

Promowanie zrównoważonego rozwoju przez zieloną chemię, część 2

Promoting sustainability through green chemistry, Part 2

Tadeusz Paryjczak

*Institut Chemii Ogólnej i Ekologicznej Politechniki Łódzkiej, 90-924 Łódź,
ul. Zeromskiego 116, e-mail: tparyjcz@p.lodz.pl*

Streszczenie

Zielona chemia jest ważnym narzędziem w osiągnięciu zrównoważonego rozwoju. Wprowadzenie w życie zielonej chemii umożliwia otrzymać produkty chemiczne i przeprowadzić procesy które zmieniają lub eliminują użycie niebezpiecznych substancji, zapewniając ogólnej populacji zadowolenie ze wzrastającego standardu życia bez negatywnego wpływu na „zdrowie” Ziemi. Jeden z głównych celów zrównoważonego rozwoju to optymalne utrzymanie równowagi między wzrostem produkcji, a czystym i bezpiecznym środowiskiem.

Czystsze technologie chemiczne pozwolą dostarczyć społeczeństwu produkty i usługi w odpowiedzialny sposób w stosunku do środowiska.

Zielona chemia dostarcza rozwiązań do takich globalnych wyzwań jak zmiana klimatu, zrównoważone rolnictwo, energia, zatrucie środowiska i wyczerpywanie bogactw naturalnych.

Współpraca przemysłu i świata uniwersyteckiego jest konieczna, aby promować adaptacje zielonych chemicznych technologii umożliwiających zrównoważony rozwój społeczny.

Słowa kluczowe: zielona chemia, zrównoważony rozwój, zielone technologie, zasady zielonej chemii, ochrona środowiska

Abstract

Green Chemistry is an important tool in the achievement of sustainability. Its implementation, along with the design of chemical products and processes that reduce or eliminate the use and generation of hazardous substances, is essential if the expanding global populations are to enjoy an increased standard of living without exerting a negative impact on the health of the planet. One of the major goods of sustainability is the maintenance of an optimal balance between increased manufacturing output and a clean and safe environment. Cleaner technologies will allow chemical enterprises to provide society with the good and services on which it depends, albeit in an environmentally responsible manner.

Green chemistry can provide solutions for such global challenges as climate change, sustainable agriculture, energy, toxics in the environment and the depletion of natural resources.

A collaborative effort by industry, the academic world and government is needed to promote the adoption of the green chemistry technologies necessary to put a sustainable society in place.

Key words: green chemistry, sustainability, green technologies, principles of green chemistry, pollution prevention

Jednym z głównych celów zrównoważonego rozwoju to optymalne utrzymanie równowagi między wzrostem produkcji, a czystym, bezpiecznym i zdrowym środowiskiem.

Deklaracja z Rio dotycząca środowiska i rozwoju mówi, że „Ludzie są w środku trosk w zakresie zrównoważonego rozwoju i są upoważnieni do zachowania produktywnego życia

w harmonii z naturą”.

Znaczenie zrównoważonego rozwoju docenił Komitet Noblowski, przyznając nagrodę Nobla w 2004 r. Wangari Mathai za jej wkład „dla zrównoważonego rozwoju, demokracji i pokoju”. Za inicjatywę i wysiłki w celu promowania ekologicznych, społecznych i kulturalnych przemian w Afryce. Istotnym było stwierdzenie Norweskiego

Komitetu Noblowskiego, „że pokój na Ziemi zależy od naszej wydolności zabezpieczenia żyjącego środowiska”.

Obszarem, w którym ostatnio zrobiono znaczące wysiłki i uzyskano istotny postęp w zakresie zrównoważonego rozwoju związany jest z zieloną chemią

Jeśli popatrzymy na zieloną chemię od jej powstania we wczesnych latach 1990 możemy określić kierunki, wokół których ogniskowały się badania i zrobiono znaczne postępy w praktyce i te kierunki są nadal obszarem szczególnie zainteresowania zielonej chemii.

1. Problem surowcowy

Dążność ku większej różnorodności źródeł surowcowych to ważny obszar działania zielonej chemii. Zapas surowców naturalnych szczególnie energetycznych ulega dramatycznemu zmniejszeniu. Ponieważ trudno przewidzieć dokładnie datę opróżnienia paliw kopalnych (ropa, węgiel, gaz), które są podstawową bazą surowcową dla przemysłu chemicznego. Przejście do materiałów odnawialnych stało się koniecznością. Systematyczne badania podstawowe dotyczące wykorzystania ogromnych ilości surowców, które łaskawie dostarcza nam przyroda były i są prowadzone. Opracowanie skutecznych, ekonomicznych i życzliwych środowisku procesów na dużą skalę – zamianę materiałów odnawialnych (skrobia, glukoza, celuloza, lignina, oleje i tłuszcze naturalne) na surowce chemiczne, różne chemikalia, produkty pośrednie, środki farmaceutyczne i polimerowe jest ciągle ważnym celem dalszego rozwoju zielonej chemii i zrównoważonego rozwoju. Powinno się opracować długoterminową strategię, która musi być zakorzeniona w świecie uniwersyteckim i przemyśle chemicznym.

Drzewa i rośliny dostarczają rocznie największy objętościowo surowiec w postaci lignino-celulozy, zawierającej wagowo 40-50% celulozy, 25% hemicelulozy i 25% ligniny. Ważnym wezwaniem jest doprowadzenie tego surowca do dalszych szeroko możliwych przekształceń w przemyśle chemicznym.

Muszą być w to przedsięwzięcie zaangażowani badacze różnych dyscyplin, ażeby rozwiązać to centralne wezwanie.

Nowe katalizatory, nowe systemy procesowe przetwarzania i nowe hybrydy roślin będą niezbędne dla rozwiązania problemu.

Tylko przez te badania możemy uzyskać pełne korzyści z obfitego odnawialnego łatwo dostępnego surowca. Innym w dużej ilości produkowanym na świecie materiałem jest chityna substancja stanowiąca szkielet zewnętrzny skorupiaka. Ilości chityny nie używanej i uważanej za odpad są ogromne i jej pełne wykorzystanie wymaga wielu dalszych badań podstawowych i odpowiedniej

eksploatacji. Dotychczas wykorzystuje się tylko ułamek tego co jest możliwe i aktualnie konieczna jest zmiana obecnego bloku surowcowego dla chemii stosowanej.

Utylizacja być może największych odpadów świata ditlenku węgla to kluczowy obszar dla przyszłości. Nowe pomysły rozwiązań katalitycznych są tu niezbędne z punktu widzenia termodynamicznego, ażeby atom węgla w CO₂ uczynić użytecznym jako materiał startujący w reakcję (rys. 1.). Można też wykorzystać wysokoenergetyczne reagenty startujące takie jak wodór, związki nienasycone, związki o niskoczłonowych pierścieniach czy związki metaloorganiczne (rys. 2). Przykłady reakcji podaje tabela 1.

Rys.1. Przebieg reakcji niektórych związków z CO₂ na katalizatorze.

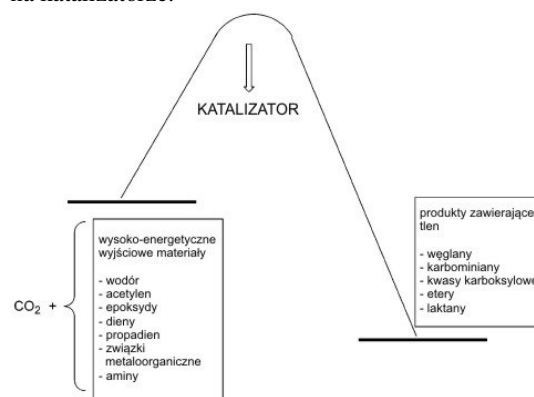
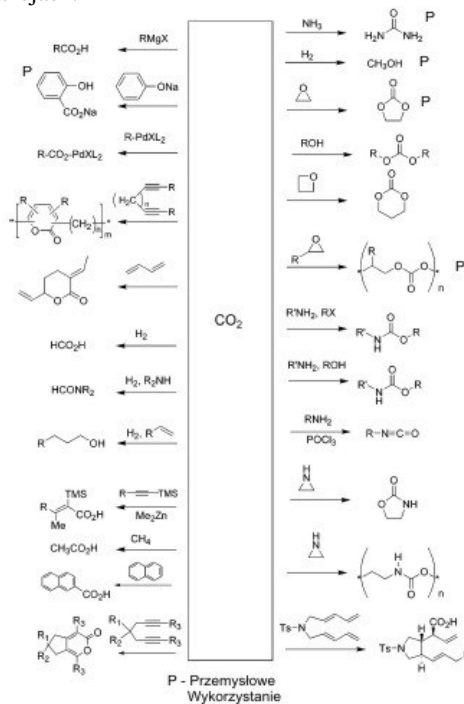


Tabela 1. Możliwości wykorzystania CO₂ w różnych reakcjach.



W związku z koniecznością wprowadzenia na rynek biopaliw w ilości 2% w stosunku do całej masy

benzyny i oleju Diesla w 2005 r i 5,75% w końcu roku 2010, duże znaczenie ma produkcja naturalnych tłuszczów i olejów. Światowa produkcja naturalnych tłuszczów i olejów w 1960 r wynosiła 30 mln ton i wzrosła czterokrotnie w 2002 r do 120 mln ton. Wzrost ten dotyczy głównie tłuszczów roślinnych. Jak dotąd przetwarzane one były głównie w Europie i USA. Aktualnie ich przetwarzanie rozszerza się silnie w krajach azjatyckich. Przemysł chemiczny w zakresie biodiesla osiągnął najwyższe tempo wzrostu jaki kiedykolwiek zauważono w przemyśle chemicznym – przeciętne tempo wzrostu w latach 2000 – 2005 wynosiło 32%. Światowe potrzeby biodiesla przewidują wzrost produkcji z 6,9 mln ton w 2006 r do 45 mln ton roku 2010.

Ten rozwój będzie kreował trzeci ważny kierunek zastosowania oleju roślinnego jako surowca do biopaliw (oprócz produktu żywnościowego i surowca do przemysłowego użycia).

Zwiększenie produkcji biodiesla będzie jednak tworzyć nadmierną produkcję gliceryny i stąd potrzeba znalezienia nowych zastosowań gliceryny jako produktu ubocznego w produkcji biodiesla.

2. Zielone rozpuszczalniki

Na pewno obszar dotyczący życzliwych dla środowiska rozpuszczalników był jednym

z wiodących badań zielonej chemii. Odkryto nowe zastosowania dla tradycyjnych rozpuszczalników takich jak woda i to zarówno w temperaturze otoczenia jak i podwyższonej. Badania w tym zakresie są nadal ważnym obszarem zielonej chemii. Duże postępy uzyskano w zakresie wodnych dwufazowych układów katalitycznych (Li, 2005; Horvath, 1995) i zastosowania nadkrytycznych rozpuszczalników w reakcjach chemicznych (Jessop, 1999). Dotyczy to zwłaszcza nadkrytycznego ditlenku węgla i wody.

Świat w 2007 r. zużyje około 20 mln ton rozpuszczalników, z tego znaczną część 58% do otrzymywania warstw ochronnych, w atramentach i przemysłowych spoiwach. Duża lotność rozpuszczalników jest w tym przypadku niezbędna. Wymagania dla rozpuszczalników węglowodorowych i ich chlorowcowych pochodnych rosną ze względów środowiskowych i rola zielonych rozpuszczalników w praktyce systematycznie powiększa się, przeciętnie o 6-7% rocznie. Niektóre chlorowane rozpuszczalniki organiczne podejrzewa się o działanie rakotwórcze, podczas gdy chlorofluorowęglowodory (CFC_s) są znane ze zmniejszenia warstwy stratosferycznego ozonu.

Rozpuszczalniki to w większości środowisko reakcji dla otrzymywania nowego wiązania chemicznego. Obecnie największą grupę zielonych rozpuszczalników stanowią estry (Tab. 2)

Tabela 2. Zielone rozpuszczalniki

Rozpuszczalniki estrowe	Rozpuszczalniki specjalne	Rozpuszczalniki nadkrytyczne	Ciecze jonowe
<ul style="list-style-type: none"> - Monoestry kwasów tłuszczowych glikolu i gliceryny - TOFA-monester etyloglikolowy - Różne estry pośrednie gliceryny - Ester metylowy - rzepakowy (biodiesel) 	<ul style="list-style-type: none"> - Węglany gliceryny - Węglany alkoholi dwuwodorotlenowych - Etylo-mleczany 	ScCO ₂ ScH ₂ O	<ul style="list-style-type: none"> - 1-etylo-3-metyloimidazolio-tetrafluoroboran - tributyllo-heksyloaminobis(trifluorometylo-sulfonylo) amid

Rozpuszczalniki specjalne takie jak węglan gliceryny jest używany jako niereaktywny rozpuszczalnik w epoksydowych lub poliuretanowych układach.

Mleczan etylu jako rozpuszczalnik znajduje zastosowanie w mikroelektronice i produkcji półprzewodników, natomiast mleczan 2-etyloheksyłu jest używany jako środek odtłuszczający i zielony rozpuszczalnik w agrochemicznych zastosowaniach np. dla ochrony ryżu.

Rozpuszczalniki estrowe zarówno o niskim ciężarze cząsteczkowym takie jak octan metylu, propionian n-butylu oraz w wyższym ciężarze cząsteczkowym – estry kwasów tłuszczowych znalazły szeroką akceptację ze względu na możliwości ich degradacji.

Firma ADM i Cognis wypuściły na rynek monoester powstający z tłuszczowego kwasu roślinnego i glikolu, który jest doskonałym rozpuszczalnikiem farb. W Hiszpanii powstała pierwsza fabryka zielonych rozpuszczalników oparta na surowcach roślinnych, której produkcja jest w pełni opłacalna ekonomicznie nie mówiąc o korzyściach środowiskowych.

Szczególną klasą rozpuszczalników to ciecze jonowe. Są to sole, występują w postaci cieczy w szerokim zakresie temperatury, topnieją poniżej 100°C. Rozpuszczalniki jonowe będą dalej duże zainteresowania naukowe, znajdują zastosowanie m.in. w technologii rozdzielania i katalizie międzyfazowej.

„Zieloność cieczy jonowych i chlorowcowych

mediów ostatecznie zależy od indywidualnych właściwości toksycznych związku i jego wpływu na środowisko naturalne (Pernak, 2003).

Znaczne ilości rozpuszczalników potrzebuje przemysł rolniczy. Rozpuszcza się w nich aktywne ciała stałe – pestycydy. Więcej niż 25% wszystkich pestycydów wytwarzana jest jako tzw. koncentrat emulsyjny. Stosowane obecnie rozpuszczalniki organiczne nie tylko, że stwarzają ryzyko pożaru, ale mogą być toksyczne i przyczyniają się do zwiększenia w atmosferze lotnych związków organicznych (VOC's). Są to w większości związki także trujące dla roślin i zbiorów.

Często stosowanymi rozpuszczalnikami są węglowodory aromatyczne takie jak C₁₀-alkilobenzeny (Solvesso 150) czy ciężkie aromatyczne rozpuszczalniki (Exxon Mobile) używane z powodu ich stałych właściwości fizycznych i stosunkowo niskich kosztów.

Należy stosować, gdzie jest tylko możliwe rozpuszczalniki łagodne i przyjazne środowisku takie jak woda i nadkrytyczny scCO₂. Projekt technologiczny reakcji musi obecnie uwzględniać środki stosowane do rozdzielania produktów i reagentów na końcu procesu i podać także użycie przyjaznych środowisku technik rozdzielania. Wiele nowych procesów i produktów powstało przez wykorzystanie fizycznych i chemicznych właściwości płynów w stanie nadkrytycznym, zarówno jako środowiska reakcyjnego, a przede wszystkim czynnika ekstrakcyjnego. (Jossep, 1999; Tanchoux, 2002; Paryczak, 2005)

Właściwości gazu w miarę wzrostu ciśnienia, coraz bardziej odbiegają od właściwości gazu doskonałego. Substancja znajdująca się w stanie nadkrytycznym nie jest gazem ani cieczą. Niektóre właściwości jak np. gęstość zbliżają się do właściwości cieczy, pojawia się zdolność do rozpuszczania substancji stałych i ciekłych. Istnieje ścisła zależność między gęstością gazu, a jego zdolnością do rozpuszczania substancji.

W pobliżu punktu krytycznego gęstość gazu, a więc i rozpuszczalność substancji w gazie silnie zmienia się ze wzrostem ciśnienia – od zerowej rozpuszczalności przy niskim ciśnieniu do znacznej przy ciśnieniach wyższych. Zależność rozpuszczalności w gazie od ciśnienia jest podstawą procesu ekstrakcji substancji w warunkach nadkrytycznych. Godnym podkreślenia jest fakt, że przy różnych ciśnieniach można w procesie ekstrakcji wyodrębnić różne związki lub frakcje związków.

Zaletą płynów w stanie nadkrytycznym jest wielokrotne zwiększenie w nich szybkości transportu masy i ciepła w porównaniu do zwykłych cieczy, co pociąga za sobą przyspieszenie reakcji chemicznych oraz procesów ekstrakcji w tych ośrodkach. Szczególna rola przypada ditlenkowi węgla w stanie nadkrytycznym (scCO₂), daje on duże możliwości zastosowania. Jest niepalny,

nietoksyczny, łatwo dostępny, ma małe ciepło parowania w porównaniu z rozpuszczalnikami organicznymi, a zwłaszcza wodą, ma też zdolność rozpuszczania niepolarnych związków i niektórych polarnych np. metanolu.

W bardzo ograniczonym stopniu rozpuszcza wodę (ok. 0,1% i większość polimerów z wyjątkiem fluoropolimerów i polimerów silikonowych).

Bardzo ważną cechą jest, że gaz w stanie nadkrytycznym, pełniący rolę rozpuszczalnika może być łatwo odzyskany i zawrócony do procesu, gdyż przez redukcję ciśnienia lub odpowiedni wzrost temperatury można obniżyć rozpuszczalność ekstrahenta w ekstrakcie tzn. wydzielić go z roztworu.

Użycie ditlenku węgla zarówno jako medium reakcyjnego jak i w technologii ekstrakcji nie stwarza wysokich wymagań konstrukcyjnych dotyczących aparatury.

Produkty naturalne zawierają zwykle dużą liczbę związków chemicznych różniących się rozpuszczalnością w danym rozpuszczalniku.

W tradycyjnej ekstrakcji rozpuszczalnikowej stosuje się tzw. ekstrakcję frakcjonowaną w celu pozyskania różnych ekstraktów lub też rozfrakcjonuje się ekstrakt otrzymany przy zastosowaniu jednego rozpuszczalnika.

Zaletą użycia nadkrytycznego rozpuszczalnika jako ekstrahenta jest możliwość łatwego prowadzenia ekstrakcji frakcjonowanej, gdyż zmieniając parametry prowadzenia procesu zmienia się zdolność rozpuszczania ekstrahenta, co doprowadza w efekcie do uzyskania ekstraktów różniących się składem. Wykorzystując rozpuszczalnik w obszarze nadkrytycznym o znacznej gęstości, otrzymuje się ekstrakt podobny do uzyskanego z użyciem dobrego rozpuszczalnika w metodzie tradycyjnej (nieselektywnego, np. chlorku metylenu).

Rozpuszczalność wielu substancji w rozpuszczalniku nadkrytycznym może być niekiedy niewystarczająca dla efektywnego przeprowadzenia procesu ekstrakcji. W celu zwiększenia rozpuszczalności substancji ekstrahowanej do rozpuszczalnika dodaje się minimalną ilość tzw. modyfikatora. Modyfikator ten w warunkach normalnych ma lotność pośrednią między lotnością rozpuszczalnika nadkrytycznego i substancji ekstrahowanej. Największy wzrost rozpuszczalności ma miejsce, gdy występują specyficzne oddziaływania między modyfikatorem i substancją ekstrahowaną np., gdy tworzy się wiązanie wodorowe, występują oddziaływania typu dipol-dipol lub inne. Najczęściej jako modyfikator stosuje się rozpuszczalniki o temperaturze wrzenia w zakresie 293K do 373K (metanol, etanol, aceton, woda, octan etylu, heksan).

Ekstrakcja nadkrytyczna znajduje zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu. W Niemczech już w 1978 r. zastosowano ekstrakcję nadkrytyczną scCO₂ do przemysłowego otrzymywania

bezkofeinowej kawy w temperaturze 36K i pod ciśnieniem 16-22 Mpa.

Instalacja ekstrakcji nadkrytycznej szyszek chmielowych z powodzeniem pracuje w Polsce w Instytucie Nawozów Sztucznych w Puławach.

Bogata różnaitość związków chemicznych obecnych w surowcach pochodzenia roślinnego i zwierzęcego powoduje, że zastosowanie ekstrakcji ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym znajduje coraz większe zastosowanie szczególnie w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym i kosmetycznym. Prowadzi się ciągle intensywne badania podstawowe i stosowane nadkrytycznych płynów o czym świadczą liczne publikacje np. (Stahl, 1988; Jang, 2001; Mendes, 2005).

Opracowano metodę usuwania substancji smolistych i nikotyny z liści tytoniu. Zastosowano też ekstrakcję nadkrytyczną do pozyskiwania oleju z nasion rzepaku, ekstraktów korzennych i przyprawowych. Ekstrakcja nadkrytyczna znalazła największe zastosowanie do otrzymywania olejków eterycznych z surowców roślinnych. Stosując nadkrytyczny ditlenek węgla wyizolowano olejek eteryczny z lawendy, rumianku, kolendry, arcydzięgla, czosnku i wielu innych surowców.

Ekstrakcja nadkrytyczna może być stosowana do usuwania monomerów z polimerów, oczyszczania ścieków, odpadów. Może być też stosowana do oczyszczania produktów zbożowych i ryżowych od pestycydów i metali ciężkich. Metoda ekstrakcji nadkrytycznej znajduje zastosowanie również w celach analitycznych.

Rozpuszczalniki w stanie nadkrytycznym są też dobrym środowiskiem do przeprowadzania wielu reakcji chemicznych, szczególnie katalitycznych (Romero, 2005; Hyde, 2001; Arunajatesan, 2005; Elbashir, 2005; Prajapati, 2004; Shi, 2005, Paryczak, 2006).

3. Zielone smary

Smary są wszechobecne z powodu ich zastosowania w przemyśle maszynowym, w górnictwie, przemyśle tekstylnym, leśnictwie, budownictwie, budowie dróg, motoryzacji i automatyzacji. Zanieczyszczają one środowisko powszechnie, ale rzadko w wielkim stopniu.

Smary używa się, ażeby zmniejszyć tarcie między częściami mechanizmów w ruchu, pomniejszając w ten sposób zużycie między oddziaływującymi wzajemnie na siebie powierzchniami.

W przeszłości używano prawie wyłącznie do tego celu olej mineralny i jego produkty. Stwarzało to pewne kłopoty środowiskowe po ich zużyciu.

Wysoka wydajność, dłuższe „życie” produktu i lepsza środowiskowa „przychylność” po zużyciu była siłą napędową zmian w przemyśle „smarującym” na świecie, a zgłasza w Europie Zachodniej. Opracowane syntetyczne oleje łamią

dominację tradycyjnego surowca, którego cena wzrasta ostatecznie znacznie. Większość szybko ulegających biodegradacji surowców oparta jest o nasycone i nienasycone estry olejowe. Są to estry mono i dwukarboksylowe kwasów tłuszczowych gliceryny i innych alkoholi wielowodorotlenowych oraz różne estry złożone.

„Zielone” smary są już stosowane jako łatwo ulegające biodegradacji po zużyciu;

- W turbinach wodnych, w hydroelektrowniach, w skrzyniach biegów turbin,
- Jako oleje smarujące piły łańcuchowe,
- W silnikach dwusuwowych,
- Ostatnio produkowane są zielone oleje dla traktorów.

Woski, które są ciałami stałymi w temperaturze pokojowej używane są jako smary w chirurgii plastycznej. Zmieniają one tarcie między molekułami polimeru i rozdrobnionym polimerem(tarcie wewnętrzne), a otaczającym mechanizmem funkcjonowania organizmu(tarcie zewnętrzne) (Hofer, 1996; Luter, 2002; Boyd, 2002).

4. Zielone środki powierzchniowo czynne

Naturalne środki powierzchniowo czynne były stosowane w malarstwie od czasów przedhistorycznych. Chińczycy używali soku miejscowego drzewa w malarstwie i lakiernictwie. Za czasów Gutenberga atramenty były oparte o sadzę i olej lniany. (Hofer, 2007)

Zielona chemia to nie tylko postęp wynikający z zastosowania jej zasad w praktyce. Korzenie zielonej chemii w zakresie środków powierzchniowo-czynnych sięgają lat pięćdziesiątych XX wieku kiedy to firma chemiczna „Henkel” rozpoczęła badania i monitoring biodegradacji środków powierzchniowo-czynnych na rzece Ren.

Dużym „zielonym” osiągnięciem było zastosowanie wody w produkcji i jej stosowaniu jako rozpuszczalnika środków pokrywających.

Kluczowym dla polimeryzacji emulsyjnej jest emulgator. Wyniku powstawania micel emulgator może rozpuszczać w wodzie reaktywne cząsteczki monomeru.

Rozpuszczalny w wodzie inicjator rozpoczyna reakcję polimeryzacji, która ma miejsce w micelach. Tak więc micelle mogą być uważane za pewnego rodzaju „żyjące” mikroreaktory, które rosną i tworzą cząsteczki polimeru w końcu procesu polimeryzacji. W rezultacie polimer jest dobrze zdyspergowany i stosowany do zewnętrznego i wewnętrznego malowania domów, pokrycia tekstyliów, papieru, w wykończeniach skórzanych w spoiwach podłóg i dachówek oraz dodawany do cementów i zapraw. Zgodnie z zieloną chemią odchodzi się od emulgatorów petrochemicznych do środków powierzchniowo czynnych pochodzących

z naturalnych tłuszczu i olejów roślinnych.

Aktualnie zielone środki powierzchniowo czynne wyraźnie dominują w emulsyjnej polimeryzacji i to szczególnie odkad naturalne tłuszcze i oleje roślinne mają większy udział na rynku w stosunku do syntetycznych i są też tańszą alternatywą.

Środki powierzchniowo-czynne mają coraz większe zastosowanie. W gospodarstwach domowych (różne płyny do czyszczenia, w kosmetyce, itp.), w przemysłowych czyściwach, w przemyśle tekstylnym, skórzanym i papierniczym, szybko rośnie zastosowanie zielonych detergentów ze względu na łatwy i szybki ich rozkład biologiczny w środowisku. Dodatek zielonego detergentu do układu smarującego pomaga utrzymać właściwą lepkość oleju, i powstrzymać tworzenie depozytu węglowego, który powstaje wskutek degradacji oleju przez utlenianie. Bezpopiołowe zielone detergenty są też stosowane w benzynach i olejach diesla, pozwalając utrzymać czystość gaźnika i zaworów, powiększając przez to długotrwałość pracy silnika i minimalizując szkodliwą emisję.

Detergenty są też używane do usuwania rozlanej ropy w morzu. Są jedynym skutecznym środkiem usuwającym olej z powierzchni morza, pomniejszając szkodę ekologiczną spowodowaną przez unoszony olej (np. dla ptaków, czy „wrażliwych” linii brzegowych) szczególnie kiedy mechaniczna poprawa stanu nie jest możliwa. Detergent powoduje zmniejszenie napięcia powierzchniowego między wodą, a olejem, w wyniku czego następuje rozdrobnienie plamy ropy naftowej i tworzenie zdyspergowanych kropelek oleju. Jest oczywiste, że zdyspergowany olej może szybciej niż niezdypergowany zostać zdegradowany.

W farbach i pokryciach detergent spełnia inne zadania – utrzymuje nierozpuszczalne cząstki pigmentu w postaci zawieszony w ośrodku wiążącym. Mały rozmiar podstawowych cząstek pigmentu i ich znaczna energia powierzchniowa dają bardzo wysokie właściwości adhezyjne, tworząc bardzo stabilne mechanicznie ugrupowania. Przygotowując farbę, dysperguje się pigment przez mielenie, następuje mechaniczne otwarcie drugorzędowych struktur aglomeratów i wówczas dodaje się detergent. Celem jest zwilżenie powierzchni podstawowych cząstek pigmentu i utrzymanie ich w zawieszeniu oraz ustabilizowanie stanu przed ponowną agregacją, a co byłoby jeszcze gorsze wytrąceniu.

Zielone stabilizatory pigmentu pochodzenia roślinnego są oferowane w handlu pod nazwą Hydropalad (Brandt, 2002) i zawierają jeden lub kilka hydrofilowych związków, które dają steryczną stabilizację i są kompatybilne z otrzymaną fazą wodną.

5. Inne ważne kierunki działań zielonej chemii

Ważnym kierunkiem badań było projektowanie idealnej syntezy chemicznej jeżeli chodzi o sprawność atomową i ekonomię procesu. Szczęólnego znaczenia w zielonej chemii uzyskała tzw. zasada oszczędności atomowej. Jej istota sprowadza się do wyeliminowania lub ograniczenia produktów ubocznych w nowoczesnych syntezach, przez wkomponowanie możliwie wszystkich atomów znajdujących się w wyjściowych reagentach w pożądaný produkt reakcji.

Molekularni projektanci starają się zmienić strukturę istniejących cząsteczek, albo otrzymać nowe związki dotychczas nieznanne.

Tysiące nowych związków są odkrywane albo syntetyzowane codziennie – każdy o nieznanym czynniku zagrożenia.

Już Paracelsus (1493-1541) uważał, „że wszystkie substancje to trucizny, jedynie dawka odróżnia truciznę od lekarstwa”. Dało to początek najbardziej zasadniczego pojęcia w toksykologii dotyczącego dawki, a jej działaniem leczniczym i trującym.

Ogromny postęp uzyskano w zakresie zrozumienia zależności między budową cząsteczki i jej aktywnością biologiczną oraz oddziaływaniami synergetycznymi chemikaliów. Producenci pestycydów i herbicydów ulepszyli selektywność środków owadobójczych i chwastobójczych przez wykorzystanie informacji generowanej przez toksykologów określającej współzależność między budową cząsteczki i mechanizmem jej działania w celu zmniejszenia toksyczności.

Te ulepszenia nie tylko bezpośrednio zmniejszają ryzyko dla ludzkiego zdrowia, ale też pośrednio poprzez wytwarzanie związków, które są szybciej degradowane w środowisku naturalnym do nieszkodliwych substancji.

Jest oszacowane, że 43% produkowanych chemikaliów na świecie nie ma pełnych badań toksykologicznych, a 7% brak danych w ogóle.

Musimy zdać sobie sprawę, że dzięki wysiłkom zielonej chemii.

- 66mln kg niebezpiecznych substancji i rozpuszczalników każdego roku jest eliminowanych z produkcji przemysłowej (jest to pociąg o długości 15 km).
- Zaoszczędza się ok. 208 mln l wody każdego roku,
- Ok. 26 mln kg CO₂ nie zostaje uwolnionych do atmosfery.

Pomysłowość i innowacja pokazana przez zieloną chemię w rozwiązywaniu rzeczywistych problemów była zadziwiająca. Sukcesy zielonej chemii silnie zależą od współpracy interdyscyplinarnej teoretyków, fizyków, inżynierów chemików, mikrobiologów, biochemików, toksykologów, którzy w jednakowym stopniu mają swój wkład w osiągnięciach.

Istotą strategii zrównoważonego rozwoju i zielonej chemii jest nie tylko szybkie rozwiązywanie bieżących trudnych problemów, ale perspektywa

dalekowzroczna odnosząca się do długofalowych i konsekwentnie podejmowanych działań w tym działań edukacyjnych.

Literatura

1. ARUNAJATESAN V., SUBRAMANIAM B., HUTCHENSON K.W., HERMES F.E., 2001, *Fixed Bed Hydrogenation of Organic Compounds In Supercritical Carbon Dioxide*, w: Chemical Engineering Science, No 56, 1363-1369.
2. BOYDE S., 2002, *Green Lubricants. Environmental Benefits and Impacts of Lubrification*, w: Green Chemistry, No 4, 293.
3. BRANDT C., 2002, *Sustainable Development and Responsible Care-Die w: Chemische Industrie auf dem Weg in Eine Grüne Zukunft*, No 36(4), 224.
4. ELBASHIR N.O., DUTTA P., MANIVANNAN A., SEEHRA M.S., ROBERTS C.B., 2005, *Impact of Cobalt-Based Catalyst Characteristics on the Performance of Conventional Gas-Phase and Supercritical-Phase Fisher-Tropsch Synthesis*, w: Applied Catalysis, No 285, 169-180.
5. HORVATH J.T., JOO F., *Aqueous Organometallic Chemistry and Catalysis*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1995.
6. HOFFER R., BIGORRA J., 2007, *Green Chemistry – a Sustainable Solution for Industrial Specialties Applications*, w: Green Chemistry No 9, 2003-2012.
7. HOFFER R., *Perspektiven Nachwachsender, Rohstoffe in der Chemie*, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 1996.
8. HYDE J.R., LICENCE P., CARTER D., POLIAKOFF M., 2001, *Continuous Catalytic Reactions*, 2001.
9. JESSOP P., LEITNER W., *Chemical Synthesis Using Supercritical Fluids*, Wiley-VCH, Weinheim 1999.
10. JUNG J., PERRUT M., 2001, *Particle Design Using Supercritical Fluids, Literature and Patent Survey*, w: Journal of Supercritical Fluids, No 20, 179-219.
11. LI C., 2005, *Chemical Review*, Vol 105, 3095.
12. LUTHER R., *Lubricants in the Environment in Lubricants and Lubrication*, w: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, 2002.
13. MENDES R.L, REIS A., PEREIRA A., CARDOSO M., PALAVRA A., COELHO J., *Supercritical CO₂ Extraction of γ Linolenic Acid (GLA) from the Cyanobacterium Arthrospira(Spirulina), Maxima: Experiments and Modeling*, w: Chemical Engineering Journal, No 105, 147-152.
14. PARYJCZAK T., LEWICKI A., 1985, *Kataliza w zielonej chemii*, w: Przemysł Chemiczny Vol. 85/2, 2-12.
15. PARYJCZAK T., LEWICKI A., ZABORSKI M., *Zielona Chemia*, PAN oddział w Łodzi, Komisja Ochrony Środowiska, Łódź, 2005.
16. PERNAK J., 2003, *Ciecze jonowe. Związki na miarę XXI wieku*, w: Przemysł Chemiczny, Vol. 8, 521.
17. PRAJPATI D., GOHAIN M., 2004, *Recent Advances In the Application of Supercritical Fluids for Carbon-Carbon Bond Formation in Organic Synthesis*, w: Tetrahedron, No 60, 815-833.
18. ROMERO M.D., CALVO L., ALBA C., HABULIN M., PRIMOZIC M., KNEZ Z., 2005, *Enzymatic Synthesis of Isoamyl Acetate with Immobilized Candida Autaretica Lipase in Supercritical Carbon Dioxide*, w: Journal Supercritical Fluids, No 33, 77-84.
19. SHI B., JACOBS G., SPARKS D., DAVIS B.H., 2005, *Fisher-Tropsch Synthesis; ¹⁴C Labeled 1-alkene Conversion Using Supercritical Conditions with Co/Al₂O₃*, w: Fuel, No 84, 1093-1098.
20. STAHL E., QUIRIN K.W., GERARD D., *Dense Gases of Extraction and Refining*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1998.
21. STAHL E., *Extraction with Supercritical Gases*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1980.
22. TANCHOUX N., LEITNER W., *Handbook of Green Chemistry and Technology*, Blackwell, Oxford, 2002.