

Zelena kemija

Butumović, Marija

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:812943>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-01**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Marija Butumović

Studentica 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

ZELENA KEMIJA

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju

Mentor rada: doc. dr. sc. Jana Pisk

Zagreb, 2019.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:

17. srpnja 2019.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

20. rujna 2019.

Mentor rada: doc. dr. sc. Jana Pisk

Potpis:

Sadržaj

§ SAŽETAK.....	VII
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME	II
2.1. Povijesni pregled programa zelene kemije.....	2
2.2. Program zelene kemije.....	5
2.3. Dvanaest načela zelene kemije.....	6
2.3.1. Sprečavanje nastanka otpada.....	6
2.3.2. Atomska ekonomičnost.....	11
2.3.3. Manje opasne kemijske sinteze.....	14
2.3.4. Priprava sigurnijih kemikalija	16
2.3.5. Uporaba sigurnih otapala i pomoćnih sredstava.....	18
2.3.6. Povećanje energetske učinkovitosti.....	22
2.3.7. Korištenje obnovljivih sirovina.....	23
2.3.8. Smanjenje derivata.....	24
2.3.9. Korištenje katalizatora.....	27
2.3.10. Sinteza proizvoda koji su razgradivi nakon upotrebe.....	29
2.3.11. Pravodobna analiza kako bi se spriječilo zagađenje.....	29
2.3.12. Minimiziranje nesreća tijekom proizvodnog procesa.....	30
2.4. Zelena kemija u svakodnevnom životu.....	31
2.5. Nedostaci zelene kemije.....	34
§ 3. ZAKLJUČAK.....	35
§ 4. LITERATURNI IZVORI.....	36

§ Sažetak

Zelena ili održiva kemija je dio kemije koji se bavi proučavanjem i osmišljavanjem procesa koji smanjuju ili u potpunosti uklanjaju upotrebu štetnih tvari. Također proučava sintezu i analizu kemijskih proizvoda bez štetnih posljedica za okoliš. Počecima programa zelene kemije smatraju se 1990.-te godine kada su Paul Anastas i John C. Warner izdali knjigu „Zelena kemija: Teorija i praksa“. U toj su knjizi detaljno opisali *Dvanaest načela zelene kemije* na kojima se temelji program zelene kemije. Dvanaest načela zelene kemije temelje se na promicanju važnosti zaštite okoliša i zdravlja čovjeka. Zagovaraju nekorištenje otrovnih otapala u kemijskim sintezama i analizama i smanjeno stvaranje štetnih nuspojava iz tih procesa. Jedno od područja istraživanja i razvoja unutar zelene kemije je primjena zelene kemije u analitičkim metodama što ujedno potiče i razvoj zelene analitičke kemije. Zelena analitička kemija temelji se na *Dvanaest načela zelene analitičke kemije* koja su 2013. predložili i detaljno opisali Galuszka, Migaszewski i Namiéński.

Zaštita okoliša i profit postižu se kroz nekoliko glavnih načela koje zagovaratelji programa zelene kemije promiču. Neka od tih načela su: kataliza, biokataliza, uporaba alternativa (obnovljive sirovine-biomasa), upotreba pogodnog reakcijskog medija (voda, ionske tekućine, superkritične tekućine) te razvoj novih sintetskih putova (fotolitičke reakcije).²

§ 1. UVOD

U drugoj polovici 20. stoljeća veliki napredak znanosti, tehnologije i industrije dovodi do značajnog gospodarskog razvoja i povećanja životnog standarda u razvijenim zemljama svijeta. Međutim, veliki napredak je iza sebe ostavio i tamnu stranu obilježenu znatnim porastom ekoloških problema što se očituje kroz klimatske promjene, pojavu ozonskih rupa, učestalost kiselih kiša, velike ekološke katastrofe i nakupljanje organskih zagađivača u svim dijelovima biosfere. Zbog novonastale situacije pojavilo se pitanje veze zaštite okoliša s razvojem industrije i gospodarstva. Pojavila se potreba za uravnoteženim korištenjem prirodnih resursa, gospodarskog i industrijskog razvoja te očuvanjem okoliša. Kao posljedica takvih razmišljanja polako raste svijest o potrebi zaštite okoliša, a industrija prihvaća novi pristup kojim nastoji smanjiti intenzivnost kemijskih procesa. Nastoji se smanjiti ili potpuno ukloniti emisija štetnih produkata te produljiti trajnost i mogućnost recikliranja proizvoda.²

Pojam „zelena kemija“ prvi puta je 1991. godine upotrijebio P. Anastasa u okviru posebnog programa kojeg su pokrenule Sjedinjene Američke Države. Environmental Protection Agency (EPA), američka agencija za zaštitu okoliša, iznijela je prijedlog plana i programa koji su podržali industrija, akademske zajednice i vlade.³ Danas je prihvaćena definicija koju je predložila EPA. Tom je definicijom zelena kemija definirana kao nova grana kemije koja osmišljava, objašnjava i prihvaća kemijske procese i proizvode koji smanjuju ili u potpunosti eliminiraju upotrebu i proizvodnju štetnih tvari. Koncept zelene kemije temelji se na kombinaciji vještina i znanja usmjerenih prema zaštiti okoliša.

Zelena kemija temelji se na dvanaest načela koja govore o minimalnoj uporabi otrovnih otapala u kemijskim sintezama i analizama i smanjenoj proizvodnji štetnih i toksičnih međuprodukata i produkata reakcija.

§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

2.1. Povijesni pregled razvoja programa zelene kemije

Druga polovica 20. stoljeća bila je obilježena velikim porastom broja stanovnika te ubrzanom industrijskim i gospodarskim razvojem što je uvelike utjecalo na okoliš. Dolazi do povećane upotrebe prirodnih resursa te povećanog zagađenja tla, podzemnih voda i zraka. Zdravlje čovjeka postalo je ugroženo. Kemijske katastrofe koje su obilježile 20. stoljeće potresle su svijet i time otvorile brojna sigurnosna pitanja u kemijskoj industriji, npr: Minamata zaljev 1956. (otpuštanje metilžive u zaljev, 1784 smrtno stradalih i preko 10000 oboljelih), Flixborough 1974. (istjecanje cikloheksana, 28 smrtno stradalih), Seveso 1976. (eksplozija tvornice u kojoj je velika količina dioksina zagađila okoliš), Bhopal 1984. (eksplozija u tvornici uzrokovala je oslobađanje metilizocijanata, preko 10000 smrtno stradalih i preko 500000 otrovanih).⁴

Na Znanstvenoj konferenciji Ujedinjenih naroda o očuvanju i korištenju prirodnih resursa, u SAD-u 1949., pojavljuje se prva zabrinutost vezana uz zagađenje okoliša i zdravlje ljudi, no veće zanimanje javnosti budi se tek 1968. na Međuvladinoj konferenciji o biosferi.

1962. Rachel Carson izdaje knjigu „Tiho proljeće“ u kojoj ističe štetni učinak kemikalija na okoliš. Knjiga „Tiho proljeće“ budi svijest ljudi i vladinih organizacija vezano uz zagađenje okoliša. Budi se zabrinutost zbog rizika povezanih s prekomjernim iskorištavanjem prirodnih resursa. Robert Downs naziva Knjigu knjigom koja je promijenila Ameriku.¹

1972. obilježila je konferencija održana u Stockholmu na kojoj su sudjelovali predstavnici brojnih zemalja, uključujući članove Ujedinjenih naroda i raznih vladinih organizacija. Na toj je konferenciji svijet upozoren o posljedicama iscrpljivanja ekosustava te o daljnjem utjecaju na okoliš, zdravlje ljudi i budućnost novih generacija.

Osamdesete godine 20. stoljeća obilježile su brojne konferencije na kojima se raspravljalo o zaštiti okoliša. 1983. predstavnici organizacije Ujedinjenih naroda osnovali su Svjetsku komisiju za okoliš i razvoj. 1987. objavljeno je izvješće poznato kao „Brundtland Report“ u kojem je prvi puta definiran koncept održivog razvoja kao razvoja koji zadovoljava

potrebe sadašnje generacije bez ugrožavanja budućih generacija.¹ U izvješću se iznose posljedice prekomjernog korištenja prirodnih resursa (oštećenje ozonskog omotača i globalno zatopljenje). Iznosi se kako je ugrožen opstanak okoliša. Navodi se kako je vremena za donošenje rješenja vezanog uz pitanje zaštite okoliša sve manje s obzirom na brzinu klimatskih promjena.¹

1991. Environmental Protection Agency (EPA) pokreće program „Alternativni sintetički pravac za sprječavanje onečišćenja“ kojim se željelo ukazati na opasnost upotrebe toksičnih kemijskih proizvoda. Također, istaknuta je potreba za pronalaskom proizvoda koji nisu štetni, kao zamjena za štetne proizvode. 1992. u Brazilu je održana konferencija o zaštiti i razvoju okoliša. Rezultat te konferencije je dokument pod nazivom „Agenda 21“ kojim se obvezuju zemlje sudionice konferencije na promicanje vrijednosti održivog razvoja. Ekološka svijest je bila pobuđena diljem svijeta, ali problem je predstavljala industrija i općenito poslovni sektor. Povodom toga još 1984. u Kanadi je pokrenut program pod nazivom „Odgovorna skrb“ čiji je cilj bio pobuditi ekološku svijest industrije te ju potaknuti na poboljšanje odnosa s radnicima i okolišem. Ovim programom započinje provedba aktivnosti kao što su: ulaganje u sigurnost infrastrukture, poboljšanje energetske učinkovitosti, briga o sigurnosti zaposlenika, smanjenje štetnih emisija plinova u zrak, zemlju i vodu, koje su znatno poboljšale opću kvalitetu života.

Godine 1997. otvoren je Institut za Zelenu kemiju sa sjedištem u Washingtonu, SAD, kao jedna od institucija za promicanje znanja, iskustava i sposobnosti u okviru programa zelene kemije. Institut je izgradio podružnice u 20 zemalja kako bi olakšao kontakt vladinih udruga i industrijskih korporacija sa sveučilištima i istraživačkim institutima. Institut za zelenu kemiju zajedno s američkim kemijskim društvom istražuje program zelene kemije i njenu primjenu u industriji i obrazovanju.

Paul Anastas i John C. Warner 1998. predstavljaju knjigu: „Zelena kemija: Teorija i Praksa“ u kojoj navode 12 načela zelene kemije te promiču filozofiju koja je poticala akademske znanstvenike i industriju na stvaranje i provedbu ekološki prihvatljivih postupaka.

Institut za zelenu kemiju i multinacionalne farmaceutske kompanije 2005. održavaju panele na kojima promiču zeleni inženjering u farmaceutskoj industriji. Na panelima je definirana „kontinuirana obrada“ kao jedna od metoda rada u proizvodnom procesu. Od 1997. do 2011. održane su četiri konferencije o zelenoj kemiji. Na konferencijama je iznesena važnost usvajanja zelene politike, primjene ekoloških proizvoda i procesa, korištenja

obnovljivih izvora te obrazovanja kao ključa napretka zelene kemije kao jednog od budućih važnih faktora kemijske industrije.

2.2. Program zelene kemije

Program zelene kemije je program koji se zalaže za istraživanje, razvoj i primjenu kemijskih proizvoda i procesa koji smanjuju ili u potpunosti eliminiraju upotrebu ili proizvodnju tvari koje su opasne za ljudsko zdravlje i okoliš.¹ Program ima nekoliko primarnih ciljeva kojima se vode sljedbenici pokreta zelene kemije, a to su:

- a) Istraživanja na području katalitičkih i biokatalitičkih reakcija čiji je cilj sinteza visoko selektivnih i čistih spojeva bez stvaranja štetnih međuprodukata.
- b) Pronalaženje novih obnovljivih sirovina i materijala.
- c) Sinteza manje opasnih i štetnih kemikalija.
- d) Pronalaženje i testiranje novih zamjenskih neotrovnih i obnovljivih reakcijskih medija (voda, ionske tekućine i superkritične tekućine).
- e) Pronalaženje i testiranje novih reakcijskih uvjeta (ultrazvuk, mikrovalovi, fotolitička reakcija).
- f) Istraživanje i primjena fotolitičkih reakcija kao put za pročišćavanje otrovnog zraka i vode.

Slijedeći ove ciljeve definirano je 12 načela zelene kemije.

2.3. Dvanaest načela zelene kemije

Dvanaest načela zelene kemije koje su predložili P. Anastas i J. C. Warner temelj su programa zelene kemije. Osnovne postavke tih 12 načela su:

- nestvaranje otpada,
- neupotreba štetnih materijala u kemijskoj sintezi,
- smanjena ili potpuna neproizvodnja otrovnih međuprodukata,
- ekonomska dobit,
- zdravlje čovjeka i zdravlje prirode.

2.3.1. Sprečavanje nastanka otpada

Bolje spriječiti stvaranje otpada nego tretirati ili čistiti otpad nakon njegova stvaranja.²

Razlog uvođenja ovog načela bio je podatak o količini proizvedenog otpada u jednoj godini. Podatak iz 1998. koji govori da se u Sjedinjenim Američkim Državama proizvede gotovo 300 milijuna tona otpada godišnje, koji je opasan i za okoliš i za ljudsko zdravlje, potaknuo je na uvođenje ovog načela. Razlog nagomilavanja i proizvodnje ovakve količine otpada su tzv. „prljave reakcije“ zastupljene u kemijskim sintezama. Reakcije u kojima je visoka zastupljenost otrovnih reaktanata uz reakcijske uvjete kao što su visoka temperatura, visoki tlak i korištenje velike količine energije odgovorni su za nastajanje krajnjeg produkta koji je opasan po okoliš.

Jedan od važnih parametara u zelenoj kemiji je tzv. faktor učinkovitosti kojeg je predložio i definirao Roger Sheldon 1997. Taj se faktor još naziva i E faktor. E faktor se koristi za procjenu koliko je neki proces „zelen“. To je vrijednost koja ukazuje na nastalu količinu otpada u kilogramima po jednom kilogramu nastalog produkta (postotak mase nastalog otpada). Otpadom se ovdje smatra sve što je nastalo tijekom procesa osim konačnog željenog proizvoda. Što je vrijednost E faktora manja to je proces „zeleniji“ (manji je postotak mase nastalog otpada). Jedan od glavnih nedostataka ovog parametra je što ne definira vrstu otpada koji nastaje te se troškovi sanacije otpada dva procesa iste vrijednosti „E faktora“ mogu znatno razlikovati. Roger Sheldon definira još jedan parametar i naziva ga maseni intenzitet ili procesni maseni intenzitet (PMI). Taj parametar definira se kao količina reaktanata potrebna za sintezu jednog kilograma produkta. U obzir uzima iskorištenje

reakcije, stehiometriju reakcije, otapala i reagense, a u izračun ulaze i otapala korištena u metodama razdvajanja. Masa koja ne ulazi u izračun je masa vode. Zbog svoje je sveobuhvatnosti maseni intenzitet superiorniji E faktoru. Fokus je stavljen na reakciju, a ne na nastali otpad.

Po uzoru na parametre E faktor i maseni intenzitet osmišljeni su i brojni drugi parametri zelene kemije. Neki primjeri tih parametara su:⁴

- Intenzitet otapala koji se računa kao potrebna masa otapala (bez mase vode) po masi produkta.
- Postotak intenziteta otapala koji se definira kao masa svih otapala po masenom intenzitetu.
- Intenzitet vode definiran je kao masa korištene vode po masi produkta.
- Intenzitet obnovljivosti je parametar koji u obzir uzima korištenje obnovljivih materijala, a računa se kao omjer mase upotrijebljenih obnovljivih materijala i mase produkta.

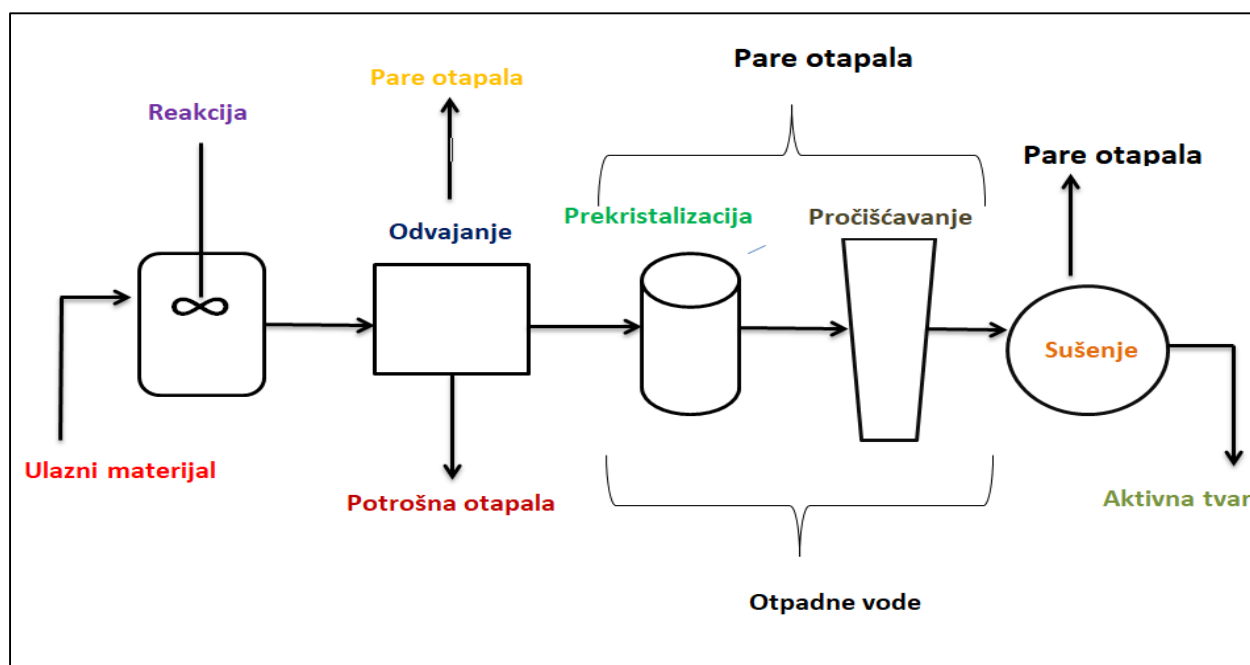
U tablici 1. može se uočiti da industrija nafte koja proizvodi oko 100 000 000 tona proizvoda godišnje posjeduje E faktor manji od 0,1, dok farmaceutska industrija koja svojom proizvodnjom doseže do 1000 tona proizvoda godišnje posjeduje bitno višu vrijednost E faktora. Usporedbom E faktora može se zaključiti da veliki proizvodni procesi, iako se smatraju štetnijim za okoliš u usporedbi s malim proizvodnim procesima, i nisu tako loši. Farmaceutska industrija ima vrlo visoku vrijednost E faktora zbog otapala koja se koriste u proizvodnom procesu. Problem je što se i dalje koriste mnoga otapala za koja postoje preporuke da se izbjegavaju jer su opasni za zdravlje ljudi i sigurnost radnika. Veliki problem predstavlja i značajan utrošak energije koji donosi dodatne troškove. I dalje vlada pogrešno mišljenje da ekološki znači i skuplje, no uvođenjem „zelenog“ načina proizvodnje znatno bi se reducirali troškovi te bi se povećala sigurnost postrojenja, stanovništva u blizini postrojenja te krajnjih korisnika proizvoda.⁴ Farmaceutska je industrija također problematična po pitanju ekološke prihvatljivosti. Problemi počinju s početnim korakom i osmišljavanjem sinteze, jer su mnoge sinteze aktivnih farmaceutski tvari dizajnirane u vremenu kad nije postojala svijest o ekološkoj štetnosti.⁴ Upravo takve sintetske putove je odlikovala velika upotreba hlapljivih, zapaljivih i otrovnih organskih otapala te katalizatora koji su izuzetno štetni za okoliš (posebice soli teških metala poput olova i kobalta). Problem je i u strukturi farmaceutski aktivnih tvari. Krajnji produkti u farmaceutskoj industriji su mnogo složeniji spojevi nego u drugim industrijama, u kojima je izuzetno važna čistoća produkta, te se zbog toga moraju

koristiti brojni reaktanti i reagensi. Reakcije se u farmaceutskoj industriji izvode u mnogo stupnjeva.⁴

Tablica 1. Vrijednosti „E faktora“ pojedinih industrija.

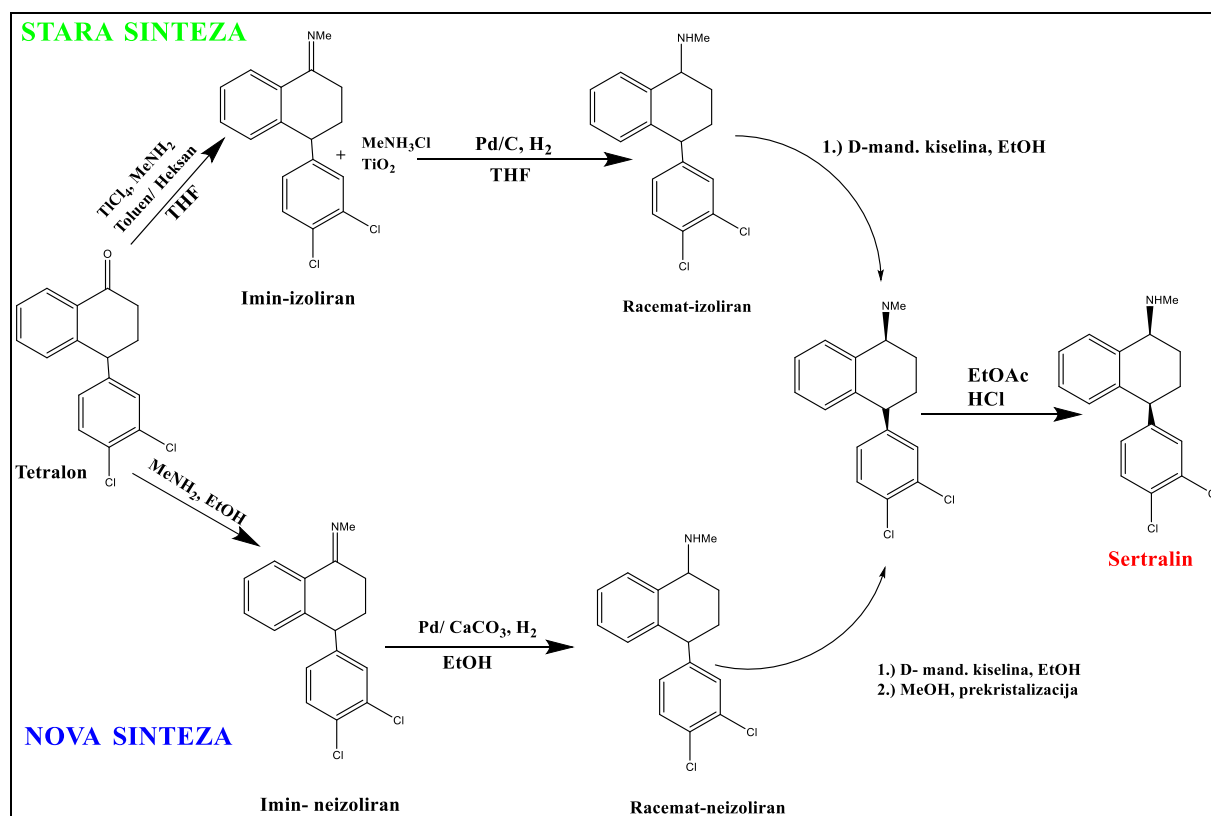
INDUSTRIJA	KOLIČINA PROIZVODA (tona/godišnje)	VRIJEDNOSTI „E FAKTORA“
industrija nafte	10^6 - 10^8	< 0,1
industrija soli-solane	10^4 - 10^6	1-5
industrija finih kemikalija	10^2 - 10^4	5-50
farmaceutska industrija	10 - 10^3	25-100

Na slici 1. prikazan je farmaceutski proizvodni proces. Riječ je o reakcijama koje se odvijaju u više stupnjeva sinteze nakon kojih produkt mora biti podvrgnut nizu koraka (npr. ekstrakcija, destilacija, filtracija, ispiranje), u kojima se troši velika količina otapala. Nakon odvajanja vrši se prekristalizacija gdje se odvaja gotova sva količina otapala upotrijebljena u prethodnim koracima i stvara otpad. Na kraju se vrši pročišćavanje i sušenje pri čemu se stvara određena količina otpadnih otapala koja uglavnom završe u podzemnim vodama.



Slika 1. Farmaceutski proizvodni proces.

Jedan od primjera koji dobro ilustriraju ovo prvo načelo je usporedba novog, „zelenog“, i starog proizvodnog procesa sertralina.² Sertralin je farmaceutski aktivna tvar koja se koristi za liječenje depresije. Sintezu sertralina je osmislila grupa farmaceuta iz Američke farmaceutske korporacije Pfizer. Na slici 2. može se zamijetiti da je u cjelokupnoj sintezi važan korak nastajanja međuprodukta koji se naziva tetralon, od kojeg se počinju razlikovati prvotna stara i nova, „zelená“, sinteza.



Slika 2. Novi i stari sintetski put proizvodnje Sertralina.

Stara sinteza se dalje nastavlja reakcijom međuprodukta tetralona i slabe dušikove baze metilenamina, u prisutnosti titanijeva tetraklorida kao katalizatora. Nakon toga slijedi redukcija imina uz paladij na ugljiku kao katalizatoru, pri čemu nastaje smjesa *cis*- i *trans*-amina. Izolirani *cis*-izomer se pročišćava i dalje reagira s D(-)-mandeličnom kiselinom kako bi nastao željeni izomerni produkt (+)-(1S, 4S)-sertralin. Problem reakcija u ovoj sintezi je uporaba heksana, toluena i tetrahidrofurana kao izrazito opasnih organskih otapala. Za 1 kg sertralina dobivenog ovakvom sintezom potrebno je utrošiti 101,4 litara organskih otapala.

Za poboljšanje stare sinteze bilo je potrebno napraviti neke od promjena:

- Tetrahidrofuran je zamijenjen etanolom u reakciji nastajanja imina. Imin je slabo topljiv u etanolu, stoga se povećalo iskorištenje sinteze.
- Titanijev tetraklorid kao katalizator nije potreban u tvorbi imina, stoga ne nastaje dodatan otpad (TiO_2).
- Katalizator Pd/C je zamijenjen Pd/ CaCO_3 , te se time omjer nastanak željenog *cis*-izomera prema neželjenom *trans*-izomeru povećao s 6:1 na 17:1, a iskorištenje ovog koraka sinteze se povećalo s 78 % na 92 %.⁴
- Visoki omjer *cis*-izomera prema *trans*-izomeru ukazuje da nema potrebe za dodatnim izolacijama međuprodukata i prekrizacijama.
- Snižen je i procesni maseni intenzitet.

Iz starog sintetskog puta uklonjena su organska otapala: heksan, toluen, tetrahidrofuran i metilenklorid te se u novoj sintezi koriste samo etanol, etil-acetat i mala količina metanola za prekrizaciju. Upotreba ovih otapala je rezultirala smanjenom potrošnjom otapala od 25 do 250 litara po kg sertralina. Prostora za napredak u novoj sintezi ima još, a on je moguć u koraku nastanka racemične smjese gdje bi bilo poželjno nastajanje samo *cis*-izomera. Nastajanje samo *cis*-izomera skratilo bi vrijeme reakcije i smanjilo nastajanje otpada.

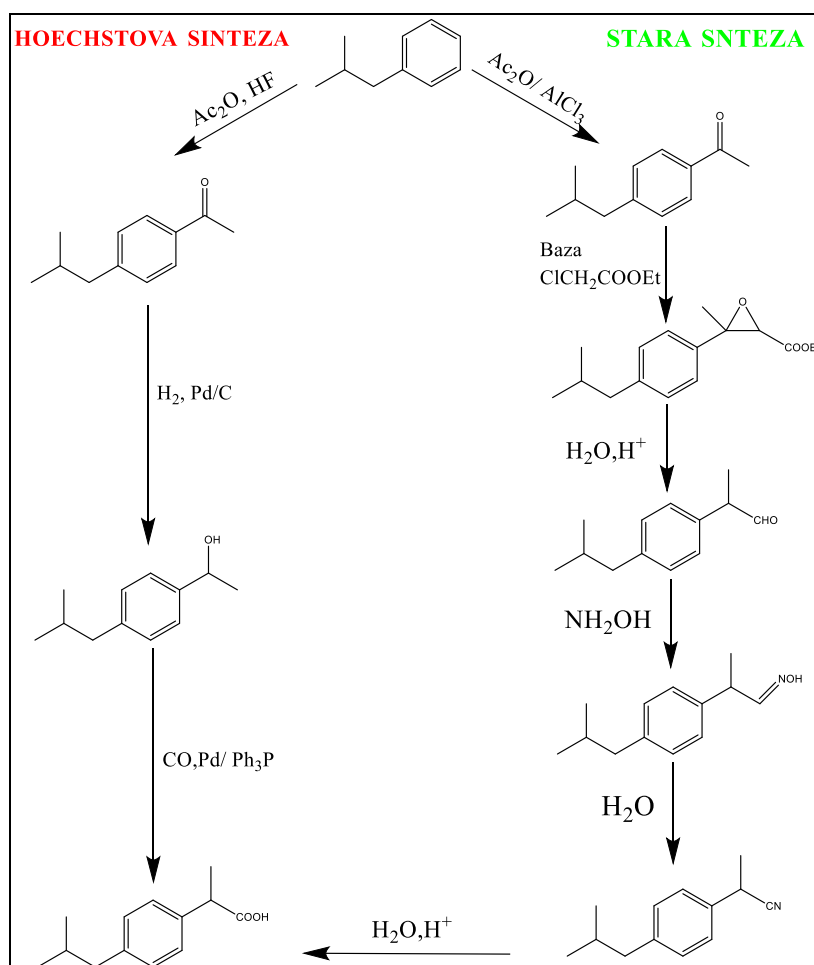
Apsolutna prevencija stvaranja otpada u praksi je gotovo nemoguća jer se polazna sirovina ne može u potpunosti iskoristiti. Potrebno je najprije razmisliti je li moguće spriječiti nastajanje otpada ili osmisliti način kako se određena količina otpada proizvedenog u proizvodnji može iskoristiti na najbolji mogući način.

2.3.2. *Atomska ekonomičnost*

Drugo načelo je definirao 1991. Barry Trost koji uvodi koncept uporabljivosti atoma kojima pokreće redizajn već poznatih sintetskih reakcija što je dovelo i do povećanja dobiti. Načelo atomske ekonomičnost u uskoj je vezi s prvim načelom zelene kemije koje govori o sprječavanju nastanka otpada. Ovo načelo zahtjeva da se sve polazne sirovine koje se koriste u kemijskoj sintezi maksimalno iskoriste za konačni proizvod kako bi se smanjila količina otpada i povećalo iskorištenje reakcije.

Atomska ekonomičnost je parametar zelene kemije koji predstavlja omjer molarne mase željenog produkta i molarne mase svih reaktanata pomnožen sa 100. Mana ovog parametra je što ne uzima u obzir stvarnu masu produkata i iskorištenje reakcije, stoga može doći do pogreške prilikom interpretacije rezultata.

Kao primjer za pojašnjenje ovog načela se uzima usporedba nove i stare sinteze ibuprofena. Ibuprofen je bijeli kristalni prah slabo topiv u vodi, a dobro se otapa u acetonu, metanolu i metilenkloridu. Ibuprofen, kao farmaceutski aktivna tvar, svoju primjenu nalazi u lijekovima protiv bolova. Na slici 3. prikazana je usporedba stare sinteze ibuprofena koja se još naziva „proces čizma“ i nove sinteze.



Slika 3. Novi i stari sintetski put proizvodnje Ibuprofena.

Stara sinteza ibuprofena uključuje šest koraka uz nastajanje štetnih međuprodukata i otpada. Sinteza započinje acilacijom izobutilbenzena pri čemu nastaje 4- izobutilacetofenon koji dalje reagira sa etilbromacetatom, uz prisutstvo baze (najčešće je to natrijev hidroksid). Nastali produkt podvrgava se hidrolizi, a dobiveni aldehid reagira sa hidroksilaminom pri čemu nastaje oksim koji dalje hidrolizom cijanida daje ibuprofen. Glavni problem ove sinteze je niska ekonomska dobit, jer je iskorištenje ulaznih sirovina oko 40 %.

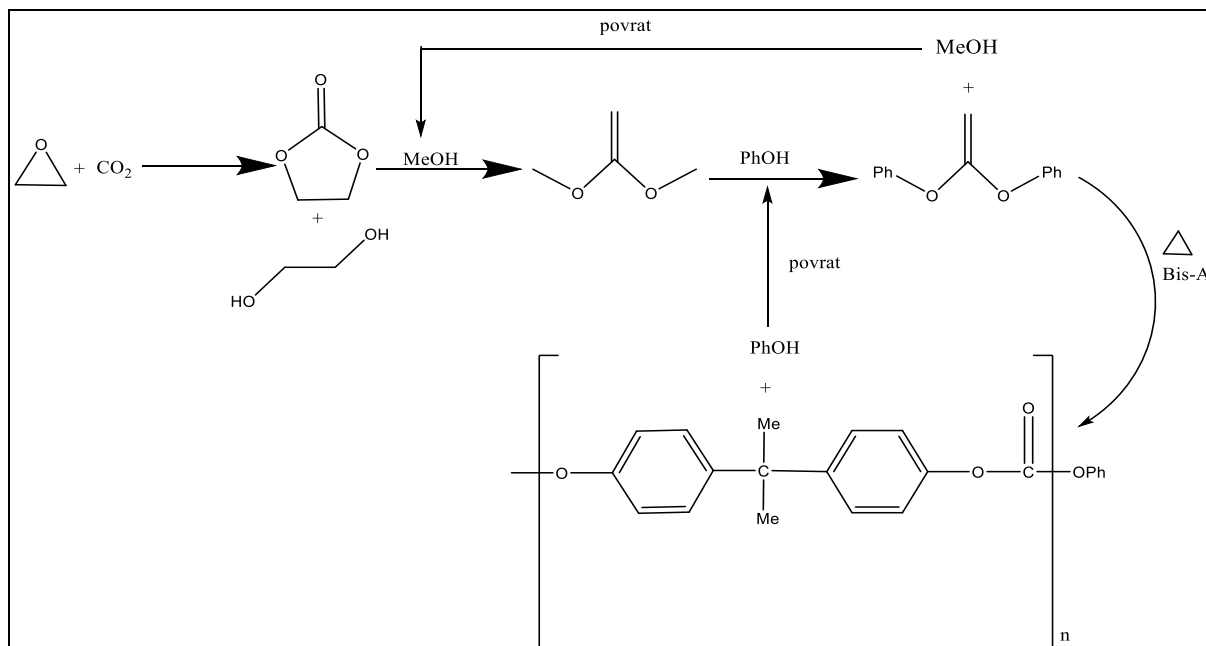
Oko 1990. razvijen je novi način sinteze ibuprofena nazvan Hoechstova sinteza koji uključuje samo tri koraka. Sinteza započinje acilacijom izobutilbenzena u prisutstvu fluorovodika kao katalizatora. Reakcija se odvija na temperaturi od 58 °C i tlaku od 2,8 - 4,1 bara. Nastali 4-izobutilacetofenon se reducira do odgovarajućeg alkohola uz Raney nikal katalizator. Uz paladijev klorid i trifenilfosfin dobiveni 1-(4-izobutilfenil) reagira sa ugljikovim(II) oksidom te nastaje ibuprofen. Iskorištenje reakcije je oko 99 % što pokazuje da se gotovo sav polazni materijal prevodi u produkt ili se regenerira i vraća u proces. Zbog toga ovaj postupak pripada „zelenim“ sintezama.

2.3.3. Manje opasne kemijske sinteze

Treće načelo zagovara osmišljavanje novih postupaka kemijske sinteze koji koriste malo ili nimalo štetne tvari, neopasne za okoliš. Zamjena štetnih kemikalija biološkim enzimima čini mnoge industrijske procese čistijima i jeftinijima.²

Kao primjer za pojašnjenje ovog načela uzima se novi proces sinteze polikarbonata. Polikarbonati(PC) su polimeri koji sadrže karbonatne grupe. Odlikuju se otpornošću na visoke temperature i mehanička oštećenja te posjeduju izvrsna optička svojstva. Asahi Kasei je osmislio novi postupak za proizvodnju PC-a kojeg provodi u taljevini reakcijske smjese. Također, u novom je procesu sinteze zamijenio fosgen (COCl_2), izvor karbonatne veze u polimeru, s ugljikovim(IV) oksidom. U prvotnoj sintezi polikarbonata bisfenol A (Bis-A), otopljen u vodi, reagira s vrlo otrovnim fosgenom, otopljenim u diklormetanu (DCM), koji je također i otapalo za PC proizvod. DCM se koristi u vrlo velikim količinama što rezultira velikim onečišćenjem otpadnih voda. DCM također kontaminira proizvod, što dovodi do ispuštanja ovog toksičnog otapala u okoliš i slabije kvalitete proizvoda.¹²

Na slici 4. prikazana je nova, zelena, sinteza polikarbonata. U novoj sintezi DCM je potpuno uklonjen te se reakcija sastoji od etilen oksida, CO_2 i Bis-A. Produkt sinteze je PC i etilen glikol kao dodatni produkt. U sintezu ulaze međuprodukti koji se tijekom sinteze troše ili recikliraju. Sinteza započinje reakcijom etilen oksida i ugljikovog(IV) oksida pri čemu nastaju etilen glikol i etilen karbonat. Etilen karbonat reagira s metanolom dajući dimetil karbonat. Dimetil karbonat dalje ulazi u reakciju s fenolom dajući difenil karbonat te se metanol regenerira. Posljednja reakcija transesterifikacije difenil karbonata i Bis-A daje PC i regenerira se fenol.



Slika 4. „Zelena“ sinteza polikarbonata.

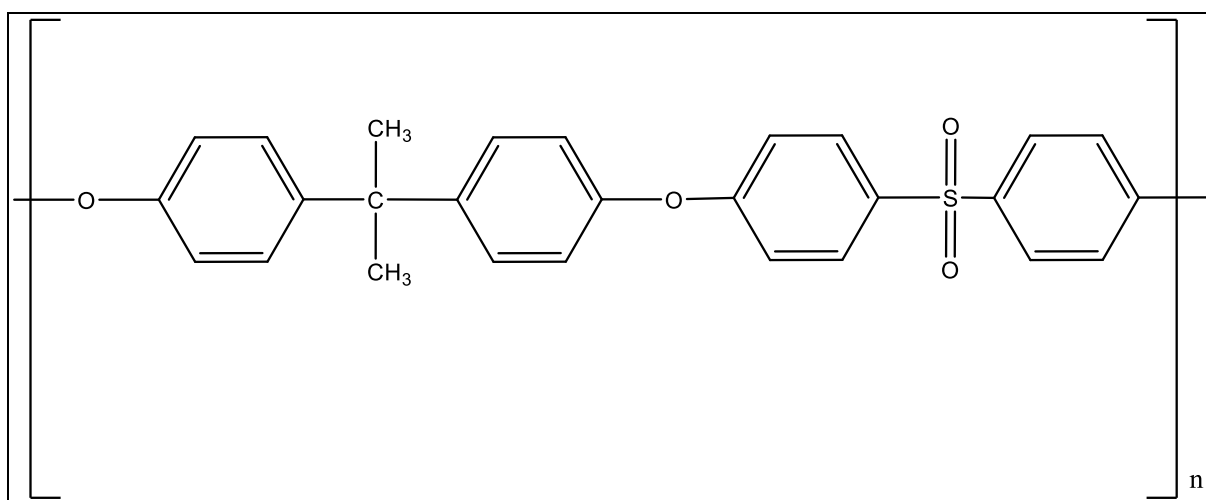
Atomska ekonomičnost reakcije je 100 %, a E-faktor je 0. Novim postupkom se štedi energija, a kapitalni trošak postrojenja za ovaj postupak je manji od polovine troškova postrojenja sličnih razmjera koji koriste fosgen.¹² Međutim, etilen oksid je opasan materijal, a fenoli su štetni za okoliš, a utjecaj ove sinteze na okoliš ovisan je o sadržavanju istih.

2.3.4. Priprava sigurnijih kemikalija

Sinteza novih, sigurnih, kemikalija treba biti takva da sintetizirane kemikalije obavljaju željenu funkciju uz minimalnu toksičnost.²

Četvrto načelo zagovara sintezu novih reagensa koji zadržavaju svoju učinkovitost te se dospijećem u okoliš razgrađuju na tvari koje ne štete okolišu. Danas se velika pažnja posvećuje upravo istraživanju i pripravi novih insekticida i pesticida koji su specifični za ciljane organizme te koji obavljanjem svoje funkcije neće stvarati nepotreban otpad.

Kao primjer može se promatrati razvoj novih organskih polimera polifenilen sulfona. Ovi polimeri se još i nazivaju „nova inženjerska plastika“. Na slici 5. prikazana je struktura polimera polifenilsulfona.

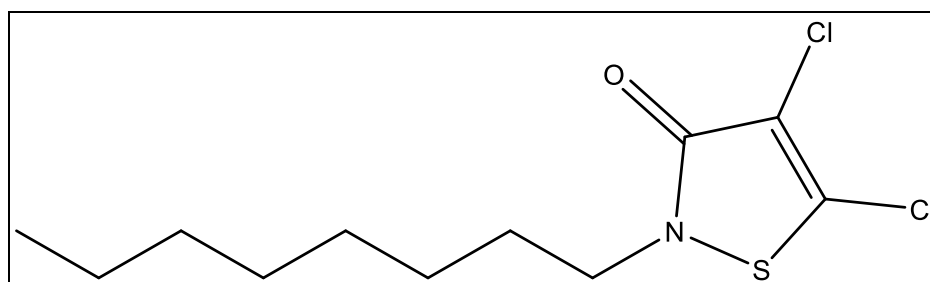


Slika 5. Struktura polimera polifenilsulfona.

Polifenilsulfon (PPSU) je amorfan, otporan na zagrijavanje i transparentan termoplastik visokih performansi. Polimer je poznat po svojoj visokoj čvrstoći, nesavitljivosti, izvrsnoj stabilnosti prema hidrolizi i dobroj otpornosti na kemikalije i toplinu.¹³ Otporan je na kiseline, baze i oksidacijska sredstva i većinu otapala. PPSU je dobar izbor za komponente koje su izložene visokim temperaturama i korozivnim medijima jer ima izuzetnu kemijsku otpornost.

Najviše koristi u automobilskoj i zrakoplovnoj industriji gdje su potrebna vrhunska toplinska i mehanička svojstva.

Drugi primjer su spojevi pod nazivom organtini ili stanani. To su organski spojevi na bazi kositra s ugljikovodičnim supstituentima. Svoju primjenu dugo vremena pronalazili su kao antifoulanti za premaz brodova u svrhu zaštite od nakupljanja biljaka i životinja na površini broda. Iako su djelotvorni, zadržavaju se u okolišu i uzrokuju toksične učinke, uključujući akutnu toksičnost, bioakumulaciju, smanjenu reproduktivnu sposobnost i povećanu debljinu školjki.¹⁴ Rohm i Haas Company su pronašli ekološki sigurnu alternativu organotinskim spojevima. Spoj naziva 4,5-dikloro-2-n-oktil-4-izotiazolin-3-on komercijalnog naziva *Sea-Nine*TM pokazao se kao najbolja zamjena za toksične stanane. Na slici 6. prikazana je struktura spoja *Sea-Nine*. Brojna istraživanja provedena su kao usporedba stanana i *Sea-Nine* antifoulanta. Jedan od predstavnika stanana je heksabutildistanan oksan ili Tributiltin oksid (TBTO) koji se dospijećem u okoliš ne razgrađuje za razliku od *Sea-Nine* antifoulanta koji se razgrađuje vrlo brzo, s vremenom poluživota jedan dan u morskoj vodi i jedan sat u sedimentu. Stanani i *Sea-Nine* antifoulanti bili su akutno toksični za morske organizme, no stanani su pokazali široku kroničnu toksičnost, dok antifoulanti *Sea-Nine* nisu. Stotine brodova širom svijeta oslikane su premazima koji sadrže 4,5-dikloro-2-n-oktil-4-izotiazolin-3-on. Rohm i Haas Company dobili su EPA registraciju za upotrebu *Sea-Nine*TM antifoulanta kao prvog novog antifoulanta.¹⁴



Slika 6. Struktura 4,5-dikloro-2-n-oktil-4-izotiazolin-3-on-a.

2.3.5. Uporaba sigurnijih otapala i pomoćnih sredstava

Ovo načelo zalaže se za nekorištenje otapala kada uvjeti reakciju to dopuštaju. Kada reakciju nije moguće provesti bez upotrebe otapala načelo nalaže da korišteno otapalo bude što manje opasno za okolinu.

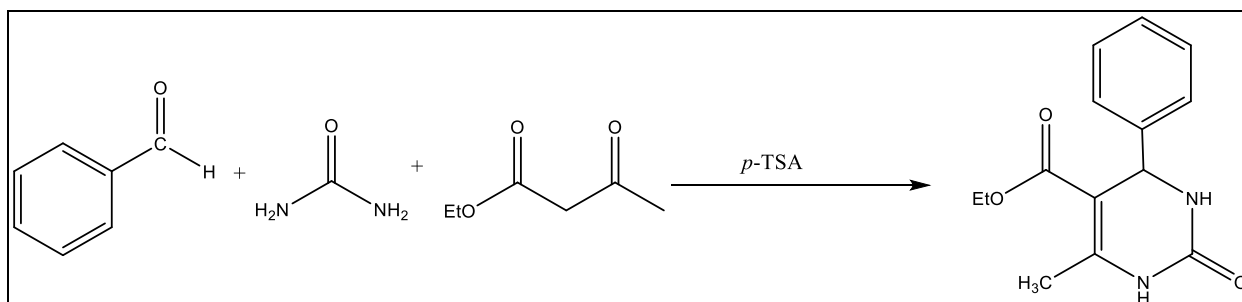
a) Kromatografija

Kromatografija je analitička metoda za razdvajanje smjese. Temelji se na različitoj raspodjeli komponenata smjese između dvije faze od kojih je jedna nepokretna (stacionarna), a druga pokretna (mobilna). Velika količina otapala, odnosno eluena, potrebna je za ispiranje komponenti s kolone. Korištena otapala su većinom organskog podrijetla te su otrovna i zapaljiva. Pronalazak pogodnih zamjenskih otapala, koja se mogu promatrati kao sigurna otapala, predstavlja veliki izazov za kemičare. Zamjenska otapala moraju se odlikovati kemijskom i fizičkom stabilnosti, ne smiju biti hlapljiva te moraju biti jednostavna za uporabu i pogodna za recikliranje.

b) Mehanokemija

Iako još uvijek prevladava klasična otopinska sinteza, posljednjih godina se sve veća pozornost posvećuje „reakcijama bez otapala“. Sve češće se koriste ekološki prihvatljivije metode poput sonokemije i mehanokemijske sinteze. Ove metode odlikuju se neupotrebom otapala ili upotrebom vrlo male količine otapala, kraćim vremenom reakcije te ne stvaraju štetne međuprodukte. Također, iskorištenje same reakcije je puno veće u odnosu na otopinsku sintezu. Važan uzrok razvoja mehanokemijske sinteze jest mogućnost stvaranja, razgradnje ili razlaganja molekulskih kokristala, soli, polimorfa i drugih spojeva, bez korištenja većih količina otapala. Pokazalo se da mehanokemijsko mljevenje omogućuje korištenje slabo topljivih reaktanata, kao što su oksidi metala, čija bi primjena u otopinama zahtijevala visoku temperaturu i tlak.⁵

Na slici 7. prikazan je jedan od primjera mehanokemijske sinteze naziva Biginellijska reakcija. Reakcija se priprema u tarioniku s tučkom. Polazne tvari su benzaldehid, etil acetat i urea uz katalizator *p*-toluensulfonsku kiselinu. Prvi korak u mehanizmu reakcije je kondenzacija aldehida i uree pri čemu nastaje imin. Dobiveni imin djeluje kao elektrofil u nukleofilnoj adiciji na etil-acetat. Nastali keton-karbonil se ciklizira uz izlazak vode te nastaje odgovarajući ciklizirani produkt. Produkt je prekrizaliziran uz 94%-tno iskorištenje.¹¹



Slika 7. Biginellijska reakcija.

Peto načelo zelene kemije predlaže korištenje zelenih otapala u kemijskim reakcijama koje nije moguće izvoditi bez dodatka otapala. Zelena otapala su otapala koja se dobivaju iz obnovljivih izvora i podložna su biorazgradnji te posjeduju dodatna svojstva (slaba zapaljivost, vrlo niska toksičnost, nizak potencijal za eksploziju, itd.). Danas veliki izazov kemičarima predstavlja sinteza pogodnih zelenih otapala. Zamjena otapala ne znači da će proces biti ekološki prihvatljiviji. Nasuprot, može dovesti do smanjenja iskorištenja reakcije i uzrokovati nastajanje veće količine otpada. U tablici 2. prikazana su neka od zelenih otapala:

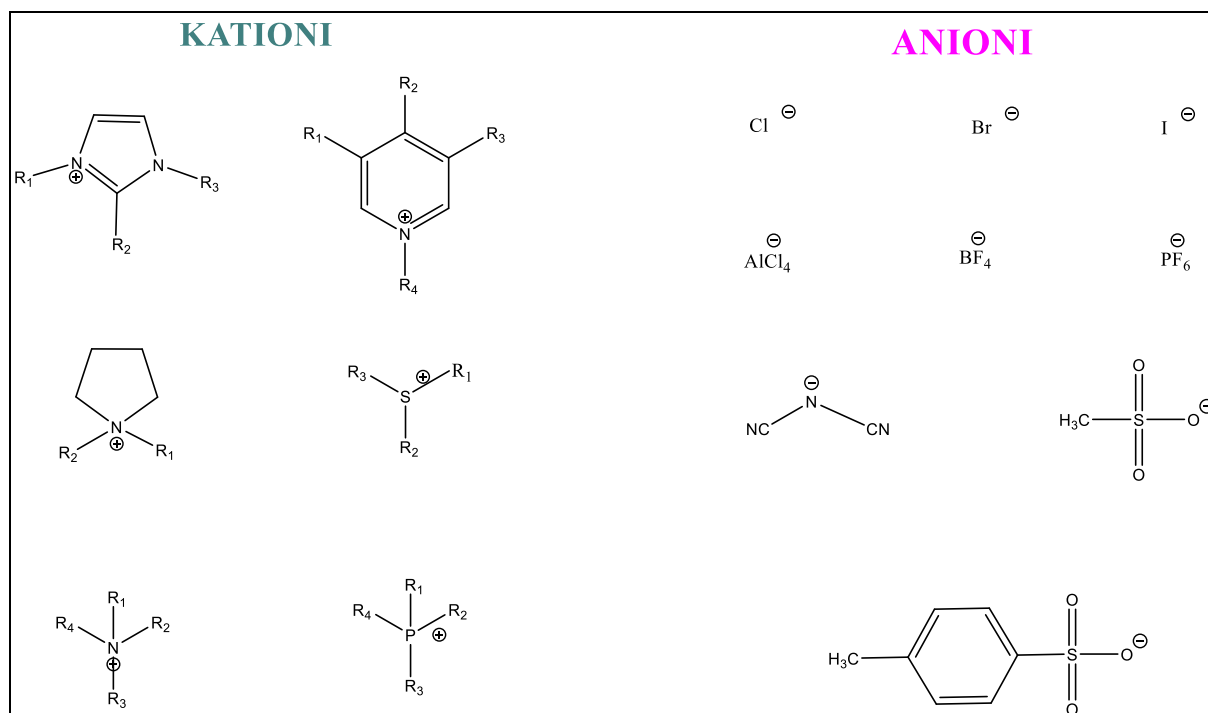
Tablica 2. Pfizerove preporuke otapala

PREFERIRANA OTAPALA	UPOTREBLJIVA OTAPALA	NEPOŽELJNA OTAPALA
voda	cikloheksan	pentan
aceton	toluen	heksan
etanol	heptan	dietil eter
propan-1-ol	metil cikloheksan	diizopropil eter
propan-2-ol	izooktan	diklor metan
etil-acetat	acetonitril	diklor etan
izopropil acetat	<i>tert</i> -butil-metil eter	kloroform
metil-etil keton	2-metil tetrahidrofuran	dimetil formamid
metanol	tetrahidrofuran	piridin
butan-1-ol	octena kiselina	dimetil acetamid
<i>tert</i> -butanol	etilen glikol	1,4 - dioksan
	dimetil sulfoksid	benzen
	ksilen	dimetoksi etan
		tetraklor metan

Danas je poznat jako veliki broj metoda za sintezu i odabir zelenih otapala. Poznate metode su: SMART (*Solvent Measurement, Assessment and Revampment Tool*), SAGE (*Solvent Alternatives Guide*) i PARIS (*Program for Assisting the Replacement of Industrial Solvent*). Ovim metodama cilj je pronalazak otapala koja su ekološki i financijski prihvatljiva. Također se dodatno radi na proučavanju zamjene organskih otapala s otapalima koja se mogu reciklirati.

Pogodna zamjena organskim otapalima su ionske tekućine.⁶ Ionske tekućine su soli koje su na sobnoj temperaturi u tekućem agregacijskom stanju. Za razliku od organskih otapala ionske tekućine imaju nizak tlak para te ne isparavaju lako što rezultira sigurnijom primjenom u kemijskim procesima.² Jedan od glavnih problema u primjeni ionskih tekućina je njihova visoka cijena. Npr., cijena kilograma ovih soli je 5 do 20 puta veća od cijene kilograma klasičnih organskih otapala. Renner je naveo da se cijena ionskih tekućina može

značajno smanjiti odabirom jeftinijeg kationa i aniona (npr. kolin-klorid) te prikladnim mjerilom proizvodnje. No, ako se ionska tekućina reciklira (10–20 ciklusa), moguće je izjednačiti cijenu ionske tekućine s organskim otapalom po jednom ciklusu. Na slici 8. prikazani su neki od primjera kationa i aniona u ionskim tekućinama.



Slika 8. Primjeri kationa i aniona u ionskim tekućinama.

2.3.6. Povećanje energetske učinkovitosti

Ovo načelo nalaže da je potrebno provoditi kemijsku reakciju uz maksimalnu uštedu energije. Nalaže se da je potrebno provoditi metodu sinteze na standardnom tlaku i temperaturi.

Naftna kriza koja je obilježila 1973. godinu pokrenula je razvoj niza procesa koji uzimaju u obzir uštedu energije s ciljem iskorištavanja svakog kJ energije u proizvodnom procesu.² Neki od načina poboljšanja energetske učinkovitosti u kemijskoj industriji su:

1.) Održavanje i oporavak

Dobra izolacija i dobro održavana oprema smanjuju gubitke topline i energije. Otpad nastao u kemijskim reakcijama često ima energetska vrijednost te se može pretvoriti u korisno gorivo, primjerice za grijanje i toplu vodu. U nekim se slučajevima ova toplota može i podijeliti s lokalnom zajednicom.²

2.) Kemijske reakcije- izbor i uvjeti

Potrebno je odabrati reakcije i katalizatore koji zahtijevaju niže temperature. Kako bi se smanjili energetska zahtjevi, načelo povećanja energetske učinkovitosti nalaže proces sinteze pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku, pri čemu je upotreba katalizatora od velike koristi. Katalizatori su razvijeni tako da se proces može odvijati na nižim temperaturama i tlakovima (visoke temperature i visoki tlakovi zahtijevaju velike količine energije).²

3.) Kombinirana toplota i snaga (CHP)

Proizvodna postrojenja često proizvode vlastitu kogeneraciju (kombinirana toplota i snaga ili SPH) koja uključuje istodobnu proizvodnju električne i korisne toplinske energije. Učinkovitiji je jer uklanja gubitak u prijenosu energije, a višak topline oslobođen tijekom kogeneracijskog procesa može se trenutno koristiti u razne svrhe (nije „bačena“ energija).²

2.3.7. Korištenje obnovljivih sirovina

Sedmo načelo zelene kemije zagovara korištenje obnovljivih sirovina gdje god je to tehnički i ekonomski prihvatljivo. Danas je velika pozornost posvećena uporabi raznih plastičnih materijala koji su biorazgradivi. Ovo načelo podrazumijeva korištenje tehnologija obnovljive energije kao što su solarna energija, energija vjetra, hidroenergija, energija biomase i biogoriva. U proteklih deset godina ostvaren je značajan napredak u razvoju kemikalija i materijala iz obnovljivih sirovina. Smatra se da je biomasa kao globalno dostupno i ugljično neutralno gorivo (sagorijevanjem biomase ne oslobađa se dodatna količina ugljikovog(II) oksida u okoliš) obnovljivi izvor koji će u potpunosti zamijeniti gorivo u industrijskoj proizvodnji.¹⁰ Održivost kemijske industrije temeljene na upotrebi biomase ovisit će o dostupnosti resursa i održivosti procesa pretvorbe biomase u biogorivo.

Kao primjer može se navesti američka tvrtka „Nature Works“ koja koristi boce izrađene od polimera mliječne kiseline koji se dobiva fermentacijom dekstroze dobivene iz škroba (kukuruz).⁷

Također, kao primjer primjene sedmog načela može se navesti i proizvodnja sve zastupljenijeg motornog goriva komercijalnog naziva biodizel. Biodizel općenito je naziv za gorivo dobiveno iz bioloških izvora. Primjenu pronalazi u nemodificiranim dizelskim motorima umjesto uobičajenog plinskog ulja. Biodizel se također koristi kao komercijalni naziv za organski spoj naziva metil-ester koji se dobiva reakcijom transesterifikacije alkohola metanola s biljnim uljem (uljana repica, suncokret, soja..) ili alkohola metanola sa životinjskom masti i otpadnim jestivim uljima. Najčešća metoda dobivanja metil-estera je iz biljnih ulja transesterifikacijom triglicerida. Izbor osnovne sirovine za dobivanje biodizela zavisi od odgovarajućih uvjeta i prilika. U Europi se za proizvodnju biodizela najviše koristi ulje uljane repice (82,8 %) i ulje suncokreta (12,5 %), dok se u Americi najviše koristi ulje soje, a u azijskim zemljama koristi i palmino ulje.¹⁵

Neke od najvažnih prednosti upotrebe biodizela su:

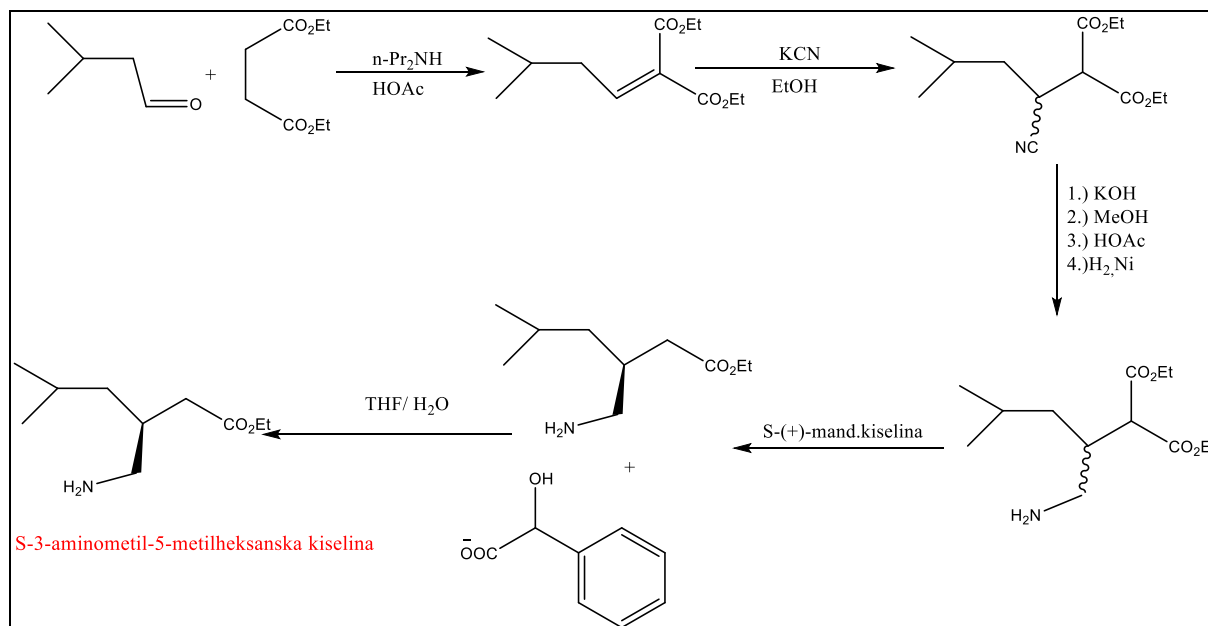
- 1.) Transport biodizela gotovo je potpuno neopasan za okoliš jer se biodizel dospjevši u tlo razgradi nakon 28 dana. Ako nafta tijekom transporta dopiše u vodu, jedna litra zagadi gotovo milijun litara vode.
- 2.) Biodizel je kao obnovljivi izvor energije ekološki mnogo prihvatljiviji jer se može proizvoditi od algi, biljnog ulja, životinjskih masnoća ili iz recikliranih restoranskih ulja.
- 3.) Biodizel sagorijevanjem smanjeno emitira poliaromatske ugljikovodike i nitro-poliaromatske ugljikovodike koji su prepoznati kao tvari koje potencijalno uzrokuju tumore.

2.3.8. Smanjenje derivata

Ovo načelo je jedno od ključnih načela zelene kemije. Načelo zagovara izbjegavanje korištenja derivata koji su nepotrebni tijekom sinteze željenog proizvoda. Smatra se da se, kada god je to moguće, treba težiti izbjegavanju modificiranih kemijskih procesa te je potrebno koristiti biološke procese u sintezi.

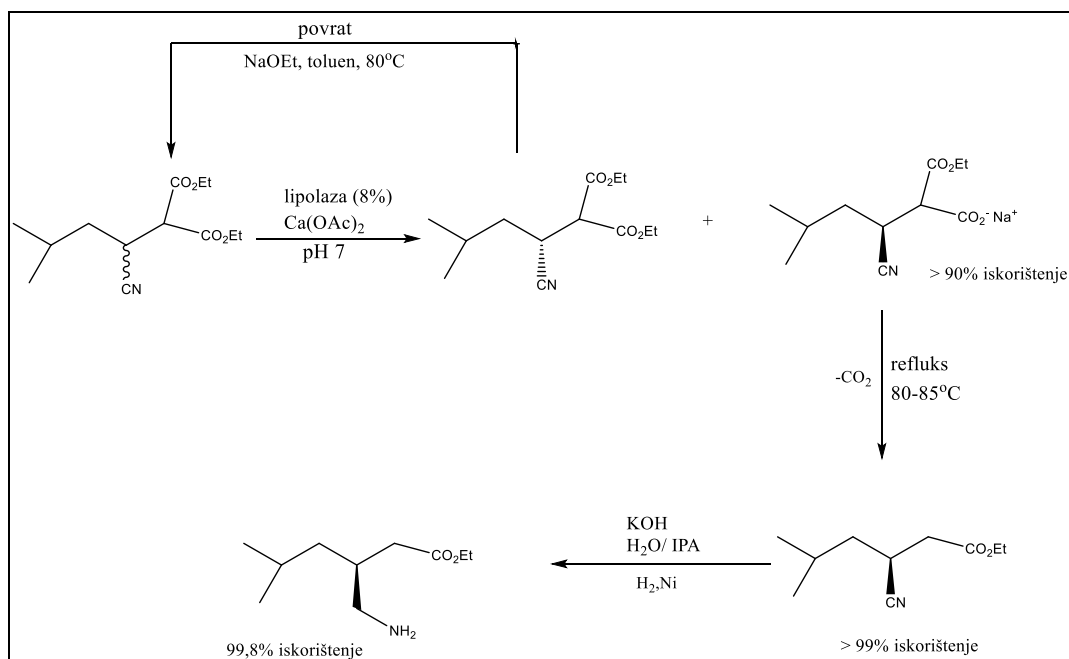
Kao primjer primjene ovog načela može se usporediti nekadašnja i sadašnja, zelena, sinteza pregabalina. Pregabalin je farmaceutski aktivna tvar koja se koristi kod nekih bolesti središnjeg živčanog sustava. Prema kemijskoj strukturi pregabalin je (S)-3-(aminometil)-5-metilheksanska kiselina.

Nekadašnja sinteza započinje tzv. Knoevenagelovom kondenzacijom te dodatkom soli kalijeva cijanida nakon kojih je stvoren kiralni centar. Zatim bi uslijedile hidroliza, dekarboksilacija i hidrogeniranje u metanolu dajući intermedijer, γ -aminokiselinu, koja reagira sa (S)-(+)-mandeličnom kiselinom kako bi nastala diastereoizomerna sol. Nastala sol se razdvaja prekrizacijom u otapalu THF/vode. Sintaza je završena prekrizacijom u izopropilnom alkoholu. Veliki problem ovog proizvodnog proces bili su velika količina otpada koja je nastajala, potrošnja velikih količina otapala (50 kg otapala za 1 kg produkta) te velika količina dodatnih reagensa koja dodatno generira otpad. Na slici 9. prikazana je stara sintaza pregabalina.



Slika 9. Nekadašnja sinteza pregabalina.

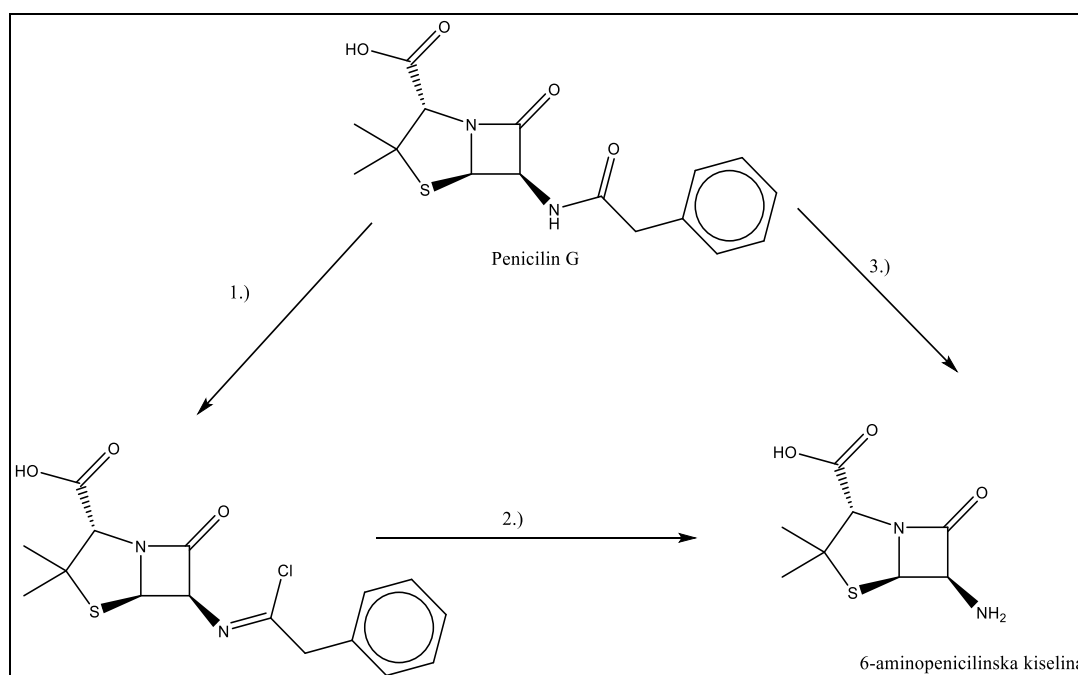
Novi sintetski put temelji se na upotrebi biološkog katalizatora - enzima lipolaze. Koristeći enzim lipolazu dolazi do hidrolize β -cijano diestera te nastaje natrijeva sol karboksilne kiseline. Diester koji nije stupio u reakciju se reciklira i racemizira u toluenu kako bi se mogao ponovno koristiti, a karboksilna kiselina se dekarboksilira u vodenoj otopini. Nastaje β -cijano ester netopljiv u vodi pa sve nečistoće ostaju u vodenom sloju.⁴ Nova sinteza završava hidrogeniranjem u vodi i izopropilnom alkoholu. Na slici 10. prikazana je nova sinteza pregabalina.



Slika 10. Nova sinteza pregabalina.

Nova sinteza pregabalina primjer je katalitičke reakcije u vodi. Vrijednost E faktora se smanjila s 86 na 17, a utrošak otapala na 6,2 kg. Iskorištenje reakcije povećalo se s 25,8 % na 99,8 %. Iz prvobitne sinteze uklonjeni su THF, octena kiselina i metanol. Međutim, nova sinteza i dalje ima prostora za napredak i poboljšanje s obzirom da se u njoj upotrebljava vrlo opasno organsko otapalo toluen.

Može se navesti još jedan primjer primjene ovog načela - proizvodnja antibiotika na bazi penicilina. U ovom postupku je zamjenjeno nekoliko kemijskih koraka enzimskim reakcijama pri čemu se 6-aminopenicilinska kiselina dobiva reakcijom kataliziranom enzimom penicilin amid. Tom zamjenom pridonijelo se „zelenoj“ reakciji jer za izvođenje reakcije nisu potrebni visoka temperatura, visoki tlak i organska otapala. Na slici 11. prikazana je sinteza 6-amino penicilinske kiseline katalizirane enzimom penicilin G amid.



Slika 11. Sinteza 6-amino penicilinske kiseline katalizirane enzimom penicilin G amid.

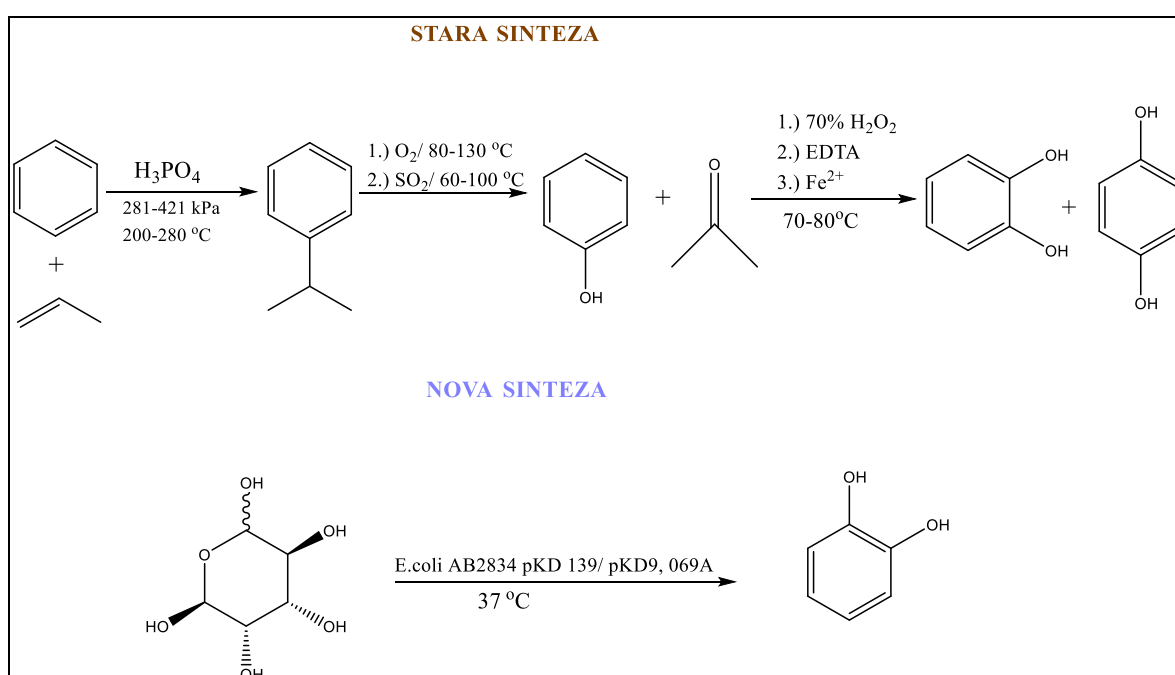
2.3.9. Korištenje katalizatora

Deveto načelo govori kako katalitički reagensi imaju prednost pred stehiometrijskim reagensima. Ovo načelo zagovara biokatalizu. Biokataliza je kemijska reakcija u kojoj je katalizator neki enzim. Doprinos biokatalize zelenoj kemiji istražili su Sheldon i Woodley. Radom u području proteinskog inženjerstva poboljšali su karakteristike postojećih enzima što je rezultiralo velikim brojem novih biokatalitičkih reakcija. Biokataliza je uspješno primijenjena u industrijskoj sintezi mnogih aktivnih farmaceutskih sastojaka¹⁰. Najvažniji biološki katalizatori su enzimi koji snižavaju energiju aktivacije i tako ubrzavaju pojedine reakcije.

Kao primjer ovog načela uzima se sinteza alkohola katehola. Na slici 12. prikazana je usporedba starog i novog sintetskog puta alkohola katehola. Stara sinteza započinje reakcijom

benzena i prop-1-en-a koji reagiraju pri vrlo visokoj temperaturi i tlaku dajući izopropil benzen koji dalje reagira sa sumporovim (iv) oksidom dajući fenol i aceton. Hidratacijom fenola nastaje katehol. Ovo je izrazito zahtjevna sinteza za koju se upotrebljava velika količina otapala i reagensa uz stvaranje štetnih nusproizvoda.

Sinteza je zamijenjena biokatalitičkom zelenom sintezom u prisutnosti genetski modificirane bakterije *Escherichie coli* i provodi se u jednom reakcijskom koraku iz D-glukoze pri 37 °C bez nastanka štetnih nusproizvoda.



Slika 12. Sinteza alkohola katehola.

2.3.10. Sinteza proizvoda koji su razgradivi nakon uporabe

Načelo se temelji na tome da se kemijski proizvodi trebaju sintetizirati tako da se svojom upotrebom razgrađuju u bezopasne produkte koje ne štete okolišu i zdravlju čovjeka. Ispunjavanje ovog zahtjeva moguće je promjenom tehnoloških parametara i primjenom pomoćnih tvari koji se dodaju u određenim fazama proizvodnog procesa.²

2.3.11. Pravodobna analiza kako bi se spriječilo zagađenje

Razvojem novih analitičkih metoda i preciznih instrumenata omogućen je rad s malom količinom uzorka, mnogo manje otapala i u realnom vremenu. Omogućeno je praćenje kemijskog proizvodnog procesa s ciljem sprečavanja nastanka i korištenja opasnih tvari štetnih za okoliš i ljudsko zdravlje.

Kao primjer ovog načela može se promatrati postupak određivanja udjela formaldehida u proizvodima. Formaldehid (CH_2O) je najjednostavniji i najrasprostranjeniji aldehid, a svoju primjenu pronalazi kao antiseptik u kućanskim sredstvima, bojama i lakovima, dezodoransima, pri proizvodnji lijekova te u industriji papira i celuloze. Istraživanja su pokazala da je formaldehid jedan od glavnih zagađivača zraka te je potvrđena njegova otrovnost za ljude i životinje.¹¹ Radi regulacije toksičnosti formaldehida u potrošačkim proizvodima, potrebno je analitičkim metodama odrediti njegov udio. Većina poznatih spektrofotometrijskih metoda koristi otrovne i nagrizajuće reagense kao što je koncentrirana sumporna kiselina (H_2SO_4). Gasparini i suradnici s kemijskog instituta u São Paulu pronašli su zamjensku metodu u postupku određivanja udjela formaldehida u proizvodima. Ta metoda umjesto koncentrirane sumporne kiseline koristi otopinu magnezijeva sulfata (MgSO_4). Uzorak se priprema tako da se smjesa koji sadrži određen udio formaldehida pomiješa s manjim suviškom kromotropske kiseline ($\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_8\text{S}_2\text{Na}_2$), uz magnezijev sulfat, te se pripremljena otopina grije na vodenoj kupelji oko 60 minuta. Produkt koji je nastao pokazuje apsorpcijski maksimum pri valnoj duljini od 535 nm, a stabilan je minimalno dva sata pri sobnoj temperaturi.¹¹ Metoda se pokazala uspješnom s točnošću usporedivom s konvencionalnom metodom. Eliminirana je upotreba vrlo korozivne koncentrirane sumporne kiseline koju je zamijenio magnezijev sulfat. Nova metoda jednostavnija je od prijašnje.

2.3.12. Minimiziranje nesreća tijekom proizvodnog procesa

Osnovna postavka ovog načela je smanjiti upotrebu tvari koje mogu izazvati štetne učinke (eksplozija, požar, štetne pare i sl.) u kemijskim procesima. Primjer je danas sve veća upotreba superkritičnog ugljikovog dioksida koji zamjenjuje organska otapala.

Superkritična otapala su tvari koje se nalaze iznad svoje kritične točke koja je određena kritičnom temperaturom i kritičnim tlakom te specifičnom gustoćom. Iznad vrijednosti kritičnog tlaka i temperature te tvari posjeduju gustoću tekućina i viskoznost plinova. U primjeni se danas najviše koristi superkritični ugljikov dioksid. Kritični uvjeti za ugljikov dioksid iznose 31,1 °C i tlak od 74 bara. Najveća prednost u usporedbi s organskim otapalima je njegova nezapaljivost, manja štetnost i ekološka prihvatljivost. Najveća primjena superkritičnog ugljikovog dioksida je prilikom odvajanja i izolacije produkta te za reakcije u kojima se koriste plinoviti vodik i kisik kao reaktanti: hidrogeniranje, oksidacija, alkiliranje, hidroformilacija i esterifikacija⁷. Superkritični ugljikov dioksid je dobro otapalo za estere, etere i epokside pri niskom tlaku. Glavni nedostatak ovog otapala je visoki trošak izvedbe aparature za postizanje visoke vrijednosti tlaka na kojoj se otapalo mora nalaziti.

2.4. Zelena kemija u svakodnevnom životu

Postoje mnogobrojni primjeri primjene zelene kemije u svakodnevnom životu. Neki od njih su:

1.) *Kemijsko čišćenje odjeće*

Dugo godina se kao otapalo u kemijskim čistionicama odjeće koristio tzv. PERC, perkloretilen, za kojeg se već dugo godina zna da je jedan od glavnih zagađivača podzemnih voda i ima kancerogeno djelovanje na ljude. Danas većina kemijskih čistionica koristi tzv. Micellovu tehnologiju temeljenu na tekućem ugljikovu dioksidu i površinskim aktivnim tvarima. Ova tehnologija pokazala se kao financijski isplativa i ekološki prihvatljiva zamjena za štetni PERC.

2.) *Sredstva za izbjeljivanje*

Plinoviti klor dugo godina se koristio kao jedino sredstvo za uklanjanje lignina (jedan od sastojaka papira). Uklanjanje lignina se provodilo za dobivanje kvalitetnog bijelog papira. Proučavanjem ove reakcije uvidjelo se da klor reagira sa aromatskim prstenom lignina te nastaju kancerogeni spojevi koji se zovu dioksini. Ovi spojevi dospjećem u hranidbeni lanac postaju potencijalni nositelji velikih šteta za zdravlje ljudi. Osviješteni time znanstvenici se trude pronaći alternativni izbjeljivač koji neće štetiti čovjeku i okolišu. Terrence Collins predložio je vodikov peroksid kao jedno od sredstava za izbjeljivanje uz prisutnost aktivatora poznatih kao „TAML aktivatori“. TAML aktivatori potiču pretvorbu vodikova peroksida u hidroksilne radikale koji koriste procesu izbjeljivanja te dopuštaju razgradnju više lignina u manjem vremenu i pri nižoj temperaturi. Ovakva vrsta izbjeljivača svoju primjenu pronalazi u praonicama rublja .

3.) *Ekološki prihvatljive boje*

Uporabom boja na bazi ulja koje se još nazivaju „Alkidne boje“ nastaju velike količine isparljivih organskih spojeva koji se suše i stvrdnjavaju i tako zagađuju okoliš. Bilo je potrebno pronaći boje koje su ekološki prihvatljivije. Sherwin William osmislio je akrilne alkidne boje na bazi vode od recikliranih plastičnih boca(PET), akrila i ulja soje. Ove „zelene“ boje prednost imaju u tome što emitiraju nisku količinu isparljivih otrovnih

organskih spojeva. Samo u 2010. godini proizvedena je dovoljna količina ovih boja da se eliminiira 363 kg štetnih organskih spojeva.

4.) *Solarna ćelija*

Solarna ćelija jedna je od najvažnijih primjena zelenih tehnologija. Solarne ćelije izravno pretvaraju svjetlosnu energiju u električnu energiju pomoću fotonaponskog sustava. Dobivena energija proizvedena u solarnim modulima naziva se solarna energije. Rad solarnog članka odvija se u nekoliko koraka:

- Fotoni koje dolaze iz sunčeve svjetlosti udaraju u solarni panel i poluvodički materijali (najčešće silicija uz primjese) ih apsorbiraju.
- Pri tome se elektroni izbijaju iz atoma i postaju slobodni te se slobodno gibaju materijalom s negativnije nabijenog prema pozitivnije nabijenom kraju i stvaraju struju. Zbog posebne građe solarnih članaka, elektroni se mogu gibati samo u jednom smjeru.
- Električno polje solarne ćelije pretvara energiju sunca u upotrebljivu količinu istosmjerne struje (DC).

Neke od prednosti uporabe solarnih ćelija su obnovljiva energija, besplatne beskonačne količine energije, nikakvo ekološko onečišćenje, visoka efikasnost u svim uvjetima i godišnjim dobima te ušteda električne energije za pripremu tople vode (približno 70 %) kao i ušteda energije za grijanje (oko 30 %). Otkriveno je da je solarna fotonaponska tehnologija jedan od rijetkih obnovljivih proizvođača električne energije s niskim udjelom ugljika i ugljikovih spojeva što ga čini ekološki izrazito prihvatljivim.

Upotreba solarne fotonaponske energije raste s prosječno 43 % godišnje od 2000. godine. Proizvodnja električne energije iz solarne energije rezultira manjom potrošnjom fosilnih goriva te smanjenjem zagađenja i emisije stakleničkih plinova.

5.) *Medicina i farmaceutska industrija*

Posljednjih godina farmaceutska industrija sve intenzivnije radi na razvoju lijekova s manje štetnih nuspojava koristeći metode koje proizvode manje štetan otpad. Merck i Codexis razvili su postupak „zelene“ sinteze sitagliptina, farmaceutske aktivne tvari u Januviji, lijeku koji se koristi kod dijabetesa tipa 2. Nova sinteza temelji se na enzimatskom postupku koji eliminiira potrebu za metalnim katalizatorom, smanjuje otpad te povećava dobit i sigurnost.

Farmaceutska aktivna tvar Simvastatin koristi za liječenje visokog kolesterola. Tradicionalna metoda izrade ovog lijeka koristila je veliki broj koraka, veliku količinu štetnih reagensa te je generirala veliku količinu otrovnog otpada. Yi Tang sa Sveučilišta u Kaliforniji je upotrijebio enzim i jeftinu sirovinu kako bi ga sintetizirao. Tvrtka Codexis za biokatalizu optimirala je i enzim i kemijski postupak koji u značajnoj mjeri smanjuje opasnost i količinu otpada, a udovoljava zahtjevima potrošača.¹⁵

6.) *Računalni čipovi*

Za proizvodnju računalnih čipova potrebno je puno kemikalija te iznimno velike količine vode i energije. U Nacionalnom laboratoriju u Los Alamosu znanstvenici su razvili metodu u kojoj se superkritični ugljikov dioksid koristi u jednom od koraka pripreme te se time smanjuje količina kemikalija, energije i vode potrebne za proizvodnju čipova. Na Sveučilištu Delaware uspostavljena je metoda za izradu čipova korištenjem ptičjeg perja. Upotrijebiljen je keratin iz perja koji je dovoljno čvrst da podnese mehanička i toplinska naprezanja.

7.) *„Zelene“ građevine*

Upotreba ekološki prihvatljivih materijala, reflektivni solarni dizajn, prirodna ventilacija i zelena krovna tehnologija omogućuju izgradnju građevine koja je ekološki znatno prihvatljivija. Zelene ventilacijske tehnike smanjuju potrebu za tradicionalnom klimatizacijom te omogućuju prirodni protok zraka.

8.) *Pročišćavanje vode*

Za pročišćavanje komunalnih i industrijskih otpadnih voda koriste se Al-soli. Istraživanja su pokazala da Al-soli povećavaju otrovnost voda i mogu izazvati bolesti poput Alzheimerove bolesti. S druge strane, prah sjemena biljke tamarind baca se kao poljoprivredni otpad umjesto da se zbog svoje neotrovnosti, biorazgradivosti i ekonomske dobiti koristi za pročišćavanje otpadnih voda.

U svrhu istraživanja su korištena četiri bistrila napravljena od: praškastog sjemena tamarindije, mješavine praha i škroba, škroba te aluma. Bistrila su pripremljena miješanjem procijenjene količine gline i vode. Rezultat otkriva da je združivanje praha i suspendiranih čestica bilo propusnije i kompaktnije te je omogućilo da se voda istisne. Također je opaženo da su naslage škroba lagane i manje porozne te zbog toga lako propuštaju vodu.¹⁵

2.5. Nedostaci zelene kemije

Glavni cilj programa zelene kemije je pronalazak reakcijskih uvjeta, reakcijskog medija, reaktanata, katalizatora i sintetskih putova koji smanjuju ili u potpunosti eliminiraju uporabu i nastanak štetnih tvari koju su opasne za okoliš i neodržive. Unatoč vrlo dobrom cilju, nedostatak zelene kemije odražava se u vremenu koje zahtjeva, troškovima koje generira njena primjena te općenitom nedostatku informacija o njoj. Prelazak sa starog načina proizvodnje na novi „zeleni“ proizvod ili proces zahtjeva puno vremena te dizajn ili redizajn novog proizvoda i procesa proizvodnje što je sve često teško i prilično skupo. No, osim ovih problema nedostatak programa zelene kemije leži i u tome da ne postoji poznata, adekvatna zelena zamjena za većinu poznatih, štetnih kemijskih procesa.

§ 3. ZAKLJUČAK

Iako mnogi kemičari, a i neke tvrtke aktivno teže usvojiti i primijeniti program za kojeg se zalaže zelena kemija, postoji još mnogo prepreka do napretka, od nedostatka svijesti i obuke u prosvjetnim ustanovama i industriji pa sve do pitanja financijske i ekonomske dobiti. Te prepreke još uvijek predstavljaju nesavladiv problem koji zagovaratelji programa zelene kemije pokušavaju riješiti. I dalje se poduzimaju veliki naponi kako bi se pronašle pogodne zamjene štetnih kemikalija u raznim kemijskim sintezama, reakcijski medij koji ne čini štetu okolišu, te pogodni biokatalizatori. Velika pozornost posvećuje se sintezi sigurnijih „zelenih“ proizvoda koji se nakon odrađene svrhe razgrađuju na tvari koje nisu toksične za okoliš i za ljude.

Uspjeh programa zelene kemije leži ponajprije u ulaganju u obrazovanje mladih kemičara koji će svjesno i odgovorno promicati vrijednosti zelene kemije. Također je potrebno ulagati u razne inovacije u različitim proizvodnim pogonima u industriji kojima će se omogućiti nove sinteze u zelenoj kemiji kojima će se doprinijeti održivosti okoliša.

Budućnost svijeta leži u rukama svih ljudi. Potrebno je imati pozitivne poglede na razvoj zelene kemije. Tvrtke koje slijede ciljeve zelene kemije će zasigurno uspjeti te u njima neće raditi zaposlenici nego suradnici. One neće gledati samo konačni proizvod nego cijeli proces sinteze kako bi ga održala „zelenim“ i čistim, a budućnost nadolazećih generacija neće biti ugrožena

§ 4. LITERATURNI IZVORI

1. B. Aparecida de Marco, B. Saú Rechelo, E. G. Tótolí, A. C. Kogawa, *Evolution of green chemistry and its multidimensional impacts*, Saudi Pharmaceutical Journal **27** (2019) 1–8.
2. A. Ivanković, A. Dronjić, A. M. Bevanda, S. Talić, *Review of 12 Principles of Green Chemistry in Practice*, International Journal of Sustainable and Green Energy **6(3)** (2017) 39-48.
3. A. K. Taksande, R. D. Raut, M. D. Choudhary, K. R. Dahake, *Review Article on Green Chemistry: Challenges and Its Application in Daily*, International Conference on Recent Trends in Engineering Science and Technology **5** (2017) 504-506.
4. M. Dragan, *Zelena otapala u farmaceutskoj industriji*, Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet i medicinski fakultet, Sveučilište u Splitu, 2017.
5. M. Zelić, *Supramolekulska kemija i mehanokemijska sinteza*, Kemijski seminar 1, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2017.
6. M. Honomihlfeldin, *Fitotoksično djelovanje imidazolijeve ionske tekućine [C4MIM][BF4] na klijanje i rast ječma*, Završni rad, Stručnjak studij prehrambene tehnologije, Sveučilište u Karlovcu, 2015.
7. V. Knežević, *Superkritične tekućine*, Seminar, Prehrambeno - biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2008.
8. <https://www.google.com/search?q=green+chemistry+theory+and+practice&tbm=isch&source=iu&ictx=1&fir=kOMzlhTNxjVwjM%253A%252CmGtOs9FEa8ZtWM%252C%252Fm%252F0c4sln3&vet=1&usg=AI4> (datum pristupa 6.7.2019.).
9. <https://www.natureworksllc.com> (datum pristupa 10.7.2019.).
10. I.T. Horvath, *Introduction: Sustainable Chemistry*, Sustainable Chemistry **118** (2018) 369-371.
11. J. Kranjčević, *Zelena kemija*, Seminar, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2018.
12. T. Welton, *Solvents and sustainable chemistry*, The Royal Society Publishing **407** (2015) 1-26.
13. <http://polymerdatabase.com/Polymer%20Brands/PPSU.html> (datum pristupa 26.8.2019.)
14. <https://www.epa.gov/greenchemistry/presidential-green-chemistry-challenge-1996-designing-greener-chemicals-award> (datum pristupa 26.8.2019)

15. R. D. Saini, *Green Chemistry in Daily Life*, International Journal for Research in Applied Science & Engineering Technology **6** (2018) 70-73.