

Strategie chimiche al servizio dello sviluppo sostenibile

Prof. Pinalysa
Cosma –
Università degli
Studi di Bari
«Aldo Moro»



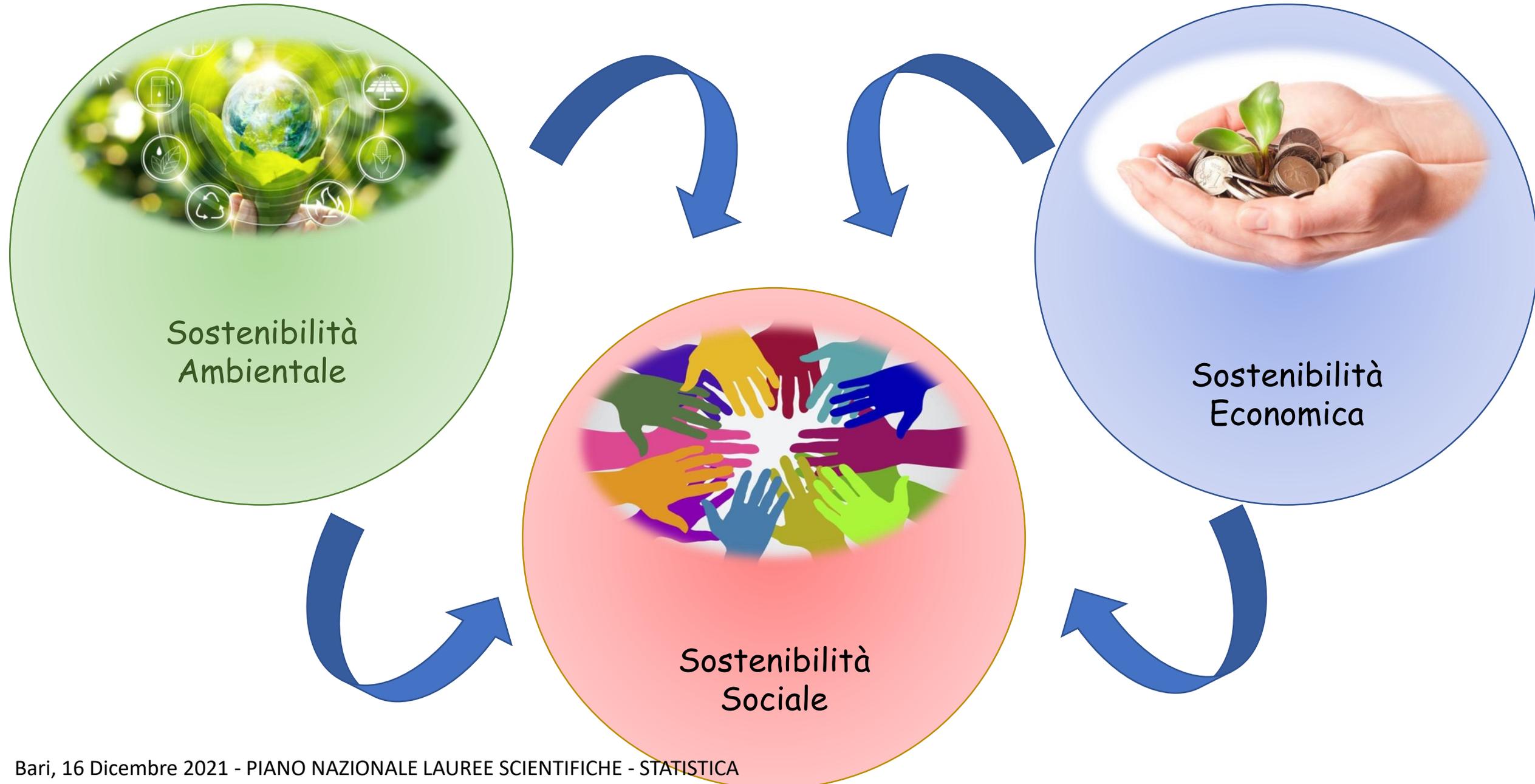
Dr. Paola Fini –
Consiglio
Nazionale delle
Ricerche
Istituto per i
Processi Chimico
Fisici

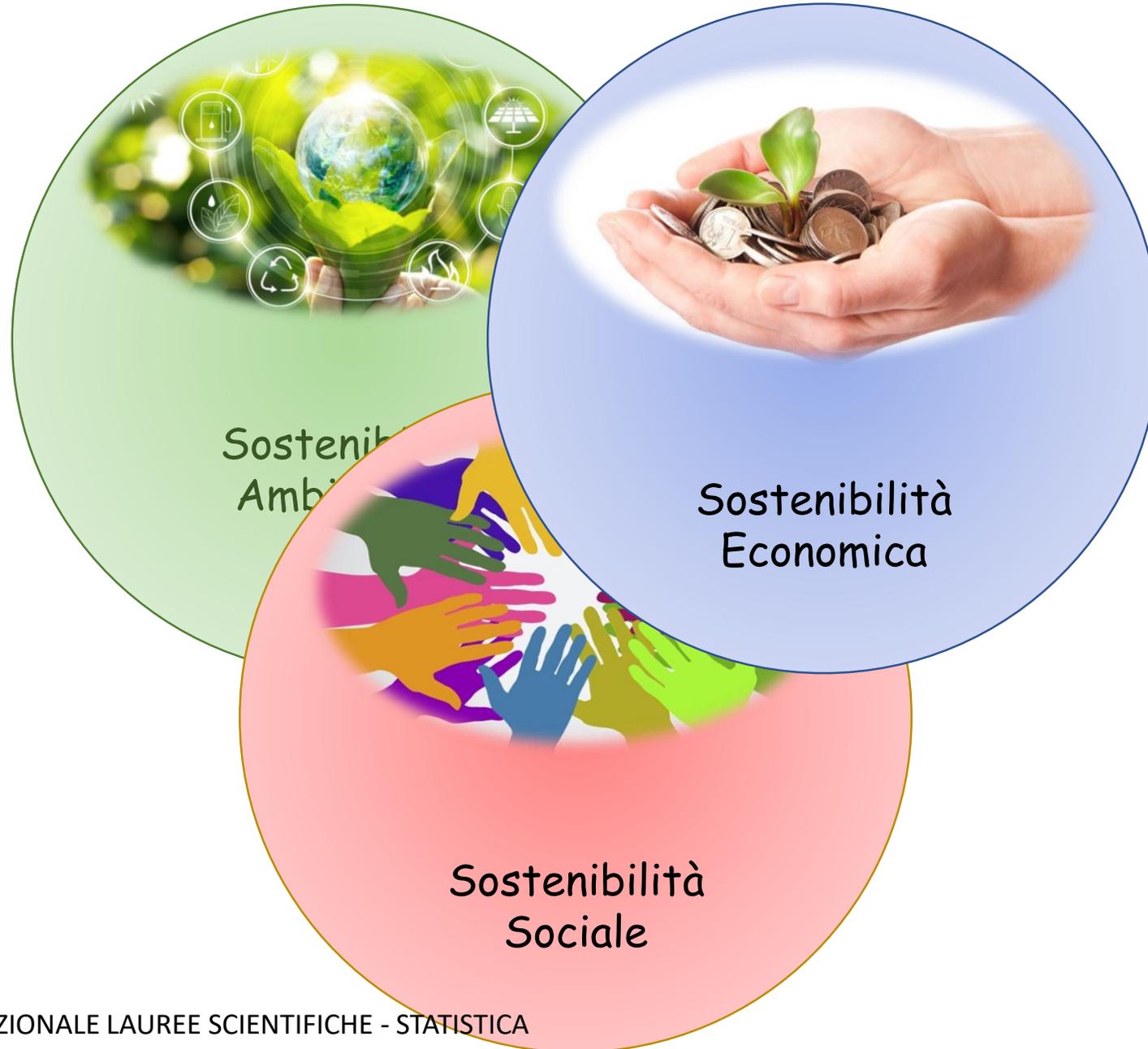
Sustainability = Meeting the needs of current generations without compromising the needs of the future.

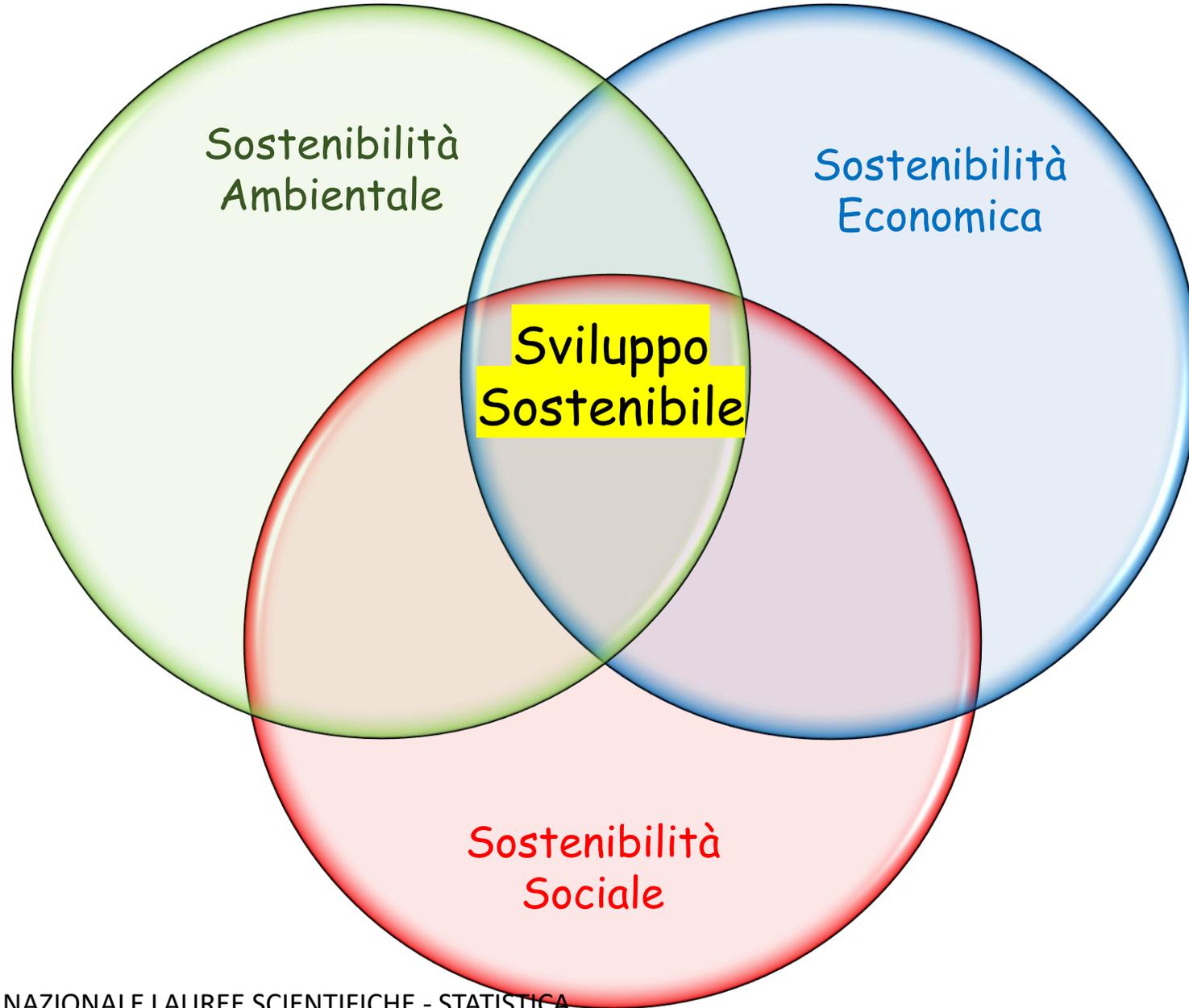
“Lo sviluppo sostenibile, lungi dall'essere una definitiva condizione di armonia, è piuttosto un processo di cambiamento tale per cui lo sfruttamento delle risorse, la direzione degli investimenti, l'orientamento dello sviluppo tecnologico e i cambiamenti istituzionali siano resi coerenti con i bisogni futuri oltre che con gli attuali”
(Rapporto Brundtland, Commissione mondiale sull'ambiente e lo sviluppo, 1987)



Sviluppo sostenibile vuol dire imparare a vivere nei limiti di un solo Pianeta: in maniera equa e dignitosa per tutti, senza sfruttare - fino a depauperare - i sistemi naturali da cui traiamo risorse e senza oltrepassare le loro capacità di assorbire scarti e rifiuti, generati dalle nostre attività. Senza compromettere le opportunità né delle generazioni presenti, né di quelle future.







L'Agenda 2030 e gli Obiettivi di Sviluppo Sostenibile



L'Agenda 2030 per lo Sviluppo Sostenibile è un programma d'azione per le persone, il pianeta e la prosperità sottoscritto nel settembre 2015 dai governi dei 193 Paesi membri dell'ONU. Essa ingloba 17 Obiettivi per lo Sviluppo Sostenibile - [Sustainable Development Goals, SDGs](#) - in un grande programma d'azione per un totale di 169 'target' o traguardi. L'avvio ufficiale degli Obiettivi per lo Sviluppo Sostenibile ha coinciso con l'inizio del 2016, guidando il mondo sulla strada da percorrere nell'arco dei prossimi 15 anni: i Paesi, infatti, si sono impegnati a raggiungerli entro il 2030.

OBIETTIVI PER LO SVILUPPO SOSTENIBILE



Un altro modo di vedere gli SDGs –Le Cinque P



1713: Silvicoltura sostenibile



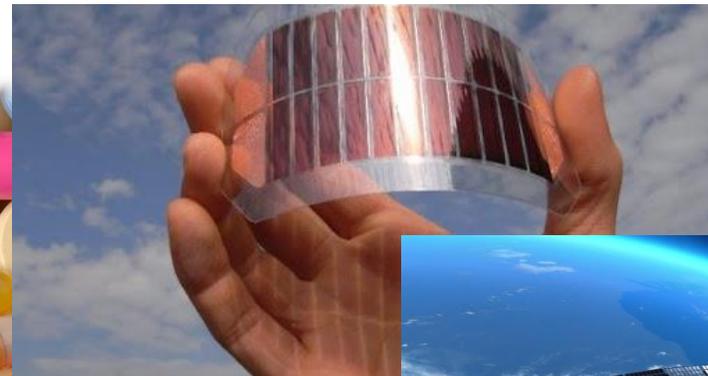
- L'uso industriale precoce delle risorse da parte della società umana è in gran parte associato all'uso del legname per la costruzione di navi, per l'edilizia e come combustibile. In molte regioni l'uso incontrollato delle foreste aveva portato alla perdita quasi completa già nel 900 aC.
- All'inizio del XVIII secolo **Hanns Carl von Carlowitz**, amministratore delegato del Royal Saxon Mining Department del Regno di Sassonia, notò che il disboscamento e il rimboschimento devono essere in equilibrio per il successo dell'economia locale: Se il tasso di disboscamento fosse significativamente superiore al tasso di crescita delle nuove foreste, non ci sarebbe nulla da vendere.
La silvicoltura in quel momento rappresentava la spina dorsale dell'economia locale.
- Si tratta, probabilmente, della prima menzione registrata di un approccio sostenibile all'uso delle risorse, collegando le risorse naturali e l'economia.



Chimica e Sviluppo sostenibile

La questione scientifica che il settore chimico deve affrontare quando progetta per il futuro della Terra non è se i prodotti dell'industria chimica saranno necessari, perché sicuramente lo saranno.

Ma deve piuttosto chiedersi: quali saranno il carattere, la natura ed i processi di produzione delle sostanze chimiche sintetiche necessari per una civilizzazione sostenibile?



In una civiltà sostenibile:

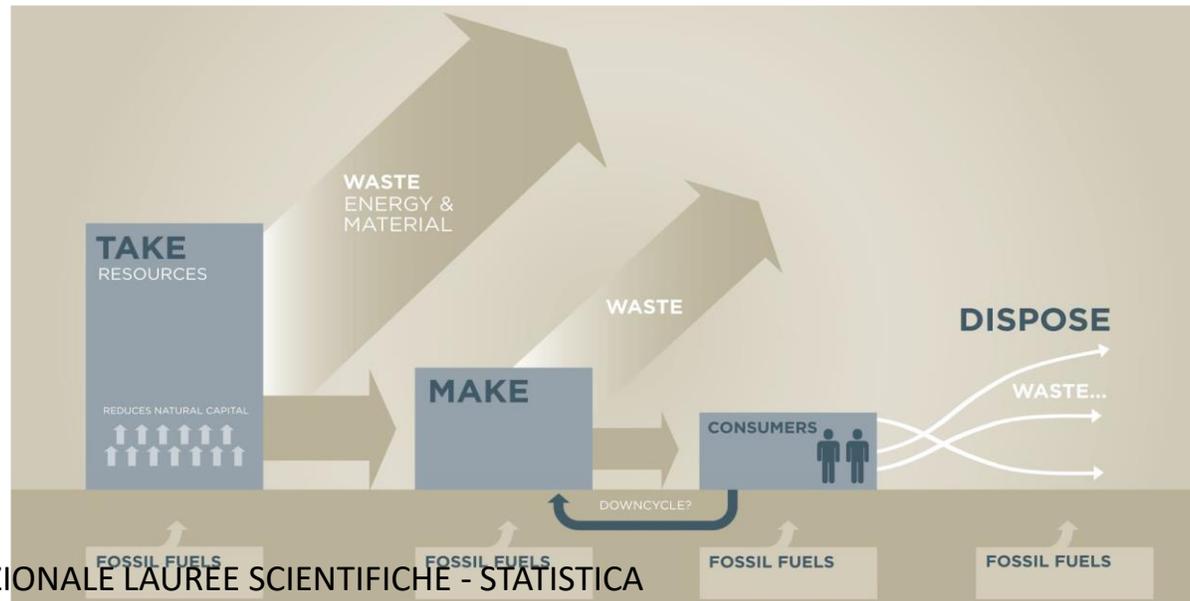
- ✓ Le tecnologie utilizzate per la produzione dei beni necessari non sono dannose per l'ambiente o per la salute umana.
- ✓ Si utilizzano risorse rinnovabili (come le sostanze vegetali o l'energia solare) piuttosto che quelle come i combustibili fossili, che alla fine si esauriranno.
- ✓ I materiali sono riciclati alla fine del loro utilizzo se non sono biodegradabili.
- ✓ I processi di fabbricazione sono concepiti in modo da non produrre rifiuti o i rifiuti sono riciclati o biodegradabili.

Economia lineare vs. Economia Circolare

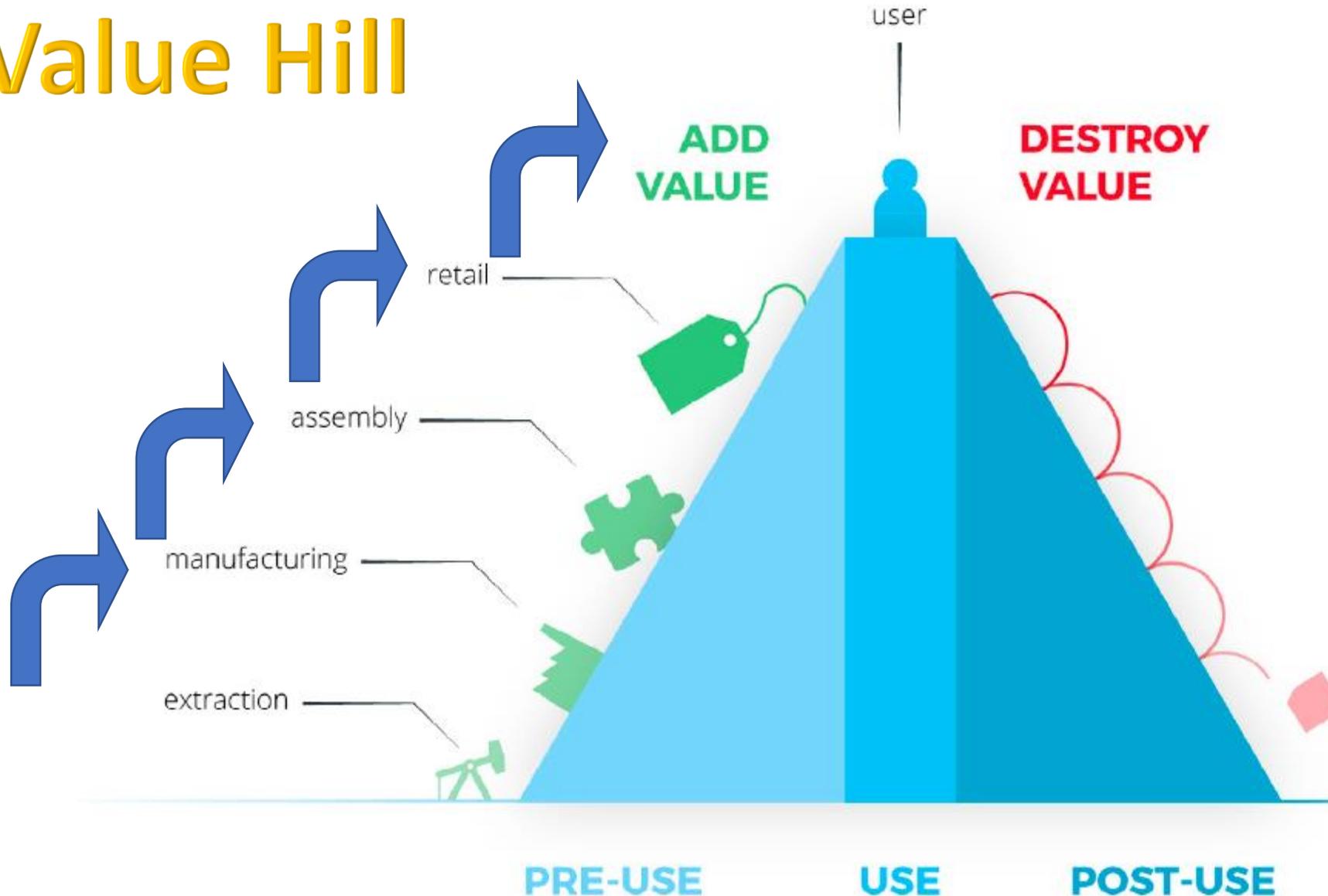
Il settore chimico odierno segue ancora un percorso lineare, in cui le materie prime, per lo più fossili e di natura finita, vengono spinte attraverso una catena di produzione che si basa su reagenti progettati per essere altamente reattivi, ma spesso anche involontariamente persistenti e/o tossici.



Molti di questi processi generano rifiuti (spesso tossici, persistenti e bioaccumulanti), a velocità superiori al prodotto previsto, in particolare con l'aumentare della complessità del prodotto.



Value Hill



Le materie prime sono estratte ed utilizzate per produrre beni e servizi che vengono consumati ed alla fine eliminati come rifiuti. In un mondo con risorse finite questo modello non è più sostenibile...

Obsolescenza pianificata e programmata

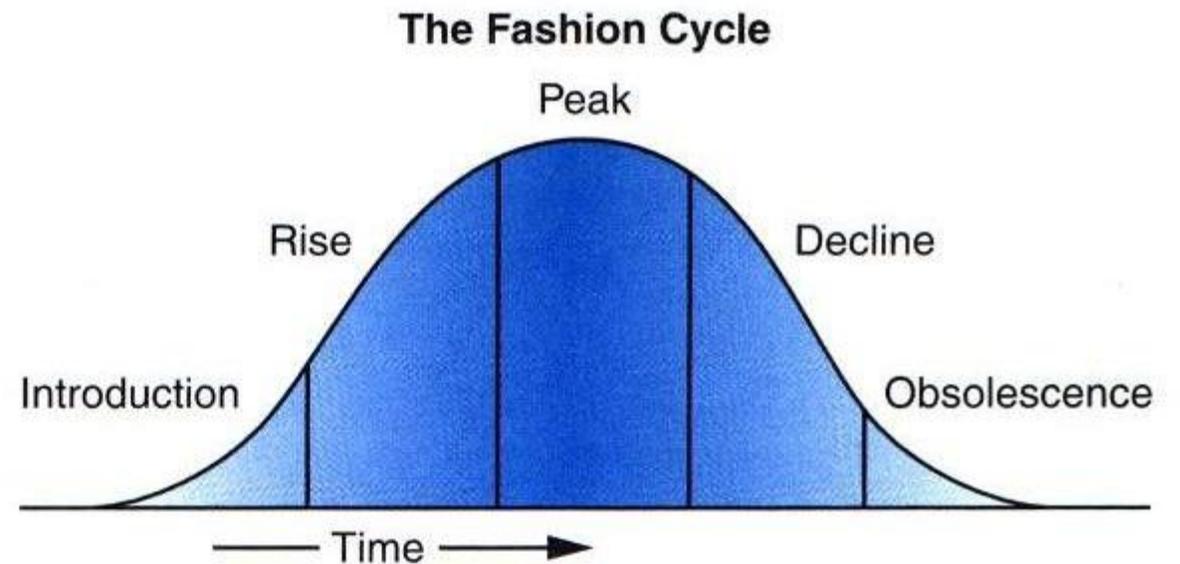


© ejolt.org/2014/10/designed-to-fail/



Stages of the fashion cycle

- Introduction
- Rise
- Peak
- Decline
- Obsolescence



Economia lineare vs. Economia Circolare

- Nel settore chimico, l'attenzione è costantemente rivolta alle «performance» della funzione.
- Questa focalizzazione riduttiva sulla funzione ha portato ad approcciare il problema della sostenibilità in modo altrettanto limitato: attenzione rivolta a metriche isolate e individuali (ad esempio, emissioni di gas a effetto serra, consumo di energia o di acqua e ecotossicità) invece di riformulare la sostenibilità come problema multidimensionale di sistemi complessi.
- I sistemi devono essere considerati nella loro interezza per individuare soluzioni che non spostino gli impatti o non causino conseguenze indesiderate altrove.
- Si deve affrontare il problema con le cosiddette "soluzioni nexus", cioè soluzioni che promuovono sinergicamente molteplici sfide di sostenibilità
- Questo porterebbe a modificare anche gli effetti a cascata...

Incremento della generazione di energia da fonti fossili → maggior stress idrico
→ migrazioni → conflitti militari e disordini civili



Utilizzo di CO₂ da rifiuto a risorsa → eliminazione di chemicals tossici → diminuzione di emissioni di CO₂ → rallentamento dell'aumento di CO₂ → cambiamento climatico mitigato

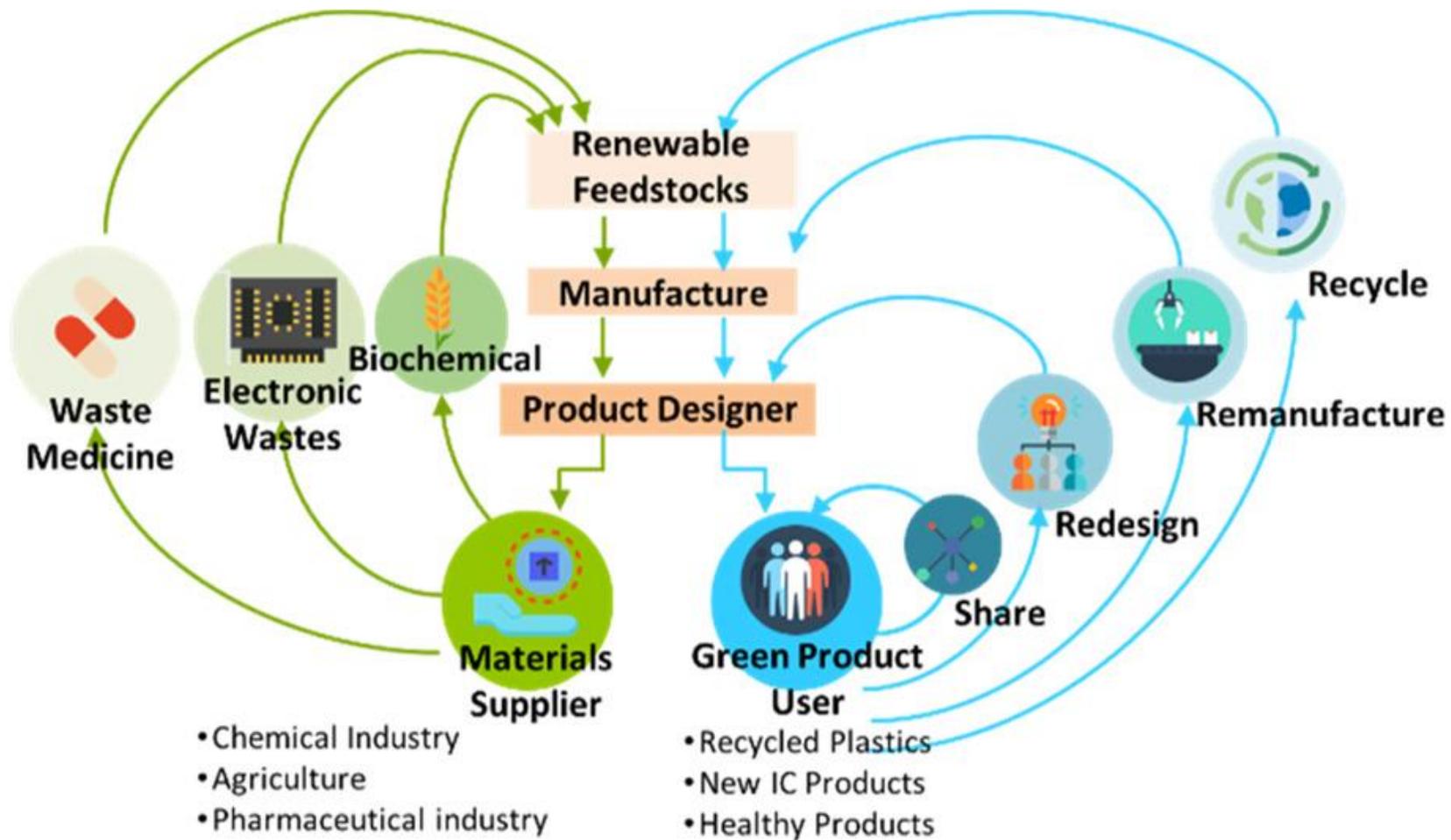
Quindi la chimica sostenibile deve modificare la definizione di «performance», da **attenzione alla funzione** ad **attenzione a funzione e sostenibilità**, ciò si può realizzare solo attraverso una progettazione ponderata delle proprietà intrinseche delle molecole e delle loro trasformazioni.

Questa definizione ampliata delle prestazioni richiede che i progettisti di prodotti chimici e di processi conoscano non solo i meccanismi delle prestazioni funzionali tecniche, ma anche i danni (con relativi meccanismi) che le sostanze possono indurre.

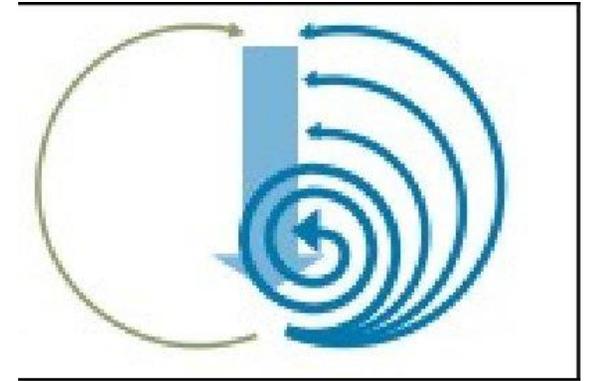
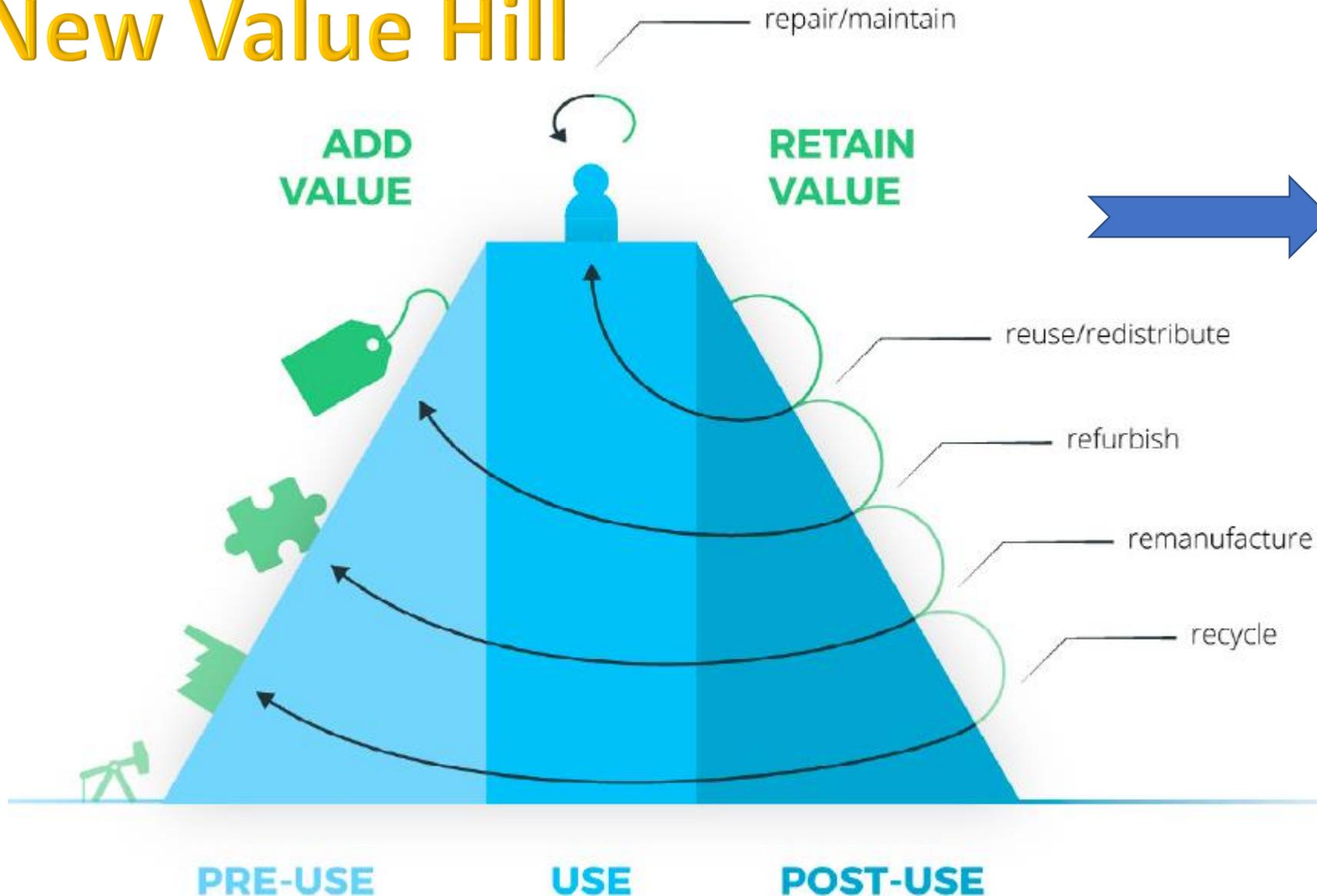
Ciò significa che implicitamente chiunque progetti, inventi e realizzi intenzionalmente un prodotto o processo chimico deve avere una conoscenza pratica del rischio chimico, sia esso globale, fisico o tossicologico.

L'economia circolare

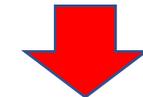
Il concetto chiave alla base dell'economia circolare è che non c'è un inizio e una fine del processo di produzione economica, con materie prime in entrata e rifiuti in uscita, bensì i prodotti e gli scarti finali di un processo produttivo diventano il punto di partenza di un altro ciclo produttivo.



New Value Hill



Circling Longer



Massimizzare il numero di cicli consecutivi (che si tratti di riparazione, riutilizzo o rigenerazione completa) e/o il tempo di ogni ciclo. Ogni ciclo prolungato evita nuovo materiale, riduce energia e lavoro per creare un nuovo prodotto o componente

“Growth Within: A circular economy vision for a competitive Europe”

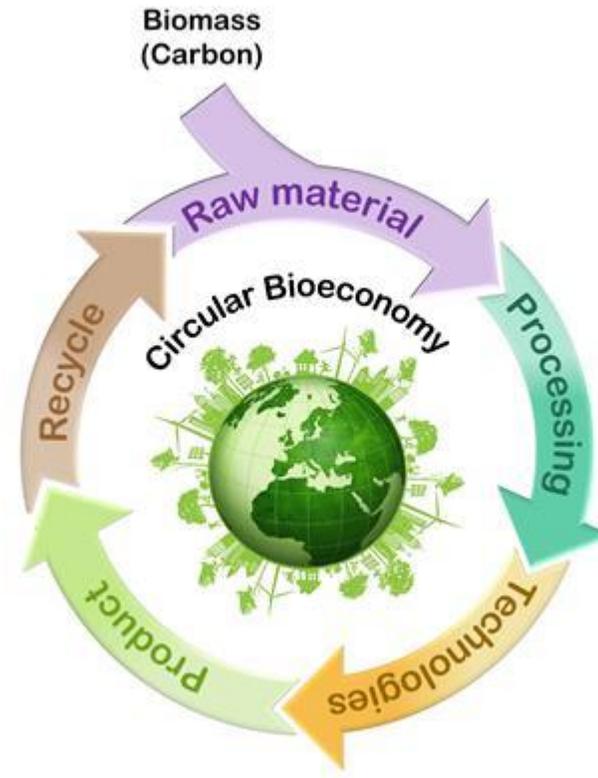
L'economia circolare sarà in grado di creare in Europa un beneficio netto di € 1.8 trilioni entro il 2030, traducendosi in un incremento del PIL dell'11% entro il 2030 (rispetto al 4% nel percorso di sviluppo attuale), permettendo una riduzione delle emissioni di anidride carbonica del 48% entro il 2030 rispetto ai livelli attuali (e dell'83% entro il 2050).





Economia circolare e Bioeconomia

La **Bioeconomia** si basa sulla **produzione sostenibile di risorse biologiche rinnovabili** e sulla **conversione** di tali risorse e dei flussi di rifiuti/scarti in **prodotti a valore aggiunto**, quali biomateriali, bioenergia, biocarburanti, alimenti, mangimi, etc.



La bioeconomia coniuga **sostenibilità ambientale** con le richieste sempre più pressanti che provengono da settori strategici quali: **agricoltura - salute - industria**

Il comparto della Bioeconomia vale circa 2.000 miliardi di euro e oltre 22 milioni di persone impiegate (9% dell'occupazione complessiva dell'UE).

Per ogni euro investito in ricerca e innovazione nella Bioeconomia, la ricaduta in valore aggiunto nei settori del comparto *biobased* sarà pari a **dieci euro** entro il 2025.



- **We can't solve problems by using the same kind of thinking we used when we created them** “ - Albert Einstein

Data la necessità delle molte funzioni richieste ai prodotti dell'industria chimica, la domanda, su come guardare al futuro, deve includere due obiettivi:

Come facciamo (i) a mantenere ed espandere notevolmente i progressi in termini di prestazioni, (ii) limitando o eliminando gli impatti dannosi che minacciano la sostenibilità del benessere umano e planetario?

Green Chemistry/Chimica verde

Green chemistry

“ L'invenzione, la progettazione e l'applicazione di prodotti e processi chimici in grado di ridurre o eliminare l'impiego di sostanze pericolose, nocive all'ambiente ed alla salute umana ”

P.T Anastas, J.C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*; Oxford Science Publications, Oxford, 1998.



Paul Anastas, docente della Yale University, direttore delle ricerche dell'Epa, Environmental Protection Agency, e John Warner hanno delineato le quattro idee alla base della "Green Chemistry".

- 1) sviluppare processi che massimizzino la quantità di materia prima che entra a far parte del prodotto stesso
- 2) utilizzo di sostanze chimiche e solventi che siano sicure per l'ambiente o perlomeno ridurre l'utilizzo di quelle più tossiche.
- 3) utilizzo efficiente dell'energia, cioè produrre il più possibile utilizzando minore quantità di energia.
- 4) produrre meno scarti possibili.

Da queste quattro idee principali gli ideatori hanno elencato i 12 principi della Green Chemistry .

Principi della Green Chemistry



Green Chemistry significa, secondo l'American Chemical Society:

- **prevenire l'inquinamento prima che accada, piuttosto che ripulire il «casino» in seguito**

- far risparmiare denaro alle aziende utilizzando meno energia e meno prodotti chimici «hard», a favore di chemicals più sicuri, riducendo così i costi del controllo dell'inquinamento e dello smaltimento dei rifiuti.

La decaffeinizzazione – Il metodo CO2

Il caffè decaffeinato è un caffè al quale è stata rimossa, per mezzo di un processo tecnologico, la caffeina in esso contenuta. Successivamente al processo di decaffeinizzazione il contenuto residuo ammissibile di caffeina deve essere non superiore al 0,1% in peso sul prodotto secco.

Il sistema più comune e perfezionato vede come solvente il diclorometano, altamente volatile (evapora a 40°), molto selettivo per cui mantiene integre le caratteristiche aromatiche del caffè. Oppure si utilizza **l'acqua** come solvente, ha però il limite di essere poco selettivo e quindi, riduce e modifica la gamma aromatica del caffè.

estrazione a CO2.

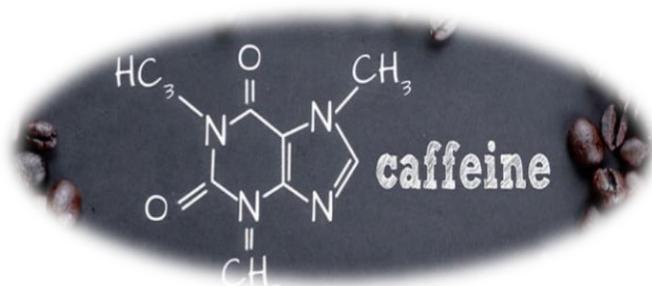
Ad altissime pressioni e temperature, l'anidride carbonica assume uno stato intermedio fra liquido e gas e acquisisce caratteristiche di estrema selettività e velocità di estrazione della caffeina per cui diviene un prodotto adatto alla rimozione della caffeina dal caffè.

Si tratta di un metodo raffinato ma anche costoso per il tipo di apparecchiature che devono essere utilizzato per cui adatto a grandi volumi.

Con questo sistema le caratteristiche organolettiche e l'aromaticità restano intaccate e il caffè che si ottiene, mantiene le sue qualità originarie.



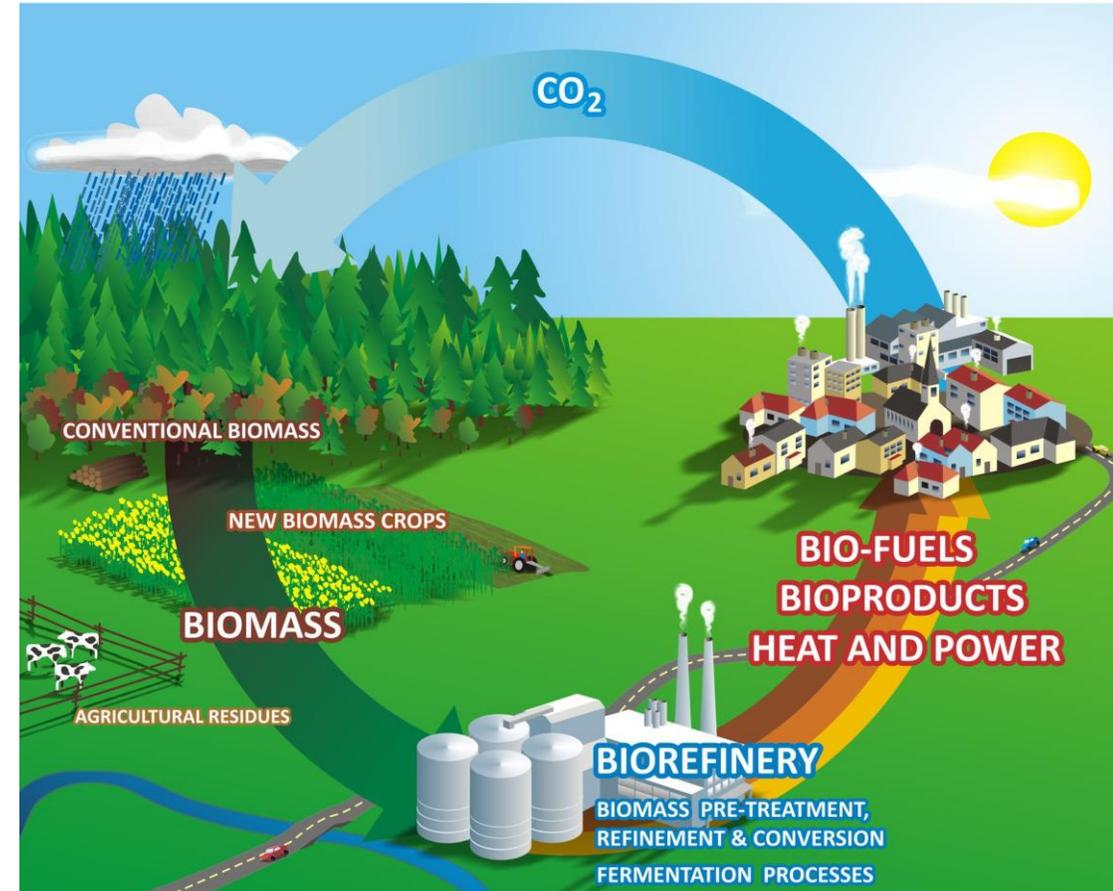
Il tedesco Ludwig Roselius, commerciante di caffè, inventò il primo processo di decaffeinizzazione nel 1903, brevettato nel 1906. Utilizzava il benzene come solvente...



Le bioraffinerie

IEA (International Energy Agency) Bioenergy ha sviluppato la seguente definizione per bioraffineria: «*Bioraffineria è la lavorazione sostenibile di biomassa in uno spettro di prodotti commerciabili e in energia*»

La materia prima in una bioraffineria è la **biomassa**, che è principalmente una miscela di composti organici polimerici che abbondano di gruppi funzionali, contenenti principalmente ossigeno (alcoli, aldeidi, chetoni, acidi carbossilici, per esempio). Questo fornisce un inizio adatto per la produzione di sostanze chimiche; ma i gruppi funzionali devono essere rimossi, se si vuole massimizzare la produzione di energia dei biocarburanti gassosi e liquidi per i motori.

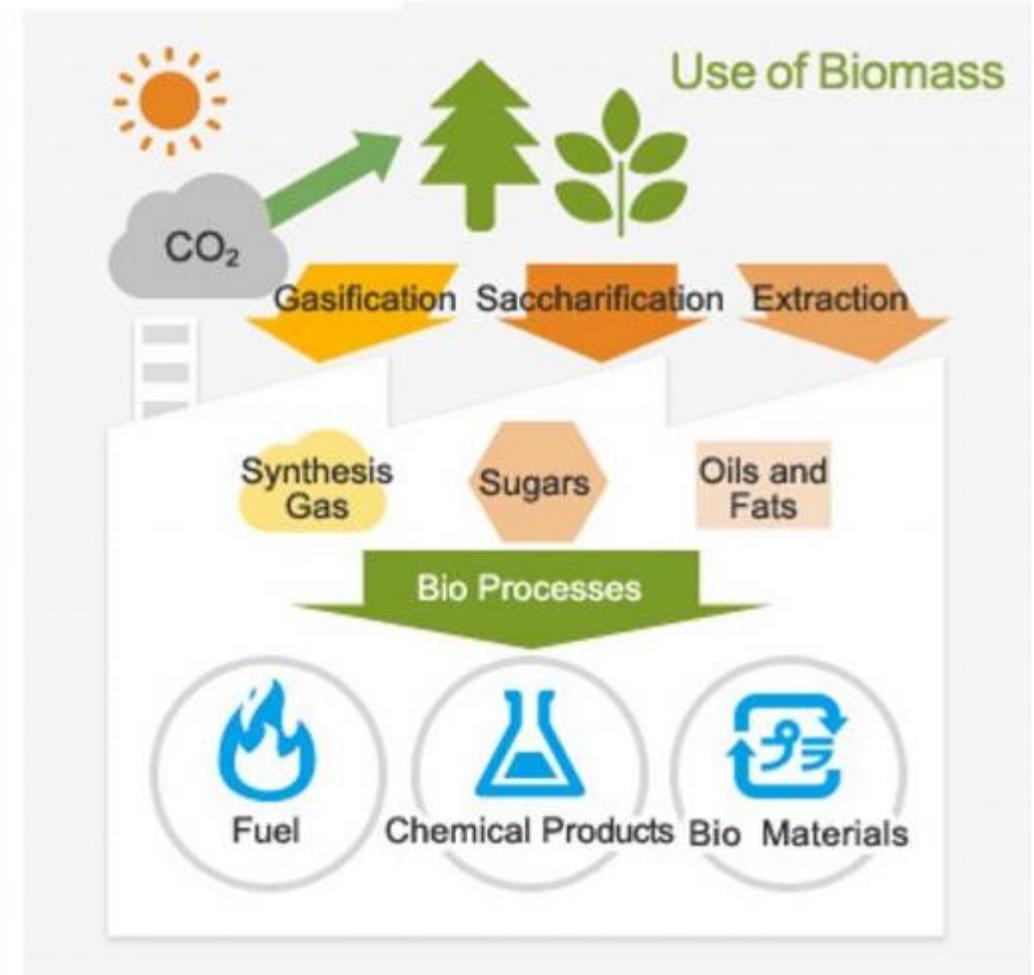


In una bioraffineria la trasformazione della biomassa può avvenire in due modi principali:

- tramite la messa in atto degli ultimi sviluppi della biotecnologia (in particolare la fermentazione)
- attraverso processi di lavorazione termochimica

Una terza ed emergente modalità – sempre di maggior interesse – è la conversione di carboidrati semplici ottenuti da biomassa in importanti intermedi (ad esempio per l'industria delle materie plastiche) a temperature miti (circa 400 K) in soluzione acquosa. Questo processo è noto come 'processo chemiocatalitico o bioformazione'

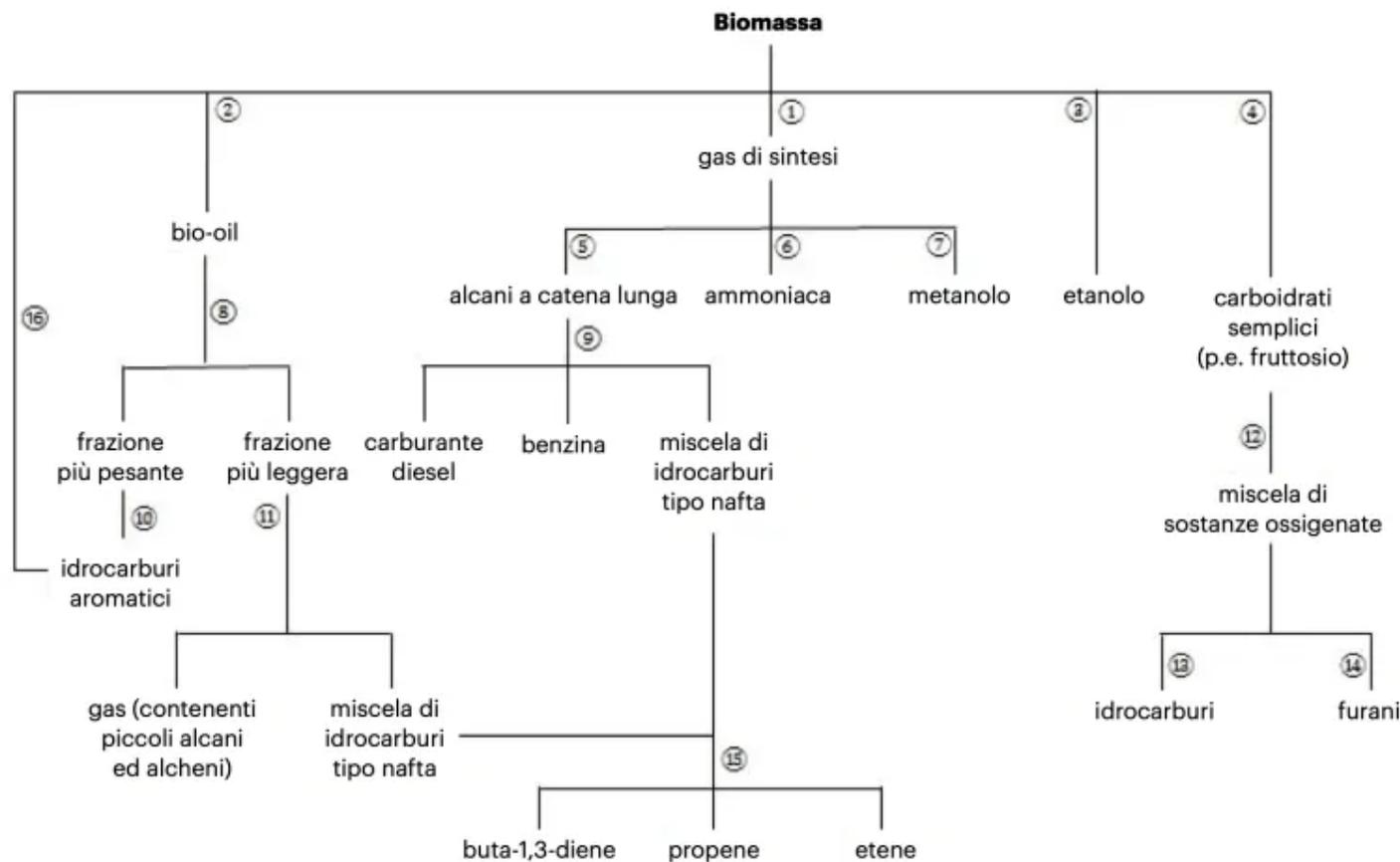
Bioraffineria



Produzione di prodotti chimici da biomassa mediante processi termochimici

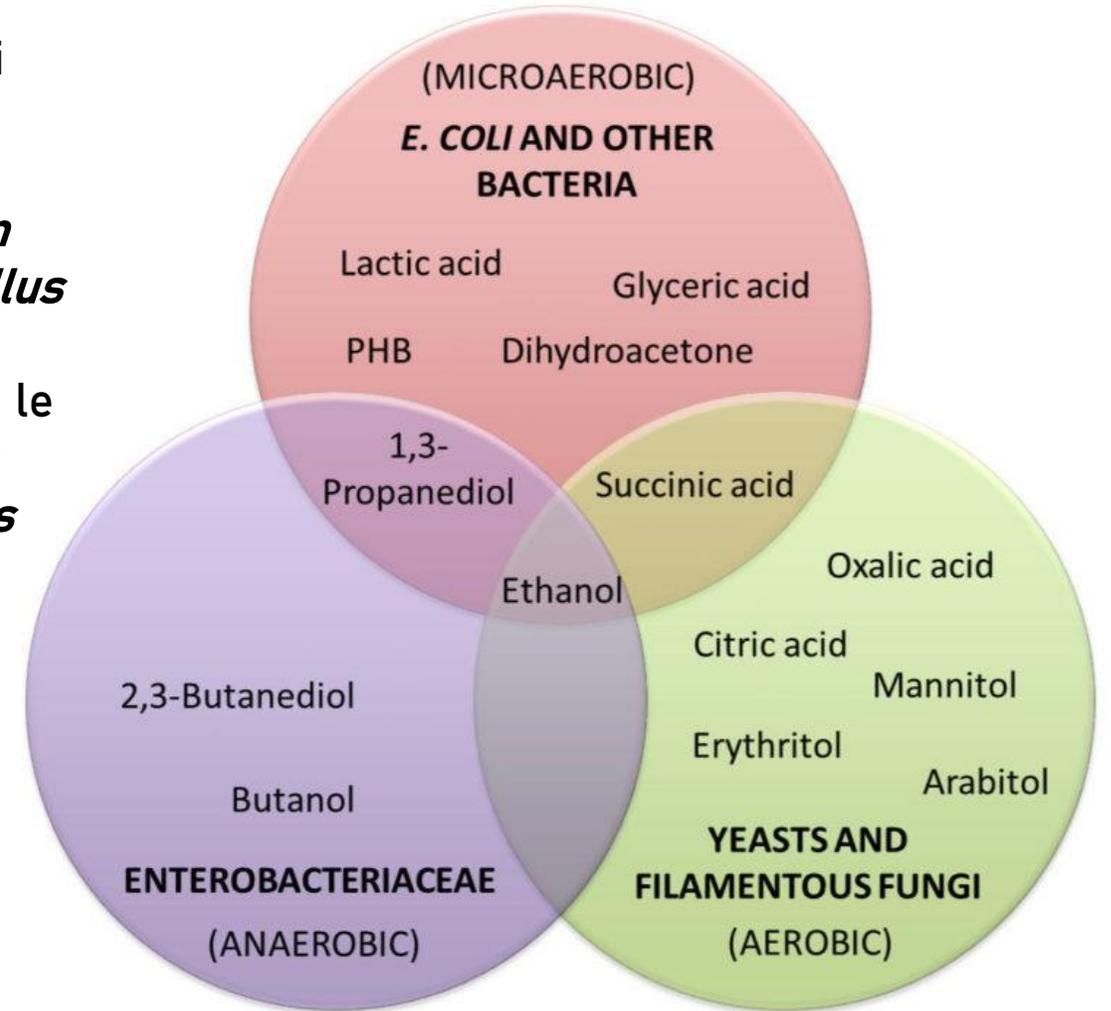
Ci sono due vie principali che utilizzano il trattamento termochimico.

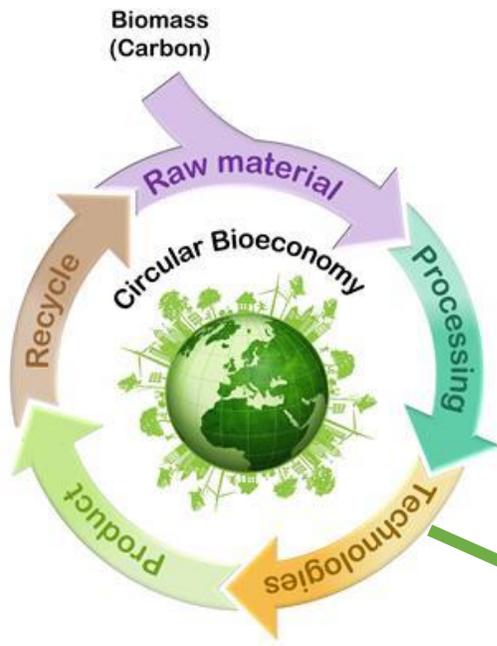
- La prima prevede il riscaldamento della biomassa ad alte temperature e sotto pressione, in una quantità controllata di ossigeno, che porta alla produzione di gas di sintesi (una miscela di monossido di carbonio e idrogeno) (Processo 1). Questo processo è noto come **gassificazione**. Il gas di sintesi può poi essere convertito in molti importanti composti industriali (per esempio biokerosene o biodiesel).
- Il secondo metodo prevede ancora una volta il riscaldamento della biomassa ad alte temperature, ma in questo caso in assenza di aria. Questo processo è noto come **pirolisi**. Per ottenere prodotti utili, il tempo di reazione deve essere molto breve, altrimenti il prodotto principale sarà il carbonio (carbone). Questo processo è quindi chiamato **pirolisi rapida** e il prodotto principale è un olio noto come bio-petrolio (Processo 2).



Tra le principali **specie microbiche** coinvolte in processi di bioraffineria già convalidata o in fase di sviluppo vi sono: i lieviti ***Saccharomyces cerevisiae*** (etanolo), ***Cryptococcus curvatus*** (trigliceridi), i batteri ***Clostridium acetobutylicum*** (butanolo), ***Klebsiella oxytoca*** (2,3-butandiolo), ***Lactobacillus acidophilus*** (acido lattico), ***Actinobacillus succinogenes*** (acido succinico), ***Bacillus subtilis*** (poliidrossialcanoati), e le microalghe ***Dunaliella salina*** (β -carotene), ***Pavlova salina*** (omega-3), ***Botryococcus braunii*** (lipidi) e ***Euglena gracilis*** (biotina e vitamina E).

Nel complesso, queste molecole hanno trovato applicazione nell'**industria energetica** (es. etanolo, trigliceridi), nell'**industria delle bioplastiche** (es. acido lattico, poliidrossialcanoati, 2,3-butandiolo), nell'**industria alimentare** (es. acido citrico, mannitolo, monosaccaridi) e nell'**industria della chimica fine** (es. 5-idrossimetilfurfurale, acido levulinico, composti aromatici).





Il trattamento delle acque

L'inquinamento dell'acqua si verifica quando sostanze nocive, spesso sostanze chimiche o microrganismi, contaminano un flusso, un fiume, un lago, un oceano, una falda acquifera o altro corpo idrico, degradando la qualità dell'acqua e rendendola tossica per l'uomo o per l'ambiente.

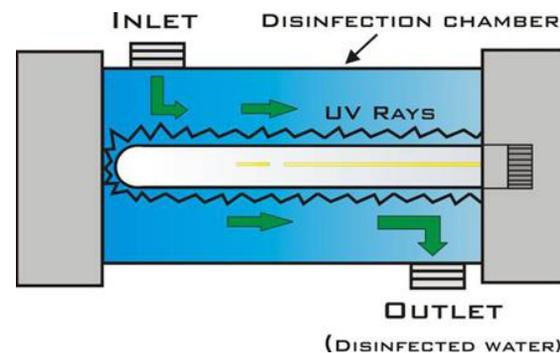


COMMERCIAL TECHNOLOGIES FOR WASTEWATER TREATMENT

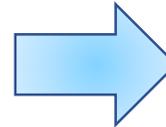
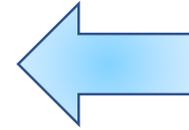
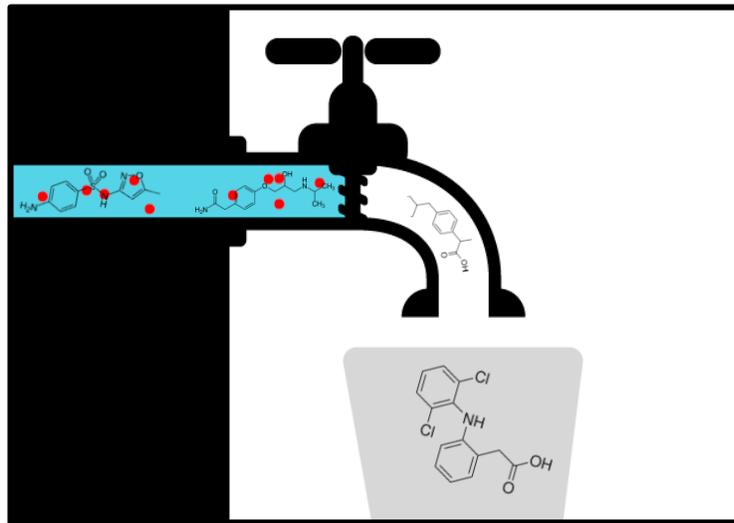
- Biological oxidation: not able to remove bio-recalcitrant compounds
- Chemical oxidation: extended treatment times and unpleasant taste
- Physical filtration: costly pumping, need to replace filters (Membrane processes)
- Ultraviolet disinfection : expensive parts

- **Adsorption: not expensive but not selective in the most part of cases**

- **Advanced Oxidation Processes**



Il trattamento delle acque: l'adsorbimento



BY USING AGRICULTURAL AND FOOD WASTES (=BIOMASSA)

The challenges: Adsorption of pollutants from water



**Pistachio shells
Almond shells
Nut shells**



**Orange peel
Banana peel
Lemon peel**



**Canapa e
residui di
lavorazione**



Olive pomace



Skin

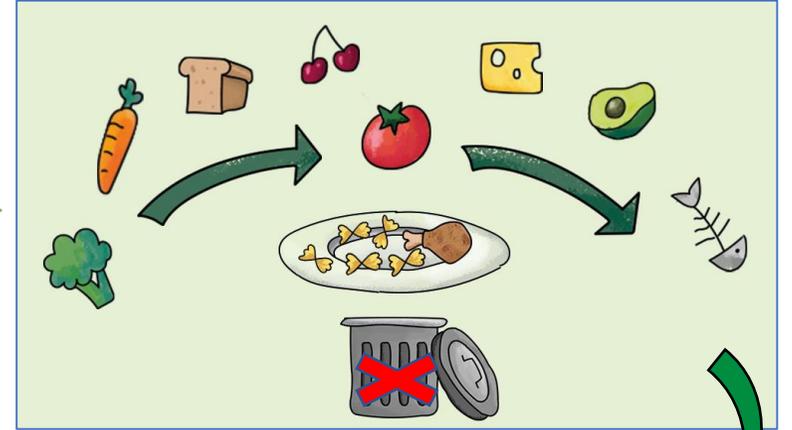


Seeds



Stalks

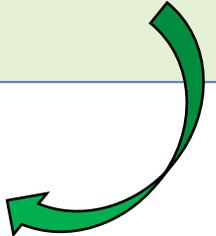
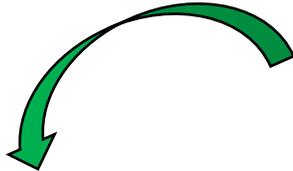
Grape pomace



ALTERNATIVE USE



To further reduce the environmental impact



Emerging Contaminants

Definition:

Natural or anthropogenic substances such as pesticides, industrial compounds, pharmaceuticals, personal care products, steroid hormones, drugs of abuse without regulatory status and which impacts on environment and human health are poorly understood



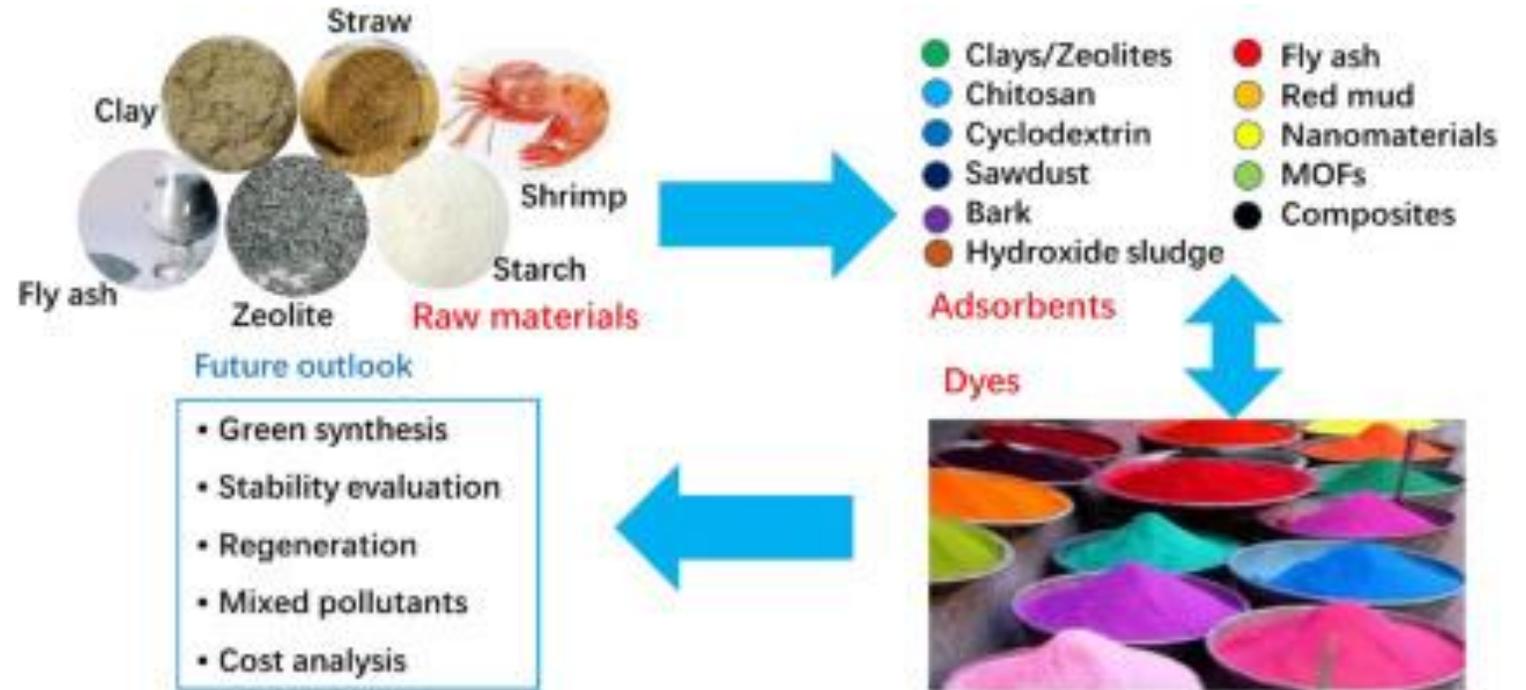
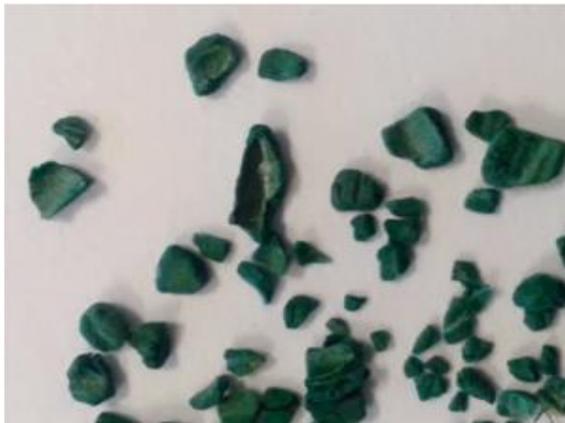
Sources of ECs:

- ✓ industrial wastewater
- ✓ runoff from agriculture
- ✓ livestock and aquaculture
- ✓ landfill leachates
- ✓ domestic and hospital effluents

Emerging does **NOT** mean that these chemicals are **NEW**

The EU “Watch List” (*Directive 2013/39/EU*): a dynamic monitoring mechanism for collecting data of emerging pollutants in the European water bodies, regularly updated to inform about the determination of suitable risk reduction measures

Olive pomace



SEMI-INDUSTRIAL PROTOTYPES

EMERGING POLLUTANTS



TEXTILE DYES

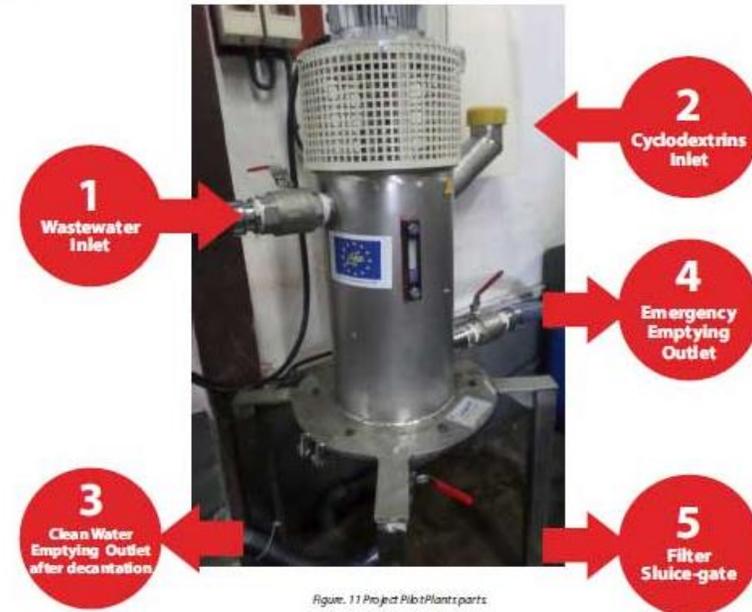


Figure 11 Project PilotPlants parts



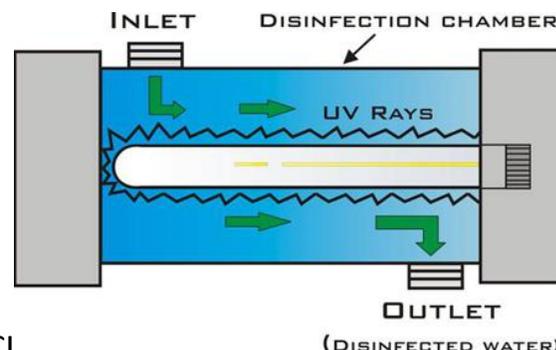
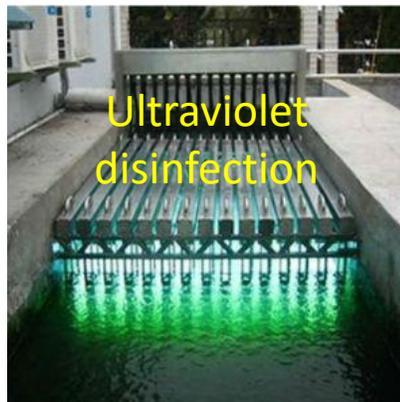
EMERGING POLLUTANTS



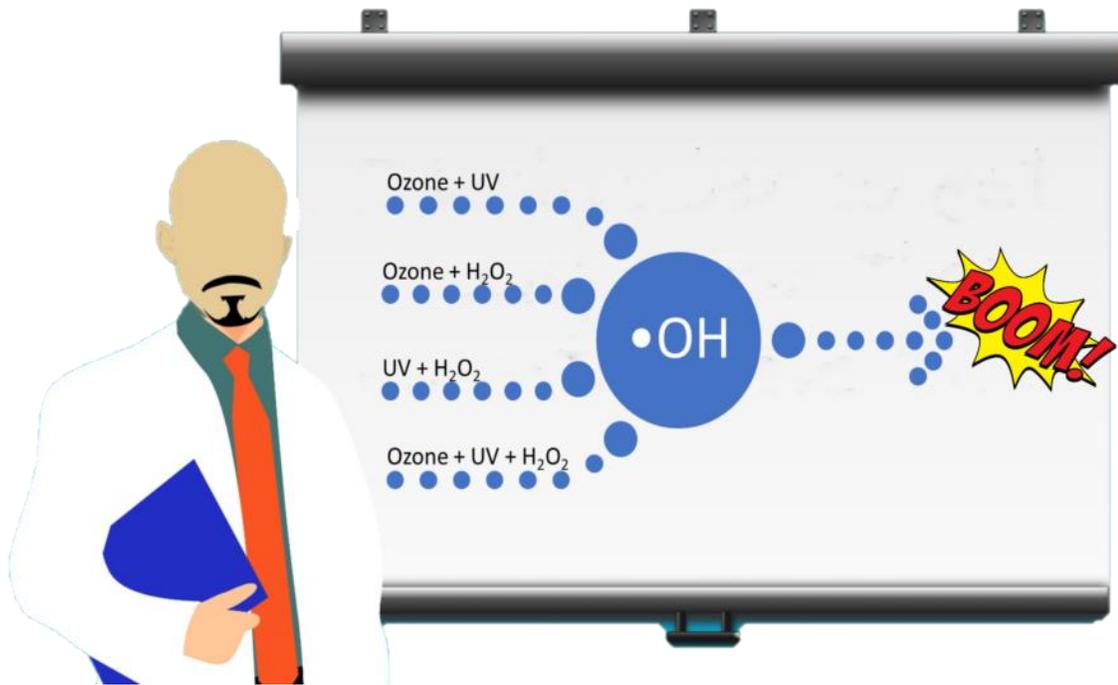
COMMERCIAL TECHNOLOGIES FOR WASTEWATER TREATMENT

- Biological oxidation: not able to remove bio-recalcitrant compounds
- Chemical oxidation: extended treatment times and unpleasant taste
- Physical filtration: costly pumping, need to replace filters (Membrane processes)
- Ultraviolet disinfection : expensive parts
- Adsorption: not expensive but not selective in the most part of cases

- **Advanced Oxidation Processes**

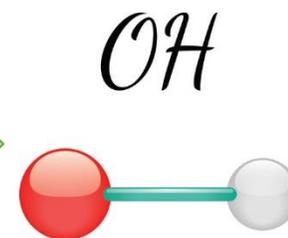


Advanced Oxidation Processes

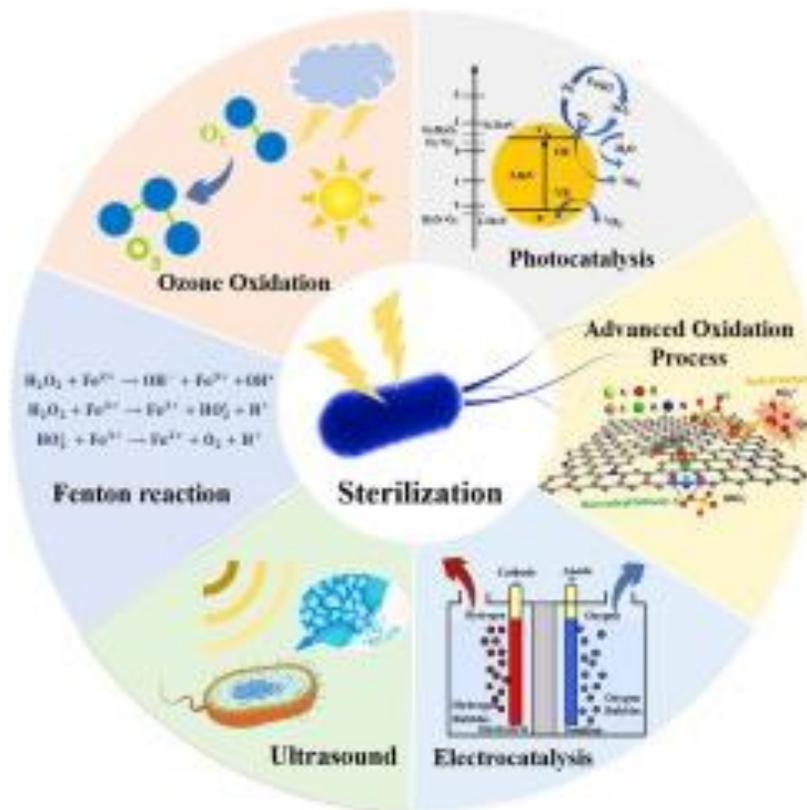


In 1987, Glaze *et al.* defined **AOPs** as “*near ambient temperature and pressure water treatment processes which involve the generation of hydroxyl radicals in sufficient quantity to effect water purification*”.

Il principale agente ossidante

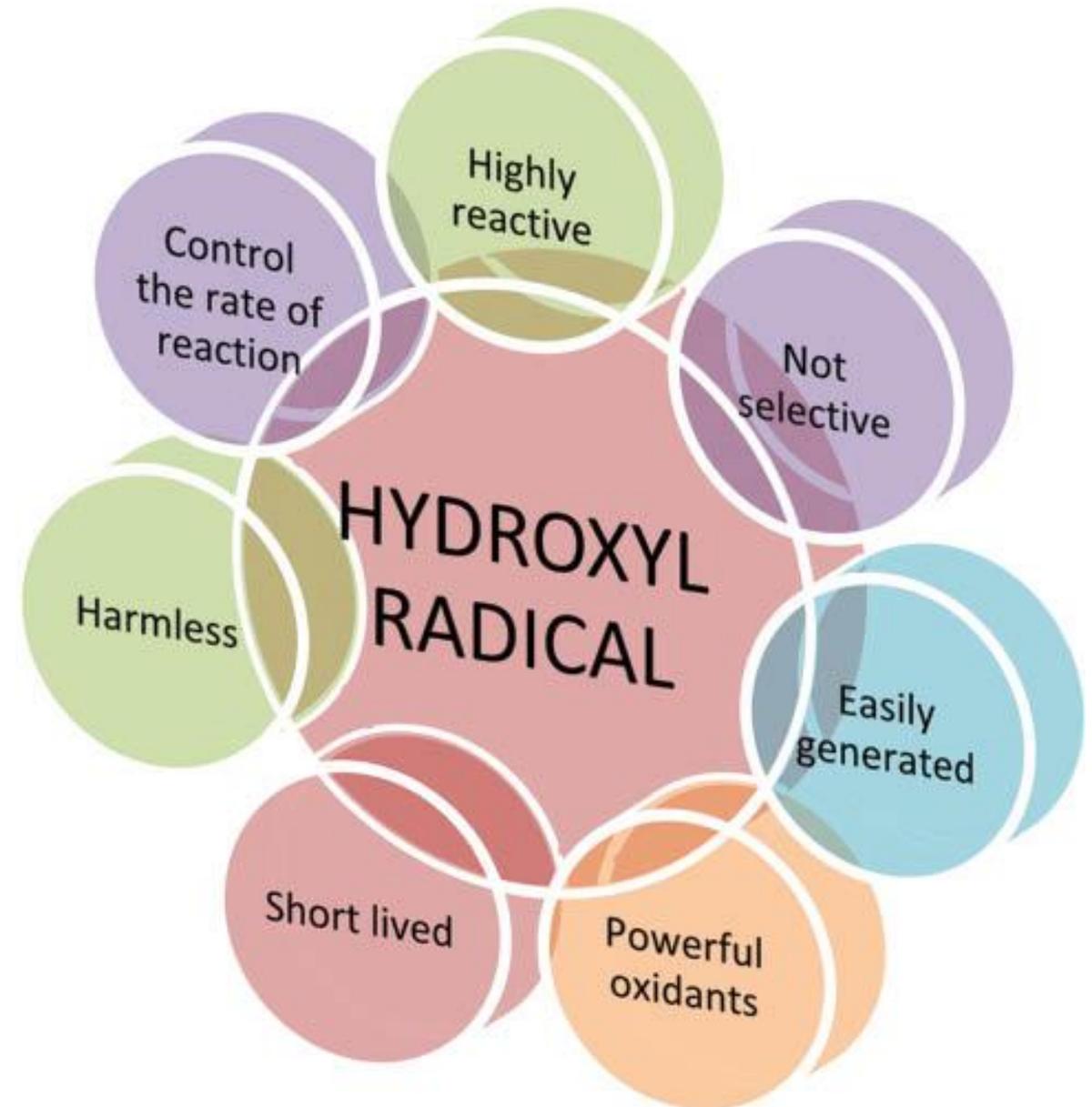


Hydroxyl radical



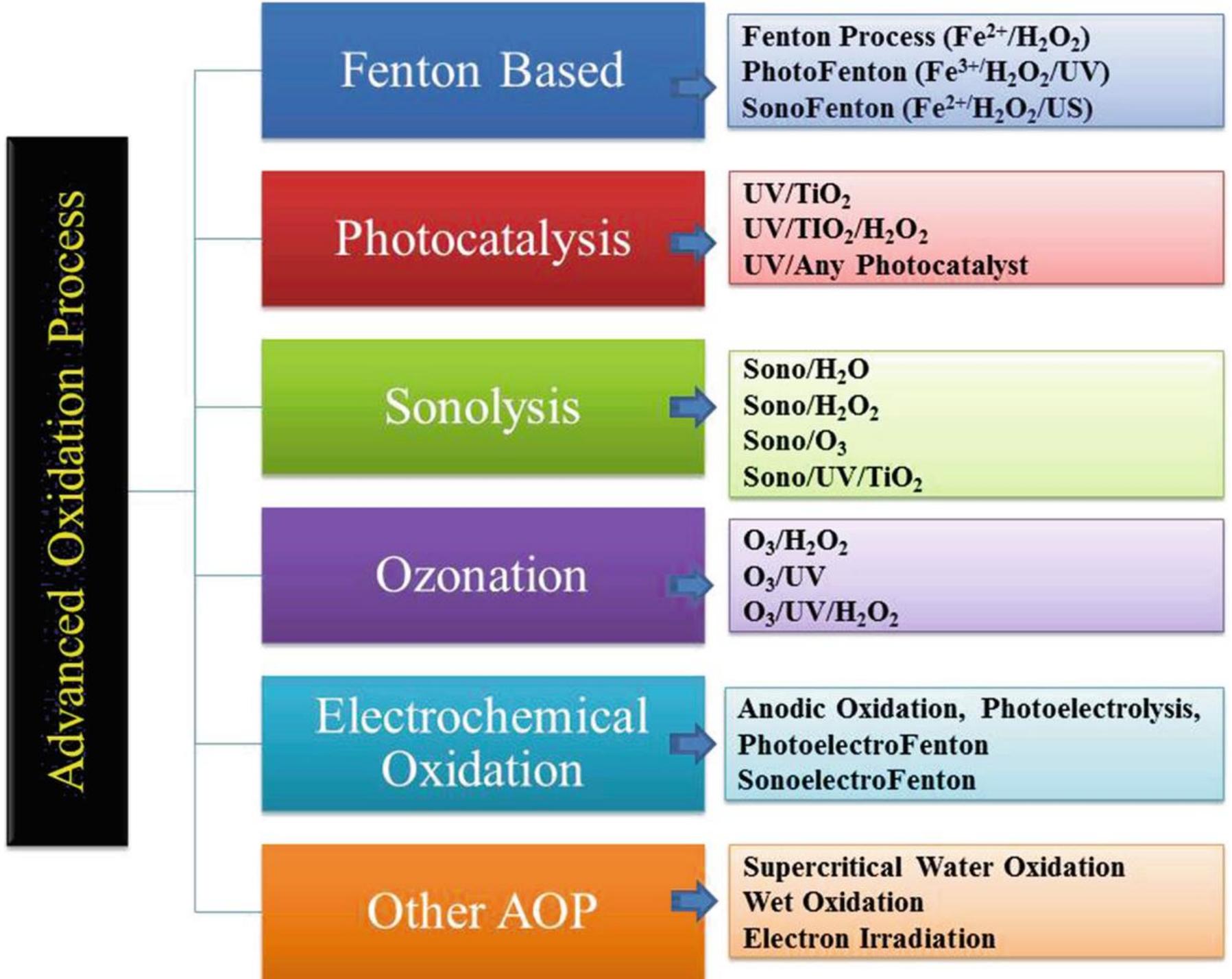
Vantaggi

Il **radicale idrossile** è un potente ossidante chimico non selettivo che agisce molto rapidamente con la maggior parte dei composti organici. Una volta generati, i radicali idrossili attaccano aggressivamente tutti i composti organici. A seconda della natura delle specie organiche, sono possibili due tipi di attacco iniziale: (i) il radicale idrossile può astrarre un atomo di idrogeno dall'acqua, come con alcani o alcoli, o (ii) può aggiungersi al contaminante, come nel caso di olefine o composti aromatici

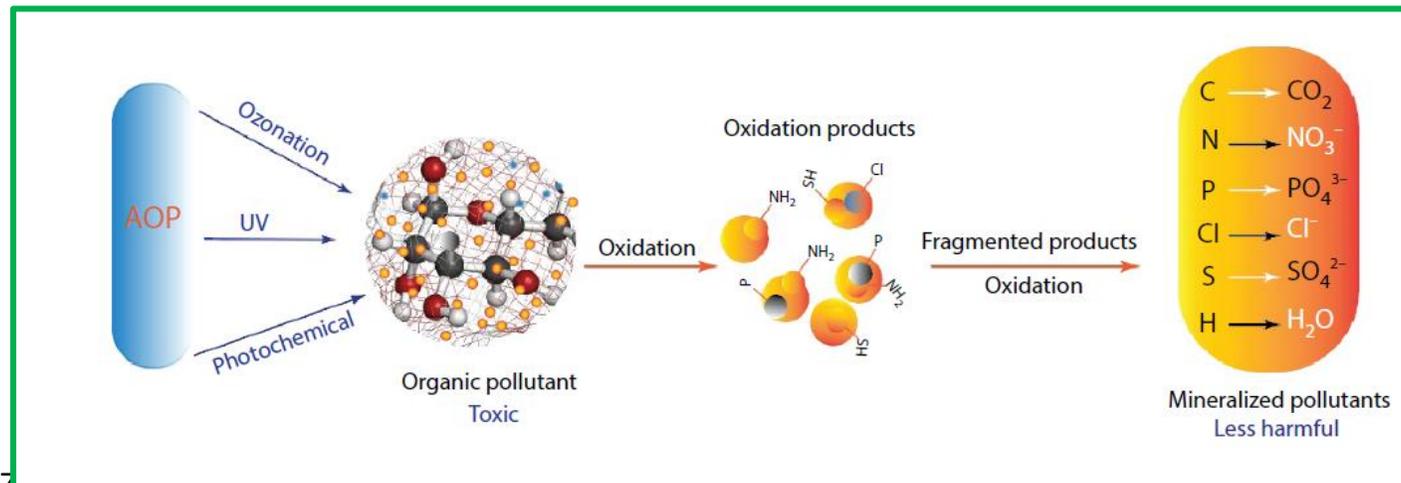


Tipologie di AOP

Diversi metodi sono
disponibili per la
generazione di radicali
OH, fotochimici e non.



- Gli AOP si riferiscono a una serie di trattamenti ossidativi delle acque che possono essere utilizzati per trattare gli effluenti tossici a livello industriale, ospedaliero e impianti di trattamento delle acque reflue.
- Gli AOP sono in grado di trasformare composti organici tossici (ad es. farmaci, pesticidi, interferenti endocrini ecc.) in sostanze biodegradabili.
- Gli AOP in generale sono economici da installare ma comportano elevati costi operativi dovuti all'apporto di sostanze chimiche ed energia necessaria (è quindi possibile utilizzare in sinergia altri approcci).
- La combinazione di diversi AOP è un modo efficiente per aumentare la rimozione delle sostanze inquinanti e ridurre i costi.



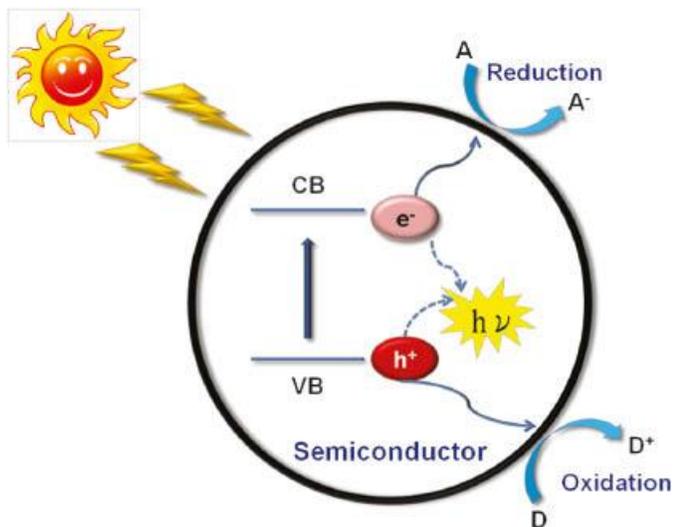
PROS

- Distruggono i composti organici tossici senza trasferire l'inquinamento ad un'altra fase
- Molto efficaci per trattare quasi tutti gli inquinanti organici e rimuovere alcuni metalli tossici
- Adatti anche per la disinfezione dell'acqua
- Economici da installare
- Adattabili alle piccole scale nei paesi in via di sviluppo

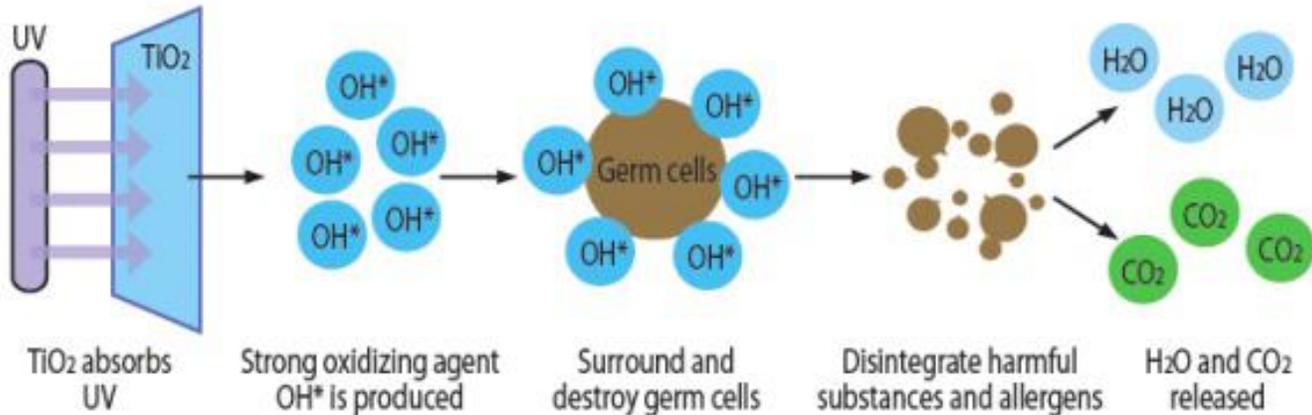
CONS

- Costi operativi relativamente elevati dovuti a prodotti chimici e/o energia immessa
- Formazione di intermedi di ossidazione potenzialmente tossici
- Gli ingegneri sono necessari per la progettazione e spesso anche per il funzionamento
- Tecnologie emergenti (sono ancora necessarie molte ricerche)

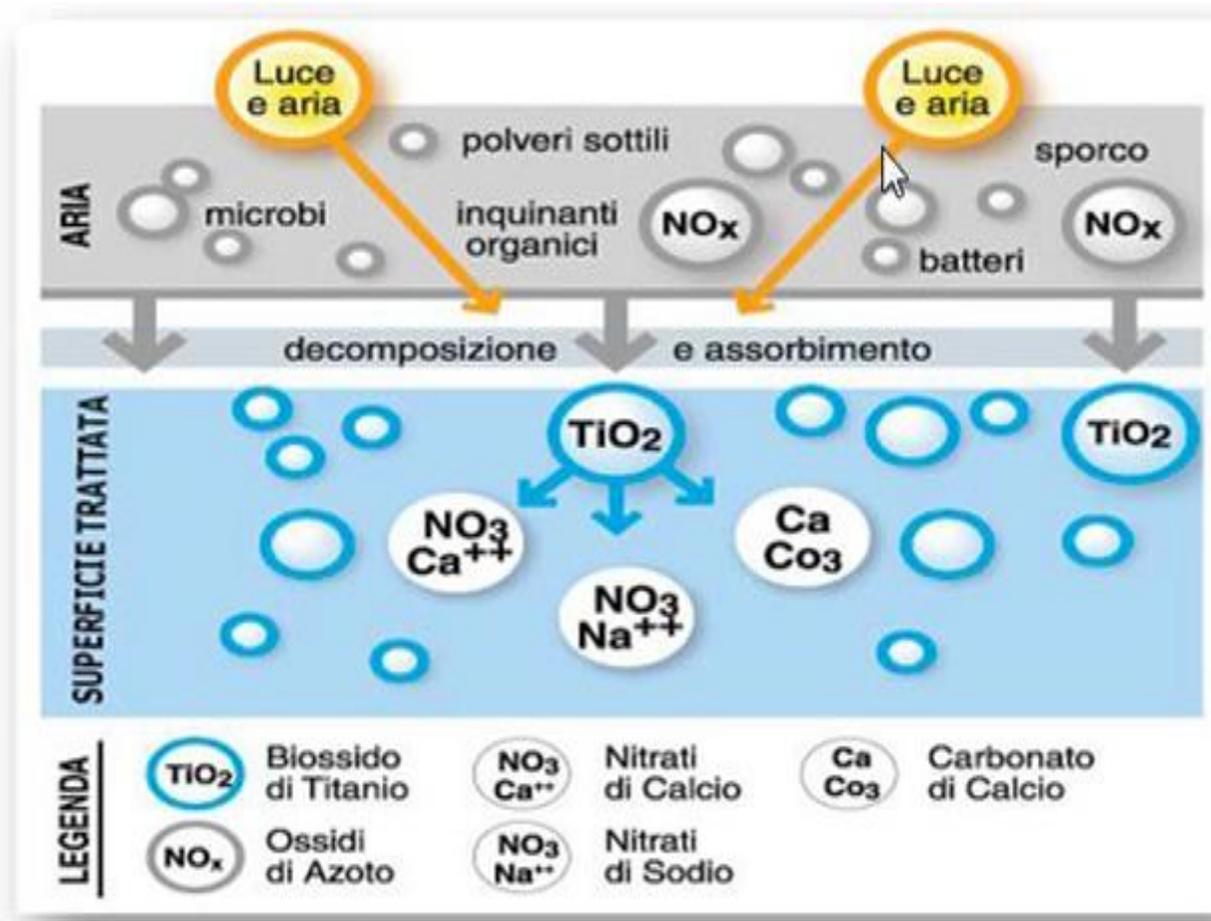
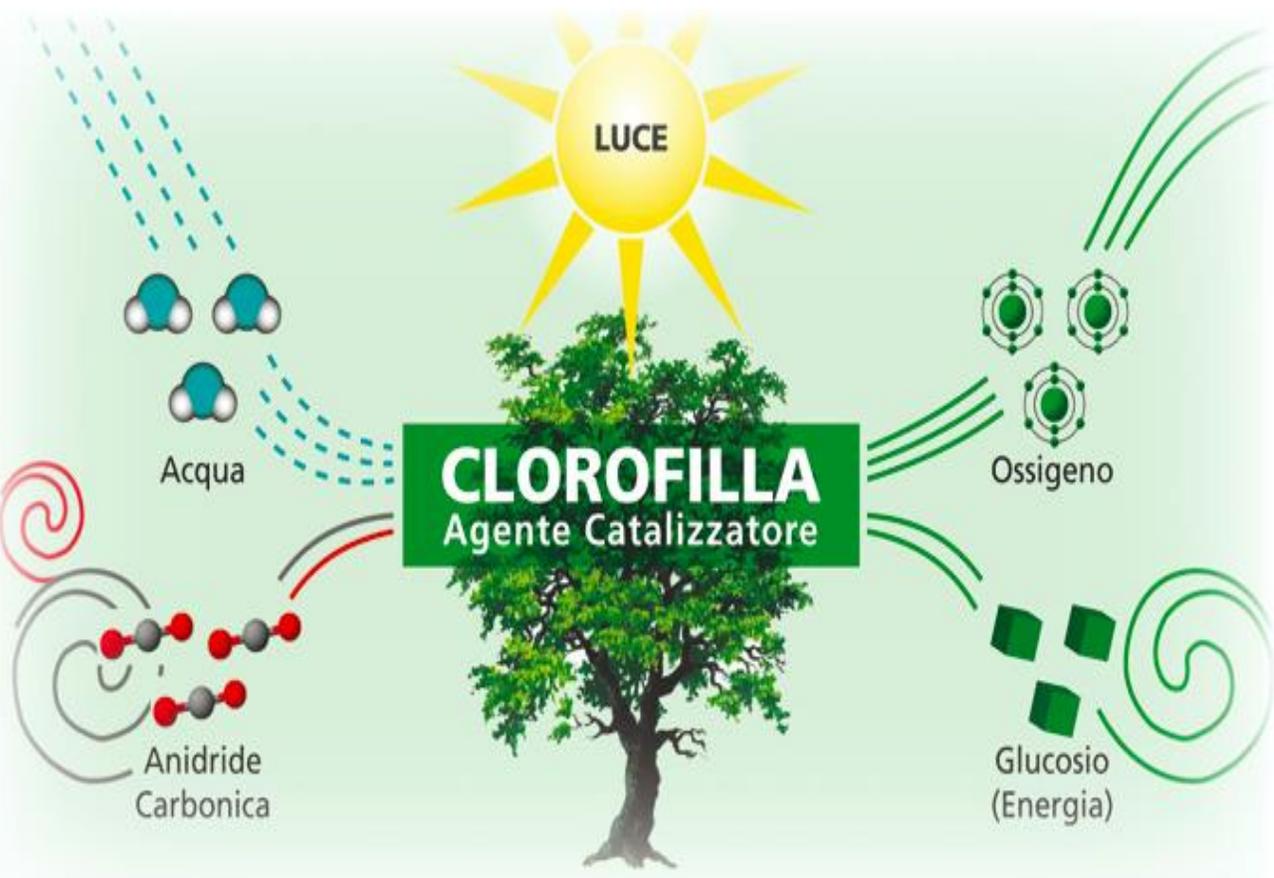
La fotocatalisi

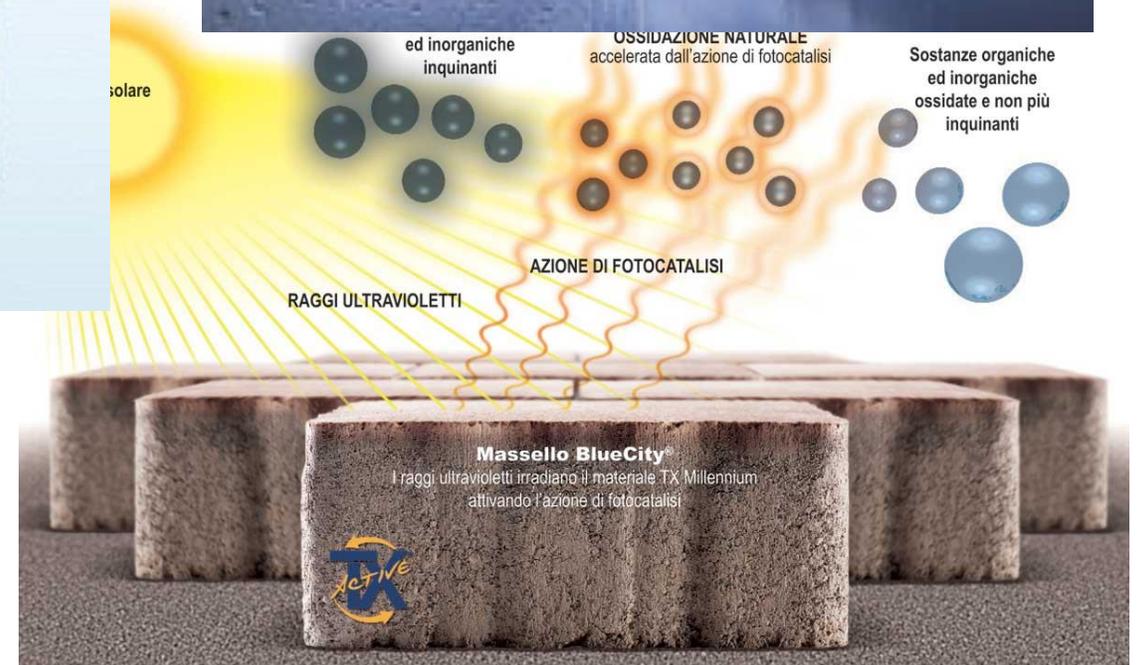
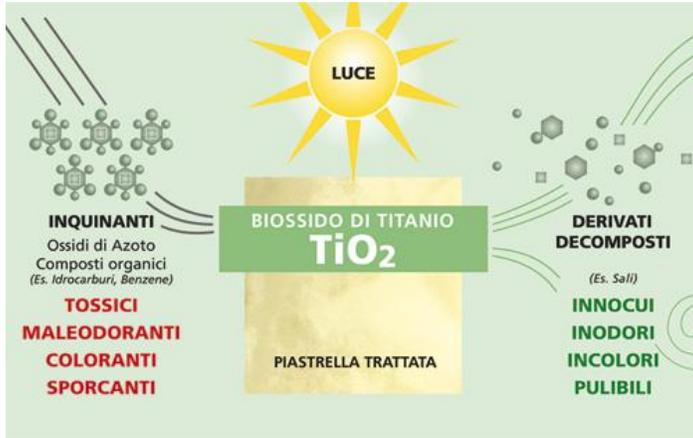


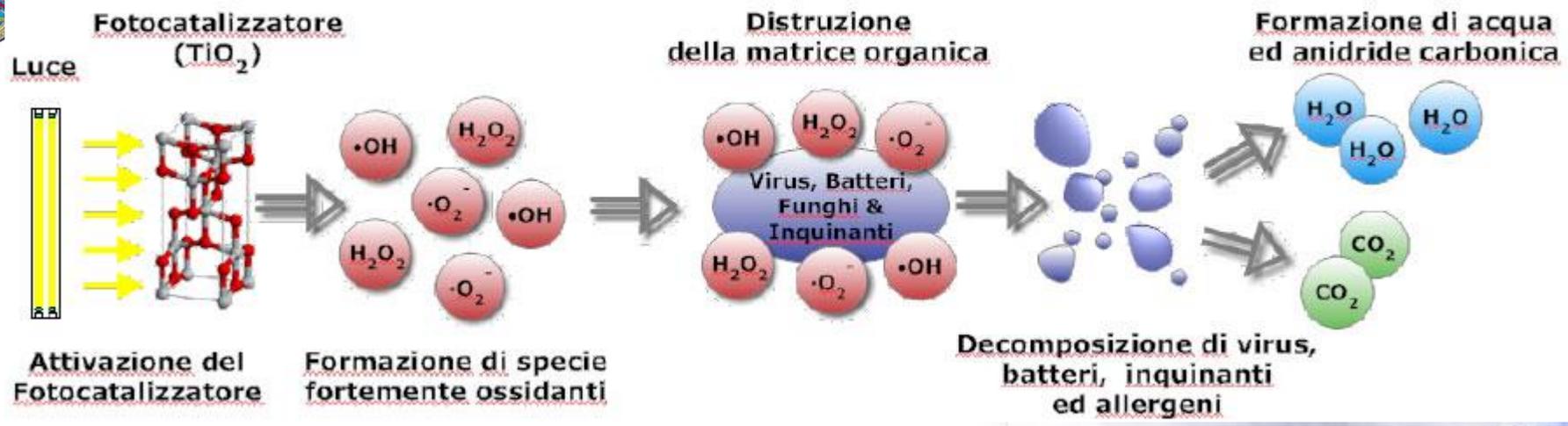
Photocatalysis using UVC lamp

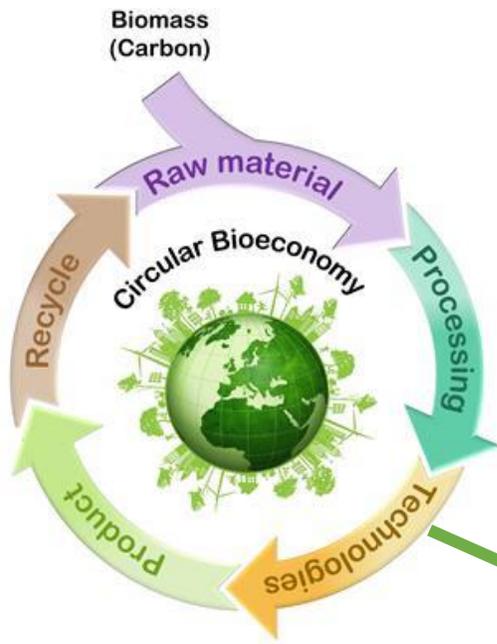


In natura...

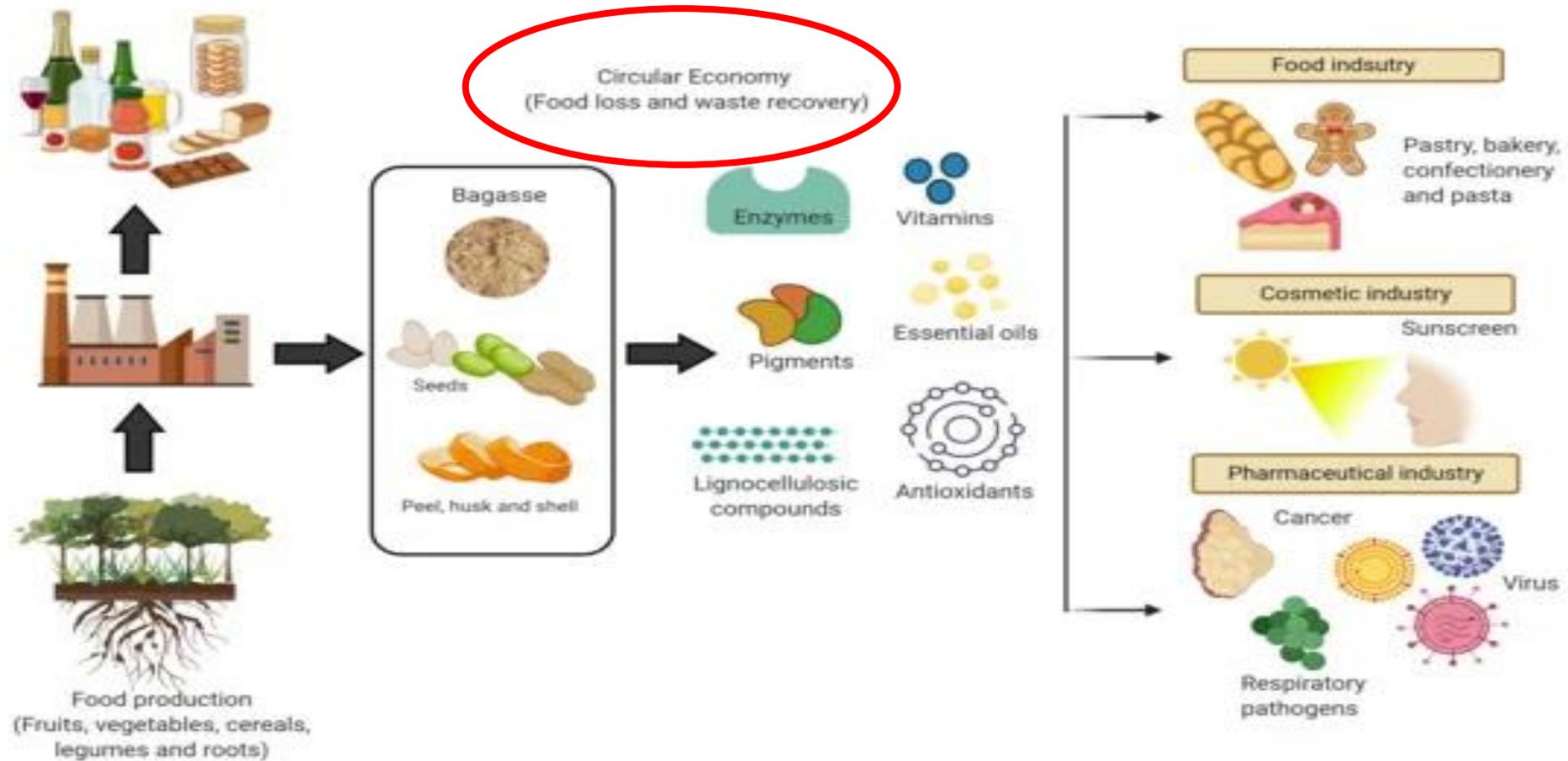




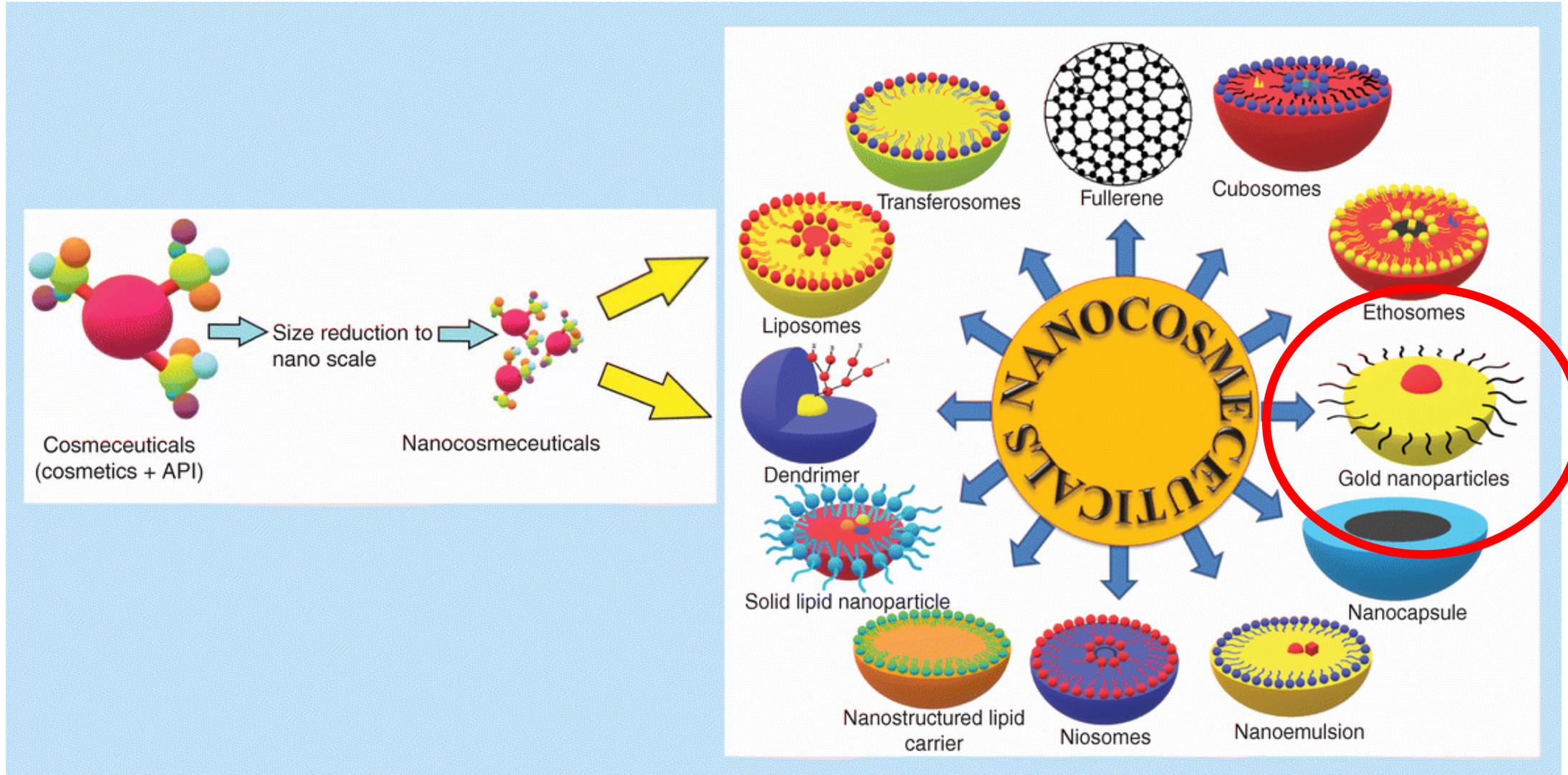




Molecole bioattive da rifiuti agro-alimentari



Molecole bioattive da rifiuti agro-alimentari



Molecole bioattive

Natural extracts/food
and agricultural
wastes

Punica Granatum
juice

Snail slime



Kiwi pulp



Grape pomace

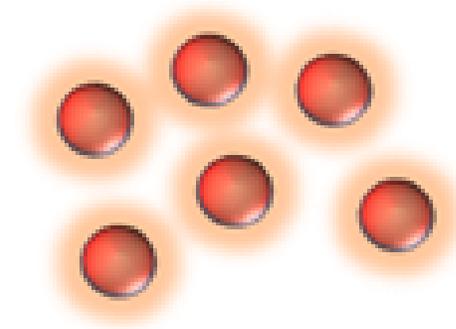


Kiwi peels

Olive pomace



The
oxidation/reduction
is the main reaction
occurred



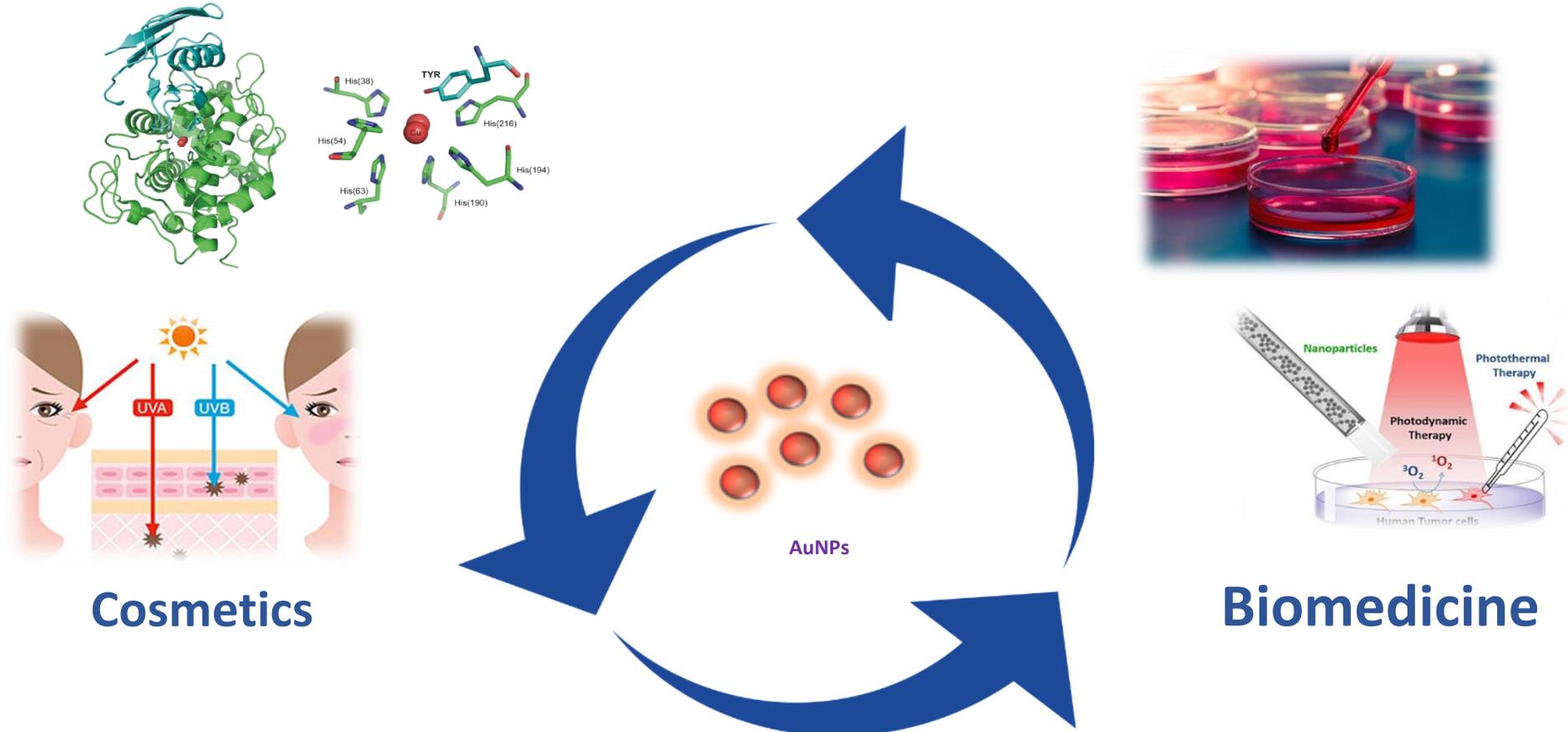
AuNPs

Why Green synthesis?

- Ecofriendly approach
- Safer solvents
- Cheaper pathways
- Renewable raw materials
- Mild experimental conditions



The application: nanomaterials in cosmetics and biomedicine



✓ Physical and chemical characterization

✓ Biocompatibility assessment