemia analityczna*, Prezentacja, Politechnika Gdańska, Ślesin.
- Namieśnik, J., (2014). *Zielona chemia, technologia i inżynieria chemiczna — nowe opakowania dla starych treści*, Projekt nr POKL-04.01.02-00-237/12, „Innowacyjny inżynier — chemia dla gospodarki i środowiska regionu zachodniopomorskiego”, WTiCh ZUT, Szczecin.
- Pylak, K., Czyż, P. i Klimczak, T. (2012). *Raport badawczo-analityczny dla systemu monitoringu i ewaluacji Regionalnej Strategii Innowacji dla Mazowsza*. Wyd. Województwo Mazowieckie, Warszawa.
- Paryjczak, T., Lewicki, A. i Zaborski, M. (2005). *Zielona chemia*. PAN Oddział w Łodzi, Komisja Ochrony Środowiska, Łódź.
- Paryjczak, T., (2008). *Problemy Ekorozwoju* 1(3), s. 39–51.
- Paryjczak, T., (2008). *Zeszyty naukowe Wydziału budownictwa i inżynierii środowiska, Instytutu Chemii Ogólnej i Ekologicznej* (22). Politechnika Łódzka. <https://doi.org/10.17512/znb.2017.1.04>
- Pernak, J., (2000). Ciecze jonowe — rozpuszczalniki XXI wieku. *Przem. Chem.* 5(79), 150–153.
- Pernak, J., (2003). Ciecze jonowe. Związki na miarę XXI wieku. *Przem. Chem.* 8–9(82), 521–523.
- Wolski, T. i Ludwiczuk, A. (2001), Ekstrakcja produktów naturalnych gazami w stanie nadkrytycznym. *Przem. Chem.*, 7(80), 286–289.
- Akty prawne**  
 EPA.gov/greenchemistry/basics-green-chemistry — definition, (Last updated on June 10, 2015).  
 Green chemistry a U.S. EPA Program, (EPA), Last updated on February 2016.  
 PN-EN ISO 14044:2006, Zarządzanie środowiskowe — Ocena cyklu życia — Wymagania i wytyczne, PKN, Warszawa 2006.  
 Ustawa z 27 kwietnia 2001 r. Prawo Ochrony Środowiska, (Dz.U. Nr 62, poz. 627), art.3.

# Gospodarka Materiałowa i Logistyka

ZNAJDZIESZ

NAS

TU

www.gmi.l.pl

tel. 795 155 583

00-252 Warszawa

ul. Podwale 17