

UTILIZZO DELLE MICROONDE PER UNA CHIMICA PIÙ SOSTENIBILE

Alunni selezionati dalle classi 4 I, 4 L e 4 M

I.T.I.S. "B. Focaccia" Via Monticelli 1 – Salerno

Valentina Montella, Federico Di Muro, Umberto Funicello, Emanuela Romano, Gianpaolo Iovene, Mattia Leone, Antonio Russo, Pietro Coppola, Sabatolennaco, Mirko Melella.

Docente: Tullia Aquila

La sfida dell'ambiente per la chimica

- La “sostenibilità” dello sviluppo è stata definita nel rapporto Brundtland (1987) delle Nazioni Unite come:

”Uno sviluppo in grado di soddisfare i bisogni della presente generazione senza compromettere la capacità delle generazioni future di soddisfare i propri bisogni”.
- In occasione della Conferenza di Rio de Janeiro (1992) per la protezione del clima, la comunità internazionale ha riconosciuto, per la prima volta, la necessità di individuare azioni da avviare nella direzione dello sviluppo sostenibile.
- Agenda 21 (XXI secolo) è lo strumento di azione politica ed amministrativa messo in campo.
- Gli stati sottoscrittori hanno messo a punto “piani nazionali” che prevedono interventi nei settori produttivi quali l’industria, l’agricoltura ed il turismo, nelle infrastrutture di base (energia e trasporti) e nel settore dei rifiuti.
- Le Piattaforme Tecnologiche Nazionali hanno il compito di predisporre un’agenda per la ricerca, pubblica e privata, che risponda a esigenze di sostenibilità.
- La sostenibilità, declinata per l’industria chimica, implica l’impegno allo studio e alla realizzazione di processi e prodotti che riducono al minimo le conseguenze negative di carattere ambientale, sociale o economico, sia immediate che differite.

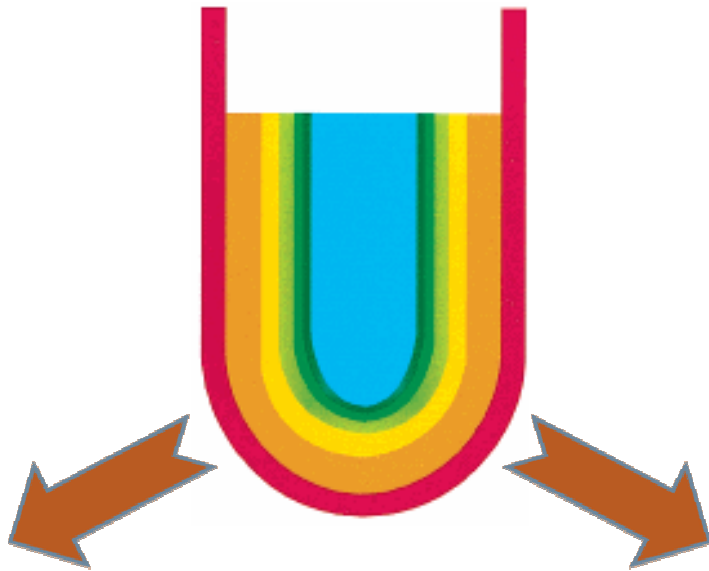
Green Chemistry

- La “Green Chemistry” è un nuovo approccio tecnologico nato negli USA nei primi anni '90 che oggi costituisce, anche in Europa, uno strumento fondamentale per conseguire uno sviluppo sostenibile.
- La “Green Chemistry” applica principi innovativi nella progettazione di processi chimici industriali puntando all'eliminazione o alla riduzione dell'utilizzo e della generazione di sostanze nocive per l'ambiente o per la salute.
- I dodici principi fondamentali della Green Chemistry, sviluppati da Anastas e Warner (1998) per valutare quanto sono ecocompatibili una sostanza chimica, una reazione o un processo, annoverano in sesta posizione quello dell'efficienza energetica, così espresso:

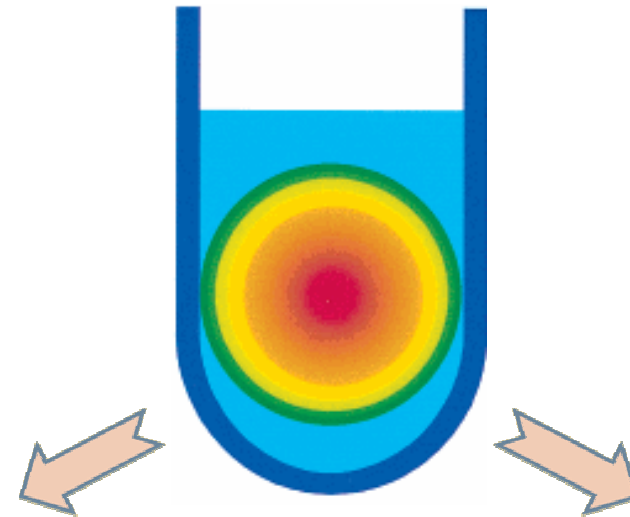
“I fabbisogni di energia dovrebbero essere valutati per il loro impatto ambientale ed economico e minimizzati. Le reazioni di sintesi dovrebbero essere condotte a temperatura e pressione ambiente”.
- E' stato dimostrato che il principale contributo all'impatto ambientale di una sintesi è dovuto all'inquinamento legato alla produzione dell'energia elettrica nelle centrali (Beck et al., 2000) e quindi è utile individuare tecnologie innovative in grado di conferire energia ai processi di sintesi con elevata efficienza.

Impiego delle microonde

Riscaldamento con meccanismi
di scambio termico

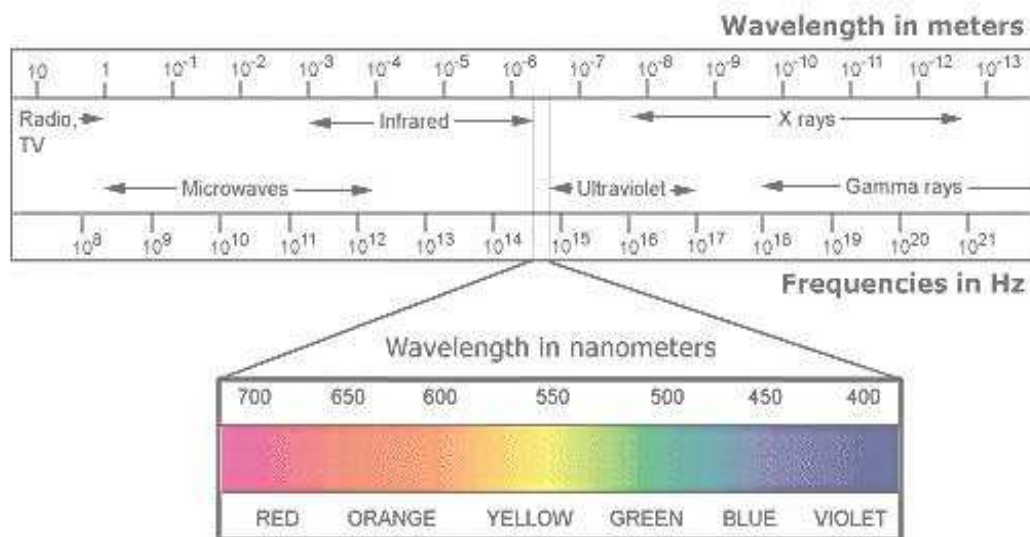


Riscaldamento con microonde



- Vantaggi:
 - riscaldamento diretto
 - riduzione dei tempi di trasmissione del calore
 - riduzione delle dispersioni di calore (80%, Diehlmann, 2002)
 - precisione dell'azione di controllo termico

Caratteristiche delle microonde



Le microonde sono onde elettromagnetiche non ionizzanti di lunghezza d'onda compresa tra 1 mm ($\nu=300$ GHz) e 1 m ($\nu=300$ MHz), situate nella zona dello spettro tra le frequenze dell'infrarosso e quella delle onde radio.

Esse sono largamente impiegate nel campo delle telecomunicazioni e, per tale motivo, solo alcune bande sono permesse per altre applicazioni (Metaxas et al., 1983). Le frequenze ISM (consentite per scopi Industriali, Scientifici e Medici) sono riportate in Tabella .

Frequenza MHz	Lunghezza d'onda cm
$433.92 \pm 0.2\%$	69.14
915 ± 13 (*)	32.75
2450 ± 50	12.24
5800 ± 75	5.17
24125 ± 125	1.36

(*) non permessa in Germania

Azione delle microonde

- L'energia delle microonde è di diversi ordini di grandezza inferiore alle energie di dissociazione dei legami chimici, quindi si ritiene che sia da escludere che le microonde possano intervenire sui processi chimici indebolendo i legami molecolari.
- Finora si ha evidenza sperimentale solo di effetti di carattere termico delle microonde, che si manifestano in modo sensibile esclusivamente per sostanze con momento dipolare.
- Semplificando, l'effetto "termico" si può spiegare con l'assorbimento di energia da parte di molecole polari nei liquidi o nei solidi che interagiscono con il campo elettrico oscillante determinato dalla radiazione (riscaldamento dielettrico).
- Maggiore è la polarità della sostanza, maggiore sarà la sua capacità di assorbire calore dalle microonde.

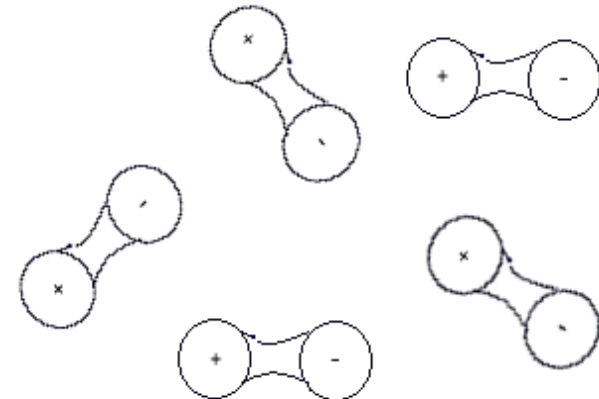
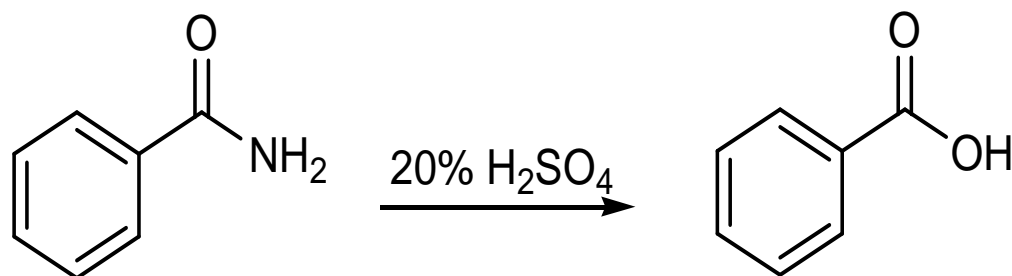


Figure 1. Microwave Heating Mechanism

Prime applicazioni delle microonde in laboratorio

- Le prime sintesi organiche assistite da microonde furono realizzate nel 1986 da gruppi di ricerca differenti (Gedye et al.; Giguere et al.) in recipienti sigillati posti all'interno di forni a microonde casalinghi. In particolare fu osservato che l'idrolisi della benzammide in questi esperimenti procedeva molto più velocemente e dava rese più alte rispetto alla reazione effettuata col riscaldamento convenzionale:



riscaldamento convenzionale: 1h 90%
riscaldamento con microonde: 10 min 99%

Tecnologia delle microonde per processi chimici di laboratorio 1 / 3

Caratteristiche dei nuovi apparecchi a microonde da laboratorio:

- utilizzano, generalmente, come generatori di microonde i tubi magnetron dei forni domestici, che lavorano alla frequenza di 2,45 GHz
- sono controllati da speciali software che permettono di monitorare molteplici parametri per il controllo di erogazione dell'energia
- sono costruiti con standard di sicurezza adeguati a gestire sia la qualità della radiazione elettromagnetica, sia la presenza di reattivi chimici aggressivi
- garantiscono oltre che condizioni di lavoro più sicure, anche una maggiore riproducibilità dei processi sperimentati rispetto ai forni domestici

Tecnologia delle microonde per processi chimici di laboratorio 2/3

Caratteristiche dei reattori

- I materiali che costituiscono i reattori devono essere trasparenti alle microonde
 - ▣ quarzo
 - ▣ ossido d'alluminio ad elevata purezza (corindone)
 - ▣ alcuni vetri speciali (Pirex)
 - ▣ la maggior parte delle plastiche
- non devono contenere parti metalliche
- la misura della temperatura può essere effettuata tramite fibra ottica oppure attraverso sensori IR
- possono essere collegati con dispositivi esterni per il riflusso
- possono essere singoli o multipli
- possono essere dotati di un sistema di raffreddamento interno ad aria compressa
- possono essere chiusi e funzionare sotto pressione, consentendo di aumentare la temperatura di esercizio al di sopra di quella di ebollizione del solvente impiegato
- consentono di condurre esperimenti su quantità di reagenti variabili dall'ordine delle millimoli a quello delle moli

Tecnologia delle microonde per processi chimici di laboratorio 3/3



Forno a microonde
ETHOS MR dotato di
apparato per il reflusso



Assemblaggio di tre reattori per
l'estrazione/filtrazione in un rotore alloggiato nel
forno a microonde ETHOS 1600

Impieghi delle microonde in sistemi reattivi

- Le microonde consentono un largo impiego dell'acqua come solvente nelle reazioni organiche.
- Le microonde promuovono reazioni che avvengono in assenza di solvente secondo le seguenti modalità:
 - ▣ con i reagenti attivati per effetto dell'adsorbimento su supporti solidi minerali (allumine, silici, argille) (Varma, 1999);
 - ▣ tra reagenti "puri" in quantità quasi equivalenti, che richiedono preferibilmente la presenza di un reagente liquido (Kotharkar et al. 2006);
 - ▣ per catalisi a trasferimento di fase solido-liquido (PTC) (Genta et al., 2002; Villa et al., 2003)

R. S. Varma. Solvent-free organic syntheses using supported reagents and microwave irradiation. *Green Chem.*, (1999) 1, 43 - 55.

S. A. Kotharkar and D. B. Shinde. *Ukrainica Bioorganica Acta*, (2006) 1, 3-5

M.T. Genta, C. Villa, E. Mariani, M. Longobardi and A. Loupy. *Int. J. of Cosmetic Sc.*, (2002) 24, 257-262.

C.Villa, E.Mariani, A.Loupy, C.Grippio, G.C.Grossi and A.Bargagna. "Solvent-free Reactions as Green Chemistry Procedures for the synthesis of cosmetic fatty esters". *Green Chem.*, (2003) 5, 623-626.

Reazioni organiche promosse dal riscaldamento a microonde

Rassegna schematica esemplificativa di reazioni organiche promosse dal riscaldamento a microonde.

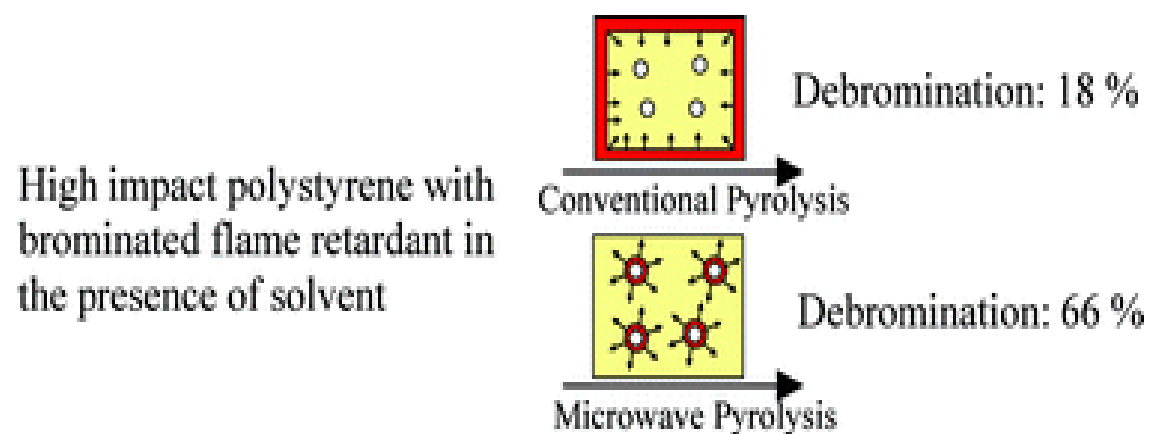
Reazione	Procedura	Tempo	Resa	Rapporto di velocità
Idrolisi della Benzammide	Tradizionale	1 ora	90%	6
	Microonde	10 min.	99%	
Ossidazione toluene ad acido benzoico	Tradizionale	25 min.	40%	5
	Microonde	5 min.	40%	
Reazione tra 4-cianofenossido e benzilcloruro	Tradizionale	12 ore	72%	240
	Microonde	3 min.	74%	
Esterificazione acido benzoico con metanolo	Tradizionale	8 ore	74%	96
	Microonde	5 min	76%	
Esterificazione acido benzoico con propanolo	Tradizionale	7.5 ore	89%	25
Esterificazione acido benzoico con n-butanolo	Microonde	18 min	86%	
	Tradizionale	1 ora	82%	8
	Microonde	7.5 min.	79%	

Impieghi delle microonde in processi separativi

- La tecnologia delle microonde viene anche combinata a operazioni di separazione quali estrazioni, distillazioni (in corrente di vapore, rettifica di solventi, distillazione reattiva), essiccamenti, calcinazioni e ricristallizzazioni.
- La tecnica MAE (Microwave Assisted Extraction) è già molto utilizzata in laboratorio per l'estrazione di inquinanti organici da diverse matrici e per l'isolamento di prodotti naturali. Essa consente una notevole riduzione dei tempi del processo e dei volumi di solvente impiegati rispetto all'estrazione classica condotta attraverso estrattori Soxhlet.
- Anche nel campo delle estrazioni si sta sperimentando la tecnologia a microonde in assenza di solvente, SFME (Solvent-Free Microwave Extraction), che consente ad esempio di estrarre da una matrice vegetale tal quale, senza aggiunta di solventi organici o acqua, delle sostanze odorose volatili (Gambaro, 2006).

Le microonde e i ritardanti di fiamma

- Un caso particolare di impiego della tecnica MAE è quello riportato per la estrazione di polibromodifenileteri (PBDE) in liquami e sedimenti fognari (Shin, 2006). Questi composti sono utilizzati come ritardanti di fiamma in molti materiali plastici. Essi sono tossici e manifestano una elevata persistenza ambientale.
- La tecnologia microonde è stata sperimentata vantaggiosamente, in alternativa alla pirolisi convenzionale, anche per la debromurazione di polistirolo ad alto impatto (HIPS) contenente decabromodifenil etero o decabromodifeniletano come ritardanti di fiamma. In figura sono confrontati i risultati ottenuti con il processo di pirolisi convenzionale e con quello assistito da microonde (Bhaskar, 2008).



Conclusioni

- Vantaggi delle microonde in reazioni e processi chimici:
 - riscaldamento più efficace e selettivo
 - considerevole riduzione dei tempi di processo
 - aumento della resa e riduzione della formazione di sottoprodotti
 - controllo più veloce e sicuro del riscaldamento
 - possibilità di lavorare a temperature superiore a quella di ebollizione del solvente
 - possibilità di condurre il processo in condizioni più blande
 - possibilità di attivare processi condotti in assenza di solvente
 - sensibile riduzione dell'impatto ambientale del processo
 - considerevole riduzione dei costi di esercizio del processo

- L'efficacia dimostrata da questa tecnologia ne promette un futuro sviluppo su scala industriale o semi-industriale.

- Le prospettive di impiego sembrano veramente tante e questo giustifica il sempre maggior numero di pubblicazioni in questo settore e lo sforzo tecnologico delle industrie produttrici di apparecchi rispondenti a richieste sempre più specifiche.

Test di verifica 1 / 2

- 1 Le microonde agiscono attraverso
 - A) l'indebolimento dei legami chimici delle molecole polari
 - B) il riscaldamento di tutti i tipi di sostanze
 - C) il trasferimento di energia a molecole polari
 - D) il riscaldamento di sostanze apolari

- 2 I forni di laboratorio utilizzano generatori di microonde che lavorano
 - A) a una qualsiasi frequenza tra 300GHz e 300MHz
 - B) alla frequenza di 24.125 GHz
 - C) a una qualsiasi delle frequenze ISM
 - D) alla frequenza di 2.45 GHz

- 3 I reattori utilizzati nei forni di laboratorio sono costituiti da
 - A) materiali trasparenti alle microonde
 - B) materiali che assorbono le microonde
 - C) acciaio
 - D) vetro comune

Test di verifica 2/2



- 4 La tecnologia microonde rispetto alle tecniche di riscaldamento convenzionali consente di
- A) allungare i tempi del processo esaminato
 - B) ridurre i tempi del processo esaminato
 - C) riscaldare qualsiasi tipo di sostanza
 - D) aumentare la formazione di sottoprodotti di una reazione
- 5 La tecnica MAE viene utilizzata per
- A) estrazioni in assenza di solvente
 - B) estrazioni di sostanze polari da diverse matrici
 - C) estrazioni di sostanze da diverse matrici
 - D) processi di pirolisi