



“ADOTTA UN ELEMENTO”

Daniele Corradini

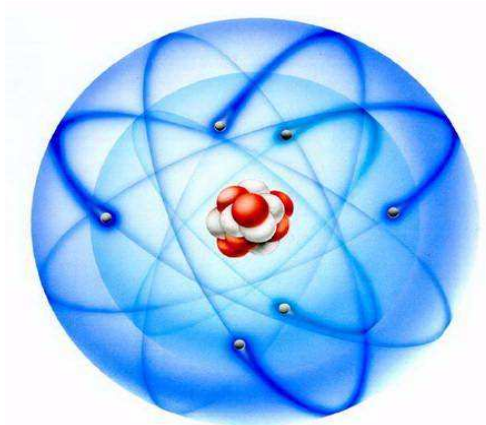
Liceo Scientifico Vito Volterra

Fabriano



classe 4[°]C tecnologico

A.S. 2012/2013



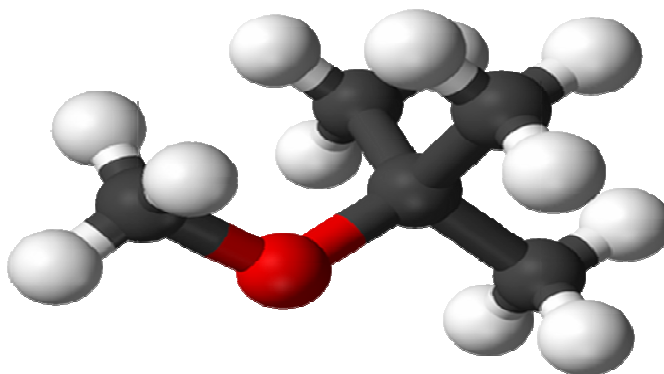
CARBONIO ORGANICO

&

RICERCA SU UNA

MOLECOLA ORGANICA:

il Metil-ter-butil etere



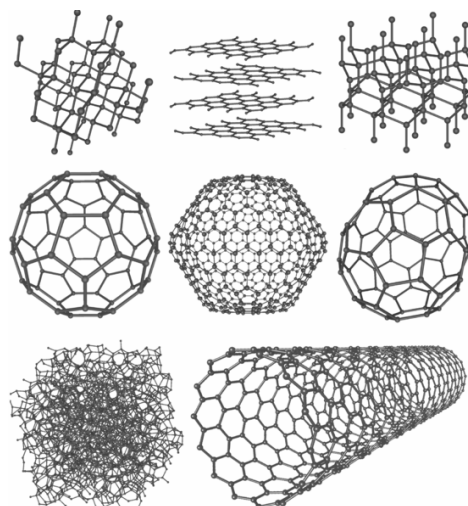
IL CARBONIO ORGANICO

| PROPRIETA' GENERALI | |
|------------------------------|-------------------------|
| Nome | Carbonio |
| Simbolo | C |
| Numero Atomico | 6 |
| Periodo | 2 |
| Gruppo | IVA |
| Comportamento dell'Ossido | Acido Debole |
| PROPRIETA' ATOMICHE | |
| Massa Atomica in uma | 12,01 |
| Elettronegatività (Pauling) | 2,5 |
| Numeri di Ossidazione | $\pm 2 \pm 4$ |
| Energia di Ionizzazione (eV) | $1^{\wedge} 11,26$ |
| Raggio Atomico (Angstrom) | 0,91 |
| PROPRIETA' FISICHE | |
| Stato di Aggregazione | Solido |
| Temperatura di Fusione | 3652 °C |
| Temperatura di Ebollizione | 4830 °C |
| Densità | 2,26 |
| Struttura Cristallina | Piramidale Esagonale |



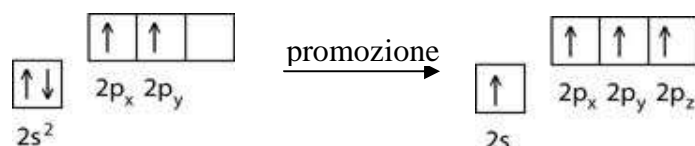
Il carbonio (simbolo C) è un non metallo di numero atomico 6, quindi appartenente al gruppo IV A e al secondo periodo del sistema periodico degli elementi; ha peso atomico 12,011 in quanto in natura è formato dagli isotopi di massa 12 (98,9%) e 13 (1,1%), mentre quelli di massa 10, 11, 14 e 15 sono artificiali. Il carbonio 13 e 14 sono debolmente radioattivo e quest'ultimo viene utilizzato come tracciante nelle datazioni di resti organici antichi. È presente in natura, allo stato puro o elementare, in due differenti forme cristalline: la grafite e il diamante. Il carbonio, appartenendo al secondo periodo, ha quattro elettroni di valenza; poiché non esiste la possibilità per il carbonio di formare un legame quadruplo, la molecola C_2 non è stabile. Il carbonio completa il proprio ottetto generando forme allotropiche. Nella forma del diamante, ogni atomo è unito tetraedricamente (tramite orbitali ibridi sp^3) ad altri quattro atomi di carbonio; si ha così un cristallo covalente, molto duro, ad alto punto di fusione e con tipiche caratteristiche di isolante elettrico e termico. Altri allotropi sono la grafite, i fullereni e i nanotubi in cui gli atomi di carbonio sono ibridati sp^2 per formare strutture ad anello sulle cui superfici si muovono elettroni π delocalizzati. La grafite, che è tenera e facilmente sfaldabile, è un buon conduttore elettrico, ed è la forma termodinamicamente stabile a temperatura ambiente. Ha una struttura bidimensionale a strati legati tra loro da deboli forze di Van der Waals; all'interno di ogni strato ogni atomo

è legato (tramite orbitali ibridi sp^2) ad altri tre atomi, formando una struttura a celle esagonali. A volte gli atomi di carbonio assumono la forma di piccole sfere che vengono chiamate fullereni; la più semplice è chiamata buckyball ed ha formula C_{60} . I nanotubi hanno forma riconducibile ai fullereni, anche se al posto della forma sferica sostituiscono la forma tubulare; essi sono molto importanti dal punto di vista tecnologico data la loro robustezza insieme alla bassa densità. Le forme di carbonio amorfo (o parzialmente cristallino) sono il nerofumo, il carbone animale, il coke, i carboni attivi, ma queste varietà sono in realtà formate da microcristalli aventi la struttura della grafite. Una struttura tipo grafite è presente nei carboni fossili, che sono in parte microcristallini e contengono numerose impurezze, e nei cosiddetti carboni attivi. Questi ultimi hanno una enorme superficie specifica, che presenta solitamente anche gruppi funzionali: per tali motivi essi possiedono un elevato potere adsorbente verso gas e vapori e numerose sostanze disciolte in soluzioni.

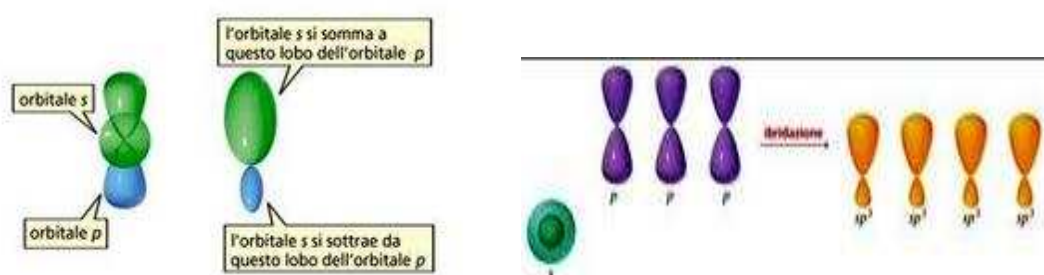


Il carbonio può essere considerato il più versatile tra gli elementi chimici, in quanto i suoi atomi formano la struttura base di una tale varietà di molecole, quelle dei composti organici, che il loro numero supera di gran lunga quello di tutti i composti formati dagli altri elementi (composti inorganici) messi insieme. Ciò è dovuto a una singolare combinazione di proprietà dell'atomo di carbonio: per esempio, la sua capacità di formare fino a quattro legami covalenti a geometrie spaziali differenti, le sue piccole dimensioni (raggio atomico 77 picometri), la possibilità di formare, con altri atomi di carbonio, catene, corte o assai lunghe, lineari o ramificate, oppure chiuse ad anello e, infine, la prerogativa di formare un elevatissimo numero di isomeri (molecole costituite dagli stessi atomi, ma disposti in modo differente lungo le molecole stesse o nello spazio).

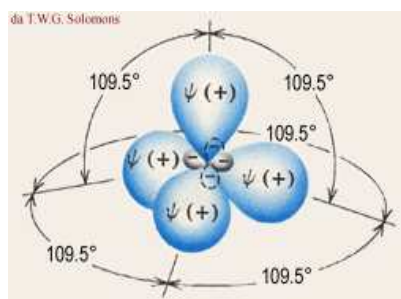
Il carbonio occupa un posto centrale nella Tavola Periodica; quindi ha un'elettronegatività (di 2,55) tale da preferire legami covalenti con gli altri non metalli, formando milioni di composti stabili come con l'idrogeno e l'ossigeno. Il carbonio ha configurazione elettronica $1s^2 2s^2 2p^2$ e sembrerebbe pertanto divalente, avendo solo due elettroni spaiati negli orbitali p. In realtà, tranne pochissime eccezioni (ad esempio CO), il carbonio forma sempre quattro legami. Affinché ciò sia possibile, occorre che siano coinvolti tutti e quattro gli elettroni dello strato esterno e cioè che tutti e quattro siano spaiati, in modo da poter essere accoppiati ciascuno con un elettrone di un altro atomo. Questa condizione si può realizzare promuovendo un elettrone dall'orbitale 2s nell'orbitale 2p vuoto (eccitazione), così da assumere una configurazione elettronica esterna di tipo: $2s 2p^3$.



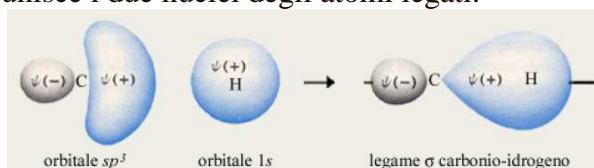
L'ipotesi dell'eccitazione dell'atomo di carbonio ne giustifica la tetravalenza, ma non è ancora sufficiente a spiegare l'osservazione sperimentale che i quattro legami del carbonio in composti come gli alcani siano tutti equivalenti. Infatti, in base alla semplice eccitazione dell'atomo di carbonio con la promozione di un elettrone dell'orbitale 2s al 2p vuoto, ci si aspetterebbe che uno dei legami del carbonio avesse caratteristiche diverse da quelle degli altri tre. La teoria dell'ibridazione propone un modello in grado di spiegare le osservazioni sperimentali di equivalenza dei quattro legami del carbonio negli alcani. In sintesi, si ottengono quattro orbitali atomici ibridi con proprietà (energia e geometria) diverse da quelle degli orbitali atomici di partenza, ma tutti equivalenti fra loro, ciascuno dei quali assomma per un quarto le caratteristiche dell'orbitale s e per tre quarti quelle degli orbitali p, grazie a un rimescolamento matematico delle funzioni d'onda.



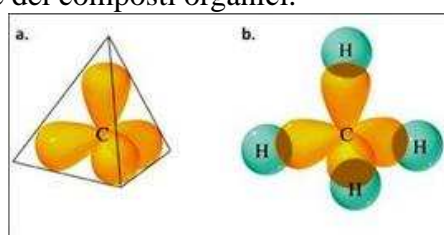
Nel rispetto della regola che vuole che gli orbitali si dispongano nello spazio alla massima distanza l'uno dall'altro per minimizzare la repulsione elettrostatica fra le nubi elettroniche, gli orbitali ibridi sp^3 si orientano secondo una geometria tetraedrica, ovvero formando angoli di $109^\circ 28'$ fra di loro.



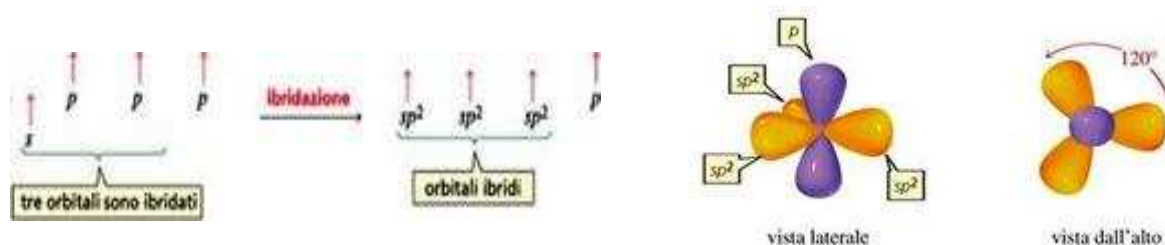
La particolare geometria degli orbitali ibridi sp^3 è ideale per la formazione di legami covalenti ottimali. Infatti, il legame che risulta dalla combinazione di un elettrone sp^3 e, ad esempio, l'elettrone $1s$ dell'idrogeno è un legame fortemente concentrato nella regione fra i due nuclei ed è simmetrico rispetto alla linea che li unisce. Questo tipo di legame è definito legame σ . È un legame direzionale e di massima sovrapposizione degli orbitali atomici coinvolti; ha quindi simmetria cilindrica lungo l'asse che unisce i due nuclei degli atomi legati.



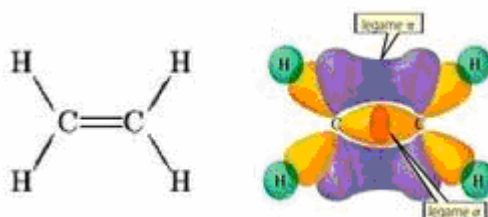
Si tenga infine ben presente che gli orbitali ibridi non esistono nell'atomo isolato, ma solo quando questo forma legami covalenti. La situazione che abbiamo appena descritto - l'ibridazione sp^3 - caratterizza gli ALCANI, gli idrocarburi in cui il carbonio forma quattro legami di tipo σ , disposti nello spazio con geometria tetraedrica. Il composto più semplice di questa famiglia è il metano, CH_4 , che è anche il più semplice dei composti organici.



L'ibridazione sp^3 non è tuttavia l'unica possibilità del carbonio di ibridare i suoi quattro orbitali atomici. Oltre a questa, ve ne sono altri due tipi: l'ibridazione sp^2 e l'ibridazione sp . Nell'ibridazione sp^2 , vengono ibridati l'orbitale $2s$ e solo due orbitali $2p$, in modo da formare tre orbitali ibridi equivalenti, che si dispongono su un piano con angoli di 120° l'uno dall'altro. La geometria è quindi planare-triangolare. L'orbitale $2p$ che non partecipa all'ibridazione è disposto perpendicolarmente al piano sul quale giacciono gli orbitali ibridi. I tre orbitali ibridi complanari formano legami σ , mentre l'orbitale $2p$ non ibridato forma un cosiddetto legame p con un orbitale $2p$ di un altro atomo di carbonio con la stessa ibridazione.

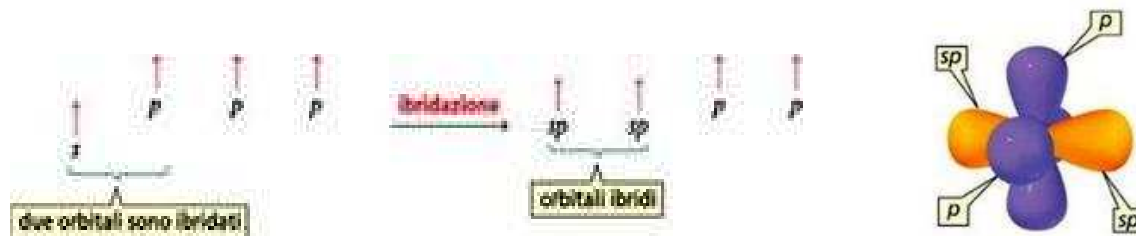


L'ibridazione sp^2 si incontra nei composti che contengono un doppio legame $C=C$. Il doppio legame è quindi costituito da un forte legame σ tra due orbitali ibridi sp^2 , e da un legame più debole, π , che si forma dalla sovrapposizione "laterale" di due orbitali puri $2p$ non ibridati. Tra gli idrocarburi, il doppio legame $C=C$ caratterizza la classe degli ALCENI. L'etene, C_2H_4 , è il primo termine di questa serie.

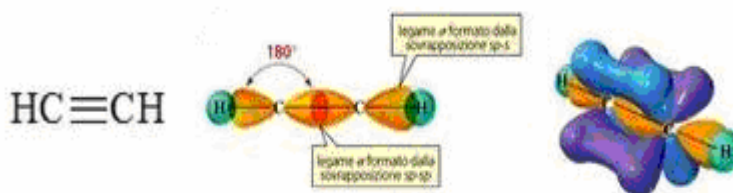


Affinché possa realizzarsi il legame π , gli orbitali p coinvolti devono essere paralleli fra loro: solo in queste condizioni, infatti, la sovrapposizione fra i due orbitali è massima. Ogni deviazione da questa reciproca orientazione riduce il grado di sovrapposizione, che diventa nulla quando gli

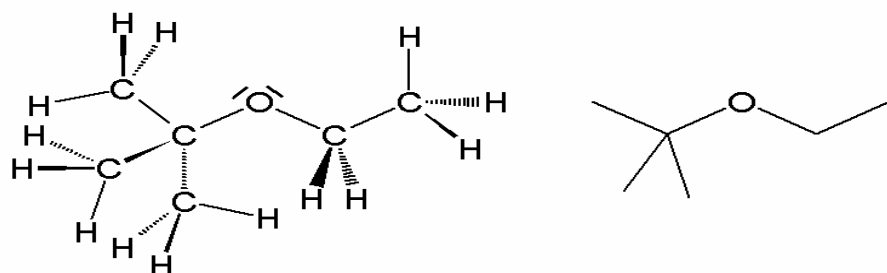
orbitali p sono disposti a 90° l'uno rispetto all'altro. Per questo motivo, lungo l'asse di un doppio legame non si può avere libera rotazione, che è invece possibile attorno al legame semplice σ . Nel caso, infine, dell'ibridazione sp, solo l'orbitale 2s e un orbitale 2p sono ibridati, generando 2 orbitali ibridi equivalenti, orientati in direzioni opposte lungo una linea retta. I due rimanenti orbitali 2p puri si dispongono ortogonalmente all'asse degli ibridi sp e ortogonalmente l'uno rispetto all'altro.



Questo tipo di ibridazione si incontra negli ALCHINI, gli idrocarburi caratterizzati dal triplo legame $C\equiv C$. Gli ibridi sp formano due legami σ , uno dei quali con un orbitale ibrido sp di un altro atomo di carbonio; ciascuno dei due orbitali 2p puri forma invece un legame di tipo π con il corrispondente orbitale 2p puro dell'altro atomo di carbonio. Il triplo legame è quindi costituito da un legame σ e due legami π . La sua geometria è pertanto lineare, con angoli di 180° .



Il carbonio nella crosta terrestre è presente, in una piccola percentuale, nei terreni sedimentari dove forma importanti giacimenti costituiti da carbonati (calcare, marmo, dolomite, ecc.), petrolio, carbone e gas naturale. Nell'atmosfera si trova soprattutto come monossido (CO) e biossido (CO₂) di carbonio (o anidride carbonica). Tuttavia la percentuale maggiore di carbonio si trova come costituente delle strutture di base degli organismi (l'organismo umano ne contiene il 18%); tutto il carbonio degli organismi viventi proviene direttamente o indirettamente da quello dell'anidride carbonica atmosferica; i vegetali verdi mediante la funzione clorofilliana utilizzano l'anidride carbonica dell'atmosfera per sintetizzare, con l'intervento dell'energia solare, una serie di composti organici che sono poi utilizzati dalle piante stesse e dagli animali come materiale plastico da costruzione e per il loro metabolismo. Lo studio dei composti organici del carbonio costituisce una vastissima branca della chimica denominata chimica organica.

MOLECOLA ORGANICA: MTBE

Il **metil-ter-butil-etero** è un etero alifatico avente formula bruta $\text{CH}_3\text{OC}(\text{CH}_3)_3$, spesso indicato con la sigla MTBE. A temperatura ambiente si presenta come un liquido

incolore, volatile con punto di ebollizione $55,3^\circ\text{C}$, dall'odore acre, miscibile con altri solventi organici e in piccola quantità (4,8%) in acqua, facilmente infiammabile ed irritante per la pelle. È un composto organico di sintesi derivante dal metanolo (o alcool metilico) e dal 2-metil-2-propanolo (o alcol *t*-butilico). Viene impiegato come additivo nelle benzine senza piombo per aumentarne il numero di ottano in sostituzione del piombo tetraetile e del benzene.

APPROFONDIMENTO: ETERE**STRUTTURA**

Questo composto fa parte dei composti organici degli eteri in cui la caratteristica strutturale è l'atomo di ossigeno legato a due residui organici $\text{R}-\text{O}-\text{R}'$, dove R e R' sono radicali alifatici (alchilici o vinilici) o aromatici, uguali (semplici o simmetrici) o diversi (misti o asimmetrici), e l'ossigeno si trova legato a carboni ibridati sp^3 o sp^2 . Il gruppo funzionale presente negli eteri $-\text{O}-$ è denominato gruppo etero.

NOMENCLATURA

Il nome degli eteri viene formato facendo precedere o seguire la parola etere al nome dei due radicali legati all'atomo di ossigeno, oppure si può considerare l'etero come un alcossiderivato, cioè indicando il gruppo $\text{R}-\text{O}-$, ovvero come un sostituente.

METODI DI PREPARAZIONE

Gli eteri alifatici semplici si preparano dagli alcoli che contengono il medesimo radicale trattandoli a caldo con catalizzatori acidi, per esempio con acido solforico o con acido fosforico concentrato, i quali provocano l'eliminazione di una molecola di acqua tra due molecole di alcol. Un altro metodo, utilizzato per la preparazione degli eteri misti e di quelli a radicali aromatici, consiste nel far reagire un alogenuro alchilico o arilico con un alcossido o un fenossido metallico.

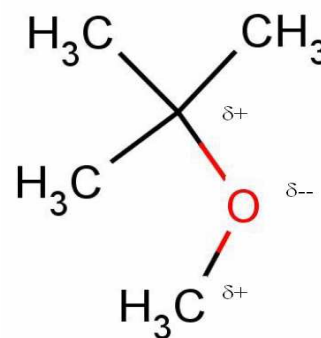
PROPRIETÀ FISICHE-CHIMICHE

Gli eteri sono composti a carattere neutro, stabili e assai poco reattivi. I termini alifatici più semplici presentano un punto di ebollizione inferiore a quello dei corrispondenti alcoli, perché non possono formare legami ad idrogeno. La solubilità in acqua, moderata per i primi termini, diventa quasi nulla all'aumentare del peso molecolare, mentre aumenta quella nei confronti dei solventi non polari. Il loro uso come solventi in tante reazioni può essere spiegato anche dal fatto che essi non reagiscono con i comuni reagenti ossidanti (anche se con ossigeno atmosferico originano perossidi esplosivi), né con alogeni né con le basi né con gli acidi diluiti. Solo con gli acidi forti reagiscono, comportandosi come basi, a causa dei doppietti elettronici liberi presenti sull'ossigeno (trattati con acido solforico formano sali di ossonio solubili). L'unico etere prodotto su ampia scala, l'**etero dietilico**, è largamente usato come solvente volatile per composti organici non polari e fino a un po' di tempo fa veniva utilizzato come anestetizzante (ora sostituito con altri composti meno infiammabili e non esplosivi). L'etero metilfenilico o **anisolo** trova invece impiego su piccola scala quale solvente ad alto punto di ebollizione e il difeniletere quale fluido scambiatore di calore.

PROPRIETÀ CHIMICO-FISICHE

Tale composto è formato da un gruppo metilico (CH₃) unito ad un gruppo ter-butilico (C(CH₃)₃) attraverso un atomo di ossigeno. Questa particolare composizione e struttura determina nella molecola le seguenti principali proprietà:

- È altamente solubile a causa del legame etereo, che induce polarità nella molecola a causa della differenza di elettronegatività tra carbonio e ossigeno.
- È altamente mobile per la mancanza di gruppi funzionali reattivi (COOH, OH, NH₂), in grado di formare legami stabili con i solidi del suolo.
- Persiste nell'ambiente in quanto il ponte etereo e la ramificazione sul carbonio terziario sono elementi strutturali che rallentano il processo di degradazione (impedimento sterico).



| Proprietà | Valore |
|-----------------------------------|-------------|
| Peso molecolare [g/mol] | 88,15 |
| Densità [kg/l] | 0,744 |
| Punto di ebollizione [°C] | 55,2 |
| Punto di fusione [°C] | 245-256 |
| Pressione di vapore a 25°C [mmHg] | 245 – 256 |
| Solubilità in acqua [mg/l] | 45000-51000 |
| Costante di Henry a 20°C | 0,018 |
| Log K _{oc} | 1,0-1,1 |
| Log K _{ow} a 25°C [mmHg] | 1,24 |
| Numero di ottano | 110 |

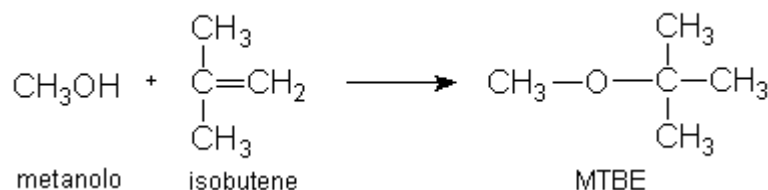
L'MTBE, come per la maggior parte degli idrocarburi di massa molecolare minore di 150 g/mol, è abbastanza volatile e vaporizza e solidifica a temperature piuttosto basse. Però le caratteristiche più importanti dal punto di vista ambientale sono l'elevata pressione di vapore, la solubilità e i bassi coefficienti di adsorbimento.

Rispetto al benzene

- Maggiore tendenza a ripartirsi in fase vapore a partire da una fase non acquosa, tre volte più volatile (*pressione di vapore*);
- Maggiore solubilità in acqua (circa 24 volte superiore);
- Minore tendenza a ripartirsi nella sostanza organica del suolo (*K_{oc}*);
- Minore fattore di ritardo (*R*), quindi maggiore mobilità;
- Minore tendenza a ripartirsi nella fase vapore a partire da una acquosa, 10 volte meno volatile (*costante di Henry*).

PRODUZIONE

Viene prodotto per addizione elettrofila del metanolo¹ all'isobutene², in presenza di un catalizzatore acido (in particolare una resina a scambio ionico dotata di gruppi funzionali acidi, ovvero gruppi solfonici $-\text{HSO}_4^-$), secondo la seguente reazione:

**Alimentazione**

La carica dell'impianto di produzione può essere costituita dai gas prodotti dal cracking catalitico³ a letto fluido (ricchi di isobutene) o se la quantità fosse insufficiente, l'isobutene può essere prodotto per deidrogenazione catalitica dell'isobutano. Alimentazioni con concentrazione di isobutene dal 12% al 30% possono altresì ottenersi dalla demetanazione e successivi frazionamenti dei prodotti dei reattori di steam cracking (tipo di cracking catalitico effettuato in presenza di vapore acqueo).

Condizioni operative

La reazione risulta debolmente esotermica (cioè sviluppa calore, pari a $-37,7$ kJ/mol) e viene realizzata solitamente in fase liquida in un reattore a fascio tubiero isoterma, con l'ausilio di catalizzatori costituiti da resine scambiatrici acide (ma anche bentonite e zeolite) e a pressione e temperatura controllata (in genere tra $30-100$ °C e $1-1,5$ MPa), in modo da massimizzare la resa e minimizzare la deattivazione del catalizzatore e le reazioni secondarie indesiderate. In particolare la disattivazione del catalizzatore può essere causata dalla polimerizzazione di diolefine e di alchini presenti nel taglio C4 che viene introdotto all'alimentazione.

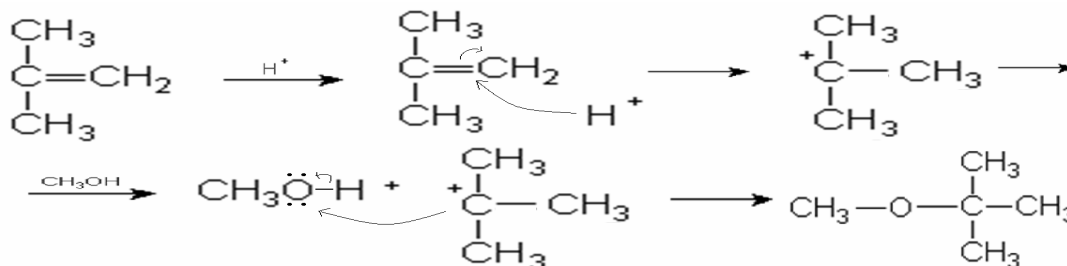
Inoltre operando con un lieve eccesso di metanolo (10% rispetto alla quantità stechiometrica) si raggiungono selettività molto prossime al 100%. Infatti, il metanolo in eccesso ostacola le reazioni competitive (indesiderate) di oligomerizzazione.

Meccanismo di reazione

Il meccanismo di reazione si può schematizzare come segue:

- Apertura del legame π dell'isobutene ad opera dell'azione di protonazione dei catalizzatori acidi (resine a scambio cationico), con formazione di un carbocatione terziario;
- Attacco del doppietto non condiviso del metanolo da parte del carbocatione terziario (che agisce da elettrofilo), con formazione di un legame σ e espulsione di un idrogeno.

La formazione del carbocatione terziario è favorita rispetto alla reazione di formazione del carbocatione secondario, che sarebbe indesiderata (se avvenisse) per il processo di produzione di MTBE.



1. metanolo: alcol prodotto da sintesi industriale.

2. isobutene: alchene derivato dal butano il quale si ottiene dalla distillazione frazionata del petrolio grezzo

3. cracking catalitico: processo di raffinazione in cui le grandi molecole vengono frantumate in molecole più piccole

PROCESSO

Il catalizzatore causa una reazione che genera abbastanza calore da permettere a uno dei due reagenti di vaporizzare, mentre l'altro rimane liquido. I piatti di distillazione assicurano una buona separazione tra i due reagenti.

Il feed di questo impianto e' una miscela di iso-butilene, metanolo e metanolo riciclato. Normalmente l'iso-butilene e' associato con altre frazioni di C4.

All'interno del reattore, circa il 90% dell'iso-butilene viene trasformato in MTBE. L'efflusso di questo reattore e' usato come feed nella colonna di distillazione catalitica, dove la reazione continua e avviene la conversione praticamente totale dell'iso-butilene rimasto in MTBE.

I componenti C4 in forma di gas passano attraverso il catalizzatore e raggiungono una nuova colonna dove viene introdotta acqua. L'acqua tende a legarsi al metanolo, ma non agli altri idrocarburi e quindi la miscela di H₂O e metanolo fuoriesce dalla parte bassa della colonna, mentre gli idrocarburi passano alla parte alta della colonna.

Un'ulteriore colonna si occupa della separazione di acqua e metanolo, che viene riciclato e reintrodotta come feed del primo reattore.

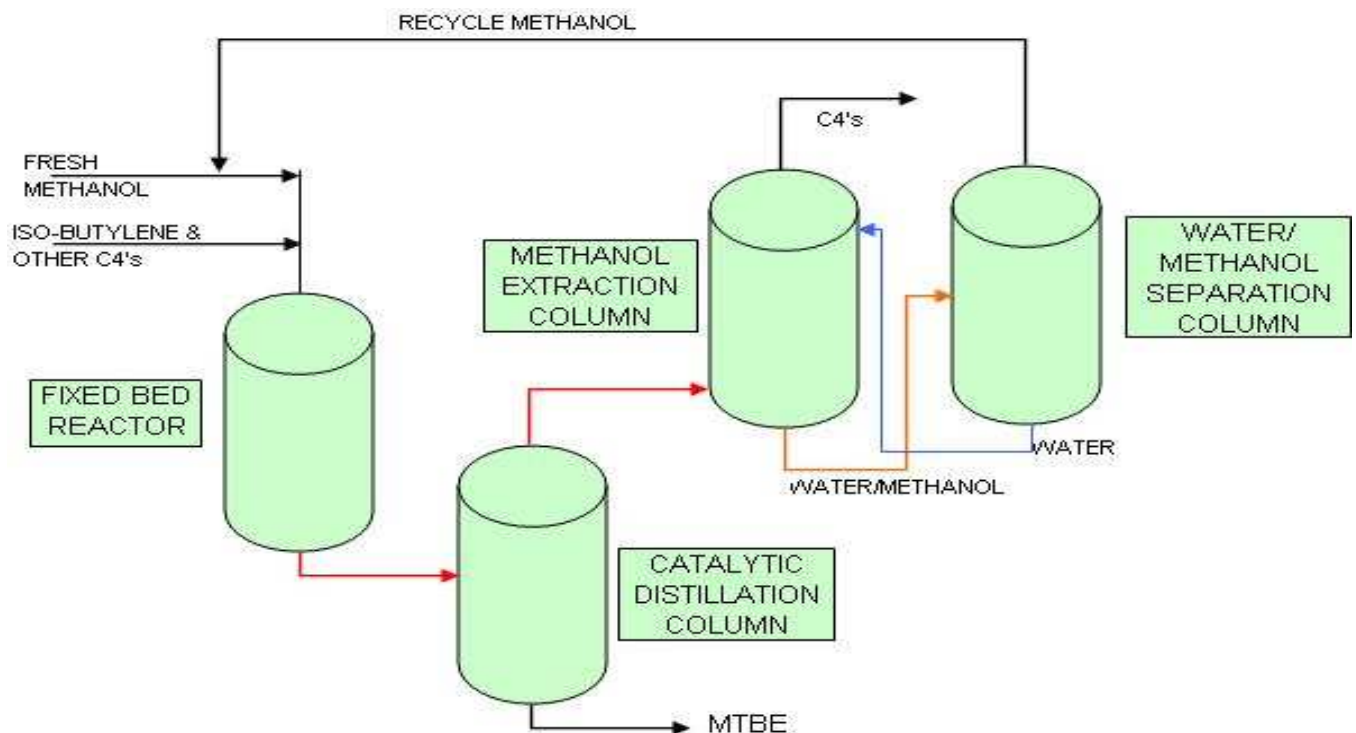
Sezione di separazione

All'uscita del reattore l'MTBE è "imprigionato" in una miscela azeotropica assieme al metanolo e al raffinato C4 non reagito. Per avere MTBE puro, si separa quindi la miscela azeotropica attraverso una colonna di distillazione, dalla cui *testa* (ovvero la parte più alta della colonna) esce un azeotropo del taglio C4 con il metanolo e dalla *coda* (ovvero dal fondo della colonna) esce MTBE puro. La miscela azeotropica C4-metanolo viene poi separata tramite estrazione con solvente, utilizzando acqua.

In alternativa, l'MTBE può essere separato dal metanolo facendo adsorbire il metanolo attraverso un processo a membrana di pervaporazione.

Distillazione catalitica

La conversione finale di isobutene può essere ulteriormente migliorata facendo seguire un primo letto catalitico da una distillazione catalitica. La colonna di distillazione viene realizzata con riempimento strutturato e addizione di catalizzatore, così che la distillazione del MTBE, sottraendo il prodotto dalla miscela reagente, sposti l'equilibrio di reazione aumentando la conversione. Inoltre il calore fornito dalla reazione (di natura esotermica) viene direttamente usato per la distillazione.



UTILIZZI**COME ADDITIVO NELLA BENZINA**

L'MTBE è impiegato come antidetonante al posto del piombo tetraetile, del benzene e degli altri additivi a base di piombo nelle benzine (dette benzina verde), a causa dei gravi problemi di inquinamento da metalli pesanti (bromuri e cloruri di piombo), in quanto meno costoso e tossico. Sono state emanate norme miranti dapprima a limitarne in modo sempre più rigido, e poi a eliminarne del tutto la presenza nella benzina super (la commercializzazione della benzina contenente piombo è cessata in Italia dal 1° gennaio 2002). Oltre

a svolgere funzione antidetonante aumentando il numero di ottano della benzina, l'MTBE ne migliora la combustione (liberando ossigeno) limitando l'emissione di prodotti incombusti nocivi. Inoltre esso esercita una marcata incidenza anche su molte altre caratteristiche delle basi idrocarburiche (densità, curva di distillazione, volatilità, potere calorifico, ecc.). Gli effetti degli eteri sulla qualità dell'aria possono essere classificati come diretti e indiretti. Gli effetti indiretti sono quelli dovuti alla riduzione del contenuto di zolfo, olefine (volatili e fotoreattive che causano la formazione di ozono sui strati bassi dell'atmosfera) e aromatici nelle benzine in seguito alla diluizione ottenuta mediante l'aggiunta di eteri. Gli effetti diretti sono invece quelli dovuti alla riduzione delle emissioni allo scarico dei composti inquinanti, la cui formazione è legata al rapporto aria/combustibile utilizzato in alimentazione al motore, come CO, ossidi di azoto (NOx) e idrocarburi incombusti (HC).

CENNI STORICI

Il suo impiego è iniziato più di trent'anni fa per sostituire il piombo nelle benzine, ma il prodotto è ancora attuale ed ampiamente utilizzato nella formulazione di benzine moderne e sofisticate come quelle in uso nell'Unione Europea, grazie all'elevato numero d'ottano e all'assenza nella sua composizione di aromatici ed olefine, metalli e zolfo. Il consumo mondiale di MTBE nel 2008 è stimato in 16,5 milioni di tonnellate. Negli Stati Uniti il suo utilizzo iniziò nel 1979, a bassi dosaggi. Fu solo a partire dalla metà degli anni '80 che il MTBE è diventato uno dei componenti più utilizzati per riformulare le benzine fino ad essere usato oggi in percentuali che vanno dal 7% al 12%. La spinta maggiore al suo utilizzo è avvenuta negli anni 90 con l'approvazione dei Clean Air Act Amendments in cui veniva imposto un minimo di ossigeno sulle benzine. Il suo utilizzo impennò tanto che nel 2001 è stato stimato che l'MTBE è l'undicesima sostanza chimica più prodotta negli USA, che detiene il 63% della domanda mondiale e il 53% della produzione totale. Grazie all'MTBE, e nonostante un aumento del traffico, l'inquinamento dal 1995 al 1999 è sceso del 17 per cento. L'MTBE è estremamente solubile in acqua e se la benzina viene rovesciata a terra il composto può filtrare nelle falde sotterranee, infatti in alcuni Stati americani vennero trovate tracce di MTBE nei depositi d'acqua sotterranea, tanto che nel 2000 il presidente Clinton ha quindi deciso di eliminarlo dalle benzine, su indicazione dell'EPA che, ironia della sorte, ne aveva spinto l'adozione dieci anni prima. Questo significa che presto la produzione di MTBE comincerà a calare, e presumibilmente aumenterà la produzione del sostituto più probabile: l'alcol etilico.

MtBE**Vantaggi**

- Aumenta l'efficienza di combustione
- Riduce l'emissione di:
 - Idrocarburi totali
 - Composti tossici
 - Monossido di carbonio

Svantaggi

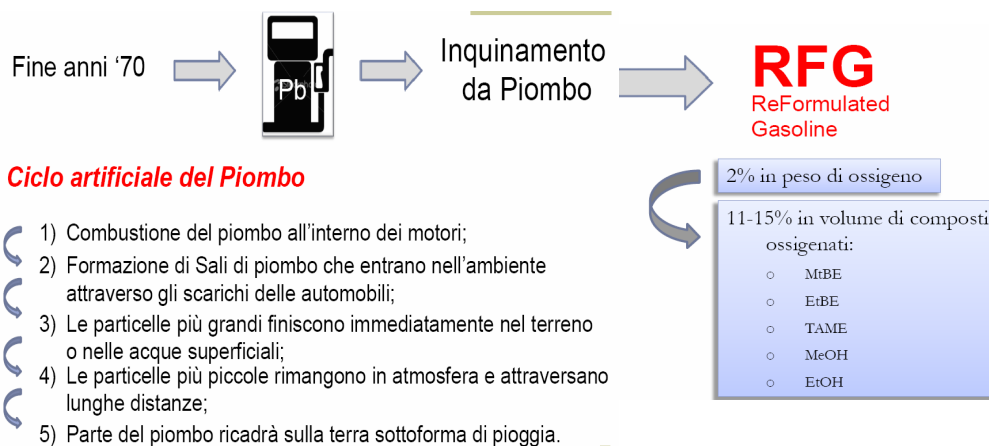
- Contaminazione di:
 - Precipitazioni atmosferiche
 - Corpi idrici superficiali
 - Acque di falda

APPROFONDIMENTO: BENZINA

Combustibile liquido per motori a scoppio, costituito da complesse miscele di idrocarburi contenenti piccole quantità di additivi diversi (antidetonanti, antiossidanti, disincrostanti, ecc.) destinati a migliorarne le proprietà. Gli antidetonanti sono composti chimici che miscelati in piccole quantità a benzina per motori a scoppio ne limita il potere detonante e cioè la possibilità di combustione spontanea (senza l'innesco della scintilla) a elevati rapporti di compressione. Per ulteriori incrementi del numero di ottano si sono ricercati composti chimici che reagissero con i perossidi organici che si formano durante la combustione e ai quali è imputabile il fenomeno della



detonazione. L'antidettonante deve essere solubile in benzina, non essere corrosivo e non originare depositi nel motore. Fino a tutto il sec. XX, gli antidetonanti più diffusi erano alcuni composti organometallici del piombo, quali il piombotetraetile, $Pb(C_2H_5)_4$ e il piombotetrametile $Pb(CH_3)_4$. Il potere antidetonante, misurato dal numero di ottano indice della tendenza di un carburante a sopportare, sotto forma di miscela con aria nella camera di scoppio del motore, compressioni elevate senza detonare. La misura del potere antidetonante viene determinata empiricamente ricorrendo a motori speciali fatti funzionare in condizioni di esercizio standardizzate e con il carburante in esame. Gli standard più diffusi sono quello denominato RON (*Research Octane Number*), che opera in condizioni di sforzo medio-basso per il motore di prova, e quello indicato come MON (*Motor Octane Number*), che opera in condizioni di sforzo medio-alto. Il numero di ottani si ricava in base alla comparazione fra il comportamento del carburante e quello di un'idonea miscela di idrocarburi, allo stesso rapporto di compressione. Questa miscela è costituita da *n*-eptano, assai sensibile alla detonazione e al quale è convenzionalmente attribuito un numero di ottani pari a zero, e da 2,2,4-trimetilpentano, poco suscettibile alla detonazione e con numero di ottani pari a 100. Così, una benzina presenta un numero di ottani pari a 95 (valore caratteristico del RON della benzina verde commercializzata in Italia) quando ha un comportamento antidetonante analogo a quello di una miscela formata dal 95% di 2,2,4-trimetilpentano e dal 5% di *n*-eptano in volume. Per estrapolazione è possibile ricavare il numero di ottani di carburanti più suscettibili alla detonazione dell'*n*-eptano o ancor più antidetonanti del 2,2,4-trimetilpentano. Per i carburanti con numero di ottani superiore a 100 si può anche ricorrere al confronto con 2,2,4-trimetilpentano addizionato con sostanze antidetonanti. Negli idrocarburi paraffinici il potere antidetonante è tanto più elevato quanto più la loro catena di atomi di carbonio è ramificata. Per esempio, il numero di ottano della comune benzina senza piombo per auto commercializzata in Italia è pari a 95 (un valore superiore richiederebbe un aumento della percentuale di idrocarburi aromatici, dannosi per la salute e per l'ambiente), inferiore a quello della vecchia benzina super (97) contenente piombotetraetile come antidetonante. Le benzine devono avere inoltre un giusto grado di volatilità, che in pratica si raggiunge quando esse sono costituite principalmente da idrocarburi a numero di atomi di carbonio compreso tra sei e nove: la presenza nelle benzine delle frazioni a basso numero di atomi di carbonio e quindi più volatili facilita l'avviamento del motore specie a freddo. Ciò ha portato alla produzione e commercializzazione di benzina senza piombo (nei Paesi della Unione Europea il contenuto di piombo ammesso è di 0,005 g/l), detta "verde", nella quale il numero di ottano viene innalzato con l'aggiunta di antidetonanti alternativi, quali l'MBTE (metil-*t*-butil-etero) e l'ETBE (etil-*t*-butil-etero). L'uso di questi composti ha consentito la riduzione della quantità di idrocarburi aromatici presenti in questo tipo di benzine, con miglioramento dell'impatto sull'inquinamento atmosferico (sempre nei paesi della Unione Europea, una direttiva del 1998 limitava il tenore in benzene all'1% e in aromatici totali al 40% in volume). La benzina senza piombo opportunamente formulata consente di mantenere un rapporto di compressione ancora sufficientemente alto da non penalizzare il rendimento del veicolo. Tuttavia, al fine di ottimizzare l'impatto ambientale degli scarichi, l'uso della benzina verde deve comunque essere abbinato alla presenza della marmitta catalitica, che cattura e neutralizza fino al 95% delle sostanze contenute nei gas di scarico



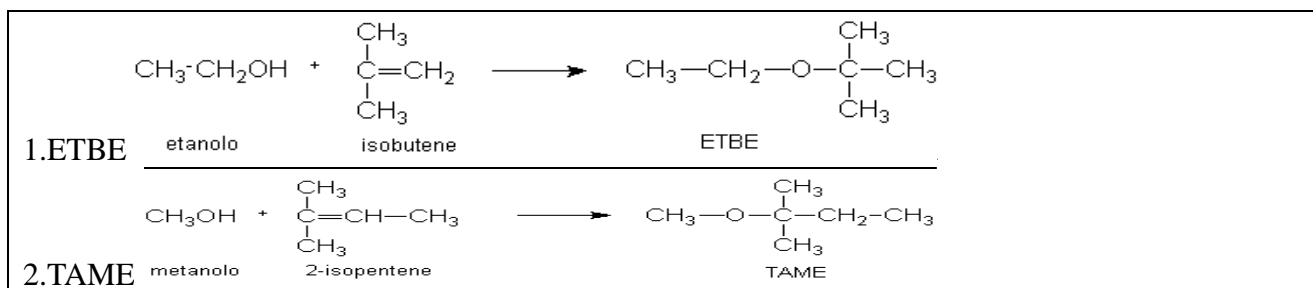
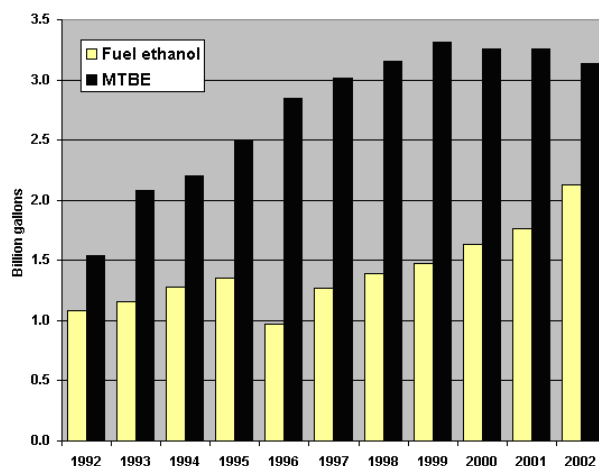
ADOTTA UN ELEMENTO

ALTERNATIVA ALL' MTBE

Altri composti sono disponibili come additivi per la benzina come l'etanolo e alcuni eteri come ter-amil metil etere (TAME²). E' attualmente allo studio da parte di governi e numerose associazioni petrolifere, la possibilità di sostituire l'MTBE con l'ETBE¹ (Ethyl Tertiary Butyl Ether), un additivo prodotto a partire da bioetanolo (originato cioè da prodotti agricoli). L'etanolo è stato pubblicizzato come una alternativa sicura dai gruppi di interesse agricoli e di altri negli Stati Uniti e in Europa. È stato proposto che come solvente polare, l'etanolo può separare gli idrocarburi non polari dalla benzina, un problema che l'MTBE non sembra causare. Alcuni idrocarburi

volatili a vapori di benzina sono sostanze cancerogene e possono produrre smog fotochimico. Il costo più elevato di produzione dell'etanolo richiede l'intervento del governo, sotto forma di sovvenzioni e incentivi. Nel 2003, la California è stato il primo stato degli USA a iniziare a sostituire l'MTBE con l'etanolo. Diversi altri Stati hanno iniziato subito dopo il passaggio. Nella benzina può essere utilizzato anche l'iso-ottano stesso e gli impianti di MTBE possono essere adattati per la sua produzione, partire da isobutilene. Tuttavia l'alternativa migliore sembra essere il bioetanolo, prodotto dalla fermentazione delle biomasse (materiale organico di scarto), più ecosostenibile.

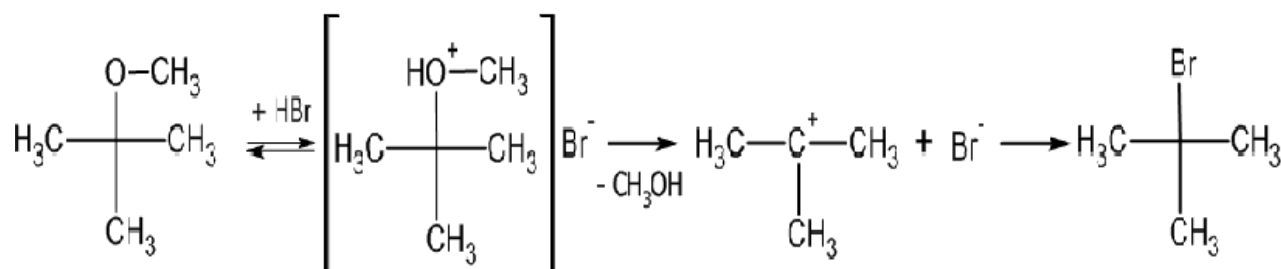
CARBONIO ORGANICO- MTBE



COME SOLVENTE

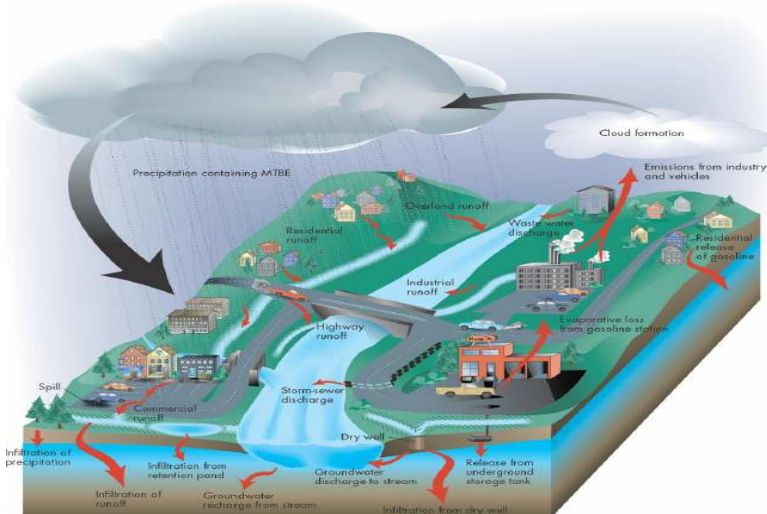
Come solvente, MTBE possiede un netto vantaggio rispetto ai maggior eteri perché ha una ridotta tendenza a formare perossidi organici esplosivi. Nei flaconi aperti di etere etilico o THF possono accumularsi pericolosi livelli di perossidi, mentre i campioni di MTBE sono solitamente sicuri per anni (ma devono ancora essere testati periodicamente). Per questa ragione (così come il suo punto di ebollizione più elevato e il costo di produzione relativamente basso), MTBE viene usato ampiamente come solvente nell'industria, dove non causa problemi di sicurezza e regolamentari. Tuttavia, nonostante la popolarità di MTBE in ambienti industriali, è raramente utilizzato come solvente nel mondo accademico, con alcune eccezioni.

Inoltre l'MTBE forma azeotropi con acqua. (52,6 ° C, 6,5% MTBE) e metanolo (51,3 ° C, 68,6% MTBE). Sebbene un etere, MTBE è una scarsa base di Lewis e non supporta formazione di reattivi di Grignard. È anche instabile verso acidi forti e reagisce pericolosamente con il bromo attraverso la seguente reazione:



PROBLEMI AMBIENTALI

Ciò che rende minaccioso tale composto, rispetto ad altri contenuti nella benzina, è la sua alta solubilità in acqua: il valore medio di solubilità in acqua degli idrocarburi non supera generalmente gli 0,15 g/l, mentre la solubilità in acqua del MTBE è di circa 50 g/l. Inoltre il suo coefficiente di diffusione in falda ($9,41 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$) è circa un ordine di grandezza superiore rispetto a quello dei composti aromatici. Contrariamente al benzene poi, non viene trattenuto negli strati superficiali del terreno e, una volta raggiunta la falda acquifera, si disperde facilmente e vi resta per tempi indefiniti, in quanto scarsamente degradabile.

Fonti di inquinamento**Fonti puntuali:**

- ✓ Perdite da serbatoi di stoccaggio interrati;
- ✓ Rilascio di combustibili nei corsi d'acqua superficiali.

Fonti non puntuali:

- ✓ Emissioni veicolari;
- ✓ Evaporazione delle benzine nelle stazioni di servizio.

Il problema della contaminazione delle acque non è strettamente di tipo tossicologico o sanitario, ma è soprattutto legato al sapore sgradevole: già in piccole concentrazioni rende l'acqua potabile imbevibile: ne sono sufficienti circa 15 ppb per alterare le proprietà organolettiche dell'acqua. L'MTBE è spesso introdotto in acqua di alimentazione delle falde acquifere da emissioni di serbatoi di stoccaggio sotterranei (USTS) alle stazioni di benzina o dalle condotte o da materiale incombusto emesso da motori di imbarcazioni. La maggiore solubilità in acqua e la sua persistenza fa sì che l'MTBE viaggi più velocemente e più lontano rispetto ai molti altri componenti della benzina, quando viene rilasciato in una falda acquifera. Questo tipo di contaminazione, dovuto a perdite nei recipienti di stoccaggio sotterranei, ha portato alcuni paesi, all'inizio degli anni Duemila, a prevedere una graduale diminuzione del suo impiego, o addirittura una totale eliminazione (come il già citato caso della California).

Nei casi in cui la contaminazione riguarda solo il suolo (parte insatura), grazie all'alta tensione di vapore e alla scarsa affinità di assorbimento dell'MTBE, due sono le tecniche di bonifica molto efficaci:

- Estrazione di vapori dal suolo (*in situ*)
- Desorbimento termico a bassa temperatura (*ex situ*)

Al contrario, se l'inquinamento coinvolge anche la falda acquifera, il problema è decisamente grave: la falda non potrà più essere usata per approvvigionamento d'acqua potabile per lungo tempo, poiché le operazioni di bonifica da MTBE delle acque sotterranee per ora conseguono esiti molto incerti, a costi elevati e in tempi lunghi.

Per molto tempo è stata tralasciata la questione legata all'inserimento della concentrazione limite di tale composto nelle tabelle di riferimento legislativo, relative ai valori massimi di concentrazione dei contaminati nelle matrici ambientali, date le caratteristiche di elevata mobilità e potenziale tossicità del contaminante, che creano non poca preoccupazione. Solo di recente sono state emanate direttive che fissano la concentrazione di tale composto in un limite di 10 µg/l nelle falde acquifere.

L' MTBE, grazie all'elevata solubilità, si diffonde in aree molto estese, dove, in mancanza di un processo di rimozione, permane per lungo tempo. L'utilizzo ad uso potabile o irriguo delle acque inquinate provoca l'ingresso del contaminante nella filiera alimentare. Tale scenario, unito alla potenziale tossicità del contaminante, sta assumendo proporzioni assai preoccupanti.

Si sta dunque ridimensionando molto la sua presunta innocuità e già si sente parlare di limitazioni all'impiego e alla diffusione. Negli Stati Uniti se ne chiede ora la messa al bando definitiva (specie dopo che nel 1995 era emerso che nelle forniture idriche della città di Santa Monica vi era una concentrazione di MTBE molto elevata e che alla fine degli anni '90 l'area contaminata statunitense comprendeva ben 49 stati e circa 100.000 siti tra pozzi e serbatoi per l'approvvigionamento di acqua potabile), come è successo in California dal 2004.

In Europa l'utilizzo dell'antidetonante è più recente, ma ci si sta muovendo sulla scia dell'inversione di rotta operata oltreoceano, mentre per i paesi ad economia emergente l'utilizzo sembra aumentare. A livello nazionale esistono dei limiti all'utilizzo dell'additivo, che fissano al 15% in volume la quota massima nelle benzine. Tali provvedimenti recepiscono due direttive europee introdotte negli anni ottanta per regolamentare i risparmi di greggio. Resta ancora aperto invece il problema del valore limite di concentrazione accettabile per il MTBE nelle acque sotterranee e nell'ambito dei procedimenti di bonifica, in quanto molto costosi e alcuni con tempistiche molto lunghe. Di tecnologie ne sono state proposte tante come l'utilizzo di ossidanti forti, o estrarre l'acqua contaminata e successivamente depurata sul posto o utilizzare barriere reattive permeabili dove il trattamento avviene direttamente nel sottosuolo. Le attuali biotecnologie, caratterizzate da elevata sostenibilità ambientale ed economica, rappresentano un sistema efficace per la soluzione di problematiche di contaminazione considerate difficili da risanare. L'MTBE può essere biodegradato per azione di batteri. Nel tipo corretto di bioreattore, ad esempio in un bioreattore con letto fluidizzato, l'MTBE può essere rapidamente ed economicamente separato dall'acqua anche a livelli non rilevabili, grazie all'utilizzo del carbone attivo prodotto dal cocco e ottimizzato per l'assorbimento di MTBE.

Tecnologie proposte per la decontaminazione di acquiferi:

- Air Sparging
- Soil Vapour Extraction (SVE)
- Ossidazione Chimica Avanzata
- Pump & Treat
- Adsorbimento
- Bioremediation

TOSSICOLOGIA

Secondo la IARC, un'agenzia di ricerca sul cancro dell'Organizzazione Mondiale della Sanità, MTBE non è classificato come una sostanza cancerogena per l'uomo a basse concentrazioni. Comunque l'MTBE può essere presente in acqua a concentrazioni che non superino i 10 µg/l. A partire dal 2007, i ricercatori hanno limitato i dati sugli effetti sulla salute causati dall'ingestione di MTBE. L'United States Environmental Protection Agency (EPA) ha concluso che i dati disponibili sono insufficienti per quantificare i rischi per la salute di MTBE a bassi livelli di esposizione in acqua potabile, ma che i dati supportano la conclusione che l'MTBE è un potenziale agente cancerogeno umano ad alte dosi, oltre ad avere altri effetti sulla salute umana provocando:

1. Disordini neurologici (emicrania, depressione, ansietà e insonnia),
2. Problemi di respirazione (asma e bronchiti),
3. Disturbi allergici (sinusite, problemi nasali e alle vie respiratorie superiori),
4. Irritazione alla pelle e agli occhi.

LIMITI DI CONCENTRAZIONE

Assimilato ad idrocarburi leggeri (C < 12) (D.Lgs152/2006)

10 mg/kg nei suoli ad uso verde pubblico e residenziale

250 mg/kg nei suoli ad uso industriale

10 ppb in acque potabili (DPR 236/88)

20-40 ppb range di concentrazioni max consentito dall'EPA per le acque ad uso potabile

SITOGRAFIA

- Wikipedia.it
- eni.it
- biosearchambiente.it
- ori.milano.it
- Sapere.it
- Ingegneri.cc
- Chimica-online.it
- Treccani.it

BIBLIOGRAFIA

- Titolo: Chimica organica, biochimica e laboratorio; autori: Valitutti, Fornari, Gando; casa editrice: Zanichelli
 - Titolo: Chimica, la materia e le sue trasformazioni; autori: Brady, Senese; casa editrice: Zanichelli
 - Enciclopedia Bompiani
-