

ارزیابی اثرات حلال‌های سبز بر محیط‌زیست

سیده بهاره عظیمی^{۱*}، شهاب‌الدین منتظمی^۲

۱- پژوهشکده محیط زیست و توسعه پایدار، بزرگراه شهید حکیم، پارک طبیعت پردیسان، تهران، ایران

۲- پژوهشکده محیط زیست و توسعه پایدار، بزرگراه شهید حکیم، پارک طبیعت پردیسان، تهران، ایران

چکیده

آلودگی‌های زیست‌محیطی و سهم واکنش‌های شیمیایی در این آلودگی‌ها موجب شده که شیمیدان‌ها به دنبال طراحی روش‌های شیمیایی فاقد آلودگی باشند. "شیمی سبز" به طبقه‌بندی و تعریف اصولی در راستای نیل به این هدف می‌پردازد و اصطلاحی است که برای اولین بار توسط پائول آناستاس، پیشنهاد شد و مفهوم آن عبارت است از ابتکار، طراحی و کاربرد محصولات و فرآیندهای شیمیایی برای کاهش یا حذف استفاده و تولید مواد خطرناک. شیمی سبز سبب جلوگیری از آلودگی منابع و یا کاهش آن شده و نقش مهمی در نیل به توسعه پایدار دارد. برخی از اصول شیمی سبز عبارتند از: استفاده از منابع تجدیدشدنی، کاهش تعداد مراحل فرایندها، افزایش بازده انرژی، طراحی مواد و فرآورده‌های شیمیایی سالم‌تر، افزایش راندمان یا بازده فرآیندهای شیمیایی و استفاده از مواد اولیه کم‌خطر. امروزه فن‌آوری‌های مبتنی بر شیمی سبز به عنوان یک رویکرد جدید مورد توجه قرار گرفته که در این مقاله به بررسی مهم‌ترین راه‌های در حال توسعه در مورد حلال‌های سبز پرداخته شده است.

واژگان کلیدی: شیمی سبز، حلال‌های سبز، محیط‌زیست

مقدمه

حلال ها بخش مهمی از عملکرد زیست محیطی فرآیندها در صنایع شیمیایی را شامل می شوند هم چنین در مسائل مربوط به هزینه، ایمنی و بهداشت نیز حائز اهمیت اند. به منظور کاهش آلاینده‌گی در محیط زیست، کاهش ضایعات حاصل از واکنش های شیمیایی، حلال های سمی، خطرناک و اشتعال پذیر، ایده حلال "سبز" با به حداقل رساندن اثرات زیست محیطی ناشی از استفاده از حلال و جایگزینی برای حلال های آلی در تولید مواد شیمیایی مد نظر قرار می گیرد. در اینجا این سوال مطرح می شود که سبز بودن حلال چگونه اندازه گیری می شود؟ استفاده از حلال های سمی و آتشگیر از مهم ترین مسائل مخاطره آمیز در صنایع شیمیایی است. در ضمن، ورود این حلال ها به محیط زیست باعث ایجاد آلاینده های مضر می شود و طبیعتاً هزینه های هنگفتی صرف کنترل آنها خواهد شد. به طور کلی مشکلات ناشی از جداسازی حلال ها از محصولات، بازیافت کامل این حلال ها و مخاطرات زیست محیطی از جمله عواملی هستند که توجه محققان را به سمت استفاده از حلال های سبز معطوف می کند. با توجه به اهمیت موضوع و همگام با فناوری های روز دنیا، محققان موفق به ساخت حلال های سبز (مایعات یونی) و... شدند. چهارچوب جامعی برای ارزیابی زیست محیطی اثرات حلال در تولید مواد شیمیایی، وجود دارد که مسایل مربوط به سلامتی و ایمنی را نیز پوشش می دهد. چهارچوب ارائه شده تنها برای ۲۶ حلال آلی می باشند. نتایج نشان می دهد که الکل های ساده (متانول، اتانول) و یا آلکان ها (هپتان و هگزان) سازگار با محیط زیست هستند، در حالی که استفاده از دی اکسان، استونیتریل، اسیدهای-آلی، فرمالدئید و تتراهیدروفورانها توصیه نمی شود از دیدگاه زیست محیطی، علاوه بر این یک مطالعه موردی برای ارزیابی های مختلف آب-الکل و یا الکل خالص برای سلفولیز پارا متوکسی بنزوئیل کلراید ارائه شده است. نتایج حاصل از این مشاهده نشان می دهد مخلوط متانول (آب و یا اتانول) آب نسبت به الکل خالص سازگار با محیط زیست می باشند. این کاربرد نشان می دهد چهارچوب ارائه شده

یک ابزار مفید برای انتخاب حلال سبز و یا سازگار با محیط زیست می باشد. هم چنین می تواند یک ارزیابی جامع از فن آوری های جدید به عنوان عدم استفاده از حلال ارائه شود. مایعات یونی به عنوان یک حلال قدرتمند، دارای هدایت الکتریکی بالا، تحمل دمایی بالا و غیر فرار، قادر به تشکیل یک سیستم دوفازی مناسب برای جداسازی، امکان استفاده مجدد در واکنش های شیمیایی می باشند به همین دلیل می توانند به عنوان یک حلال سبز مطرح باشند. مایعات یونی ترکیباتی هستند که می توانند هم به عنوان حلال و هم به عنوان کاتالیست در سنتزهای آلی مورد استفاده قرار بگیرند. هم چنین می توانند در فعل و انفعالات شیمیایی شرکت کنند (www.organic-chemistry.org/topics/green-chemistry.shtm).

مایعات یونی هم به صورت آنیونی و هم به صورت کاتیونی می باشند که برای بسیاری از ترکیبات کاتیونی و آنیونی منجر به ویژگی منحصر به فرد خواهد شد که کاملاً متفاوت از حلال مولکولی خنثی می باشد. با این حال این تفاوت در خواص حلال و کاتالیزور بدین معنا نیست که در واکنش های آلی مایعات یونی رفتار بسیار متفاوتی از حلال های مولکولی خنثی نشان می دهند. بنابراین کارایی یک سنتز آلی می تواند از همان واکنش در مایع یونی متفاوت باشد. در بسیاری از موارد گزارش شده است که محصول واکنش ها در مایعات یونی بعضاً بیشتر و یا کمتر از همان محصول در یک حلال مولکولی قطبی و یا غیرقطبی می باشد. در ارزیابی سنتزهای آلی در مایعات یونی شیمی سبز بسیار مد نظر قرار خواهد گرفت. در مقایسه با بسیاری از حلال های مولکولی آماده سازی مایعات یونی بسیار سخت و پرهزینه می باشند. علاوه بر این برخی از مایعات یونی در مقایسه با متانول و تولوئن گران تر، سخت تر و دارای سمیت می باشند. اما در کل مایعات یونی ذاتاً سبزتر از حلال های مولکولی می باشند. مایعات یونی عمدتاً در استخراج یون های فلزی ارزشمند مانند طلا، لانتانیدها و اکتینیدها یا یون های فلزی سمی آب آشامیدنی مانند جیوه

را به راحتی می‌توانند تحمل کنند. دو گروه عمده از مایعات یونی شامل نمک‌های ایمیدازولیوم و پیریدینیوم می‌باشند.

مواد و روش‌ها

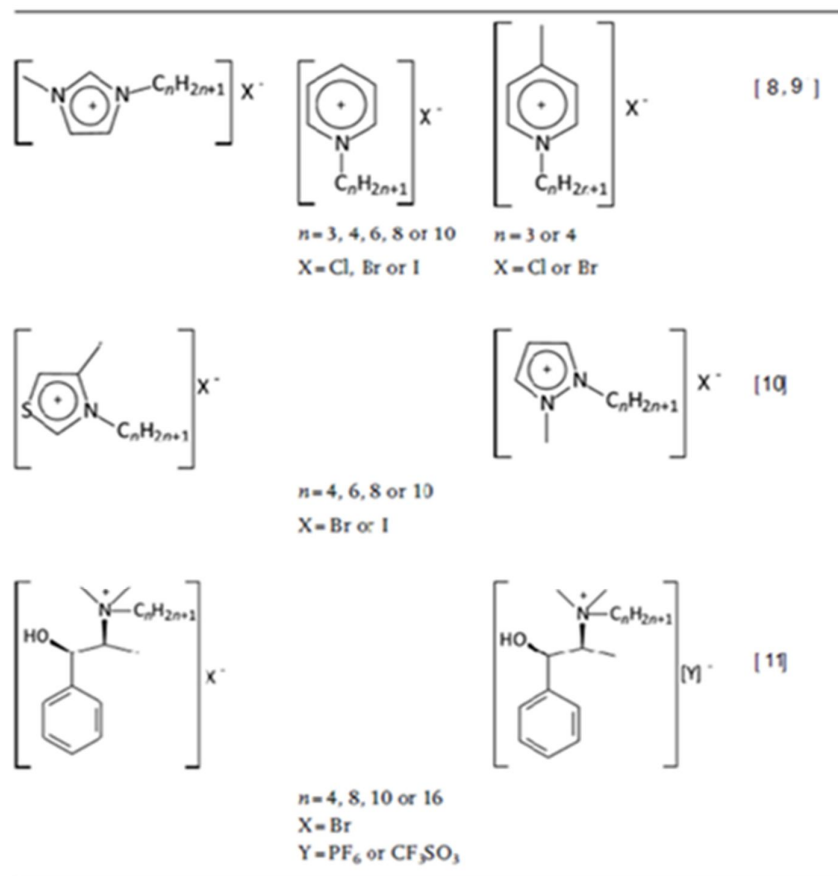
۱- سنتز مایعات یونی بوسیله تابش مایکروویو فرایند تابش با مایکروویو مدت‌هاست شناخته شده می‌باشد و یک منبع انرژی بسیار کارآمد در مقایسه با رساناهای حرارتی برای انجام واکنش‌های شیمیایی می‌باشد. به‌طور خاص، تابش مایکروویو توجهات بسیاری را برای آماده سازی مایعات یونی به خود جلب کرده است. برخی از مایعات یونی که تا به امروز با استفاده از روش مایکروویو سنتز شده‌اند در جدول ۱ آورده شده است.

و کادمیم نیز استفاده می‌شوند (Zhoa et al., 2005).

همچنین کاربرد این مواد در شیمی تجزیه در استخراج GC (استخراج مایع - مایع، استخراج میکرو فاز مایع، استخراج میکروفاز جامد) به کار می‌رود. البته گرایش جدید در شیمی گام برداشتن به سمت شیمی سبز می‌باشد و در این راستا گام برداشتن به سمت استفاده نکردن از حلال (Solvent Free) و حلال‌های کاهش یافته توسعه پیدا کرده است (Chemat et al., 2015).

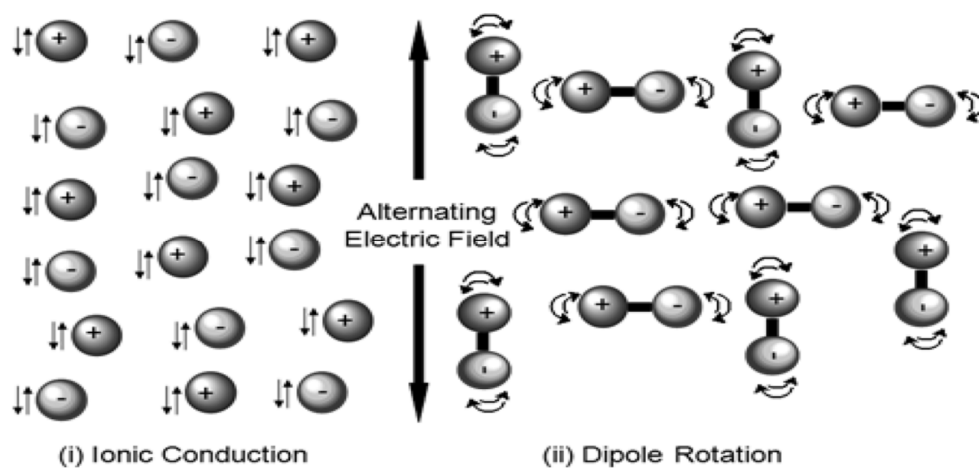
یکی از دلایلی که امروزه تحقیقات درباره مایعات یونی را افزایش داده، یک جایگزین مناسب برای حلال‌های فرار آلی می‌باشند. اگر از مایعات یونی به‌عنوان کاتالیزور استفاده شود امکان استفاده مجدد و جداسازی آن در پایان واکنش راحت است و تا دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد

جدول ۱- برخی از مایعات یونی آماده شده با استفاده از تابش مایکروویو



دی الکتریک بالا به سرعت در میدان مغناطیسی نوسان می کنند (Deetlefs and Seddon, 2003) شکل ۱.

حرارت مایکروویو توسط دو مکانیسم چرخش دوقطبی ها و هدایت یونی انجام می گیرد. حرارت مایکروویو معمولاً با چرخش دوقطبی ها رخ می دهد. مولکول ها با ثابت



شکل ۱- (i) شماتیک مکانیسم گرمایی میکروویو (ii) شماتیک انتقال یونی

در نتیجه آماده‌سازی مایعات یونی مبتنی بر ۶ اصل سبز استوار است. که به موجب آن زمان آماده‌سازی محصول و انرژی، بسیار کاهش می‌یابد.

در حال حاضر سنتزها با استفاده از تابش میکروویو برای آماده‌سازی مایعات یونی همچنان روبه تکامل می‌باشد. اما یک سوال باقی می‌ماند که چقدر سنتزها مبتنی بر روش میکروویو سبزتر از روش‌های سنتی می‌باشد؟ بهبود بهره‌وری انرژی و صرفه‌جویی در زمان، هنگام استفاده از تابش میکروویو در مقایسه با سیستم‌های گرمایشی (انتقال حرارات) بسیار قابل توجه می‌باشد که با اصول شیمی سبز سازگار است.

۲- سنتز مایعات یونی با استفاده از اولتراسونیک (SWOT Analysis)

بر اساس SWOT آماده‌سازی مایعات یونی به‌وسیله تابش مافوق صوت (شکل ۲) نشان می‌دهد که این روش دارای قدرت منحصر به فرد (در مقایسه با روش میکروویو و روش‌های سنتی) می‌باشد.

گرما توسط مکانیسم هدایت یونی انتقال می‌یابد. به دلیل حضور یون‌ها در مخلوط واکنش (مایع یونی در مخلوط واکنش) این یون‌ها تحت تأثیر میدان الکتریکی تابش میکروویو شروع به حرکت می‌کنند، در نتیجه سرعت واکنش افزایش یافته و انرژی جنبشی به انرژی گرمایی تبدیل می‌گردد. علاوه بر این نفوذ تابش میکروویو به عمق واکنش مغایر با واکنش‌های گرمایی می‌باشد. جهت انجام واکنش با تابش میکروویو یک ظرف از جنس کوارتز مورد نیاز می‌باشد و سرعت واکنش توسط تابش میکروویو افزایش می‌یابد (Varma and Namboodiri, 2001). برای مثال پیشرفت واکنش 1-alkyl-3-methylimidazolium halide با استفاده از تابش میکروویو و مکانیسم گرمای هدایت یونی بسیار موفقیت‌آمیز خواهد بود. این محصول به‌عنوان یک مایع یونی در یک فرآیند ترکیبی، انرژی میکروویو را به‌سرعت جذب می‌کند. بدیهی است محصول در مایعات یونی سریع‌تر واکنش را ادامه خواهد داد. به‌طور خلاصه تابش میکروویو یک حالت بسیار کارآمدتر از روش گرمایی برای سنتز مایعات یونی با مکانیسم هدایت یونی می‌باشد.

<ul style="list-style-type: none"> i. Rapid ii. Energy efficient iii. Good mass transport iv. Solvent-free synthesis v. High atom economy 	<ul style="list-style-type: none"> i. Lack of energy efficiency data ii. Expensive apparatus iii. Ionic liquid discoloration iv. Ionic liquid decomposition v. Scale-up not demonstrated vi. Poor E-factor
<ul style="list-style-type: none"> i. Green process development ii. Quantitative energy input data iii. Reactor design iv. Intellectual property 	<ul style="list-style-type: none"> i. Ionic liquid discoloration ii. Ionic liquid decomposition iii. <i>In-situ</i> reaction monitoring iv. Safety controls

شکل ۲- مراحل آنالیز (SWOT) برای آماده‌سازی با استفاده از تابش فراصوت

نتیجه گیری

استفاده از شیمی سبز به عنوان تحولی جدید در دهه های اخیر با نگرش به علم شیمی مطرح گردیده است با رعایت اصول ۱۲ گانه شیمی سبز می توان تحولات بسیاری در صنایع شیمیایی در خصوص مواد اولیه، کاتالیزورها، محیط واکنش و غیره به وجود آورد. آلودگی های شیمیایی، فرآیندهای شیمیایی و شیمیادان ها موجب شده است که دانشمندان به دنبال طراحی روش هایی باشند که تا حد امکان فاقد آلودگی باشند و در نهایت شیمی سبز شیمیادان ها را در راستای گسترش فرآیندها و محصولات بدون آلودگی و خطر هدایت می نماید. سنتز یک محصول شیمیایی، نیازمند روش ایمن و استراتژی مناسب از نظر هزینه های تولید، مصرف و سلامت است.

منابع

- 1- Chemat F.; Fabiano-Tixier A.S.; vian M.A.; Allaf, T. and vorobiev, E., 2015. Solvent-free extraction of food and natural products, Trends in Analytical Chemistry, Vol 71 PP: 157-168.
- 2- Cravotto, G.; Gaudino Emanuela, C.; Boffa, L., Lévêque, J.M.; Estager, J. and Bonrath, W., 2008. Preparation of second generation ionic liquids by efficient solvent-free alkylation of N-heterocycles with chloroalkanes. Molecules. Molecules. Vol.13, PP: 149-156.
- 3- Deetlefs, M. and Seddon, K.R., 2003. Improved preparations of ionic liquids using microwave irradiation. Green Chemistry. Vol. 5, pp: 181-186.
- 4- Deetlefs, M. and Seddon, K.R., 2003. Improved preparations of ionic liquids using microwave irradiation. Green Chemistry, Vol. 5, PP: 181-186.
- 5- Khadilkar, B.M. and Rebeiro, G.L., 2002 Microwave-assisted synthesis of roomtemperature ionic liquid precursor in closed vessel. Organic Process Research & Development, Vol. 6, PP: 826-828.
- 6- Oxley, J.D., Prozorov, T. and Suslick, K.S., 2003. Sonochemistry and sonoluminescence of room-temperature ionic liquids. Journal of the American

شایان ذکر است که تغییر رنگ مایع یونی تحت اولتراسونیک به مراتب شدیدتر از شرایط تابش ماکروویو می باشد و نمک تحت این شرایط تجزیه می گردد (Oxley et al., 2003). بزرگترین فرصت هایی که برای سنتز مایعات یونی در شرایط تابش مافوق صوت وجود دارد توسعه روش های سبز می باشد که تغییر رنگ و تجزیه نمک را نداشته باشیم.

۳- استفاده هم زمان از ماکروویو و امواج فراصوت

استفاده هم زمان از ماکروویو و امواج فراصوت برای آماده سازی مایعات یونی دارای مزایایی می باشد. جفت شدن ماکروویو با مایعات یونی انتقال جرم را بهبود می بخشد. بنابراین زمان و انرژی با استفاده از ماکروویو و تابش اشعه فراصوت ذخیره می گردد. در نتیجه یک مزیت سبز قابل توجه را نشان می دهد. به خصوص اگر سنتزها در محیط بدون حلال انجام گردد. استفاده از این تکنولوژی ها می تواند به طور قابل توجهی زمان و بازده را افزایش دهد (Cravotto et al., 2008).

مایعات یونی دارای پیوند هیدروژنی و انتخاب پذیری بالا نسبت به سطح سیلان و پلی اتیلن گلیکول دارند (Deetlefs and Seddon, 2003).

همچنین در کروماتوگرافی به خاطر گستره دمایی می توان از مایعات یونی استفاده شود. مایع یونی به عنوان فاز ساکن (Stationary Phase) و متحرک (Mobile Phase) در کروماتوگرافی مایع استفاده می شود. اصلاح سطح توسط مایع یونی باعث می شود که بتوان با تغییر کاتیون و آنیون و یا گروه آلکیل و یا اضافه کردن گروه های عامل دار خواص سطوح را تغییر داد. ضمناً با استفاده از مایع یونی به عنوان فاز ساکن می توان از آب به عنوان فاز متحرک استفاده کرد بدون این که از حلال آلی استفاده گردد (Khadilkar and Rebeiro, 2002).

شیمی سبز به دنبال کاهش تاثیرات منفی شیمی در محیط زیست با جلوگیری از آلودگی در منشاء آن می باشد. تمرکز بر به حداقل رساندن خطر و به حداکثر رساندن بهره وری از هرگونه انتخاب مواد شیمیایی است (Vo-Thanh et al., 2004).

-
- Chemical Society. Vol. 125, PP: 11138–11139.
- 7- Varma, R.S. and Namboodiri, V.V., 2001. Solvent-free preparation of ionic liquids using a household microwave oven. *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 73, PP: 1309–1331.
 - 8- VO Thanh, G.; Pegot, B. and Loupy, A., 2004. Solvent-free microwave-assisted preparation of chiral ionic liquids from -N-methyl ephedrine. *European Journal of Organic Chemistry*, PP: 1112–1116.
 - 9- www.organic-chemistry.org/topics/green-chemistry.shtm
 - 10- Zhao, H.; Xia, S. and Ma, P., 2005. Use of ionic liquids as 'green' solvents for extractions. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. Vol. 80, pp: 1089-1096.