

FIZIČKOHEMIJSKI PROCESI U MIKROTALASNOM POLJU*

Mikrotalasno zagrevanje počinje da zauzima važno mesto u savremenim fizičkochemijskim laboratorijama zbog niza prednosti u odnosu na konvencionalne izvore toplote. Izuzetno velika ubrzanja hemijskih procesa vođenih u mikrotalasnom polju omogućuju veliki broj sinteza i brzu optimizaciju procesa, a uvećani reakcioni prinosi kao i mogućnost provođenja procesa bez upotrebe rastvarača čine ovu tehnologiju atraktivnom i za industrijske svrhe. U radu su date osnovne karakteristike mikrotalasnog zračenja od interesa za hemijska i fizičkochemijska istraživanja, i objašnjenja osnovnih principa na kojima se zasniva mikrotalasno zagrevanje: dipolarna polarizacija, kondukcija i međufazna polarizacija. Diskutovani su i mogući mikrotalasni efekti kojima se može objasniti veliko ubrzanje hemijskih reakcija.

Od najranijih dana istraživanja uočeno je da zagrevanje igra važnu ulogu u brzini i načinu odvijanja najrazličitijih procesa. Dugo vremena se obična vatra koristila kao jedini izvor energije sve dok Robert Bunsen 1855. nije konstruisao dobro poznati plamenik kojim se energija na fokusiran način mogla preneti na reakcioni sud. Kasnije je Bunzenov plamenik u laboratorijama zamenjen električnim pećima, uljanim i vodenim kupatilima kao i električnim grejačima različitih oblika. U novije vreme mikrotalasna energija postaje sve popularniji način za zagrevanje i vođenje različitih procesa [1–5] zbog niza važnih prednosti.

Razvoj mikrotalasne tehnologije počeo je za vreme II svetskog rata kada je ispitivan magnetron kao izvor radarskog zračenja konstantne frekvencije. Percy Spencer je, radeći na radarskim postrojenjima, slučajno otkrio da su mikrotalasi istopili čokoladu u njegovom džepu i shvatio da bi se ista tehnologija mogla iskoristiti za kuvanje hrane. Relativno brzo, 1954. napravljena je prva mikrotalasna pećnica za kućnu upotrebu. Ubrzo je masovna proizvodnja ovih uređaja pojeftinila izradu magnetrona tako da je počela primena mikrotalasa i u industriji i u istraživačkim laboratorijama. Osnovna prednost mikrotalasnog zagrevanja je fokusirano predavanje energije direktno reakcionoj smeši što dovede do drastičnog ubrzavanja procesa čije vreme trajanja može da se skрати i nekoliko stotina puta. Takođe su primećeni i efekti selektivnog ubrzavanja procesa što je omogućilo veće reakcione prinose. Sve ovo je učinilo da ispitivanja dejstva mikrotalasa i njihova primena postanu veoma zanimljiva (i potencijalno isplativa) tako da se mikrotalasno zagrevanje počelo primenjivati u različitim oblastima: a) industriji (sušenje materijala, polimerizacija, procesiranje hrane), b) analitičkoj hemiji [1] (digestija uzoraka, spaljivanje, ekstrakcija), c) biohemiji (hidroliza proteina, sterilizacija, [1]) i d) medicini [6]. Posebno in-

teresantna primena mikrotalasa je vezana za procese sinteze jer je, zbog brzine reakcija u mikrotalasnom polju, moguće uraditi veliki broj sinteza u kratkom roku i efikasno optimizovati proces. Prvi radovi iz ove oblasti pojavljuju se 80-tih godina prošlog veka [7,8] i danas je veoma veliki broj publikacija iz ove oblasti prikazan u više knjiga [3–5]. Nekoliko grupa je iniciralo istraživanja procesa sinteze bez upotrebe rastvarača (solvent-free) [9–11] adsorpcijom reagenasa na nosače koji mogu biti ili propusni ili nepropusni za mikrotalase. Iako je održavanje i merenje temperature u ovim uslovima teško postići, istraživanja su od velikog interesa jer sinteze ovog tipa omogućuju manje zagađenje životne sredine. Konstantni razvoj mikrotalasne tehnologije omogućio je konstrukciju savremenih reaktora sa kontrolom pritiska i temperature u reakcionim sudovima što je znatno doprinelo boljoj kontroli i reproduktivnosti eksperimenata. Posle 2000. godine, broj naučnih radova, u kojima su korišćeni specijalnih reaktori, raste ali je velika cena ovakve opreme i dalje usporavajući faktor (slika 1).

OSOBINE MIKROTALASNOG ZRAČENJA

Iako je zračenje koje se koristi u mikrotalasnim reaktorima i pećnicama opšte poznato pod nazivom mikrotalasno zračenje, samo ime može da dovede do nejasnoća jer ovo elektromagnetsko zračenje pripada oblasti talasnih dužina, λ , od 0,01 do 1 m, (odnosno frekvencije, ν , od 0,3 do 300 GHz). U elektromagnetnom spektru ono se nalazi između infracrvenog i radiotalasnog područja (slika 2).

Mikrotalasna oblast talasnih dužina od 1 do 25 cm koristi se za radarsku emisiju, dok se oblast od 25 cm do 1 m koristi u telekomunikacijama. Komercijalni reaktori rade sa posebno izabranom frekvencijom od $\nu = 2,45$ GHz odnosno talasnom dužinom $\lambda = 12,45$ cm, da ne bi došlo do interferencije sa telekomunikacionim uređajima i mobilnom telefonijom. Izbor ove frekvencije je određen i praktičnim razlozima o kojima će biti reči kasnije. Ono što je u početku bilo iznenađujuće je to da zračenje ovako velike talasne dužine odnosno male energije, $h\nu = 0,000016$ eV, može da dovede do efikasnog kidanja i preraspodele hemijskih veza u molekulima.

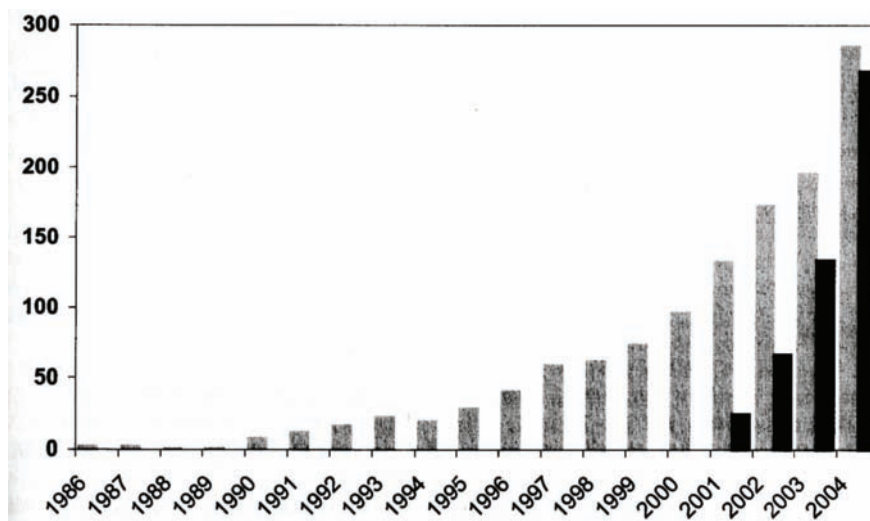
Adresa autora: D. Stanisavljev, Fakultet za fizičku hemiju, Studentski trg 12–16, p.p. 47, 11158 Beograd.

E-pošta: dragisa@ffh.bg.ac.rs

Rad primljen: 1. oktobar 2009.

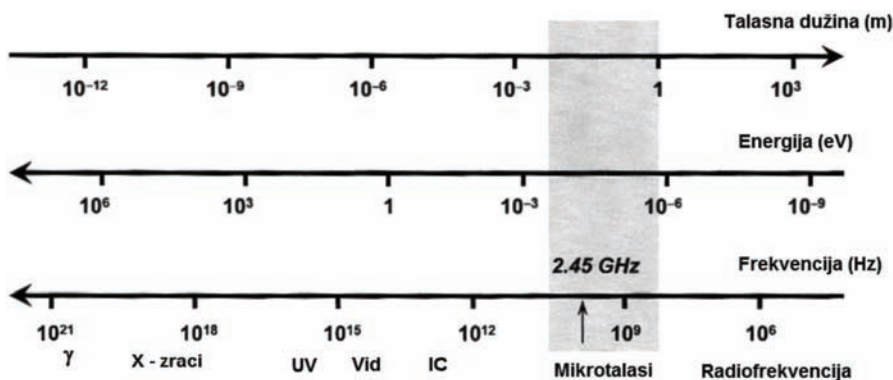
Rad prihvaćen: 13. oktobar 2009.

*Rad po pozivu povodom 20 godina od osnivanja Društva fizikochemičara Srbije.



Slika 1. Broj radova iz mikrotalasane sinteze po godinama. Sivom bojom je predstavljen broj radova korišćenjem običnih mikrotalasnih pećnica a crnom bojom broj radova sa specijanim reaktorima. Pregled je urađen iz osam relevantnih časopisa.

Figure 1. The number of publications related with microwave assisted synthesis. Grey color represents synthesis in an ordinary MW ovens and black one synthesis using special MW reactors. Data are taken from eight relevant journals.



Slika 2. Mikrotalasno zračenje u odnosu na ceo spektar elektromagnetskog zračenja.

Figure 2. The position of microwave radiation in the electromagnetic spectrum.

Drugim rečima, nije bilo jasno kako mikrotalasi mogu da iniciraju hemijske reakcije imajući na umu karakteristične energije hemijskih veza (tabela 1).

Kako se vidi iz tabele 1, energije kvanta mikrotalasnog zračenja nisu dovoljne ni za kidanje slabih vodoničnih veza, Ubrzo je postalo jasno da mikrotalasno zagrevanje ne treba posmatrati kao kvantni efekat već se može objasniti klasičnom fizikom.

MIKROTALASNO ZAGREVANJE

Zagrevanje tečnih i čvrstih uzoraka mikrotalasima moguće je, uglavnom, opisati efektima dipolarne polarizacije i kondukcije. U nekim slučajevima, zagrevanje čvrstih smeša komponenti koje nisu jaki apsorberi mikrotalasa mogu se objasniti i efektom međufazne polarizacije.

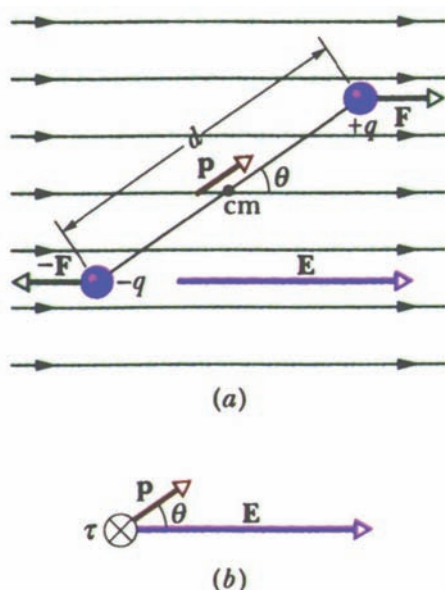
Tabela 1. Energije karakterističnog zračenja određene frekvencije i tipične energije veza u molekulima

Table 1. The energies of the characteristic spectral regions and typical energies of the chemical bonds

Tip radijacije	Frekvencija, MHz	Energija kvanta, eV	Tip veze	Energija veze, eV
Gama zraci	$3,0 \times 10^{14}$	$1,24 \times 10^6$	C-C	3,61
X-zraci	$3,0 \times 10^{13}$	$1,24 \times 10^5$	C=C	6,35
Ultraljubičasto zračenje	$1,0 \times 10^9$	4,1	C-O	3,74
Vidljiva svetlost	$6,0 \times 10^8$	2,5	C=O	7,71
Infracrveno zračenje	$3,0 \times 10^6$	0,012	C-H	4,28
Mikrotalasno zračenje	2450	0,000016	O-H	4,80
Radio talasi	1	$4,0 \times 10^{-9}$	Vodonična	0,04-0,44

Dipolarna polarizacija

Efekat dipolarne polarizacije vezan je za kretanje dipola u električnom polju (slika 3).



Slika 3. a) Dipol p u električnom polju E , b) ugaoni moment τ (normalan na ravan papira) koji dipol p dobija u polju jačine E .
Figure 3. a) Dipole p in the electric field E , b) the angular momentum τ (perpendicular to the paper) of the dipole p in the electric field E .

Usled dejstva električnog polja E na naelektrisanja dipola q nastaje Kulonova sila F koja dovodi do rotacije dipola p odnosno do stvaranja ugaonog momenta $\tau = p \times E$, tako se potencijalna energija dipola u električnom polju može predstaviti jednačinom [12]:

$$U = -pE \cos \theta \quad (1)$$

Kako se iz jednačine (1) vidi, dipol u jakom električnom polju može da ima veliku energiju. Ukoliko među polarnim molekulima postoje međumolekulske sile, energija dipola usled rotacije može biti dovoljna za kidanje ovih veza. Postojanje međumolekulskih veza je od suštinskog značaja za mikrotalasno zagrevanje dipolarnim efektom što se može ilustrovati na primeru vode. Voda je, kao izrazito polarna supstanca, sastavljena od molekula sa velikim dipolnim momentom. Ovi molekuli su međusobno povezani fleksibilnim vodoničnim vezama koje daju vodi veoma specifične osobine [13,14]. U prisustvu mikrotalasnog zračenja velike gustine, jačina električnog polja može biti dovoljno velika da rotirajući dipol raskine vodonične veze sa susednim molekulima, Tako se vidi da se ovaj proces kidanja veza odvija na račun energije mikrotalasa. Uzimajući u obzir da dipol nastoji da prati spoljašnje polje koje osciluje sa frekvencijom od 2,45 GHz, dipol će pri ovim naizmeničnim rotacijama sigurno doći u blizinu drugog molekula koji takođe ima raskinutu vodoničnu vezu. U tom trenutku for-

miraće se nova vodonična veza uz oslobađanje „energije formiranja veze“ [12]. Na taj način se energija mikrotalasa konstantno, na molekulskom nivou, prevodi u masu tečnosti što dovodi do njenog efikasnog zagrevanja. Proces dipolarnog zagrevanja predstavljen je na slici 4.



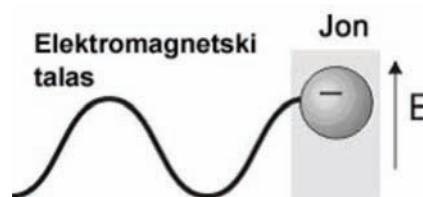
Slika 4. Zagrevanje efektom dipolarne polarizacije.
Figure 4. Microwave heating due to the dipolar polarisation.

Makroskopski gledano, može se reći da mikrotalasno zagrevanje dipolarnim efektom potiče od molekularnog trenja izazvanog međumolekulskim silama. Energija koja se dobije trenjem molekula ireverzibilno se dissipira u masu uzorka.

Iz prikazanog može se videti da će zagrevanje gasovite vode biti vrlo malo jer su molekuli na velikim rastojanjima pa stoga među njima postoje samo zanemarljive međumolekulske sile. Takođe je slabo i zagrevanje leda ali iz razloga što su međumolekulske veze suviše jake, pa ne dozvoljavaju rotacije molekula.

Kondukcioni efekat

Ukoliko supstanca sadrži pokretne jone, u mikrotalasnom polju će doći do zagrevanja od translacionog kretanja jona. Solvatisani joni koji prate oscilacije polja (2,45 GHz) na svom putu će takođe uzrokovati kidanje i reformiranje međumolekulskih veza u okolnom rastvaraču i na sličan način kao kod dipolarne polarizacije dovesti do neprestanog prevođenja mikrotalasne energije u toplotu (slika 5).



Slika 5. Zagrevanje kondukcionim efektom.
Figure 5. Microwave heating due to the conduction.

Efekat međufazne polarizacije

Iz prethodnih objašnjenja vidi se da će supstance koje su sastavljene od dipolarnih molekula i one koje imaju pokretna naelektrisanja dovoljno apsorbovati mikrotalase da dođe do njihovog zagrevanja. Izuzetak su metali koji imaju izuzetno pokretna naelektrisanja – elektrone. U velikim komadima metala otpor za kretanje elektrona, izazvan električnim poljem, jako je mali tako

da elektroni mogu pratiti promene električnog polja mikrotalasa bez kašnjenja u fazi. To znači da će ubrzani elektroni emitovati elektromagnetske talase odnosno biće efikasni reflektori mikrotalasnog zračenja. Kao što je ranije rečeno dipoli i joni zbog postojanja međumolekulskih sila ne mogu savršeno pratiti promene spoljašnjeg polja i ova razlika u fazi je odgovorna za disipaciju energije. Pošto kod metala nema ove fazne razlike, oni su efikasni reflektori mikrotalasa. Drugim rečima, prodiranje mikrotalasa u metale je izuzetno malo tako da se polarizacija materijala dešava samo u veoma tankom površinskom sloju. Izuzetak čine jako tanki i sitni metalni komadi kod kojih je odnos površine i zapremne znatan. Kod tankih predmeta će stoga postojati veliki električni otpor što će, uz neprestano kretanje elektrona pod uticajem spoljašnjeg polja, dovesti do velikog zagrevanja, topljenja i isparavanja metala. Iz ovih para može nastati i plazma koja je uzrok pojave varnica (ovo je razlog zašto se ne sme koristiti živin termometar za merenje temperature u mikrotalasnom polju jer bi tanak konac žive brzo ispario i doveo do pucanja tela termometra).

Na osnovu ovih kvalitativnih razmatranja može se objasniti mikrotalasno zagrevanje efektom međufazne polarizacije. Ovaj efekat je neočekivan, jer se javlja kod smeša supstancija koje uošte ne apsorbuju mikrotalase, kao što je slučaj smeše gvozdene opiljaka i sumpora u prahu. Gvožđe kao metal reflektuje mikrotalase, a sumpor ih potpuno propušta. Međutim, ova smeša se izuzetno efikasno greje mikrotalasima tako da se za vrlo kratko vreme može usijati. Razlog ovome je taj što u opiljcima gvožđa dolazi do površinske polarizacije koja zbog velikog broja sitnih čestica može biti znatna. Uloga okružujućeg sumpora je da na dodiru faza uspo rava promenu polarizacije u odnosu na spoljašnje polje, što je dovoljan uslov za efikasno disipiranje energije mikrotalasa u obliku toplote.

KVANTIFIKACIJA APSORPCIJE MIKROTALASA

Kao što je rečeno, otežano kretanje naelektrisanja u nekom materijalu kao i otežana rotacija dipola (usled postojanja međumolekulskih sila) dovode do kašnjenja u uspostavljanju polarizacije, P , u materijalu u odnosu na električno polje, E , mikrotalasa:

$$E = E_{\max} \cos \omega t$$

$$P = P_{\max} \cos(\omega t - \delta) \quad (2)$$

gde ω predstavlja ugaonu frekvenciju mikrotalasnog polja a δ kašnjenje u fazi između polja i polarizacije. Pošto je struja u uzorku određena promenom polarizacije u vremenu:

$$I = \frac{dP}{dt} = -\omega P_{\max} \sin(\omega t - \delta)$$

oslobođena toplota u uzorku u jedinici vremena određena je srednjom vrednosti snage, IE , i data je izrazom:

$$W = \frac{1}{T} \int_0^T E I dt = 0,5 \omega P_{\max} E_{\max} \sin \delta \quad (3)$$

Iz jednačine (3) se vidi da oslobođena toplota zavisi od fazne razlike, δ . Kada je frekvencija zračenja suviše velika, dipoli tečne vode uopšte ne stignu da se pomeraju, pa su polarizacija u uzorku i oslobođena toplota jednake nuli (nema zagrevanja). Takođe, za suviše niske frekvencije polja, molekuli imaju dosta vremena da slede promene polja pa je fazna razlika između polarizacije i polja nula, odnosno opet nema zagrevanja. Ovo ukazuje na postojanje optimalne frekvencije za apsorpciju mikrotalasa.

Veličina fazne razlike zavisi od samog uzorka i primenjene frekvencije zračenja i može se predvideti na osnovu merljivih veličina. Ovo se može pokazati ako se primenjeno polje i polarizacija u uzorku predstave kompleksnim veličinama:

$$E = E_{\max} e^{-i\omega t}, \quad P = \epsilon_r^* \epsilon_0 E \quad (4)$$

gde je i imaginarna jedinica ($i = \sqrt{-1}$), ϵ_0 dielektrična konstanta materijala, ϵ_r^* kompleksna relativna dielektrična konstanta koja je povezana sa „običnom“ dielektričnom konstantom, ϵ_r , relacijom:

$$\epsilon_r^* = \epsilon_r - iL_f \quad (\text{često se može naći i izraz } \epsilon_r^* = \epsilon' - i\epsilon'') \quad (5)$$

U jednačini (5) figuriše veličina L_f (odnosno ϵ'') koji se zove faktor gubitaka.

Na osnovu uvedenih veličina u jednačinama (4) i (5), relacija koja povezuje faznu razliku sa ϵ_r i L_f dobija se iz realnog dela polarizacije (jednačina (4)) i poznata je pod imenom „tangens gubitaka“ (loss tangents):

$$\tan \delta = \frac{L_f}{\epsilon_r} \quad (6)$$

Iz relacije (6) vidi se da fazna razlika (koja određuje veličinu mikrotalasnog zagrevanja, jednačina (3)) zavisi ne samo od polarnosti materijala (relativne dielektrične konstante) već i od faktora gubitaka. Za kvantifikaciju apsorpcije mikrotalasa u literaturi je uobičajeno da se koristi $\tan \delta$ (ili L_f , pošto je eksperimentalno nađeno da se ϵ_r menja značajnije tek na frekvencijama znatno višim od 2,45 GHz, na kojima rade komercijalni uređaji). Kao što se vidi na slici 6, voda, iako ima najveću relativnu dielektričnu konstantu, ne spada u grupu rastvarača sa najvećom apsorpcijom mikrotalasa, odnosno $\tan \delta$ (ili L_f).

Frekvencija od 2,45 GHz odabrana je za upoređivanje rezultata, jer je masovna proizvodnja magnetrona (koji rade na ovoj frekvenciji) namenjena prvenstveno za mikrotalasne pećnice u domaćinstvima za grejanje

Rastvarac (T.K) /°C	ϵ_r	Rastvarac	$\tan \delta$	Rastvarac	L_f
Water (100)	80.4	Ethylene Glycol	1.350	Ethylene Glycol	49.950
Formic Acid (100)	58.5	Ethanol	.941	Formic Acid	42.237
DMSO (189)	45.0	DMSO	.825	DMSO	37.125
DMF (153)	37.7	2-Propanol	.799	Ethanol	22.866
Acetonitrile (82)	37.5	1-Propanol	.757	Methanol	21.483
Ethylene Glycol (197)	37.0	Formic Acid	.722	Nitrobenzene	20.497
Nitromethane (101)	36.0	Methanol	.659	1-Propanol	15.216
Nitrobenzene (202)	34.8	Nitrobenzene	.589	2-Propanol	14.622
Methanol (65)	32.6	1-Butanol	.571	Water	9.889
NMP (215)	32.2	Isobutanol	.522	1-Butanol	9.764
Ethanol (78)	24.3	2-Butanol	.447	NMP	8.855
Acetone (56)	20.7	2-Methoxyethanol	.410	Isobutanol	8.248
1-Propanol (97)	20.1	o-Dichlorobenzene	.280	2-Butanol	7.063
MEK (80)	18.5	NMP	.275	2-Methoxyethanol	6.929
2-Propanol (82)	18.3	Acetic Acid	.174	DMF	6.070
1-Butanol (118)	17.1	DMF	.161	o-Dichlorobenzene	2.772
2-Methoxyethanol (124)	16.9	1,2-Dichloroethane	.127	Acetonitrile	2.325
2-Butanol (100)	15.8	Water	.123	Nitromethane	2.304
Isobutanol (108)	15.8	Chlorobenzene	.101	MEK	1.462
1,2-Dichloroethane (83)	10.4	Chloroform	.091	1,2-Dichloroethane	1.321
o-Dichlorobenzene (180)	9.9	MEK	.079	Acetone	1.118
Dichloromethane (40)	9.1	Nitromethane	.064	Acetic Acid	1.079
THF (66)	7.4	Acetonitrile	.062	Chloroform	0.437
Acetic Acid (113)	6.2	Ethyl Acetate	.059	Dichloromethane	0.382
Ethyl Acetate (77)	6.0	Acetone	.054	Ethyl Acetate	0.354
Chloroform (61)	4.8	THF	.047	THF	0.348
Chlorobenzene (132)	2.6	Dichloromethane	.042	Chlorobenzene	0.263
o-Xylene (144)	2.6	Toluene	.040	Toluene	0.096
Toluene (111)	2.4	Hexane	.020	o-Xylene	0.047
Hexane (69)	1.9	o-Xylene	.018	Hexane	0.038

Slika 6. Kalsifikacija rastvarača [3] prema vrednostima: tačke ključanja, T (K), dielektrične konstante, ϵ_r , tangensa gubitaka, $\tan \delta$ i L_f . U preposlednjoj koloni rastvarači su podeljeni u tri grupe: jako, srednje i slabo apsorbirajuće za mikrotalasno zračenje od 2,45 GHz na 25 °C.

Figure 6. Classification of the solvents [3] according to: boiling points, T (K), dielectric constant, ϵ_r , loss tangent, $\tan \delta$ and L_f . In the last columns, solvents are grouped as high, medium and low microwave absorbing for the radiation of 2,45 GHz at 25 °C.

hrane sa velikim sadržajem vode. Zbog ugradnje komercijalnih magnetrona, čak i istraživački reaktori uglavnom rade na ovoj frekvenciji, iako su frekvencije pri kojima su dielektrični gubici L_f najveći različite za različite materijale. Slika 7 pokazuje kako se menja relativna dielektrična konstanta ϵ' i faktor gubitaka ϵ'' sa frekvencijom za čistu vodu (bez prisutnih jona) [4,15].

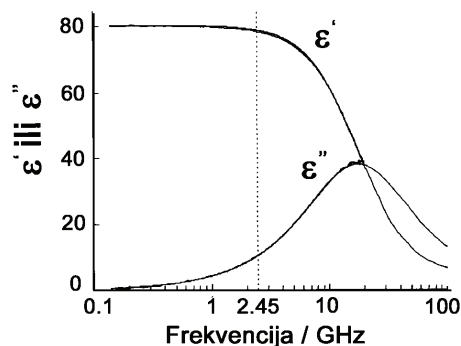
Ono što na prvi pogled može da izgleda nelogično je da je za funkcionisanje mikrotalasnih reaktora izabrana frekvencija od 2,45 GHz, pošto se sa slike 7 vidi da voda ima maksimum apsorpcije na približno 12 GHz. Razlog za ovakav dizajn reaktora je vrlo jednostavan. Na 12 GHz, zračenje bi se apsorbvalo izuzetno jako već u površinskim slojevima vode i ne bi prodiralo u

deblje slojeve. Ovo je naročito važno za pripremu hrane čija bi se površina mogla ugljenisati dok bi unutrašnjost ostala neskuvana. Iz ovog razloga, izbor frekvencije od 2,45 GHz omogućuje veću prodornost mikrotalasa (oko 2,5 cm) i ravnomernije zagrevanje uzoraka po celoj zapremini.

MIKROTALASNI EFEKTI

Kao što je pomenuto u uvodnom delu rada, mikrotalasno zagrevanje dovodi u velikom broju slučajeva do enormnog ubrzavanja hemijskih procesa. Objašnjenje ovakvih efekata nije lako naći zbog posebnog načina predavanja toplote reakcionom sistemu. Generalno se sma-

tra da postoji tri vrste mikrotalasnih efekata [4,16,17]: a) termalni, b) specifični i c) netermalni. Jasno je da kombinacija dva ili sva tri efekta može biti odgovorna za objašnjenje uočenog fenomena.



Slika 7. Promena dielaktrične konstatnte ϵ' i faktora gubitaka ϵ'' sa frekvencijom za čistu vodu.

Figure 7. Dependence of the dielectric constant ϵ' and loss factor ϵ'' with the radiation frequency for a pure water.

Termalni mikrotalasni efekti

U nekim slučajevima, ubrzanje procesa se može pripisati izuzetno brzom dostizanju visokih temperatura u reakcionom sudu u poređenju sa konvencionalnim zagrevanjem difuzijom toplote kroz zidove suda. Kao što je dobro poznato u fizičkoj hemiji [18–21], odnosno hemijskoj kinetici, da bi došlo do hemijske reakcije mora se sistemu predati energija veća od energije aktivacije za dati proces. Ukoliko mikrotalasno zagrevanje ne menja samu energiju aktivacije za neku reakciju, onda se efekat ubrzanja može objasniti veoma brzim transferom energije u sistem. Ovakva situacija se može ilustrirati na primeru karakterističnom za farmaceutske sinteze [3] sa energijom aktivacije, E_a , od 200 kJ/mol i količinom reaktanata, m , od 30 mg, koji daju 30 mg produkta srednje molekulske mase, M , od 300 g/mol. Potrebna energija za odvijanje procesa je:

$$E_u = \frac{mE_a}{M} = \frac{0,03 \times 2 \times 10^5}{300} = 20 \text{ J} \quad (7)$$

Istovremeno, reaktor snage 300 W (pod uslovom da je iskorišćenje mikrotalasne energije 100%) isporučuje:

$$E = 300 \text{ J s}^{-1} \quad (8)$$

iz čega se vidi da se sva potrebna energija za odvijanje procesa isporučuje u veoma kratkom vremenu.

Prethodni primer je ilustrirao sintezu u otvorenom reaktoru gde su maksimalne temperature određene tačkom ključanja korišćenog rastvarača. Često se procesi izvode u zatvorenim reaktorima gde se, zbog povećanog pritiska, mogu ostvariti mnogo više temperature, a samim tim i enormno ubrzanje procesa. Na osnovu dobro poznatog Arenijusovog izraza za konstantu brzine reak-

cije, $k = A \exp(-E_a/RT)$, može se predvideti brzina procesa na raznim temperaturama (A – predeksponencijalni faktor, E_a – energija aktivacije, R – gasna konstanta, T – apsolutna temperatura). Za tipične parametre hemijske reakcije prvog reda po komponenti B (brzina reakcije $k[B]$), $A = 4 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ i $E_a = 100 \text{ kJ mol}^{-1}$, može se izračunati potrebno vreme za određeni stepen konverzije reaktanta B (tabela 2).

Tabela 2. Vreme 90%-ne konverzije reaktanta B na raznim temperaturama za reakciju prvog reda

Table 2. The time for a 90% conversion of the reactant B in the first order reaction at different temperatures

$t / ^\circ\text{C}$	k / s^{-1}	Vreme za 90%-nu konverziju
27	$1,55 \times 10^{-7}$	68 dana
127	$3,49 \times 10^{-3}$	11,4 min
227	1,43	1,61 s

Kao što se vidi iz tabele 2, zahvaljujući efikasnoj predaji toplote reakcionoj smeši u mikrotalasnom polju, moguće je postići visoke temperature u kratkom vremenu i enormno ubrzanje hemijskih procesa. U slučaju da rastvarač ima nižu tačku ključanja od potrebne temperature za brzo odvijanje procesa, procesi se mogu izvoditi u specijalnim zatvorenim sudovima gde se tačka ključanja, zbog visokih pritisaka, znatno povišava. Na ovaj način se može izbeći korišćenje specijalnih rastvarača i raditi sa lako dostupnim i jeftinim komponentama.

Specifični mikrotalasni efekti

Efekti koji su u suštini termalne prirode, ali se ne mogu reprodukovati konvencionalnim zagrevanjem, dobili su ime specifični mikrotalasni efekti. Postoji više uzroka za nastajanje ovih efekata i nije ih uvek lako uočiti, što dovodi do toga da je teško interpretirati dobijene rezultate.

Pregrevanje rastvarača

Na osnovu objašnjenja termalnih efekata moglo bi se zaključiti da će procesi izvedeni u otvorenim sudovima imati istu brzinu odvijanja nezavisno od načina grejanja, jer je temperatura u sistemu određena temperaturom ključanja rastvarača. Međutim, u određenim slučajevima moguće je da se javi velika razlika, naročito kada se rade procesi sa stalnim refluksom rastvarača. Ovaj efekat moguće je objasniti preko pojave pregrevanja rastvarača ukoliko se greju mikrotalasima [22,23]. Neki rastvarači mogu da pokažu i do 26 $^\circ\text{C}$ višu tačku ključanja u mikrotalasno grejanim otvorenim sudovima, što predstavlja znatan termalni efekat koji nije moguće reprodukovati klasičnim zagrevanjem. Razlog ovakvog pregrevanja leži u otežanoj nukleaciji mehurova gasa u mikrotalasano grejanim rastvorima. Pri klasičnom zagrevanju, toplota se predaje preko zidova suda gde se na nepravilnostima materijala ili ogrebotinama lako stvaraju centri nukleacije. Pri mikrotalasnom zagrevanju toplota

se direktno predaje masi rastvarača a zidovi suda koji olakšavaju nukleaciju ostaju hladni. Zbog toga će pri mikrotalasnom grejanju doći do težeg stvaranja nukleusa a samim tim i do pregrevanja rastvarača iznad uobičajene tačke ključanja. Ovaj efekat može naročito da bude opasan pri kuvanju ukoliko se mikrotalasno zagreva čista voda. Ovakva voda može biti pregrejana (bez vidljivih mehurova karakterističnih za ključanje) i svaki dodatak čvrste supstance (šećera, kafe, soli...) dovodi do neočekivano naglog ključanja, odnosno opasnog prskanja zagrejene vode.

Efekti vezani za različit transfer toplote

Prilikom mikrotalasnog zagrevanja, zidovi suda su obično od transparentnih materijala pa se ne zagrevaju direktno, s obzirom na to da se energija oslobađa tek u masi rastvora. Nasuprot ovome, pri klasičnom zagrevanju zidovi suda su na visokoj temperaturi i toplota difunduje ka hladnijoj unutrašnjosti (slika 8).

Primećene razlike u prinosu mogu se povezati sa visokom temperaturom na zidovima suda pri konvencionalnom zagrevanju, gde može doći do razgradnje formiranih proizvoda i smanjivanja prinosa.

Efekti vezani za različito zagrevanje u heterogenim hemijskim reakcijama

Efekat koji, takođe, ne može biti reprodukovao klasičnim grejanjem je selektivno zagrevanje pojedinih faza u sistemu. Ovo može biti značajno u reakcijama čvrsto-tečno ili čvrsto-gas ukoliko jedna faza jako apsorbuje mikrotalase a nalazi se na višoj temperaturi u odnosu na neapsorbujuću fazu. U sistemima sa čvrstim katalizatorom, temperatura na površini katalizatora može biti mnogo viša nego u okolnom rastvoru što može da ima dvostruku korist za odvijanje procesa. Sa jedne strane, reakcija na površini katalizatora je ubrzana, a sa druge formirani produkti se desorbuju u fazu sa nižom temperaturom i time sprečava njihova degradacija.

Netermalni efekti

Još od prvih dana eksperimentisanja sa mikrotalasima, uočena odstupanja od klasično sprovedenih reak-

cija su pripisivana netermalnim efektima mikrotalasa – odnosno efektima koji se ne mogu objasniti povećanom temperaturom. Veliki broj ovih eksperimenata je kasnije ponovljen sa finijom opremom pri čemu se prethodno uočene razlike, u odnosu na klasično grejanje, nisu mogle reprodukovati. Analizom podataka je utvrđeno da se veliki broj ovih rezultata mogao objasniti specifičnim mikrotalasnim efektima koji su previđani usled nedostatka odgovarajuće opreme. Najveći problem u mikrotalasnim eksperimentima je merenje temperature koje se ne može jednostavno obaviti živinim termometrima (zbog intenzivnog isparavanja žive i pucanja staklenog kućišta) ni termoparovima (zbog interakcije sa mikrotalasnim poljem i pojave varničenja). Poseban problem je bilo i merenje temperature na površini mikrotalasno grejanih katalizatora. Zbog svih ovih teškoća kao i naknadne reinterpretacije starijih eksperimenata, postoji veliki broj protivnika postojanju netermalnih mikrotalasnih efekata. Danas je pouzdano merenje temperature u reaktorima omogućeno specijalnim fiber optičkim senzorima, ali i dalje postoji niz eksperimenata koji se ne mogu lako objasniti. Tako je naučna javnost podeljena po ovom pitanju. Protivnici netermalnih efekata smatraju da su polja koja se koriste u komercijalnim reaktorima suviše mala da bi došlo do struktuiranja rastvarača (usled poravnavanja dipola sa spoljašnjim poljem) i mogućeg uticaja na hemijske procese [24,25]. Na osnovu relativne energije dipola u odnosu na energiju termalnog kretanja kT (0,025 eV na 25 °C), procenjeno je da je samo oko 1% molekula uređeno u polju. Takođe je procenjeno da bi bila potrebna polje od 100 kV/m da bi došlo do promene termodinamičkih parametara hemijske reakcije, što je suviše velika vrednost u odnosu na polja u komercijalnim reaktorima. Sa druge strane, pristalice netermalnih efekata smatraju da procesi u mikrotalasnom polju mogu imati promenjene aktivacione parametre. Jedan od novijih eksperimenata iz ove oblasti u kojima su autori obezbedili pouzdano određivanje temperature vezan je za dekompoziciju bikarbonata [26] gde se uočila upadljivo manja energija aktivacije u mikrotalasnom polju. Autori smatraju da rotacija dipola može znatno da



Slika 8. Difuzija toplote pri klasičnom i mikrotalasnom zagrevanju. Tamnijom nijansom su predstavljene oblasti viših temperatura.
Figure 8. The transfer of heat in the conventional and microwave heating experiments. Dark regions represent areas with higher temperatures.

poveća verovatnoću za povoljnu orijentaciju molekula pri reaktivnim sudarima, smanjujući na taj način entropiju aktiviranja odnosno predeksponencijalni faktor. Takođe, pri ispitivanju sinteze titan-karbida [27] zaključeno je da bi mikrotalasni efekti mogli da se manifestuju preko povećane mobilnosti molekula u mikrotalasnom polju menjajući, takođe, predeksponencijalni faktor u Arenijusovom izrazu za konstantu brzine reakcije. Jedan od značajnih primera koji se ne mogu objasniti termalnim efektima je i mutarotacija α -D-glukoze u β -D-glukozu [28], koja je u mikrotalasima pokazala ne samo veću energiju aktivacije već i promenjen ravnotežni sastav! Moguća objašnjenja netermalnih efekata pri organskim sintezama dao je Loupy sa saradnicima [17]. Oni smatraju da se polarno prelazno stanje u hemijskim reakcijama može stabilizovati u mikrotalasnom polju (usled poravnavanja sa poljem) što bi smanjivanjem slobodne energije aktiviranja omogućilo bržu reakciju. Na ovaj način se (potencijalno) lako može objasniti i različita kompozicija produkata u mikrotalasnim sintezama jer će mikrotalasi više favorizovati reakcioni put sa polarnim prelaznim stanjem. Još nedovoljno ispitan efekat mikrotalasa vezan je i za postojanje neravnotežnih raspodela energije na malim vremenskim skalama. Kao što je objašnjeno [3], mikrotalasi prenose energiju u svakom ciklusu elektromagnetskog zračenja odnosno $\approx 10^{-9}$ s dok je translaciona relaksacija molekula $\approx 10^{-5}$ s što znači da se energija oslobađa brže nego što je molekuli disipiraju. Ovakvo gledanje na problem može biti važno za vodene rastvore jer mnogi autori u posebno publikovanim edicijama i časopisima o vodi smatraju da je tečna voda struktuirana kao vrlo fleksibilna mreža vodoničnih veza pri čemu je broj nevezanih molekula vode mali [13,14,29,30]. U neravnotežnim uslovima ovakva mreža bi mogla imati drugačiju raspodelu normalnih modova (u odnosu na ravnotežu) menjajući energetska stanja molekula koji su prisutni u vodi a samim tim i tok reakcije. Iako je količina energije koja se na ovaj način može preneti kroz mrežu relativno mala (određena energijom vodonične veze ≈ 20 kJ/mol), u osetljivim bifurkacionim tačkama sistema [31–36], ona može biti od velikog značaja za usmeravanje procesa. Pojačanje efekta mikrotalasa u vodenim sredinama moguće je i zbog kooperativnog efekta vezivanja (i raskidanja) vodoničnih veza [37]. Važnost dinamike vodoničnih veza je naglašena i izvođenjem Bray–Liebhafsky oscilatorne reakcije u specijalno dizajniranim reaktorima sa mogućnošću održavanja konstantne temperature i intenziteta mikrotalasnog zračenja. Pokazano je da postoje uočljive razlike u dinamici reakcije ukoliko se reakciona smeša greje mikrotalasno i konvencionalno [38–40]. Važan doprinos mreže vodoničnih veza dinamici ove reakcije pokazan je i u NMR eksperimentima [41] kao i eksperimentima sa teškom vodom [42]. Mogućnost uticaja mikrotalasa na dinamiku procesa u vodenim sredinama je od

posebnog značaja u biološkim sistemima u kojima voda predstavlja jednu od najzastupljenijih komponenti.

Postojanje netermalnih efekata mikrotalasnog zračenja je posebno značajno u današnjim uslovima kad mikrotalasno zračenje od telekomunikacionih i radarskih sistema postaje sve intenzivnije. Iako su snage zračenja pri kojim se vide efekti u hemijskim procesima relativno velike u odnosu na elektromagnetsko zagađenje životne sredine, važno je dalje ispitivanje ovih fenomena zbog mogućih uticaja na fine regulacione procese u živim sistemima.

Zahvalnost

Autor se zahvaljuje Ministarstvu za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije (projekat br. 142025) na finansijskoj podršci.

LITERATURA

- [1] D.R. Baghurst, D.M.P. Mingos, Microwave-assisted inorganic reactions, in: H.M. Kingston, S.J. Haswell (Eds.), *Microwave-Enhanced Chemistry*, American Chemical Society Publication, Washington, 1997, pp. 523–550.
- [2] E.D. Neas, M.J. Collins, *Introduction to Microwave Sample Preparation Theory and Practice*, American Chemical Society Publication, Washington, 1988.
- [3] J.M. Collins, *Introduction to Microwave Chemistry*, in: L.B. Hayes (Ed.), *Microwave Synthesis*, CEM Publishing, Matthews, 2002, pp. 11–28.
- [4] C.O. Kappe, A. Stadler, *Microwaves in Organic and Medicinal Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- [5] A. Loupy, *Microwaves in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- [6] T.R. Giberson, S.R. Demaree, *Microwave Techniques and Protocols*, Humana Press, Totowa, New Jersey, 2001.
- [7] R. Gedye, K. Smith, H. Westaway, L.A. Baldisera, L. Laberge, J. Rousel, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 279.
- [8] J.R. Giguere, L.T. Bray, M.S. Duncan, G. Majetich, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 4945.
- [9] A. Loupy, A. Petit, J. Hamelin, F. Texier-Boulet, P. Jacquault, D. Mathe, *Synthesis* (1998) 1213.
- [10] M. Kidawi, *Pure Appl. Chem.* **73** (2001) 147.
- [11] S.R. Varma, *Advances in Green Chemistry: Chemical Synthesis Using Microwave Irradiation*, Kavitha Printers, Bangalor, 2002.
- [12] D. Halliday, R. Resnick, J. Walker, *Electric Fields, Fundamentals of Physics*, Wiley, New York, 1997.
- [13] F. Franck, *Water, a Comprehensive Treatise*, Plenum Press, New York, 1972.
- [14] M. Chaplin, *Water Structuring at Colloidal Surfaces*, in: P.J. Blitz, M.V. Gunko (Eds.), *Surface Chemistry in Biochemical and Environmental Science*, Springer, Nederland, 2006, pp. 1–10.
- [15] R. Buchner, J. Barthel, J. Stauber, *Chem. Phys. Lett.* **306** (1999) 57.
- [16] A. De La Hoz, A. Diaz-Ortiz, A. Moreno, *Chem. Soc. Rev.* **34** (2005) 164.
- [17] L. Perreux, A. Loupy, *Tetrahedron* **57** (2001) 9199.

- [18] A. R. Albery, *Physical Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1987.
- [19] P.W. Atkins, *Physical Chemistry*, Oxford University Press, 1990.
- [20] Đ.S. Đorđević, J.V. Dražić, *Fizička hemija, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd*, 1987.
- [21] S. Anić, D. Stanisavljev, N. Vukelić, *Izabrana poglavlja fizičke hemije, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd*, 2007.
- [22] R.D. Baghurst, M.P.D. Mingos, *J. Chem. Soc. Chem. Commun. No. 2* (1992) 674.
- [23] G. Bond, R.B. Moyes, D.J. Pollington, A.D. Whan, *Chem. Ind.* **18** (1991) 686.
- [24] C.A.D. Stuerge, P. Gallard, *J. Microwave Power Electromagnet. Energy* **31** (1996) 87.
- [25] C.A.D. Stuerge, P. Gallard, *J. Microwave Power E. E.* **31** (1996) 101.
- [26] C. Shibata, T. Kashima, K. Ohuchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** (1996) 316.
- [27] P.G.J. Binner, A.N. Hassine, E.T. Cross, *J. Mat. Sci.* **30** (1995) 5389.
- [28] M. Pagnola, F.L.C. Pooley, B. Gurland, M. Choi, *J. Phys. Org. Chem.* **6** (1993) 407.
- [29] J.A. Pople, *Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A.*, **205** (1951) 163.
- [30] Y. Marechal, *The Hydrogen Bond and the Water Molecule*, Elsevier, Amsterdam, 2007.
- [31] G. Nicolis, I. Prigogine, *Self-Organisation in Nonequilibrium Systems*, Wiley and Sons, New York, 1977.
- [32] G. Nicolis, I. Prigogine, *Exploring Complexity*, Freeman, New York, 1989.
- [33] P. Gray, S.K. Scott, *Chemical Oscillations and Instabilities: Nonlinear Chemical Kinetics*, Oxford University Press, Oxford, 1990.
- [34] R. Seydel, *From Equilibrium to Chaos: Practical Bifurcation and Stability Analysis*, Elsevier, New York, 1988.
- [35] J. Ćirić, S. Anić, Ž. Čupić, Lj. Kolar-Anić, *Sci. Sinter.* **32** (2000) 187.
- [36] Lj. Kolar-Anić, S. Anić, V. Vukojević, *Dinamika nelinearnih procesa, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd*, 2004.
- [37] H.E. Stanley, J. Teixeira, *J. Chem. Phys.* **73** (1980) 3404.
- [38] D. Stanisavljev, A.R. Djordjević, V.D. Likar-Smiljanić, *Chem. Phys. Lett.* **412** (2005) 420.
- [39] D. Stanisavljev, A.R. Djordjević, V.D. Likar-Smiljanić, *Chem. Phys. Lett.* **423** (2006) 59.
- [40] D.R. Stanisavljev, A.R. Djordjević, V.D. Likar-Smiljanić, *Chem. Phys. Chem.* **5** (2004) 140.
- [41] D. Stanisavljev, N. Begović, Z. Žujović, D. Vučelić, G. Bačić, *J. Phys. Chem.* **102** (1998) 6883.
- [42] D. Stanisavljev, V. Vukojević, *J. Phys. Chem. A.* **106** (2002) 5618.

SUMMARY**PHYSICOCHEMICAL PROCESSES IN THE MICROWAVE FIELD**

Dragomir Stanisavljev

Faculty of Physical Chemistry, Studentski Trg 12–16, P.O. Box 47, 11158 Belgrade, Serbia

(Review paper)

Microwave radiation has become an important means of heating in scientific laboratories because of the number of advantages over the conventional heat sources. The extreme acceleration of chemical processes in the microwave field gives the ability to perform a number of syntheses in a very short time and efficient optimization of processes. Together with the capability to conduct processes without solvent (green chemistry), it makes microwave technology attractive for industry also. In the present article, the properties of microwave radiation of interest in physicochemical investigations are shortly described. The mechanisms of microwave heating: a) dipolar polarization, b) conduction and c) interphase polarization are considered as well as quantification of microwave absorption in irradiated samples. The influence of microwaves on the chemical reactions is rationalized through three effects: thermal, specific and nonthermal. Thermal effects are related with the fast achievement of high temperatures due to the efficient transfer of heat to the reaction mixture. The specific microwave effects are described as thermal effects which are impossible to achieve by classical heating due to the particular mechanisms of microwave heat transfer. Since a number of experiments conducted in the special microwave reactors cannot be explained by thermal and specific effects, the sources of possible non-thermal effects are discussed as well. Although the microwave density showing influence on chemical processes is relatively high, further investigations in this area are justified due to the increasing microwave pollution arising from telecommunication and radar facilities.

Ključne reči: Mikrotalasna radijacija
• Dipolarna polarizacija • Kondukcija • Toplotni efekti • Specifični efekti • Netermalni efekti

Key words: Microwave radiation • Dipolar polarization • Conduction • Thermal effects • Specific effects • Non-thermal effects