

COSMETIC TECHNOLOGY

RIVISTA DI SCIENZE COSMETOLOGICHE

1/2008

Microonde in Chimica

Marketing

Storico-Scientifico

ISSN 1127-6312 Bimestrale. Spedizione in abbonamento postale. 70%. Filiale di Milano. EURO 10,25

CEC
EDITORE

PRO+

CHIMICA PRO-POSITIVA

Nella nostra Chimica ci mettiamo la Natura
We put nature in our chemistry



**GARANTISCE
LA MASSIMA
QUALITA' DEI
NOSTRI
PRODOTTI**

PRO + la "Chimica Pro-positiva" che rispetta l'ambiente.

E' proprio in Umbria cuore verde d'Italia, che nasce il nuovo progetto per la ricerca e la sperimentazione di prodotti e processi che riducano l'impatto ambientale, prevenendo, riducendo o eliminando l'uso delle sostanze pericolose.

PRO + Progressus - GUBBIO (PG) - Loc. Semonte - 06024 - Tel. 075.9276749 - info@progressus.it

LE MICROONDE

In reazioni e processi chimici

Parole chiave ► Microonde

- Chimica verde (Green Chemistry)
- Solventi ■ Estratti ■ Principi attivi
- Emulsionanti ■ Esteri

INTRODUZIONE

Gli obiettivi prioritari della chimica moderna sono lo studio e la realizzazione di prodotti sicuri che rispettano l'ambiente. Nuove tecnologie e metodi per una chimica 'sostenibile' sono in continua evoluzione e, in questo contesto, l'irraggiamento di microonde alla frequenza ISM di 2.45 GHz, rappresenta una importante fonte di energia non convenzionale valida per applicazioni di ricerca in ambito accademico e industriale.

Da tempo, le microonde sono impiegate nei più avanzati sistemi di comunicazione su lunghe distanze e, in campo chimico-fisico, nella spettroscopia molecolare. Relativamente più recente è la loro applicazione nei sistemi chimici (1).

Le microonde sono radiazioni non ionizzanti e i loro effetti sono riportati in *Tabella 1*.

Le prime ricerche sull'azione delle microonde nei processi chimici sono state effettuate alla fine degli anni settanta, limitate a processi industriali molto particolari come la polimerizzazione di resine epossidiche, la vulcanizzazione di gomme uretaniche, la devulcanizzazione di elastomeri dello zolfo ecc. Il forte incremento della velocità (da 5 a 10 volte) dei processi di disgregazione chimica sotto l'effetto delle microonde ha suggerito di esplorare l'utilità del loro impiego in processi chimici, come la preparazione veloce di radiofarmaci oppure in altri tipi di reazioni per le quali può risultare importante la riduzione dei tempi di processo.

Tabella 1 Radiazioni: descrizione ed effetti

Radiazione	Range di λ	Range di V	Energia per fotone (eV)	Effetti dell'assorbimento
Microonde	3 mm/100 cm	10 ⁵ -300 (MHz)	4·10 ⁻⁴ -4·10 ⁻⁶	Aumento dell'energia cinetica rotazionale, aumento della temperatura, effetti non termici
Infrarosso lontano	2.5·10 ⁴ /1.25·10 ⁵ (nm)	3·10 ⁴ -2·10 ³ (GHz)	0.04-0.008	Aumento dell'energia cinetica, rotazionale e vibrazionale
Infrarosso vicino	780-2.5·10 ⁴ (nm)	3·10 ⁵ - 10 ⁴ (GHz)	1.5-0.04	Aumento della temperatura
Visibile	4.000-7.800 (Å)	~ 5 · 10 ⁵ (GHz)	3.1-1.5	Eccitazione degli elettroni di valenza delocalizzati
Ultravioletto	1.800-4.000 (Å)	~ 10 ⁶ (GHz)	7.0-3.1	Eccitazione delle shell più interne e degli elettroni di valenza

* Loc. Semonte - 06024 Gubbio (PG) - tel. 075.9276 749
email g.bregaglio@libero.it - guidobregaglio@progressus.it

Meccanismo ed effetti

L'effetto delle microonde su un corpo dielettrico è originato dall'interazione del campo elettromagnetico della radiazione con i dipoli molecolari che oscillano in funzione della frequenza delle *Microwave* (MW); tali oscillazioni avvengono contro le forze intermolecolari e provocano il riscaldamento del materiale. Le molecole che hanno momenti di dipolo permanenti o indotti tendono ad allinearsi nel campo elettrico creato dalle microonde ('rotazione di dipolo'); quando il campo elettrico è rimosso, l'agitazione termica riporta la molecola al disordine iniziale e l'energia è rilasciata in forma di calore.

Le frequenze

La radiazione di microonde comprende frequenze tra 300 e 100.000 MHz. La radiazione a 2.450 è la più utilizzata a livello scientifico ed industriale perché si trova nell'intervallo ottimale dei tempi di rilassamento della maggior parte delle molecole polari inorganiche ed organiche. Questo aspetto rappresenta una caratteristica fondamentale per un'interazione efficace fra il sistema chimico ed il campo elettromagnetico delle microonde (2). Nella maggior parte dei casi, l'effetto delle microonde nei sistemi chimici è di tipo cinetico e non termodinamico: si osserva una diminuzione dei tempi di reazione, ma non si ha variazione della resa di reazione. In alcuni casi questo aspetto non è subito evidente; ad esempio, quando si è in presenza di due reazioni competitive, la maggiore velocità di riscaldamento sotto microonde può favorire cineticamente una via piuttosto che l'altra, variando il rapporto di resa dei prodotti.

Campi di applicazione

L'applicazione delle MW per attivare reazioni chimiche risulta in continua espansione: una prima rassegna dei lavori pubblicati su questo argomento è quella di E Peterson (3). L'effetto delle microonde nelle reazioni chimiche è definito con l'acronimo MORE (*Microwave-indexed Organic Reaction Enhancement* oppure *Microwave Oven Reaction Enhancement*). L'aspetto più interessante delle sintesi chimiche in presenza di MW è la notevole riduzione del tempo di reazione, soprattutto per i processi in fase

eterogenea; inoltre, in queste condizioni è stata evidenziata una netta riduzione della degradazione termica dei reagenti e/o prodotti. In alcuni casi si è notata anche una migliore selettività della reazione stessa.

Ruolo del solvente

Il modo in cui una reazione chimica può essere accelerata dalla presenza di microonde dipende dalle proprietà dielettriche del mezzo di reazione. Le molecole polari possono assorbire microonde con il risultato di una loro intensificata velocità di riscaldamento; ne consegue che l'aumento della velocità di reazione condotta in un solvente in grado di assorbire microonde dipende dalla sua polarità. I solventi apolari non sono in grado di interagire direttamente con le microonde e sono riscaldati indirettamente dagli altri componenti presenti nel sistema. Liquidi molto polari come l'acqua, gli alcoli e i chetoni si riscaldano molto in fretta, mentre liquidi poco polari hanno un limitato aumento di temperatura; i liquidi apolari non si riscaldano affatto.

Nella *Tabella 2* sono riportate le caratteristiche chimico-fisiche e l'aumento di temperatura di alcuni comuni solventi riscaldati con MW. Dai valori riportati ci si può attendere che, in presenza di metanolo, alcune reazioni chimiche possano essere accelerate dalle microonde in misura maggiore rispetto a quando sono condotte in presenza di acqua o di altri alcoli. I solventi maggiormente utilizzati sono la dimetilformamide (DMF), l'acqua, il butanone, il metanolo e l'etanolo e questi funzionano

bene con le microonde. Da sottolineare il ruolo della DMF che, interagendo con le microonde, si rivela un buon solvente per soluti polari e apolari, è alto bollente ed è miscibile con l'acqua.

Nei recipienti aperti si possono verificare fenomeni di surriscaldamento, mentre in recipienti chiusi si può verificare un aumento della pressione in funzione del rapporto tra il volume della soluzione nella quale avviene la reazione e il volume del recipiente. A parità di volume del solvente e del tempo di emissione delle microonde, l'aumento della pressione è legato sia al punto di ebollizione del solvente, sia alla sua costante dielettrica. È interessante notare che la presenza di ioni nella soluzione può determinare un'ulteriore accelerazione del riscaldamento in quanto gli ioni possono interagire con il campo elettrico oscillante della reazione. Per questo motivo, le reazioni condotte in presenza di acidi e basi forti oppure in soluzioni ad alta forza ionica, possono generare alte pressioni in recipienti chiusi ed essere potenzialmente pericolose, anche in condizioni considerate moderate.

Poiché l'energia delle MW è direttamente assorbita dai reagenti e/o dal solvente, un agitatore non è sempre necessario, almeno fino a quando i reagenti sono presenti in quantità sufficiente. Usando solventi alto bollenti e controllando la quantità di energia introdotta (impulsi di radiazione), si può evitare l'uso di un refrigerante del flusso del solvente in modo da non raggiungere il punto di ebollizione della soluzione.

Tabella 2 Aumento di temperatura provocato sulla massa di 50 ml di solvente riscaldato per 15 e 60 secondi in stufa a microonde da 560 Watt

Solvente	Aumento di temperatura (°C)		Punto di Ebollizione (°C)	Costante Dielettrica (ε)
	15 s	60 s ^a		
Diossano	11		101	2.2
Cloroformio	24	49	61	4.8
Acetato di etile	29	73	77	6.0
Alcol amilico	51	106	137	13.9
Alcol butilico	62	*	97	20.1
Metanolo	*	*	64	32.6
Etanolo	*	*	78	24.3
Acqua	44	81	100	78.5

a Tempo di irraggiamento * Il liquido bolle prima di 15 o 60 secondi

Nella maggior parte dei casi non è necessario usare grandi volumi di solvente, anche in sistemi eterogenei. Un fenomeno frequentemente associato all'applicazione delle microonde a processi chimici in soluzione è il surriscaldamento del solvente: situazione piuttosto rara nel riscaldamento tradizionale, ma normale nel caso delle microonde. Nel riscaldamento con MW, l'ebollizione non è un fenomeno mediato dalla superficie del contenitore ed è possibile raggiungere temperature di ebollizione più alte rispetto ai mezzi convenzionali. Per quanto riguarda l'acqua, l'aumento è di circa 5°C e si possono avere aumenti che vanno da 19°C per il metanolo a 36°C per il tetraidrofurano. Poiché con ogni 10°C di aumento di temperatura si ottiene il raddoppio della velocità di reazione, quando si verifica un 'surriscaldamento' dell'ordine di 38°C, l'aumento della velocità di reazione è di circa 14 volte rispetto al metodo convenzionale (4).

MATERIALI E METODI

Le MW hanno una notevole capacità di penetrazione in molti materiali e questo fenomeno elimina il problema del riscaldamento dall'esterno. I reattori sono generalmente costruiti in materiali trasparenti alle microonde come il teflon o il polietilene; il vetro è un buon materiale per reazioni ad alta temperatura, anche se presenta una certa tendenza ad

Come avviene per gli ultrasuoni, le microonde generano *hot* e *cold spot* (5) determinati dalla deposizione differenziata di energia sullo stesso campione.

Per questo motivo, all'interno della camera d'irraggiamento, i campioni di grosse dimensioni sono spesso collocati su un piano rotante.

Sistemi per la sintesi chimica

La sintesi chimica è un campo che sta aprendo nuove e straordinarie prospettive nell'impiego del riscaldamento dielettrico o elettromagnetico a microonde (6). I risultati, sorprendenti per rapidità, resa e selettività, ottenuti in svariati processi hanno fatto parlare in qualche caso di 'magia molecolare', facendo annoverare il riscaldamento a microonde tra i processi utili ad una chimica innovativa e con minori rischi ambientali (*Green Chemistry*), argomenti che meritano un'esplorazione sistematica.

Nella regione delle microonde, l'energia è comunque inferiore di diversi ordini di grandezza alle energie di legame delle molecole e, perfino, a quelle delle deboli forze inter- e intra-molecolari (come quelle di Van der Waals o quelle dipolo-dipolo). Gli effetti delle microonde nelle reazioni non possono essere attribuiti in nessun modo all'azione diretta sui legami chimici, bensì a processi di riscaldamento velocissimi e peculiari, in parte ancora da chiarire.

Sistemi per l'estrazione

Una particolare applicazione delle microonde in ambito estrattivo è rappresentata dalla *solvent-free microwave extraction* (SFME), una interessante metodica in ambito botanico per il recupero di derivati di piante, sostanze che sono spesso volatili, sensibili al calore e facilmente alterabili. I metodi classici di estrazione sono la idro-distillazione e la distillazione in corrente di vapore, sistemi che presentano problematiche come la perdita dei composti più volatili e la degradazione di alcune sostanze per effetti termici e idrolitici.

Per questo motivo, l'estrazione con SFME risulta particolarmente interessante (7-8).

Questa metodica si basa sull'irradiazione della matrice vegetale (generalmente materiale fresco) *senza aggiunta di solventi organici o acqua*. Il processo estrattivo avviene per riscaldamento dell'acqua che si trova naturalmente all'interno del materiale vegetale con conseguente distensione e successiva apertura delle ghiandole e dei ricettacoli delle sostanze odorose volatili. La metodica SFME presenta indubbi vantaggi rispetto alle tecniche estrattive convenzionali, derivanti soprattutto dall'eliminazione dei solventi e dalla drastica riduzione dei tempi di riscaldamento con conseguente diminuzione di reazioni termiche indesiderate.

dimostrato che le reazioni non risentono del modo con il quale viene fornita energia al sistema (10).

Argomento di discussione è l'esistenza di effetti specifici, e non termici, che vengono invocati ogni volta che i risultati ottenuti con microonde non sono spiegabili in termini di semplice innalzamento della temperatura. Un'analisi teorica su questa controversa questione è stata eseguita e pubblicata da K Westway e R Gedye (11). In molti altri casi si parla di un effetto a livello di 'reattività' molecolare con influenza sullo *spin* nucleare e sull'allineamento *spin* elettronico/*spin* nucleare, prodotto dall'effetto delle MW sulle molecole e sugli atomi dei reagenti, soprattutto nel caso siano sotto forma eccitata o radicalica.

Alla tecnologia delle microonde sono comunque riconosciuti i seguenti vantaggi:

- basso impatto ambientale,
- totale sfruttamento dell'energia applicata,
- riscaldamento volumetrico e senza contatto,
- velocità di riscaldamento molto elevata,
- buona interazione con molti isolanti,
- scarsa interazione con molti metalli non ferrosi e con materiali gassosi,
- rese di reazione molto alte,
- possibilità di non ricorrere ai 'classici' catalizzatori,
- vantaggio di compiere reazioni senza catalizzatori,
- opportunità di usare l'acqua come solvente.

Gli effetti principali delle MW sui sistemi chimici sono legati ad un notevole aumento delle velocità di reazione e ad una forte riduzione dei tempi di reazione. Le reazioni possono essere condotte anche per via secca, utilizzando un opportuno substrato inattivo, ma capace di catalizzare la reazione con l'attivazione delle molecole d'acqua interstiziale, dei gruppi ossidrilici presenti e delle matrici organiche adsorbite. Il sistema riscaldante a MW è a basso costo e pulito, specie se confrontato con quello dei sistemi tradizionali (bagni d'olio). Attualmente stiamo applicando la tecnologia delle microonde nella ricerca e nella produzione di emulsionanti, componenti lipidici, sostanze funzionali e principi attivi ad uso cosmetico. I risultati (di prossima pubblicazione) e le prime risposte del mercato fanno presagire un futuro favorevole a prodotti di 'chimica pulita', provenienti da fonti rinnovabili e realizzati con processi di produzione che mantengono inalterate le caratteristiche delle materie prime di partenza e non causano problemi per l'ambiente.

BIBLIOGRAFIA

- 1 Breccia A, Fini A, Gattavecchia E, Feroci G, Ferri E (1997)
L'azione delle microonde nelle reazioni e nei processi chimici-
RICMAC Mag 79 209-213
- 2 Gedye RN, Smith FE, Westaway KC (1991)
Microwaves in organic and organometallic synthesis
J Microwave Power Electromagn Energy (JMPEE) 26 3-17
- 3 Peterson ER (1993)
28th Microwave Symposium Proceedings
Montreal, Canada, July 11-14, p 89-97
- 4 Whittaker AG, Mingos DMP (1994)
The application of microwave heating to chemical syntheses
J Microwave Power and Electromagnetic Energy (JMPEE) 29 195-207
- 5 Sazhin MV (1985)
Hot and cold spots in the microwave background radiation
Royal Astronomical Society (Monthly Notices) 216 25-28
- 6 Parodi F (1999)
Impiego delle microonde nella sintesi chimica
La Chimica e l'Industria 81(10) 1271-1277
- 7 Lucchesi ME, Chemat F, Smadia J (2004)
An original solvent free microwave extraction of essential oils from spices
Flavour Fragrance J 19(2) 134-138
- 8 Asfaw N, Licence P, Novitskii AA, Poliakov M (2005)
Green chemistry in Ethiopia: the cleaner extraction of essential oils from *Artemisia afra*: a comparison of clean technology with conventional methodology
Green Chem 7(5) 352-356
- 9 R.C. Italia
Via XXIV Maggio 3,
24052 Azzano San Paolo (BG),
tel 035.532 109
- 10 Bari SS, Bose AK, Chaudhary AG et al (1992)
Reactions accelerated by microwave radiation in the undergraduate organic laboratory
J Chemical Edition (JCE Online) 69 938-945
- 11 Westway KC, Gedye RN (1995)
The question of specific activation of organic reactions by microwaves
J Microwave Power and Electromagnetic Energy (JMPEE) 30(4) 219-227

PRO+
CHIMICA PRO-POSITIVA