



Catalisi ossidativa ambientale per la valorizzazione di reflui agroindustriali

di Raffaele Saladino, Roberta Bernini, Enrico Mincione

Nel settore dei reflui agroindustriali, i derivati fenolici e polifenolici rappresentano una delle componenti organiche presenti in grande quantità. Nella maggior parte dei casi, questa componente risulta responsabile della tossicità e, più in generale, dell'elevato carico inquinante per l'ambiente, determinando elevati costi per lo smaltimento. Nell'ambito dei trattamenti catalitici, i processi eterogenei di ossidazione rappresentano una delle strategie più efficienti per la decontaminazione dei reflui industriali. In questi processi, la componente fenolica viene estensivamente degradata impiegando ossidanti primari ecocompatibili ed operando usualmente in presenza di catalizzatori inorganici. Nonostante l'elevata efficacia di questi processi la degradazione procede senza alcun controllo di selettività e spesso richiede pressioni e temperature di esercizio elevate. Un'importante innovazione nel trattamento dei reflui agroindustriali può quindi derivare dallo sviluppo di processi ossidativi, che operino tramite catalisi eterogenea, a pressione e temperatura ambiente, con ossidanti primari ecocompatibili, per trasformare selettivamente la componente fenolica tossica in prodotti ad alto valore aggiunto quali prodotti della chimica fine o di interesse farmaceutico. Un tale processo di valorizzazione permette di considerare il refluo come una sorgente di prodotti organici alternativa o complementare a quella petrolchimica.

Recentemente il nostro gruppo di ricerca ha riportato alcuni studi sull'applicazione del metiltriossorenio (MeReO_3 , MTO), un catalizzatore attivo nella ossidazione con H_2O_2 di olefine, ammine, aldeidi, alcoli ed idrocarburi, alla trasformazione di derivati purinici e pirimidinici [1], di molecole naturali flavonoidiche [2] e di derivati cardanolici (3-*n*-pentadecilfenolici) [3]. In particolare, i flavonoidi sono convertiti nei corrispondenti lattoni e chinoni con elevata resa e selettività, mentre i derivati cardanolici portano ai corrispondenti *orto*- e *para*-benzochinoni altrimenti di difficile preparazione. Queste trasformazioni rivestono un particolare interesse in quanto tali derivati sono

caratterizzati da importanti attività biologiche, tra le quali attività antitumorali, antimicrobica, antigermicida ed antifungina. I benzochinoni, possono inoltre essere trasformati nei corrispondenti idrochinoni o derivati catecolici dotati di elevata attività antiossidante largamente impiegati nella industria alimentare e dei materiali. Sulla base di questi risultati preliminari è stata avviata la preparazione di nuovi catalizzatori tramite eterogeneizzazione del MTO su matrici polimeriche inerti, non tossiche, di basso costo ed elevata reperibilità. Una prima generazione di questi catalizzatori è stata preparata utilizzando la 4-polivinilpiridina, reticolata con divinilbenzene, come supporto organico. La scelta di impiegare questo polimero è nata dalla considerazione che la piridina è un efficace legante assiale per l'atomo di renio del MTO ed è stato dimostrato che la sua presenza nel sistema di reazione determina un aumento sia della velocità di reazione sia del tempo di vita medio del



Raffaele Saladino, Roberta Bernini, Enrico Mincione, Dipartimento di Agrobiologia ed Agrochimica - Università della Tuscia - Via S. Camillo de Lellis - 01100 Viterbo - saladino@unitus.it.





catalizzatore. Una seconda generazione di catalizzatori eterogenei è stata successivamente preparata tramite tecniche di microincapsulazione con polistirene. Questi nuovi catalizzatori sono stati caratterizzati misurando il valore del parametro di *loading* (mmol di specie attiva/grammo di supporto), effettuando studi di microscopia a scansione elettronica (SEM), tramite analisi di spettroscopia infrarossa (FT-IR) e, nel caso della matrice 4-polivinilpiridinica, tramite tecniche di diffrazione di raggi-X di amorfici [4]. Questi catalizzatori sono stati impiegati per l'ossidazione con H_2O_2 di composti fenolici presenti in due tipologie rappresentative dei reflui agroindustriali, le acque di vegetazione (AV), prodotte in quantità pari a 3×10^7 m³ annui nel bacino del mediterraneo dalla industria elaiotecnica e l'olio del guscio della noce di anacardio (CNSL), un refluato prodotto in quantità pari a 550.000 tonnellate annue principalmente da paesi in via di sviluppo [5]. Le reazioni sono state condotte a temperatura e pressione ambiente, impiegando una miscela di etanolo/ H_2O_2 come solvente di reazione. In queste condizioni il tirosolo (4-idrossifenetilalcol), uno dei fenoli più abbondanti nelle AV, è stato trasformato con elevata resa nell'idrossitirosolo (3,4-didrossifenetilalcol), un composto dotato di numerose attività biologiche, mentre il *t*-butil cardanolo (5-*t*-butil-3-*n*-pentadecilfenolo), un modello rappresentativo del CNSL, è stato trasformato nel corrispondente *para*-benzochinone, che dopo successiva riduzione ad idrochinone ha mostrato un'attività antiossidante superiore ai normali prodotti commerciali, quali il *t*-butil idrochinone (TBHQ). Nel caso del cardanolo è stata inoltre osservata una selettività di forma che ha portato all'*orto*-benzochinone con i ca-

talizzatori basati sulla 4-polivinilpiridina ed a un derivato bis-lattone con quelli microincapsulati. Tutti i catalizzatori impiegati sono stabili dopo più di cinque cicli successivi. Ulteriori studi sono attualmente in corso per applicare questi sistemi catalitici ai reflui tal quali senza ipotizzare procedure preliminari di identificazione e separazione dei componenti fenolici [6].

Bibliografia

- [1] R. Saladino, E. Mincione *et al.*, *Tetrahedron*, 2000, **56/51**, 10031.
- [2] R. Bernini, E. Mincione, R. Saladino, "Reazione di Bayer-Villiger in acqua ossigenata e metilreniotriossido: conversione di flavanoni in lattoni e chinoni", Atti del V Convegno Nazionale di Chimica delle Sostanze Naturali, Napoli, 21-23 Giugno 2000.
- [3] R. Saladino, V. Neri *et al.*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2000, 581.
- [4] R. Saladino, E. Mincione *et al.*, "Environmentally benign 4-polyvinylpyridine supported methyltrioxorhenium complexes as novel heterogeneous catalysts for oxidation of phenol and methoxy benzene derivatives", National American Chemical Society Congress, San Francisco, 26-30 March 2000.
- [5] O.A. Attanasi, S. Buratti, P. Filippone, *La Chimica e l'Industria*, 1996, **78**, 693.
- [6] E. Mincione, R. Saladino, R. Bernini, "Nuove metodologie ossidative per la funzionalizzazione e la valorizzazione di molecole naturali fenoliche presenti nei reflui agroindustriali" XX Congresso Nazionale della Società Chimica Italiana, Rimini, 4-9 Giugno 2000.

