

Programma Operativo Nazionale

*“Ricerca Scientifica, Sviluppo Tecnologico, Alta
Formazione”2000-2006*

Chimica per lo Sviluppo Sostenibile

WP3-Orientamento studenti delle scuole superiori

I.T.I.S. “B. Focaccia” di Salerno

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

Federico Di Muro

Umberto Funicello

Emanuela Romano

Gianpaolo Iovene

Mattia Leone

Antonio Russo

Pietro Coppola

Sabato Iennaco

Mirko Melella

Docente: Tullia Aquila



UTILIZZO DELLE MICROONDE PER UNA CHIMICA PIÙ SOSTENIBILE

**Alunni selezionati dalle classi 4 I, 4 L e 4 M¹
I.T.I.S. "B. Focaccia" Via Monticelli 1 – Salerno**

Introduzione

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 in vista del XXI secolo, attraverso l'approvazione della cosiddetta Agenda 21. La realizzazione degli obiettivi previsti in tale programma è stata recepita dai vari stati sottoscrittori attraverso "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.

1

Federico Di Muro, Umberto Funicello, Emanuela Romano, Gianpaolo Iovene, Mattia Leone, Antonio Russo, Pietro Coppola, Sabato Iennaco, Mirko Melella. Docente: Tullia Aquila

2

In questo contesto, quindi, anche la scienza è stata chiamata a fare la sua parte, e ogni paese si è organizzato attraverso delle Piattaforme Tecnologiche Nazionali che hanno il compito di predisporre un'agenda per la ricerca, pubblica e privata, che risponda a esigenze di sostenibilità. La "sostenibilità" 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".

Questa definizione, 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.

Si è, così, andata diffondendo anche in Europa la "Green Chemistry", un nuovo approccio tecnologico, nato negli USA nei primi anni '90, che applica principi innovativi nella progettazione di processi chimici industriali eliminando o riducendo l'utilizzo o la generazione di sostanze nocive per l'ambiente o per la salute, e che oggi costituisce uno strumento fondamentale per conseguire uno sviluppo sostenibile. I dodici principi fondamentali della Green Chemistry, sviluppati da Anastas e Warner [1] 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, infatti, dimostrato che il principale contributo all'impatto ambientale di una sintesi è dovuto all'inquinamento legato alla produzione dell'energia elettrica nelle centrali [2]. Poiché non è possibile allo stato annullare completamente la richiesta energetica di

3

molti processi chimici è utile individuare tecnologie innovative in grado di conferire energia ai processi di sintesi con elevata efficienza (frazione di energia elettrica effettivamente convertita in energia termica utilizzabile).

Tra queste tecnologie è promettente quella che fa uso di microonde, anche in ambito di laboratorio. Infatti, un confronto [3] tra le tecniche di riscaldamento tradizionali (bagni ad olio, mantello riscaldante) e quelle che fanno uso delle microonde ha messo in evidenza il notevole risparmio energetico realizzato con queste ultime. In particolare il consumo energetico relativo al loro impiego risulterebbe corrispondente a solo il 20% di quello richiesto dall'uso di un bagno ad olio. Infatti, i sistemi tradizionali richiedono che il calore arrivi al sistema di reazione attraverso il bagno, o il mantello, e attraverso le pareti del recipiente, con notevoli dispersioni termiche. Al contrario con le microonde la miscela di reazione viene riscaldata direttamente, istantaneamente e uniformemente, consentendo una notevole riduzione delle dispersioni di calore per effetto di una minore temperatura delle superfici disperdenti e per la riduzione dei tempi di reazione e di riscaldamento. Un ulteriore e rilevante vantaggio della tecnologia a microonde risiede nella maggiore precisione dell'azione di controllo termico, conseguente all'annullamento dei tempi di riscaldamento degli elementi riscaldanti ed alla riduzione dei tempi di trasmissione del calore.

Azione 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 quelle delle onde radio. Esse sono largamente impiegate nel campo delle telecomunicazioni e, per tale motivo, solo alcune bande sono permesse per altre applicazioni [4]. Le frequenze ISM (consentite per scopi Industriali, Scientifici e Medici) sono riportate in Tabella 1.

Tabella 1 - Frequenze ISM permesse dai trattati internazionali

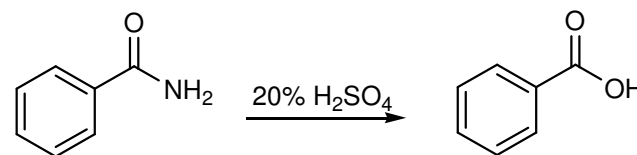
Frequenza MHz	Lunghezza d'onda cm
433.92 ± 0.2%	69.14
915 ± 13 (*)	32.75
2450 ± 50	12.24
5800 ± 75	5.17
24125 ± 125	1.36

(*) non permessa in Germania

In relazione al meccanismo di azione, considerando che l'energia delle microonde è di diversi ordini di grandezza inferiore alle energie di dissociazione dei legami covalenti, ionici e a idrogeno, sembra da escludere che le microonde possano intervenire sui processi chimici indebolendo i legami molecolari. Anche se si sta ancora indagando su un possibile effetto "non termico" delle microonde sulla cinetica delle reazioni, finora si ha evidenza solo di effetti di carattere termico, che si manifestano in modo sensibile solo per sostanze con momento dipolare. Semplificando, l'effetto "termico" si può spiegare con l'assorbimento di energia da parte delle molecole polari nello stato condensato che interagiscono con il campo elettrico oscillante della radiazione. La rapida inversione del campo elettrico della radiazione microonde comporta la rotazione delle molecole, che per effetto degli urti reciproci trasformano in movimento disordinato la rotazione imposta dal campo elettrico: questa "super-agitazione" si traduce in un aumento localizzato e istantaneo della temperatura del sistema (riscaldamento dielettrico). Risulta così evidente che all'aumentare della polarità della sostanza aumenta la sua capacità di assorbire calore dalle microonde. Così, ad esempio, a parità di condizioni di irraggiamento, una data quantità di acqua raggiunge una temperatura più elevata di una analoga quantità di diossano. Questa peculiarità del

meccanismo di azione delle microonde apre prospettive di riscaldamento selettivo di materiali in miscela con altri che non sono in grado di assorbire microonde.

Le prime applicazioni della tecnologia a microonde nei laboratori e nei processi industriali risalgono agli anni '80. Le prime sintesi organiche assistite da microonde furono realizzate nel 1986, grazie al lavoro di due gruppi di ricerca guidati da R. Gedye [5] e R.J. Giguere [6] rispettivamente. In questi lavori furono studiate alcune reazioni effettuate 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%

Chiaramente questi lavori hanno avuto un notevole impatto sulla comunità scientifica e da allora gli studi sulle reazioni chimiche assistite dalle microonde si sono moltiplicati (si sono superate le 1000 pubblicazioni), e sul mercato sono stati introdotti forni appositamente progettati per le applicazioni della chimica organica di laboratorio. Tuttavia, ancora oggi molti esperimenti sono eseguiti nei tradizionali forni a microonde domestici, che comportano problemi di scarsa riproducibilità degli esperimenti e rischio di esplosioni.

Tecnologia delle microonde per sistemi reattivi

I 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, per la loro notevole economicità di produzione. Tuttavia, gli apparecchi di laboratorio sono controllati da speciali software e sono costruiti con standard di sicurezza adeguati a gestire sia la qualità della radiazione elettromagnetica, sia la presenza di reattivi chimici aggressivi, anche in condizioni di pressione e temperatura elevate. Spesso questi dispositivi presentano differenti metodi per misurare la temperatura e consentono di monitorare molteplici parametri per il controllo di erogazione dell'energia. Tali forni garantiscono oltre che condizioni di lavoro più sicure, anche una maggiore riproducibilità dei processi sperimentati rispetto ai forni domestici. Per essere trasparenti alle microonde, i materiali che costituiscono i reattori sono apolari: tra essi ricordiamo il quarzo, l'ossido d'alluminio ad elevata purezza (corindone), alcuni vetri speciali (come la vetreria Pyrex comunemente usata in laboratorio) e la maggior parte delle plastiche. I polimeri organici fluorurati possono essere impiegati per le parti dei reattori che entrano in contatto diretto con la miscela di reazione calda grazie alla loro elevata resistenza, sia chimica, che alla temperatura. Invece, a causa del loro basso punto di rammollimento, il polietilene e il polipropilene sono adatti solo per le parti esterne dei reattori. Una precauzione da adottare è quella di non introdurre oggetti metallici nello strumento, quali agitatori o termometri, poiché, essendo materiali riflettenti, possono generare surriscaldamenti pericolosi. La misura della temperatura può essere effettuata a contatto, all'interno del reattore, tramite fibra ottica, inserita in un tubo di protezione, oppure a distanza attraverso sensori IR.

Sono stati messi a punto anche apparecchi con dispositivi esterni per il reflusso e sono stati sviluppati reattori (singoli o multipli) dotati di un sistema di raffreddamento interno ad aria compressa, che permette livelli di irradiazione più alti a parità di temperatura, consentendo di operare in condizioni più blande. Sono, inoltre, disponibili diversi reattori sotto pressione, che consentono di aumentare la temperatura di esercizio al di sopra di quella di ebollizione del solvente impiegato. Con questo genere di apparecchiature è possibile condurre esperimenti

su quantità di reagenti variabili dall'ordine delle millimoli a quello delle moli.

In Figura 1 è illustrato un forno con dispositivo esterno per il reflusso. Il sensore della temperatura a fibra ottica è alloggiato in un collo del pallone.



Figura 1 - Forno a microonde ETHOS MR dotato di apparato per il reflusso.

La scelta delle condizioni operative è valutata in funzione del tipo di riscaldamento che si vuole utilizzare e del tipo di reazione e di substrato che si sta studiando.

Le microonde consentono un largo impiego dell'acqua come solvente nelle reazioni organiche, poiché alle alte temperature essa si comporta come un solvente pseudo-organico. Questo accade perché la sua costante dielettrica diminuisce sensibilmente all'aumentare della temperatura e, quindi, il suo potere solubilizzante nei confronti delle sostanze organiche aumenta, avvicinandosi a quello dell'etanolo o dell'acetone [7], solventi sicuramente meno "green".

Un'applicazione interessante delle microonde si realizza, poi, attraverso la promozione di reazioni che avvengono in assenza di solvente, ad esempio con i reagenti attivati per effetto dell'adsorbimento su supporti solidi minerali (allumine, silici, argille) [8], oppure tra reagenti "puri" in quantità quasi equivalenti, che richiedono preferibilmente la presenza di un reagente liquido [9]. Sempre in assenza di solvente si possono realizzare reazioni per catalisi a trasferimento di fase solido-liquido (PTC) [10, 11]. La sinergica combinazione di microonde e PTC permette di condurre un certo numero di reazioni in condizioni blande e con reagenti in quantità equimolecolare a differenza di metodi classici (es. sintesi di esteri) che prevedono acidi o basi forti, solventi non ecocompatibili (es. benzene) ed eccesso di reagenti. Tale accoppiamento tra la tecnologia microonde e condizioni di reazione "solvent-free" porta ad un miglioramento in termini di resa, di purezza del prodotto e di condizioni di reazione, insieme ad una considerevole semplificazione delle procedure operative, oltre che ad un minore impatto ambientale del processo. Questi ultimi due aspetti sono relativi agli inconvenienti legati all'impiego dei solventi organici, che sono generalmente volatili, infiammabili e tossici, oltre che costosi.

In Tabella 2 viene riportata una rassegna schematica esemplificativa di reazioni organiche promosse dal riscaldamento a microonde.

Tabella 2 - Risultati ottenuti per diversi tipi di reazione

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

Tecnologia delle microonde per 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. Per questi obiettivi sono stati realizzati dei reattori appositi. In Figura 2 è illustrato l'assemblaggio di tre reattori per estrazione/filtrazione in un rotore alloggiato nel forno a microonde ETHOS 1600.

Le microonde sono già molto utilizzate in laboratorio per l'estrazione di inquinanti organici da diverse matrici e per l'isolamento di prodotti naturali. Tale tecnica (MAE – Microwave Assisted Extraction) presenta indubbi vantaggi rispetto all'estrazione classica condotta attraverso estrattori Soxhlet, in particolare la riduzione dei tempi del processo e dei volumi di solvente impiegati. Questi vantaggi derivano principalmente dall'impiego dei reattori sotto pressione che, determinando un innalzamento del punto di ebollizione del solvente, consentono di aumentare l'efficienza del processo estrattivo.

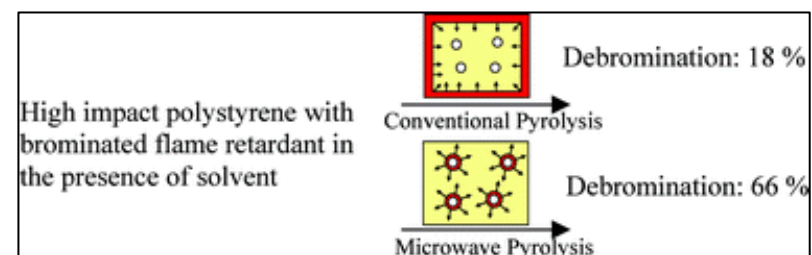
Un esempio di applicazione della tecnica MAE è quello riportato per la estrazione di polibromodifenileteri (PBDE) in liquami e sedimenti fognari [12]. Questi composti, insieme ad altri polibromurati, sono utilizzati come ritardanti di fiamma in molti materiali plastici (es. nelle guaine di cavi elettrici). Essi sono tossici e si accumulano lungo la catena alimentare, manifestando, così, una elevata persistenza ambientale. E' interessante riscontrare come la tecnologia microonde sia stata

Figura 2 - Assemblaggio di tre reattori per l'estrazione/filtrazione in un rotore alloggiato nel forno a microonde ETHOS 1600



sperimentata vantaggiosamente, in alternativa alla pirolisi convenzionale, anche per la debromurazione di materiali plastici contenenti ritardanti di fiamma, in particolare del polistirolo ad alto impatto (HIPS) contenente decabromodifeniletere o decabromodifeniletano [13]. In Figura 3 sono confrontati i risultati ottenuti con il processo di pirolisi convenzionale e con quello assistito da microonde. Risulta evidente che l'uso dell'irradiazione con microonde consente un maggiore recupero sia del bromo (che costituisce l'85% in peso del polistirolo) che del materiale plastico esente da bromo.

Figura 3 - Processo di debromurazione del polistirolo ad alto impatto con la pirolisi convenzionale e con quella a microonde [13]



Anche nel campo delle estrazioni si sta recentemente sperimentando la tecnologia a microonde in assenza di solvente, SFME (Solvent-Free Microwave Extraction). Tale metodica è ad esempio descritta in letteratura [14] per il recupero di oli essenziali da piante odorose. Il processo prevede l'irradiazione della matrice vegetale tal quale, senza aggiunta di solventi organici o acqua, che determina il riscaldamento dell'acqua contenuta nel tessuto vegetale, con conseguente distensione e successiva apertura delle ghiandole e dei ricettacoli delle sostanze odorose volatili. I vantaggi di tale metodica rispetto alle tecniche estrattive convenzionali, derivano soprattutto dall'eliminazione dei

solventi e dalla drastica riduzione dei tempi di riscaldamento, con conseguente diminuzione di reazioni termiche indesiderate.

Conclusioni

Con questa disamina non si è certo inteso esaurire tutte le possibilità applicative delle microonde, ma solo dare un'idea dei possibili impieghi di tale tecnologia in reazioni e processi di laboratorio di chimica organica, per i quali i vantaggi evidenziati dell'applicazione della tecnologia microonde rispetto all'impiego delle tecniche di riscaldamento convenzionali risultano:

- 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. L'impiego industriale delle microonde, peraltro, è già da tempo largamente diffuso in processi come essiccazione, cottura, sterilizzazione e maturazione di prodotti alimentari, fissaggio chimico dei coloranti su fibre e filati tessili, vulcanizzazione di prodotti di gomma. Moltissimi impianti pilota e industriali funzionano anche su svariati sistemi inorganici. 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.

Bibliografia

- [1] P. T. Anastas and J. C. Warner. *Green Chemistry Theory and Practice*. Oxford University Press, New York, 1998.
- [2] A. Beck, M. Schering and K. Hungerbühler. Fate modelling within LCA. *Int. J. Life Cycle Assess.*, (2000) 5, 1-10.
- [3] A. Diehlmann. Beitrag zur Implementierung des Leitbildes "Nachhaltige Entwicklung" in der Chemieausbildung. Dissertation. Friedrich-Schiller-Universität Jena, Institut für Technische Chemie und Umweltchemie (2002)
- [4] A. C. Metaxas and R. J. Meredith. *Industrial Microwave Heating*. IET, London, 1983.
- [5] R. Gedye, F. Smith, K. Westaway, H. Ali, L. Baldisera, L. Laberge and J. Rousell. *Tetrahedron Lett.*, (1986) 27, 279-283
- [6] R. J. Giguere, T. L. Bray, S. M. Duncan and G. Majetich. *Tetrahedron Lett.*, (1986) 27, 4945-4949
- [7] C. R. Strauss and R. W. Trainor. *Aust. J. Chem.*, (1995) 48, 1665-1692.
- [8] R. S. Varma. Solvent-free organic syntheses using supported reagents and microwave irradiation. *Green Chem.*, (1999) 1, 43 - 55.
- [9] S. A. Kotharkar and D. B. Shinde. *Ukrainica Bioorganica Acta*, (2006) 1, 3-5.
- [10] M.T. Genta, C. Villa, E. Mariani, M. Longobardi and A. Loupy. *Int. J. of Cosmetic Sc.*, (2002) 24, 257-262.

- [11] C.Villa, E.Mariani, A.Loupy, C.Grippo, 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.
- [12] M. Shin, L. Svoboda, P. Falletta. 41st Central Canadian Symposium on water quality research. 13-14 Febbraio 2006. Burlington, Ontario.
- [13] T. Bhaskar, A. Hosokawa, A. Muto, Y. Tsukahara, T. Yamauchi and Y. Wada. *Green Chem.*, (2008) 10, 739 - 742.
- [14] R. Gambaro, C. Villa, A. Bisio, E. Mariani and R. Raggio. "Applicazione della tecnologia microonde nell'estrazione senza solventi dell'olio essenziale da *salvia somalensis*". MISA 2006 3° Convegno Nazionale delle Microonde nell'Ingegneria e nelle Scienze Applicate. Palermo, 24-26 Maggio 2006.