

# Analisi ambientale della sintesi del rosa-ossido: studi LCA & EATOS

Relatori: **Ing. Paolo Neri**  
*LCA-lab srl, spin off ENEA*

**Prof. Angelo Albini**  
*Dipartimento di Chimica Organica, Università di Pavia*

Tesi di diploma IUSS  
di **Davide Ravelli**

## Sommario

1	Presentazione dello studio.....	3
2	Definizione degli obiettivi e campo di applicazione.....	4
3	Inventario .....	4
4	Risultati .....	7
4.1	Contributi maggiormente impattanti .....	7
4.2	Confronto tra le varianti sintetiche.....	7
4.3	Valutazione circa la convenienza ambientale del riciclo del solvente .....	8
4.4	Valutazione dell’impatto attraverso EATOS .....	9
5	Conclusioni .....	9

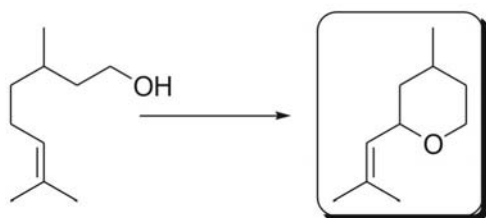
## 1 Presentazione dello studio

Negli ultimi tempi, con la nascita della chimica verde, accanto ai classici parametri di valutazione di una reazione, che prendono in considerazione le performance chimiche (ad esempio: resa, purezza, eventuali stereoselettività, ...), si stanno facendo strada nuovi indicatori di carattere ambientale, come risultato di una presa di coscienza da parte della comunità scientifica e, in termini più generali, della società dell'importanza del rispetto dell'ambiente.

Parallelamente alla comparsa di questo nuovo approccio, si è verificato un analogo sviluppo a livello degli strumenti necessari per effettuare questo genere di valutazione, molti dei quali nascono da contesti differenti, ma che presentano come aspetto comune la determinazione di valori numerici (e, quindi, oggettivi), volti alla quantificazione di quello che è il danno che un prodotto e/o un processo causano nei confronti del mondo esterno. La raffinatezza di tali metodi di calcolo va di pari passo con la loro complessità e, in questo senso, uno degli approcci più completi ed esaurienti è quello previsto da LCA (Life Cycle Assessment): tale metodo prevede la valutazione di tutti gli input e gli output coinvolti in un certo sistema. Sebbene gli aspetti chimici sottesi a questo tipo di valutazione siano numerosissimi, LCA ha trovato scarsa applicazione in questo campo. La chimica pura ha comunque trovato delle valide alternative in questo senso, basandosi su metodi di calcolo semplificati (e decisamente meno esigenti dal punto di vista delle informazioni richieste), come EATOS. Sebbene questo programma tenga in considerazione informazioni importanti, come quelle legate alle frasi di Rischio e di Sicurezza (R- & S-Phrases), alla tossicità, ecc. delle sostanze, esso trascura completamente gli apporti energetici dei processi, nonché tutte le fasi preliminari e successive all'oggetto dello studio. Il fatto di trascurare tutti gli aspetti appena chiamati in causa limita ovviamente le possibilità di confronto, soprattutto in quei casi nei quali si effettuano reazioni simili (al limite, uguali), modificando solo alcuni aspetti relativi alle condizioni sperimentali.

In ambito chimico, un tema molto spesso dibattuto consiste nell'indicare determinate famiglie di reazioni come "intrinsecamente green", intendendo con questa espressione il fatto che tali processi siano caratterizzati da un limitato impatto ambientale. In questo senso, la fotochimica, attraverso l'utilizzo della radiazione luminosa, viene spesso indicata come un approccio di tipo sostenibile. L'impiego del fotone, un reagente cosiddetto "pulito", permette, infatti, di introdurre un'elevata quantità di energia nel sistema e di evitare quindi il ricorso a reattivi aggressivi e/o a condizioni di reazione particolarmente drastiche. D'altro canto, tuttavia, secondo un approccio più esaustivo (come quello previsto da LCA), sarebbe necessario valutare il "costo da pagare" per introdurre la radiazione luminosa all'interno dell'ambiente di reazione: solo in questo modo, infatti, sarebbe possibile avere la certezza del reale vantaggio (o svantaggio?) offerto dal ricorso alla fotochimica.

Figura 1-1 La conversione da  $\beta$ -citronellolo a rosa-ossido, adottata come oggetto dello studio.



Per tentare di dare una risposta a questo interrogativo, è stata presa in considerazione una classica reazione, come quella di conversione del citronellolo in rosa-ossido (cfr. Figura 1), un importante intermedio nella sintesi di svariati profumi, della quale esistono diverse varianti sia fotochimiche, che termiche. Tale processo, inoltre, è noto e impiegato (caso molto raro) nella sua variante fotochimica anche in ambito industriale e si trova spesso al centro di numerosi lavori di carattere accademico; esistono, poi, svariati brevetti che prendono in considerazione tale conversione.

Lo scopo di questo lavoro, quindi, è quello di effettuare un confronto tra sei differenti processi sintetici, tre fotochimici e tre termici, per cercare di capire quali sono i punti di forza e gli svantaggi di ciascuna delle alternative analizzate. In questo modo, sarà così possibile valutare gli aspetti maggiormente impattanti delle sintesi in esame e trarre qualche indizio per cercare di capire se la fotochimica può effettivamente rappresentare una metodologia intrinsecamente green per realizzare reazioni chimiche.

Quattro delle alternative in esame prevedono tre fasi successive: nella prima si ha l'ossidazione del substrato ad una miscela di due idroperossidi tramite l'impiego di ossigeno singoletto, nella seconda si procede quindi alla riduzione dei prodotti ad una miscela di glicol ricorrendo a solfito di sodio e, per finire, si adotta una ciclizzazione acida, che permette di ottenere il prodotto finale. Le quattro vie differiscono per le modalità di generazione dell'ossigeno singoletto; le prime tre adottano una sensibilizzazione fotochimica dell'ossigeno tripletto attraverso un opportuno sensibilizzatore (rosa bengala o un complesso di rutenio), mentre l'ultima ricorre ad una reazione termica, che adotta acqua ossigenata come agente ossidante e un catalizzatore a base di Molibdeno per la generazione dell'ossigeno singoletto. Le ultime due varianti, al contrario, prevedono un singolo passaggio e fanno ricorso, rispettivamente, ad un processo catalizzato da CuCl (in cui l'agente ossidante è il *tert*-BuOOH) e ad una metodica che ricorre a tetrossido di Pb come ossidante.

## 2 Definizione degli obiettivi e campo di applicazione

Obiettivo dello studio è il confronto del danno ambientale dovuto ad alternative sintetiche differenti per la sintesi del rosa-ossido a partire dal citronellolo e la valutazione dei contributi principali che incidono maggiormente sull'impatto complessivo del processo chimico.

La funzione del sistema è quella di produrre il rosa-ossido, un intermedio di sintesi largamente impiegato nell'industria profumiera.

L'Unità Funzionale è 1 kg di rosa-ossido.

I sistemi di produzione che devono essere studiati prevedono tre esempi di reazione fotochimica e tre esempi di reazione termica. Nel primo caso vengono usate diverse sorgenti luminose: lampada tradizionale a vapori di mercurio, LED o radiazione solare. Nel secondo si usano dei catalizzatori a base metallica (Rame o Molibdeno), oppure un agente ossidante a base di Piombo.

I confini del sistema vanno dall'estrazione delle materie prime al fine-vita dei materiali e delle attrezzature usate nella sintesi, compresi l'uso e il trasporto. Non vengono considerati l'edificio e l'arredamento del laboratorio.

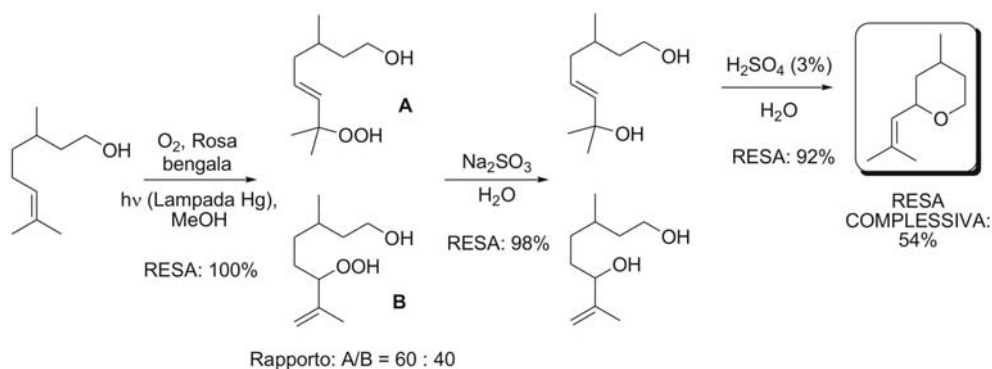
Il calcolo LCA viene effettuato mediante il codice SimaPro7. Quando presenti, vengono usati i processi della banca dati del codice. Nel caso contrario i processi vengono costruiti con dati raccolti sul campo. Per il calcolo del danno vengono usati i metodi: Eco-indicator 99, EPS, IMPACT 2002+ e EDIP modificati.

## 3 Inventario

Di seguito, ciascun approccio viene brevemente descritto e analizzato; per ciascuno di essi sono stati presi in considerazione tutti i contributi in termini di materiali (soprattutto reagenti chimici), di consumi energetici e di utilizzo di tutte le apparecchiature necessarie; per tutte le sostanze sono stati valutati sia i costi di produzione, che quelli di smaltimento.

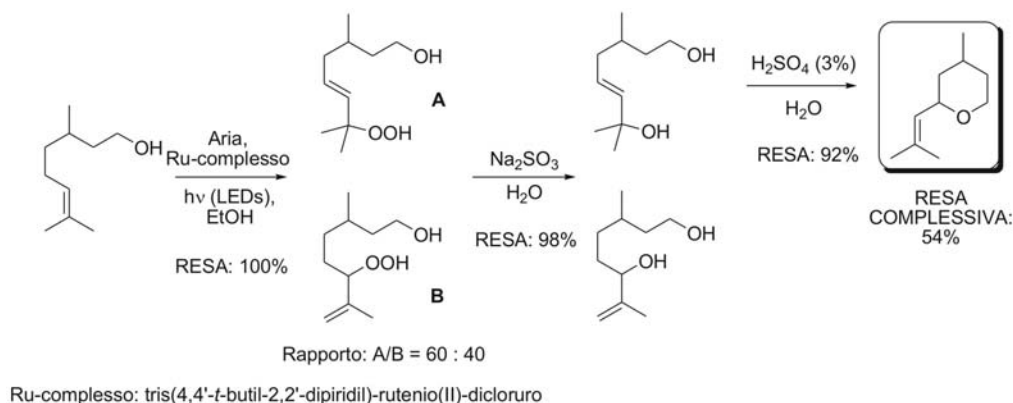
1. Sintesi fotochimica classica: questa alternativa è sicuramente la via sintetica più comune, è coperta da brevetto e risulta adottata abitualmente anche in ambito industriale. Questo processo fa ricorso ad una sorgente luminosa tradizionale, come una lampada a vapori di mercurio, e impiega il rosa bengala nel ruolo di sensibilizzatore. Come prodotto dell'ossidazione iniziale, si ottiene quantitativamente una miscela di idroperossidi (globalmente si ottiene il 60% del regioisomero desiderato). Sui tre passaggi, la sintesi consente una resa complessiva del 54%.

Figura 3-1 La variante fotochimica originale per la sintesi del rosa-ossido.



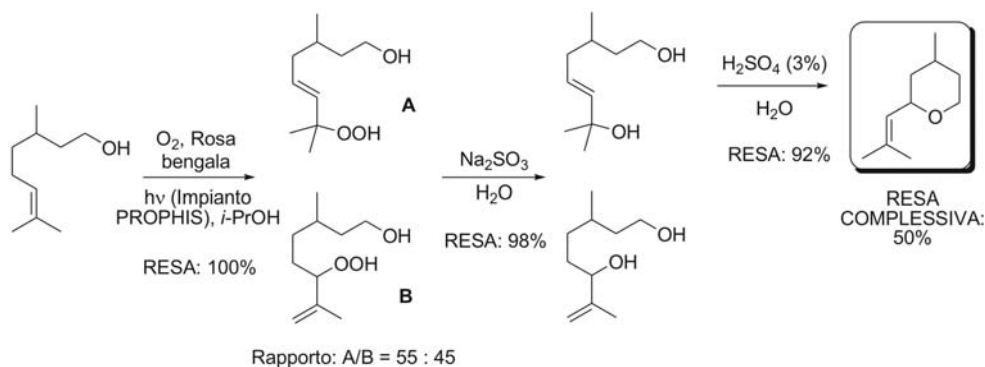
2. Sintesi fotochimica tramite sorgente luminosa a LED: questo approccio prevede l'impiego di una sorgente luminosa innovativa, come quella dei LED (Light Emitting Diode) e nasce da uno studio di stampo esclusivamente accademico, il cui obiettivo è quello di introdurre un approccio differente per condurre la reazione in esame. Oltre alla sorgente luminosa innovativa, infatti, il processo viene realizzato all'interno di un micro-reattore di nuova progettazione e ricorre ad un sensibilizzatore a base di Ru (tris(4,4'-*tert*-butil-2,2'-dipiridil)-rutenio(II) dicloruro), al posto del classico colorante rosa bengala.

Figura 3-2 La sintesi fotochimica in micro-reattore con sorgente a LED e catalizzatore a base metallica (Ru).



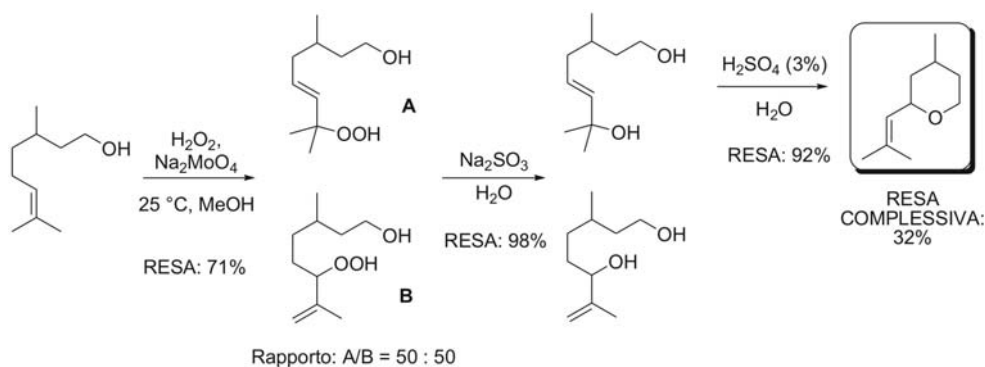
3. Sintesi fotochimica tramite sorgente solare: in questa sintesi si fa riferimento al protocollo originale e, come unica variante, viene adottata la sorgente luminosa solare, al posto dell'impiego di lampade. Questo processo, ancora una volta di origine accademica, è stato eseguito all'interno di un impianto solare, detto PROPHIS, collocato in Germania. Ancora una volta, come sensibilizzatore viene utilizzato il colorante rosa bengala.

Figura 3-3 La sintesi fotochimica solare.



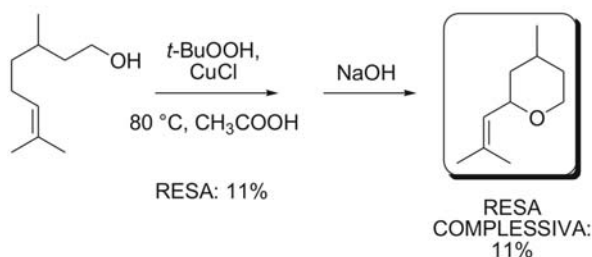
4. Sintesi termica via ossigeno singoletto catalizzata da  $\text{MoO}_4^{2-}$ : questa sintesi termica è molto vicina alle alternative fotochimiche, in quanto prevede la stessa sequenza di passaggi e la generazione dell'ossigeno singoletto non più per via fotochimica, bensì attraverso la coppia  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$ .

Figura 3-4 La sintesi termica basata su catalizzatore contenente molibdeno.



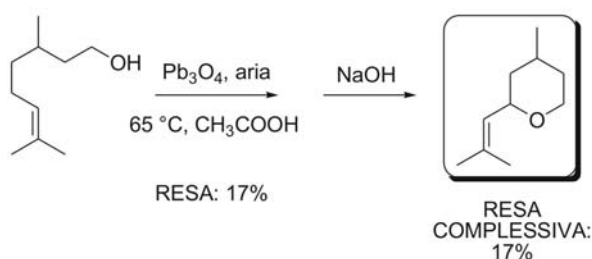
5. Sintesi termica via *tert*-BuOOH catalizzata da  $\text{CuCl}$ : questa sintesi prevede un unico passaggio, in cui il prodotto di ossidazione, cui si ha accesso tramite la coppia *tert*-BuOOH/ $\text{CuCl}$ , viene direttamente ciclizzato, fino ad ottenere il prodotto finale.

Figura 3-5 La sintesi termica basata sull'impiego di un ossidante organico e un catalizzatore contenente rame.



6. Sintesi termica via  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ : anche questo processo prevede un singolo passaggio e permette l'accesso diretto al rosa-ossido, attraverso una sequenza di ossidazione-ciclizzazione portata avanti da tetrossido di piombo in ambiente acido da acido acetico.

7. Figura 3-6 La sintesi termica basata sull'utilizzo di un ossidante inorganico contenente piombo.

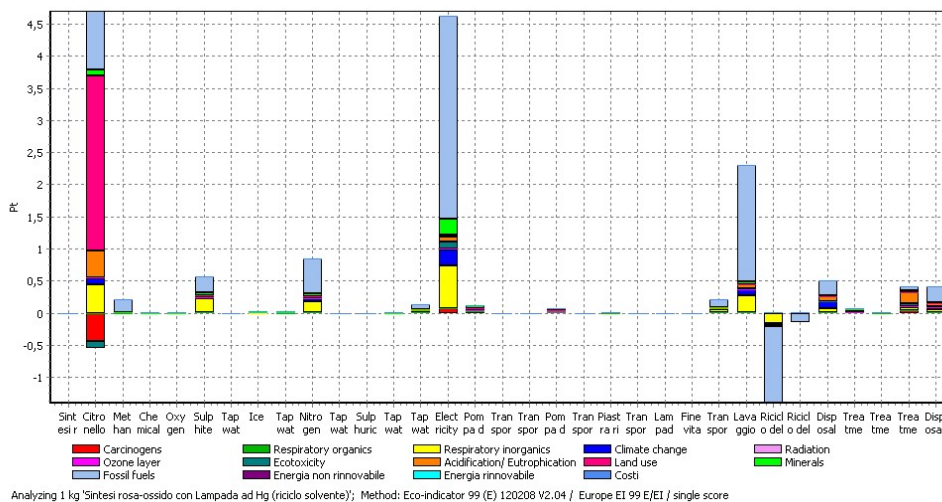


## 4 Risultati

### 4.1 Contributi maggiormente impattanti

- Di seguito viene riportato il risultato dell'analisi della sintesi del rosa-ossido tramite lampada a vapori di mercurio (versione originale) attraverso il metodo Eco-Indicator99.

Figura 4-1 Il diagramma della valutazione della sintesi tramite lampada a vapori di mercurio attraverso il metodo Eco-Indicator 99.



Dall'analisi dei risultati si osserva che:

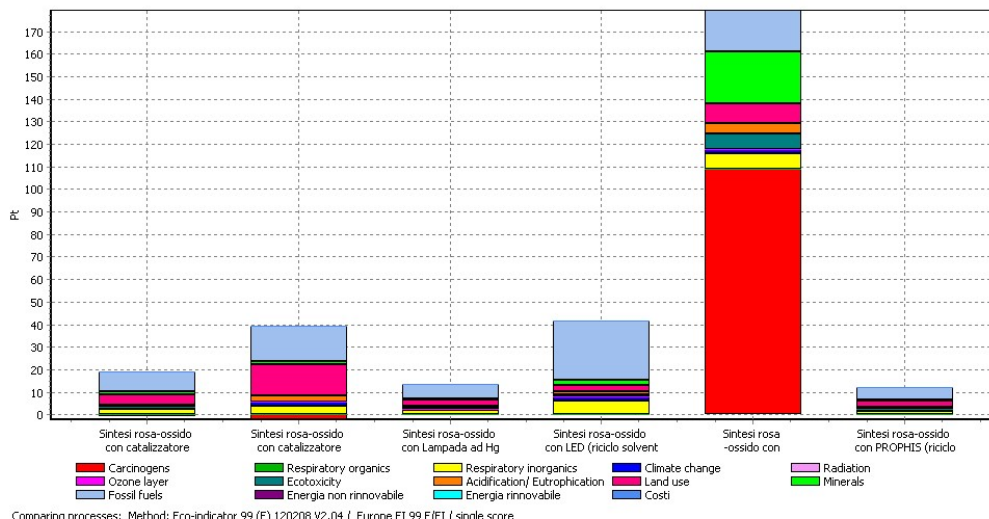
- Il danno totale vale 13.2 Pt dovuto per il 52.73% a **Resources**, per il 29.32% a **Ecosystem Quality** e per il 17.88% a **Human Health**.

Inoltre il danno è dovuto per il 35% all'energia elettrica usata, per il 31.44% a Citronellolo, e per il 17.42% al Lavaggio della vetreria, a cui si contrappone per il -10.53% il riciclo dell'acetone usato per il lavaggio.

### 4.2 Confronto tra le varianti sintetiche

Di seguito viene riportato il risultato dell'analisi del confronto delle sei alternative sintetiche attraverso il metodo Eco-Indicator99. Dall'analisi dei risultati si osserva che:

Figura 4-2 Il diagramma della valutazione per single score del confronto tra le sei varianti sintetiche attraverso il metodo Eco-Indicator 99.

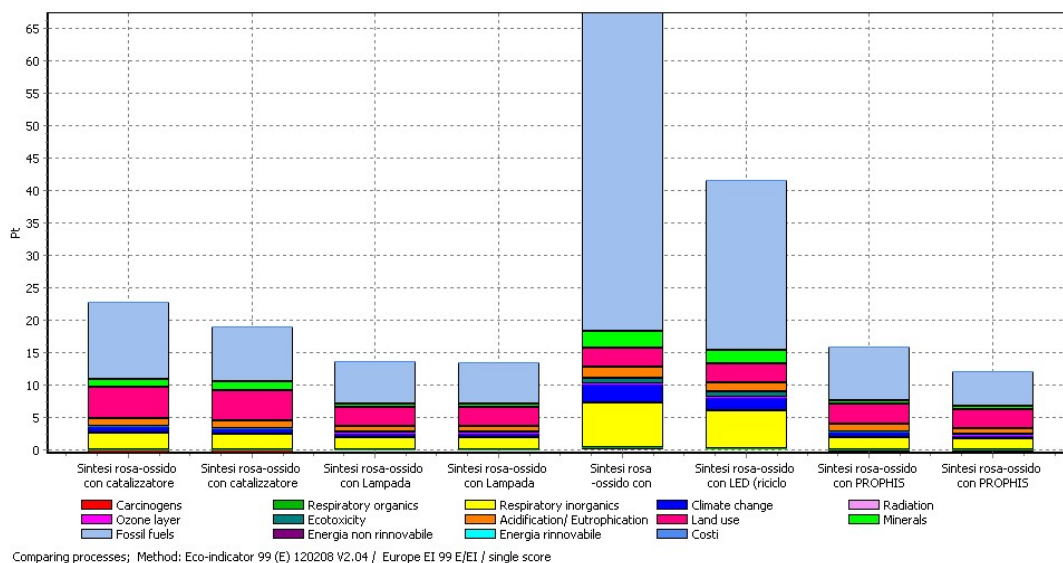


Dall'analisi dei risultati si nota che:

- Il danno massimo è quello della sintesi con il piombo (179 Pt), mentre il danno minimo è quello della sintesi tramite PROPHIS (11.7 Pt). Le altre sintesi producono un danno compreso tra 41.6 Pt (sintesi con LED) e 13.2 Pt (sintesi con lampada a vapori di mercurio).

### 4.3 Valutazione circa la convenienza ambientale del riciclo del solvente

Figura 4-3 Il diagramma della valutazione per single score del confronto tra diverse sintesi (considerate con o senza il riciclo del solvente) attraverso il metodo Eco-Indicator 99.



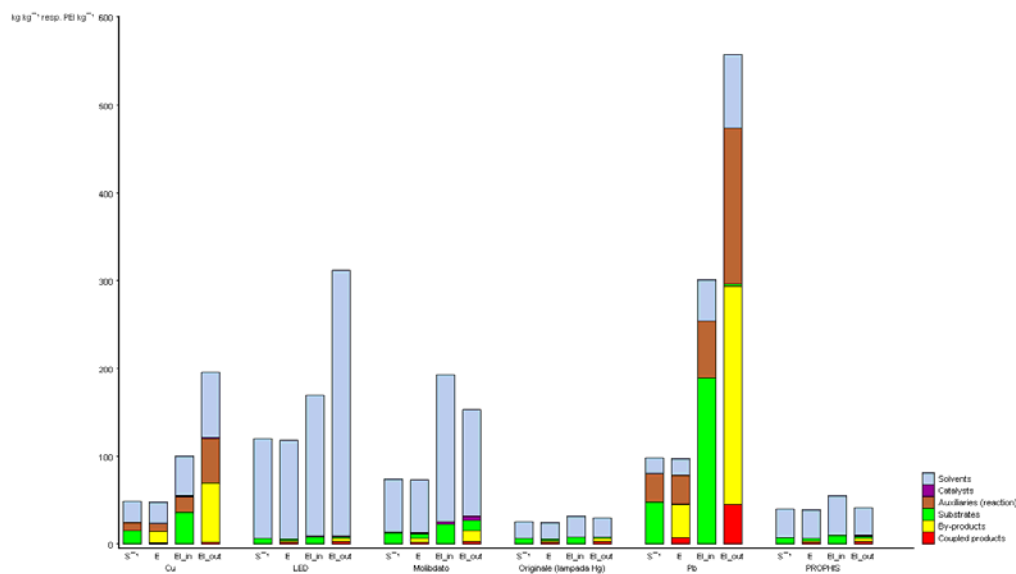
Dall'analisi dei risultati si nota che:

- In tutte le sintesi, il riciclo del solvente comporta una riduzione del danno che è massima nel caso della reazione tramite LED (si passa da 67.4 a 41.6 Pt) e minima nel caso della reazione tramite lampada a vapori di mercurio (una differenza di soli 0.2 Pt). L'entità del vantaggio è connessa alla quantità del solvente usato.
- Tra le sintesi senza riciclo del solvente l'alternativa migliore è quella tramite lampada a vapori di mercurio, mentre tra quelle con riciclo del solvente l'alternativa migliore è quella tramite PROPHIS: questo aspetto sottolinea l'elevata messa a punto della reazione industriale, che ricorre ad una quantità decisamente piccola di solvente, in accordo con la filosofia industriale, che cerca di ridurre al minimo costi ed (eventuali) sprechi.
- La sintesi tramite LED risulta in entrambi i casi quella che produce il danno massimo, probabilmente a causa di una scarsa messa a punto del procedimento sperimentale, che fa uso di un volume di solvente decisamente elevato.



## 4.4 Valutazione dell'impatto attraverso EATOS

Figura 4-4 Il diagramma complessivo del confronto delle sei sintesi secondo EATOS.



Dall'analisi dei risultati si nota che:

- Per tutti i parametri calcolati, la sintesi migliore risulta essere quella realizzata tramite lampada a vapori di mercurio; al contrario, le peggiori risultano essere quella a base di Piombo (considerando EI\_IN ed EI\_OUT), soprattutto a causa dell'elevata tossicità dei materiali impiegati, oppure quella con i LED (considerando S<sup>-1</sup>, E e CI), soprattutto a causa del notevole quantitativo di solvente impiegato.
- In tutti i casi, la sintesi con il danno immediatamente superiore a quella tramite lampada a vapori di mercurio è quella tramite PROPHIS.

## 5 Conclusioni

- Per quanto riguarda LCA, la sintesi con impatto minimo è quella tramite PROPHIS per tutti i metodi di valutazione considerati; al contrario, per EATOS, la sintesi con impatto minimo è quella realizzata tramite lampada a vapori di mercurio; questa differenza è principalmente imputabile al fatto che EATOS non tiene conto dei contributi energetici al contrario di LCA; in EATOS, inoltre, la sintesi tramite PROPHIS risulta penalizzata dalla resa leggermente inferiore e dal maggiore volume di solvente impiegato;
- Sia in EATOS, che in LCA, le sintesi con impatto massimo sono quella con il piombo (a causa della tossicità del materiale di partenza) oppure quella tramite LED (a causa dell'impiego di un metallo impattante, come il rutenio, oppure per l'elevato quantitativo di solvente) a seconda dei metodi presi in considerazione e/o dei parametri valutati;