



Forme Inusuali di Energia in Sintesi: Ultrasuoni.

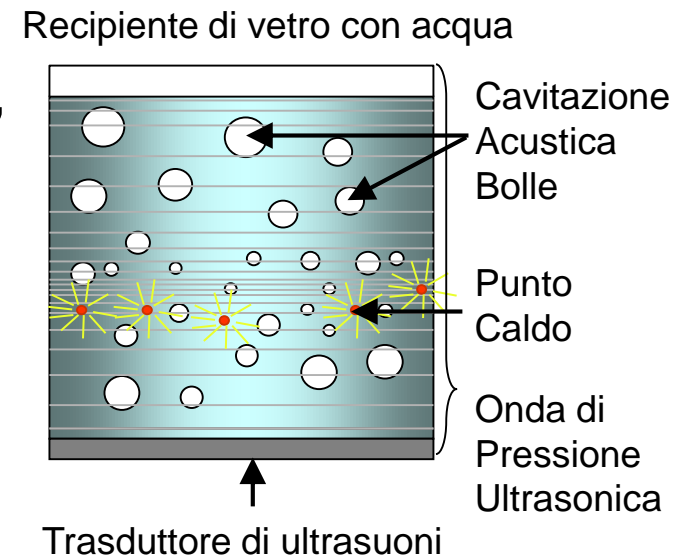
Prof. Attilio Citterio

Dipartimento CMIC "Giulio Natta"

<http://iscamapweb.chem.polimi.it/citterio/education/course-topics/>

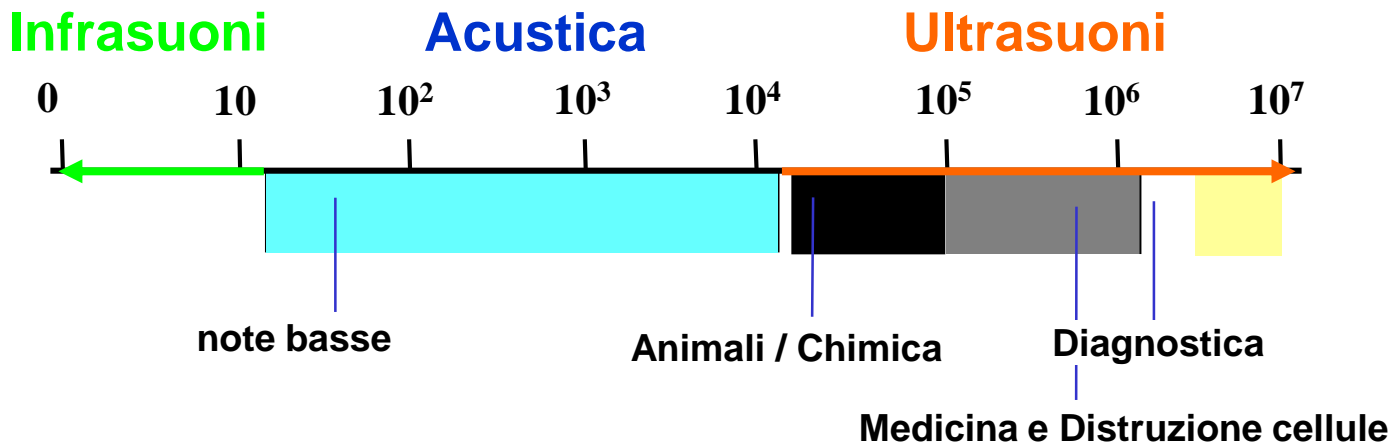
Ultrasuoni

- Radiazione a ultrasuoni (radiazioni di frequenza 20-10 000 kHz)
- 1880 Piezoelettricità (coniugi Curie)
- 1893 Galton-1912 TITANIC
- 1912 Behm (tecnica Echo)
- 1917 Langevin (variazione ultrasonica, Iceberg, Sottomarini)
- 1945 Applicazioni in chimica





Ultrasuoni/Sonochimica – Fondamenti.



Orecchio umano



16 Hz – 18 kHz

Ultrasuoni a potenza convenzionale



20 kHz – 100 kHz

Intervallo esteso per la sonochimica



20 kHz – 2 MHz

Ultrasuoni per diagnostica

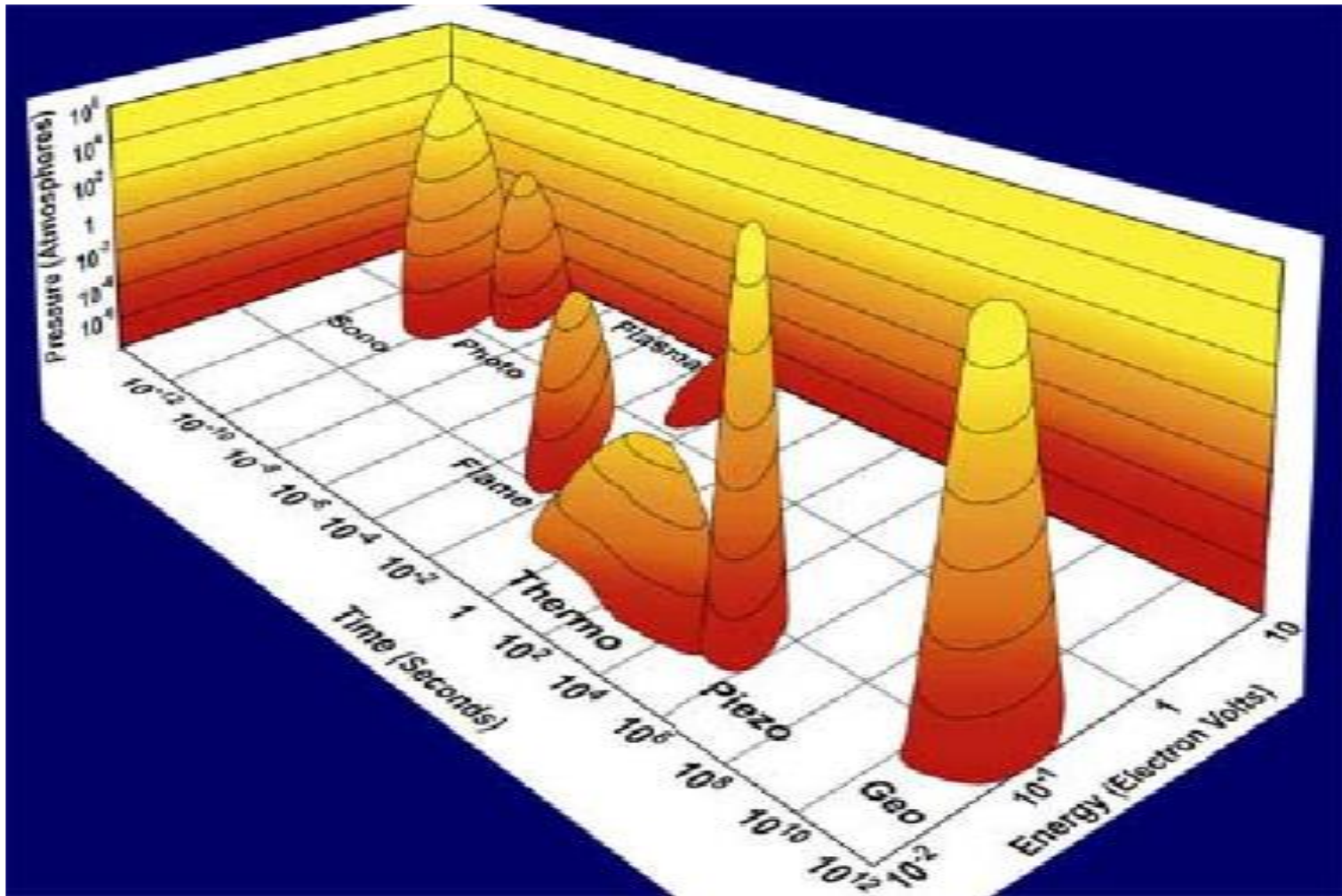


5 MHz – 10 MHz

Intervalli di frequenza del suono



Rappresentazione dei Processi Energetici.



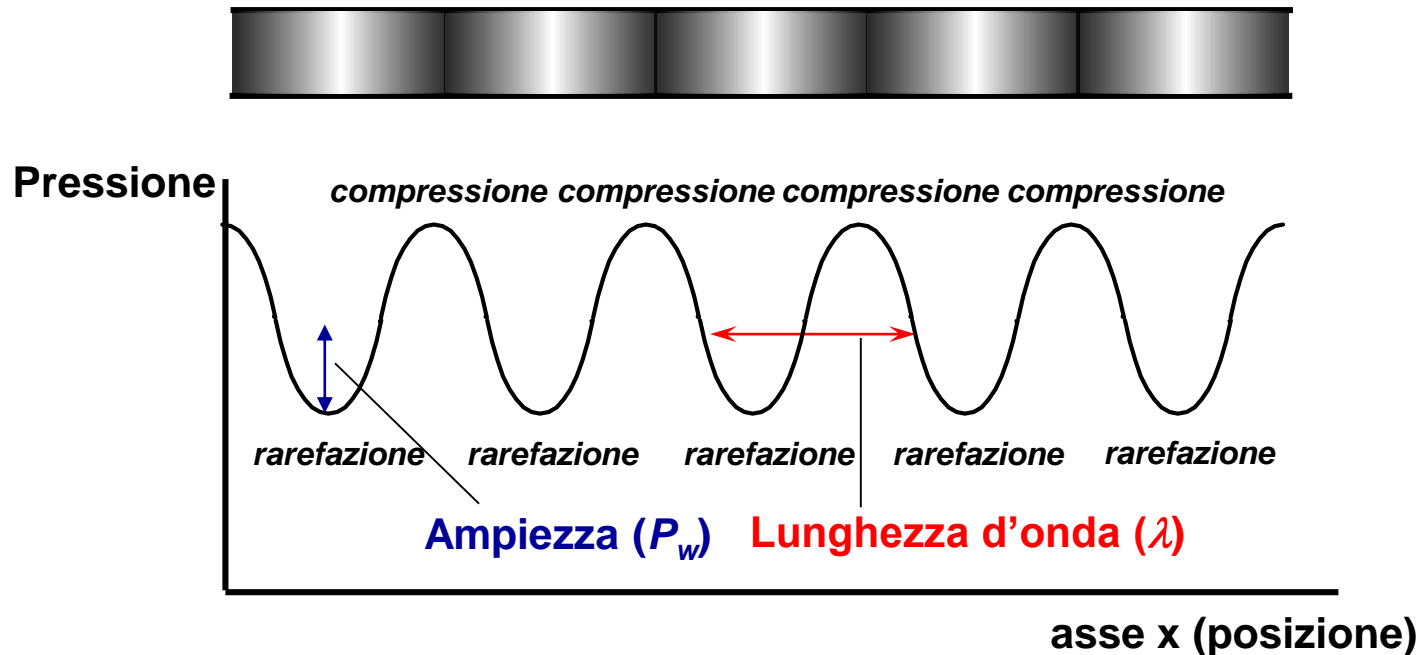
Suslick, K.S. et al. Acoustic Cavitation and its Chemical Consequences *Phil. Trans. Roy. Soc.* 1999, 357, 335.



Ultrasuoni/Sonochimica – Fondamenti.

Trasmissione del suono attraverso un mezzo

Gli ultrasuoni viaggiano attraverso un liquido come un'onda longitudinale, cioè, le molecole del liquido oscillano attorno alle loro posizioni di equilibrio nella direzione del moto dell'onda. Perciò, la pressione effettiva in ogni data regione del liquido è determinata dall'equazione, $P_t = P_h + P_a$, dove P_t = la pressione totale in una specifica regione nel liquido, P_h = pressione idrostatica e P_a = pressione acustica in una particolare regione e tempo.





Ultrasuoni/Sonochimica – Fondamenti (2).

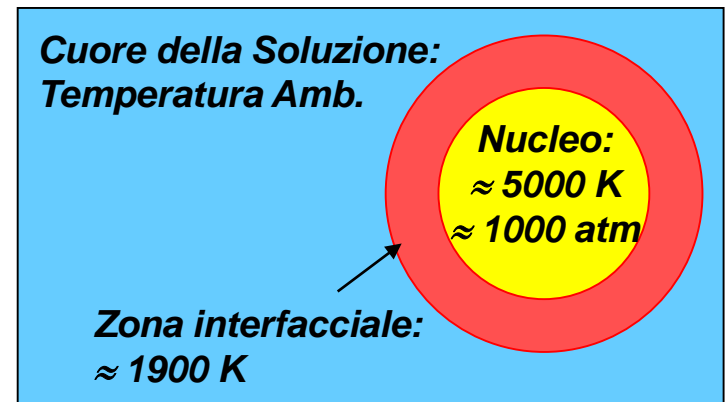
Nucleazione, Crescita e Collasso delle Microbolle:

- Bolle di gas sono intrappolate su impurezze microscopiche (per es., particelle di polvere), presenti intrinsecamente in ogni liquido, o in imperfezioni sulle pareti.
- I nuclei di gas si espandono sotto l'influenza dell'UW e si staccano per formare nel liquido microbolle che continuano ad assorbire energia dall'onda e crescono isotermicamente.
- Quando le microbolle raggiungono una dimensione critica (approssimativamente 2-3 volte il raggio di risonanza), implodono violentemente. Assumendo un collasso adiabatico, si può stimare la temperatura del punto caldo dall'equazione seguente (si noti l'importanza di γ nel determinare la T di collasso e, non essendo adiabatico, l'effetto della conducibilità termica T_f).

$$T_f = T_i \left(\frac{R_{\max}}{R_{\min}} \right)^{3(\gamma-1)}$$

- Dove, T_f è la temperatura del nucleo, T_i è la temperatura ambiente, R_{\max} e R_{\min} sono il raggio massimo e minimo della bolla e γ è il rapporto dei calori specifici (C_p/C_v) del gas all'interno della bolla. $\gamma = 1.67$ per gas monoatomici e 1.40 per gas biatomici.

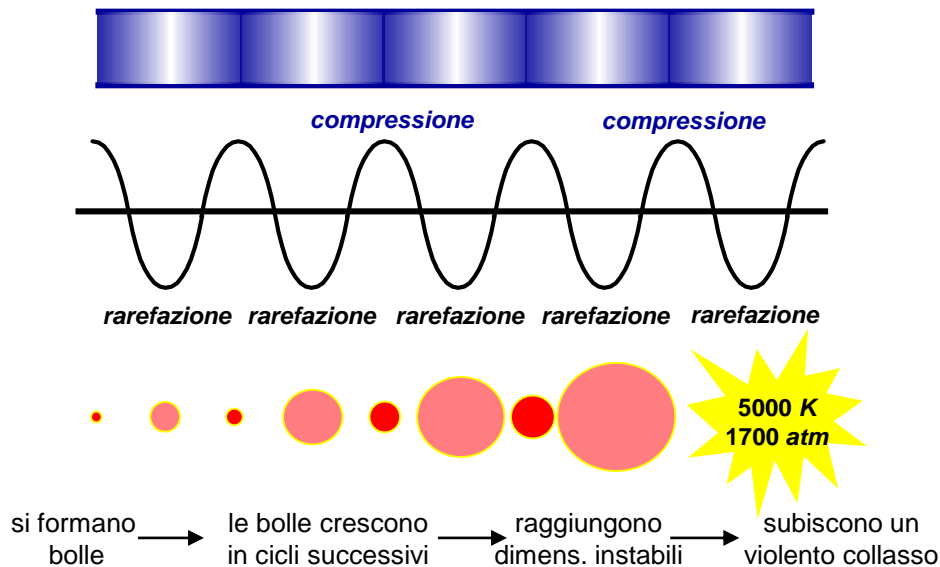
Il Punto caldo Sonochimico*



*Suslick, K.S. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 5641.

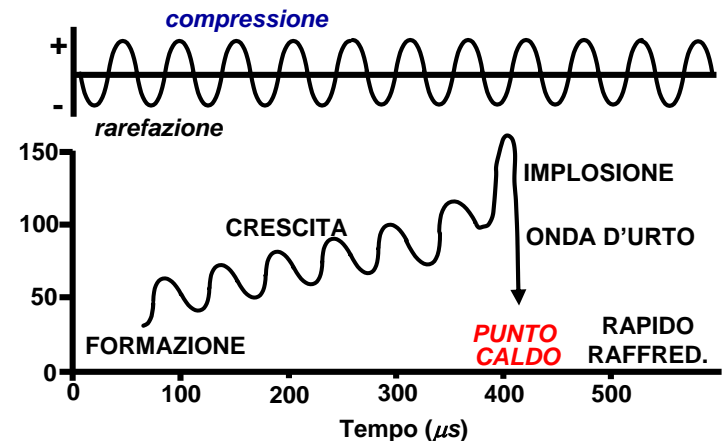


Ultrasuoni/Sonochimica – Fondamenti (3).



Formazione di una bolla acustica
(nella cavità valori altri di T e P
Nel mezzo intense forze di frizione)

CAVITAZIONE TRANSIENTE: L'ORIGINE DELLA SONOCHEMICA



Dimensioni delle bolli e
dinamica della cavitazione
Cavitazione transiente

Suslick et al., *Chem. Mat.*, 1996



Sonochimica: Dinamica delle Bolle.

Dinamica della cavitazione delle bolle: equazione Rayleigh-Plesset

$$\rho \left[R \frac{\partial^2 R}{\partial t^2} + \frac{3}{2} \left(\frac{dR}{dt} \right)^2 \right] = \left(P_h - P_v + \frac{2\theta}{R_0} \right) \left(\frac{R_0}{R} \right)^{3k} - P_k - P_a + P_v - \frac{2\theta}{R}$$

ρ - densità del solvente, R – raggio della bolla; P_h – pressione idrostatica, P_a – pressione acustica, P_v – tensione di vapore, $k = C_p/C_v$ – indice politrofico, e θ parametro complesso che tiene conto della tensione superficiale

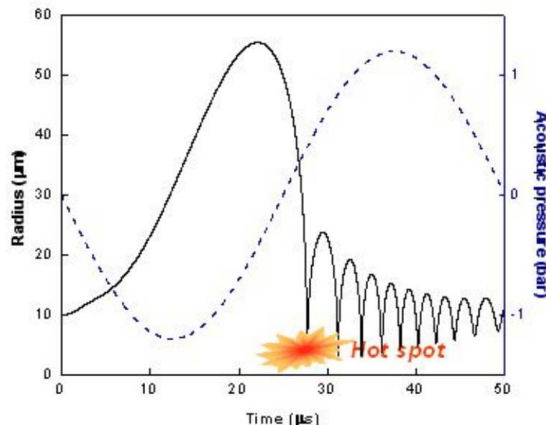
Tempo di collasso:

$$t_i = 0.915R \sqrt{\frac{\rho}{(P_h + P_a - P_v)}}$$

$\nu = 20$ kHz

$I = 1$ W/cm²

$t_i = 0.7-0.8$ μ sec



Raggio della bolla:

$$R_0 = \frac{4}{3Wa} (P_A - P_h) \left(\frac{2}{\rho P_a} \right)^{1/2} \left[1 + \frac{2(P_A - P_{hc})}{3P_h} \right]^{1/3}$$

$Wa = 2\pi Fa$ applicata frequenza d circolare

H₂O:

ν , kHz

R , μ m

18

150

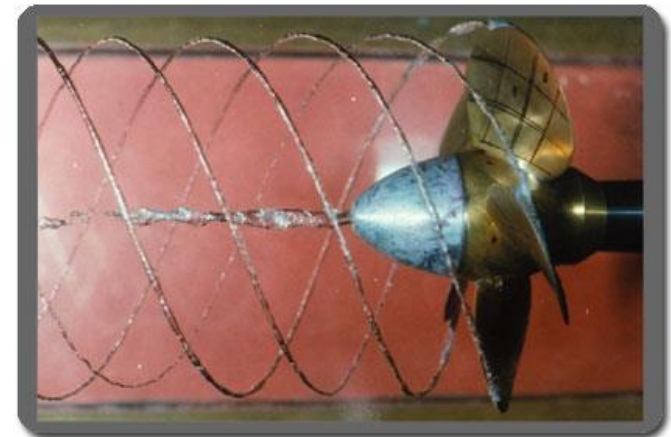
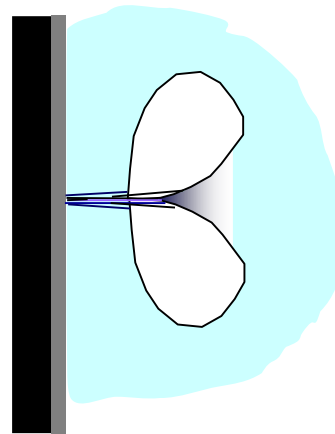
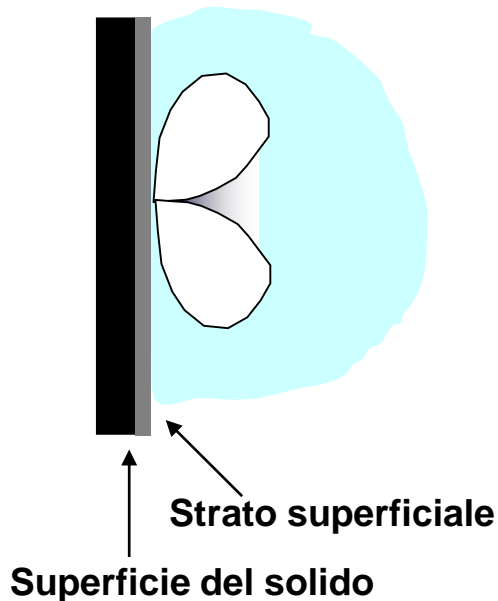
1000

3.3



Cavitazioni Acustiche.

Il flusso di liquido da un lato delle bolle che collassano produce un potente getto di liquido verso la superficie



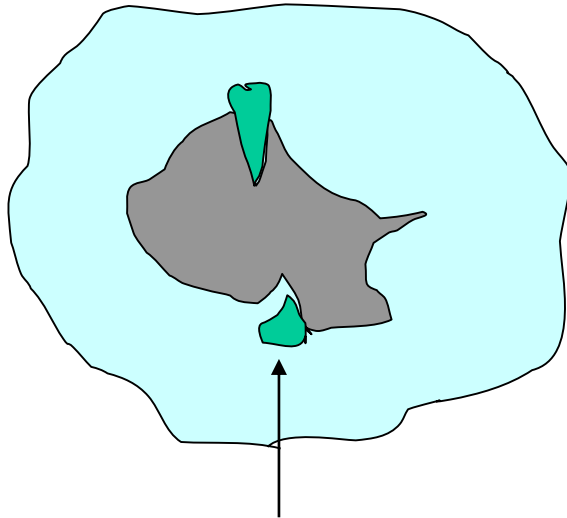
**Pulizia delle superfici
distruzione dello strato superficiale
Attivazione della superficie
Miglior trasferimento di massa e calore**

Cavitazioni acustiche in sistemi solido/liquido



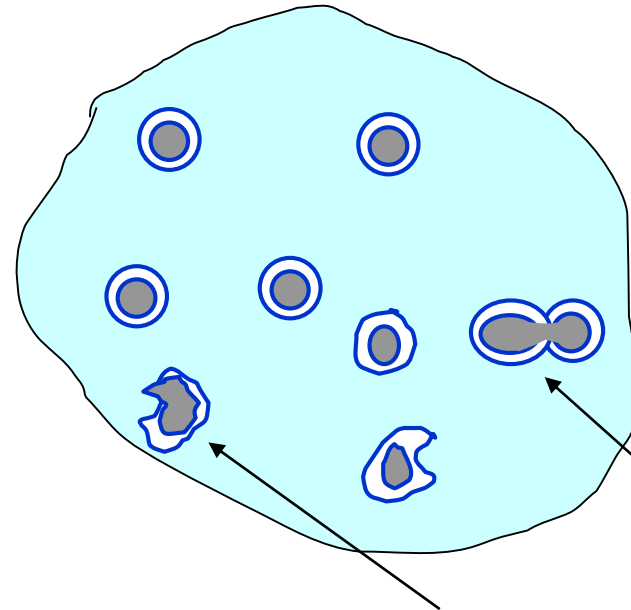
Cavitazioni Acustiche (2).

PARTICELLE GRANDI



Cavitazione superficiale dovuta a difetti che portano a **frammentazione**

PARTICELLE PICCOLE



Le collisioni portano a **erosione superficiale** o **fusione**

Cavitazioni acustiche in sistemi solido/liquido

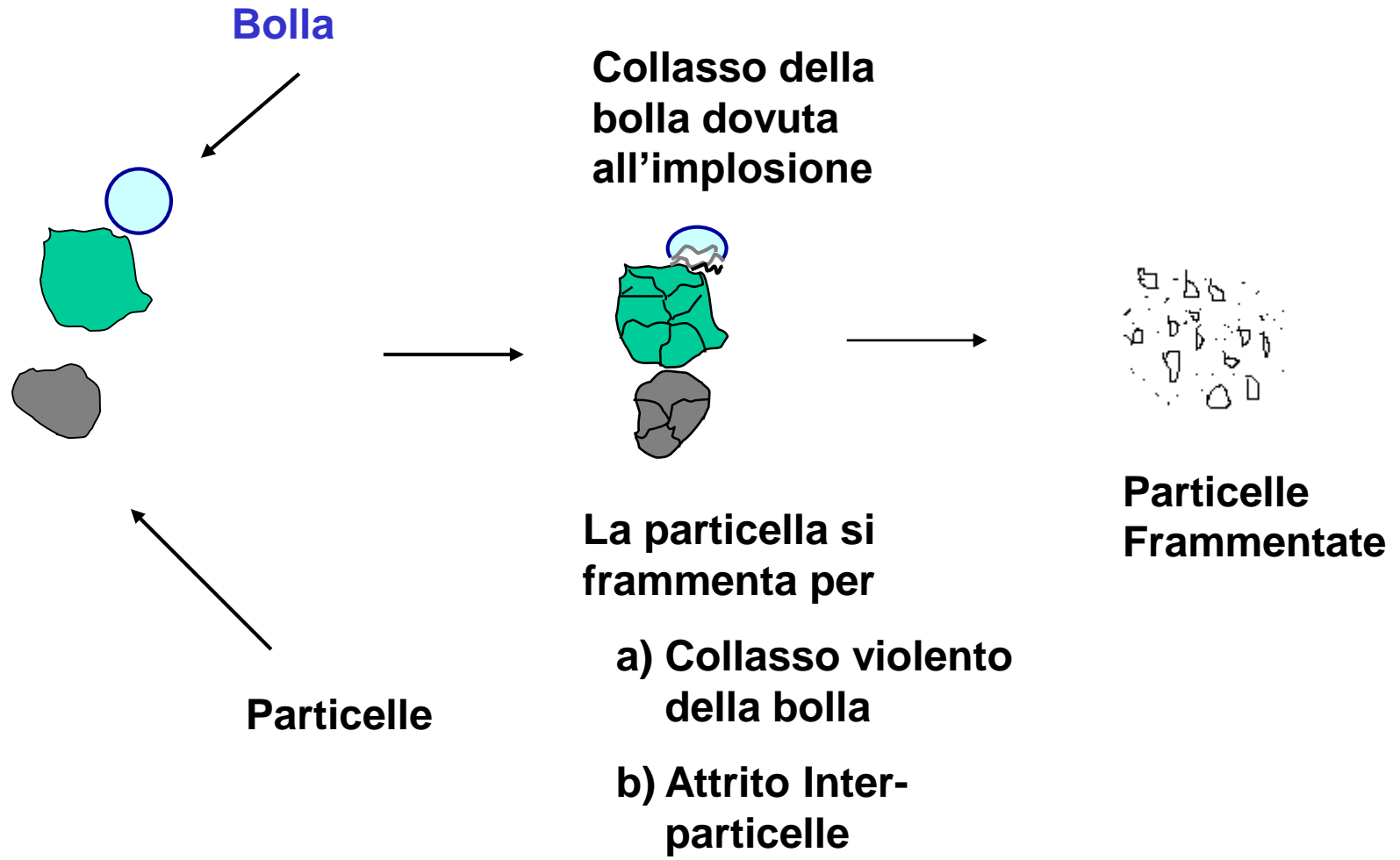


Effetti dei Parametri sulla Cavitazione.

Parametro	Effetto
Temperatura	L'aumento della temperatura porta ad aumentare la tensione di vapore, aumenta la cavitazione e diminuisce il collasso di cavitazione. Ciò consente di avere la cavitazione a minore intensità acustica
ampiezza / Intensità degli US	Un aumento nell'intensità provoca un aumento negli effetti sonochimici. Però l'intensità non può aumentare indefinitamente. Con l'aumento della pressione, la bolla può crescere così tanto per rarefazione che il tempo disponibile per il collasso è insufficiente. Può portare il comportamento degli US da effetti lontani a effetti vicini.
Frequenza degli US	Come la frequenza degli ultrasuoni aumenta, la produzione e intensità della cavitazione nei liquidi diminuisce.
Pressione esterna / pressione idrostatica	L'aumento della pressione esterna porta ad aumentare sia la soglia di cavitazione che l'intensità del collasso delle bolle.
Velocità di flusso	Poiché il flusso produce pressioni negative, la velocità di flusso riduce la soglia di cavitazione. Il flusso disturba anche i campi stazionari.
Solvente	La tensione di vapore e la viscosità dipendono dal solvente. Alti valori facilitano la cavitazione (si veda l'effetto di T e P)
Viscosità / tensione superficiale	La cavitazione si produce con maggiore difficoltà in liquidi viscosi o in liquidi con alta tensione superficiale
Trascinamento gas	L'aumento nel contenuto di gas in liquidi porta all'abbassamento della soglia di cavitazione



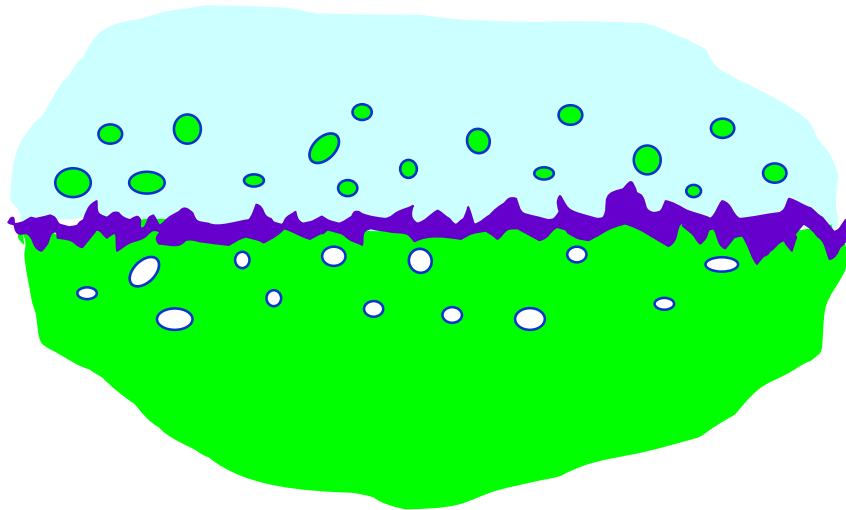
Sono-Frammentazione (Riduzione della Dimensioni).





Cavitazioni Acustiche (3).

Sistemi eterogenei solido/liquido



Potente distruzione
della separazione
tra fasi

Incremento della velocità di dissoluzione con Ultrasuoni:

$$-\frac{\delta C_a}{\delta t} = kS(C_A^* - C_A)$$

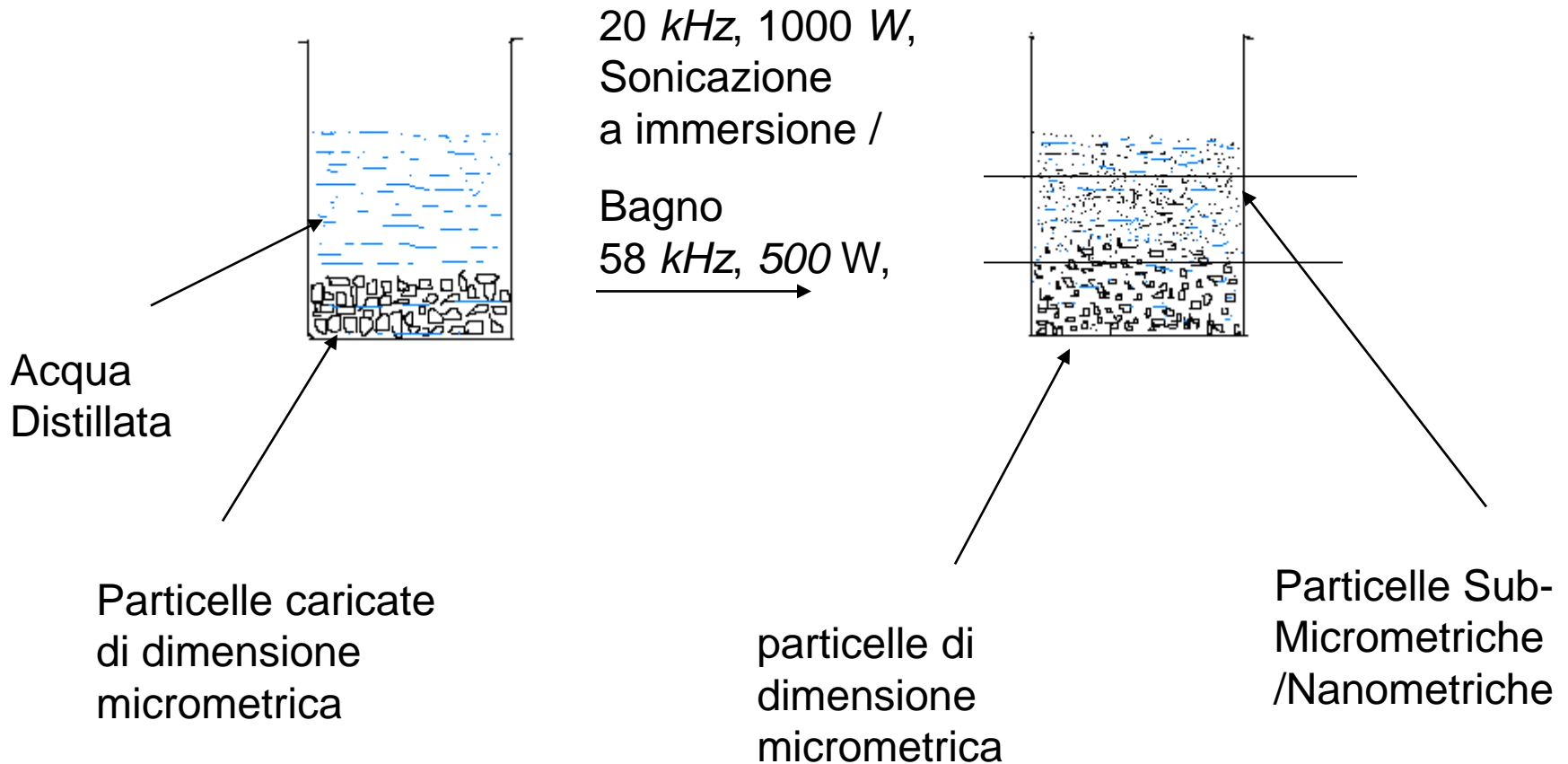
Aumentata solubilità per il locale riscaldamento, super-saturazione

Aumentata per erosione

Aumentata per micro-flussi



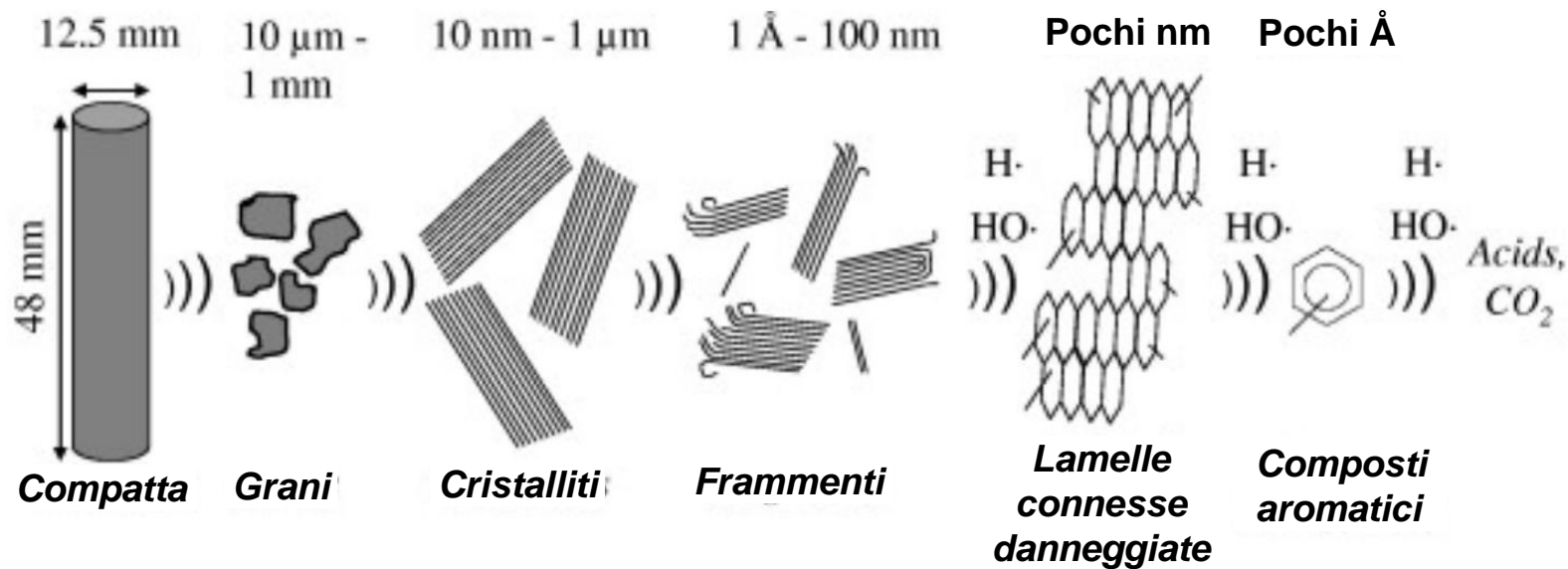
Campioni Solidi Trattati con Ultrasuoni.





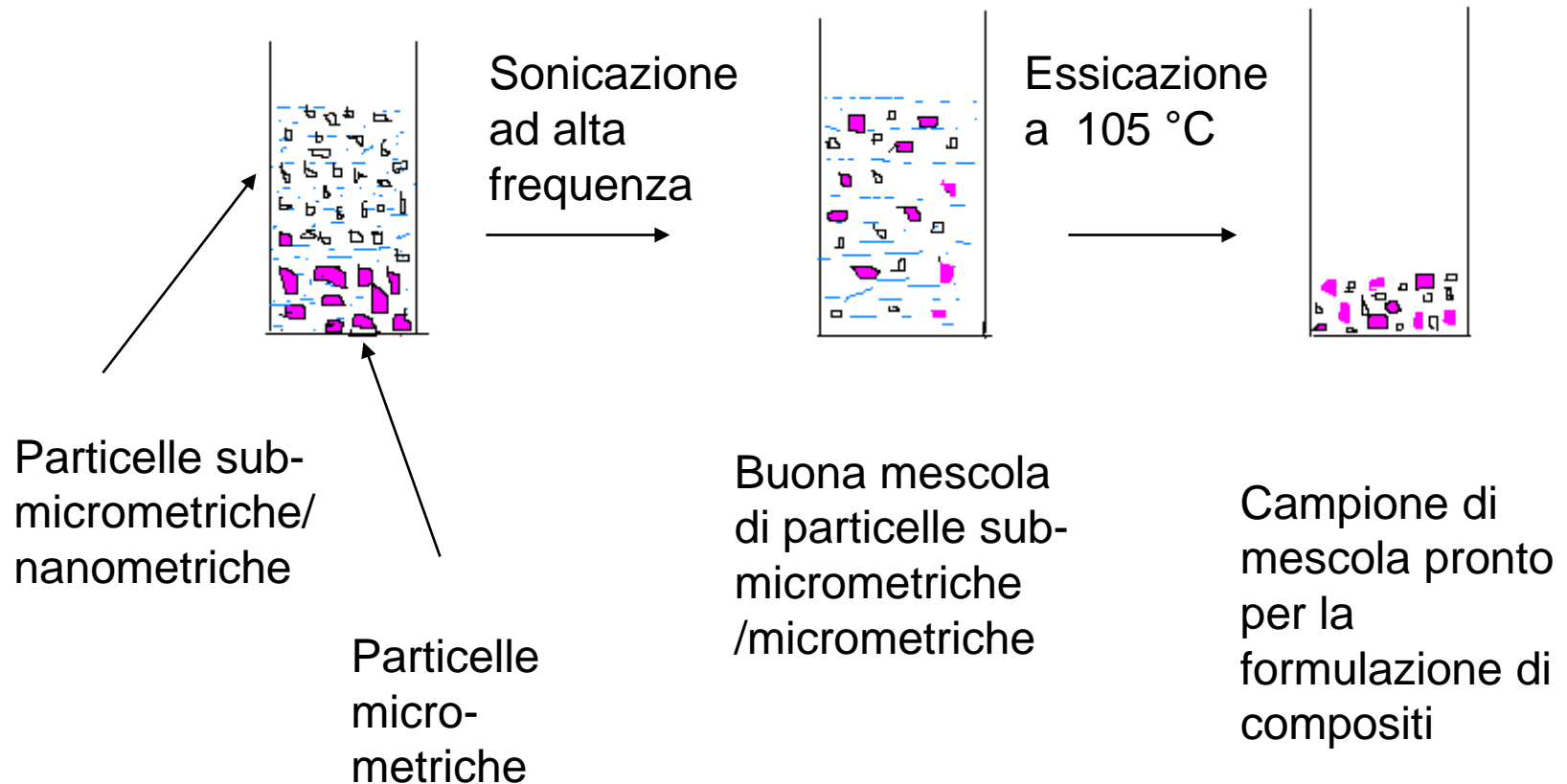
Effetti Meccanici e Chimici.

Sonochimica della grafite in acqua





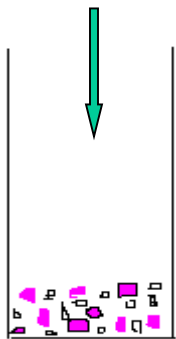
Particelle Sono-Mescolate per Formulazione di Compositi.



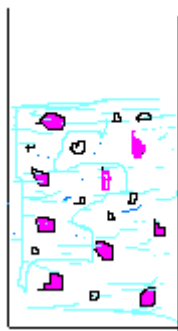


Preparazione di Precursore Polimerico e Composito Polimerico.

Solvente
e.g. CH_2Cl_2

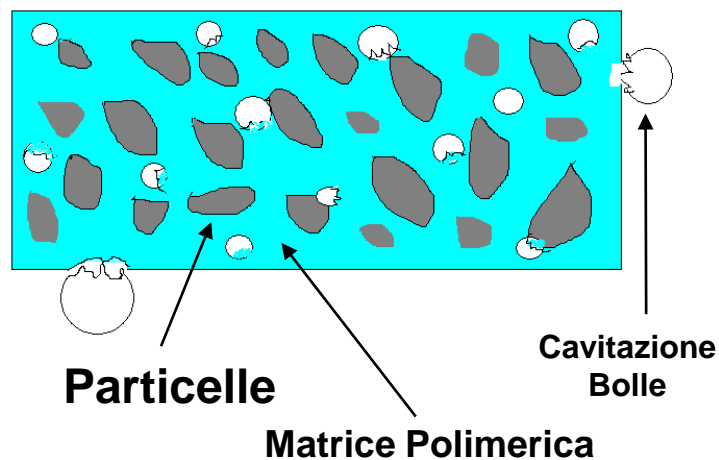


sonicazione
per 2 min



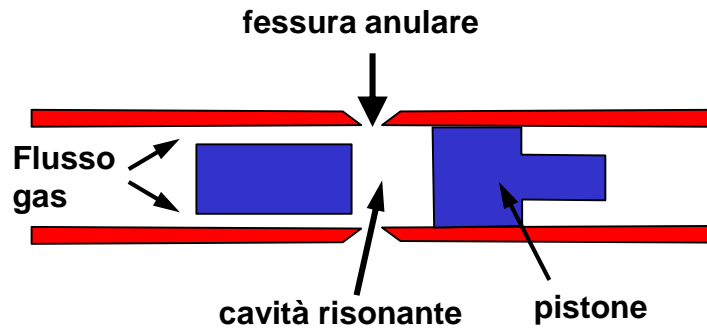
Precursore
Polimerico
(Particelle
disperse in
solvente)

Campione di
mescola pronto
per la
formulazione
del composito

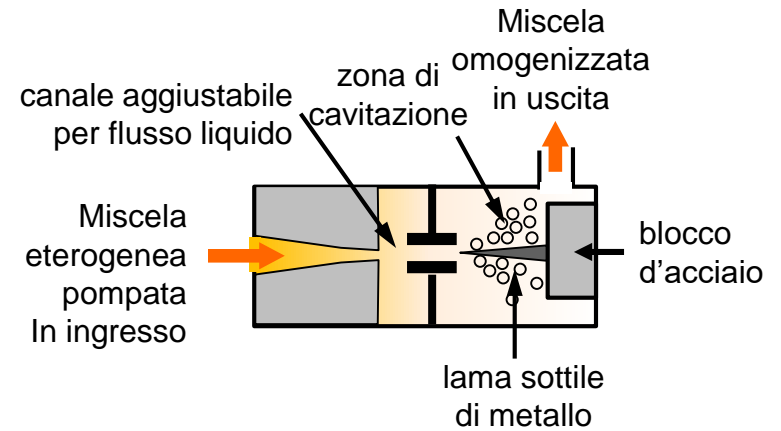




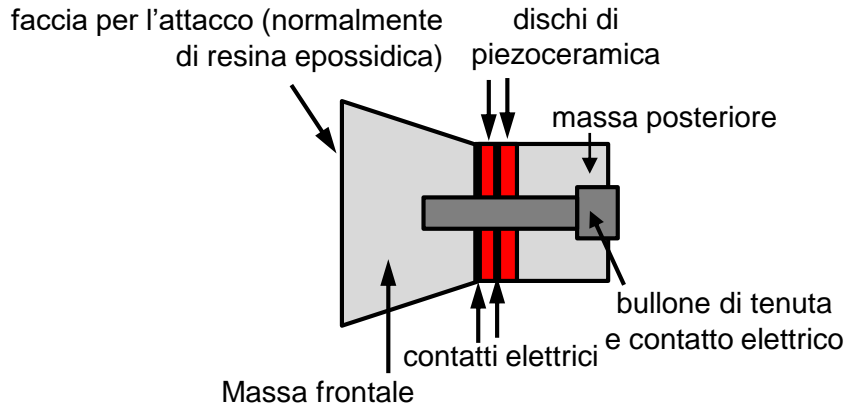
Ultrasuoni/Sonochimica – Trasduttori.



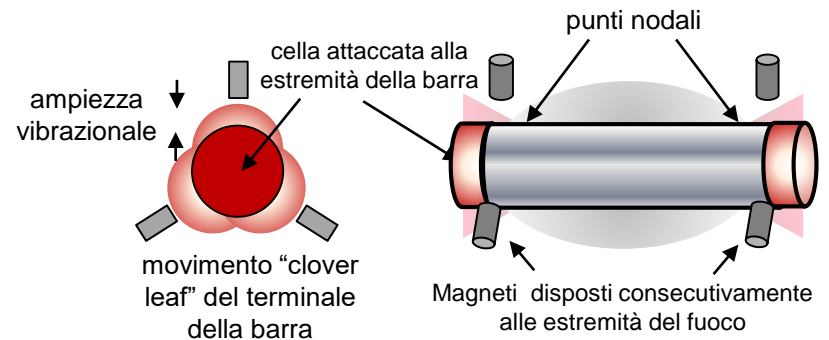
Galton whistle (fisico)



Liquid whistle (fisico)



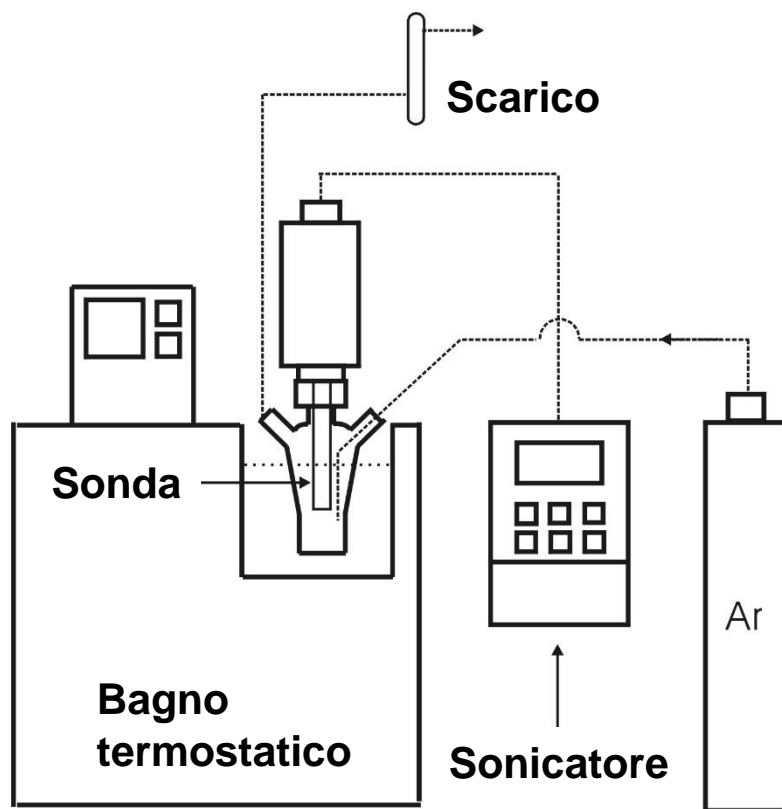
Trasduttore a giunzione piezoelettrica



Trasduttore magnetostrittivo

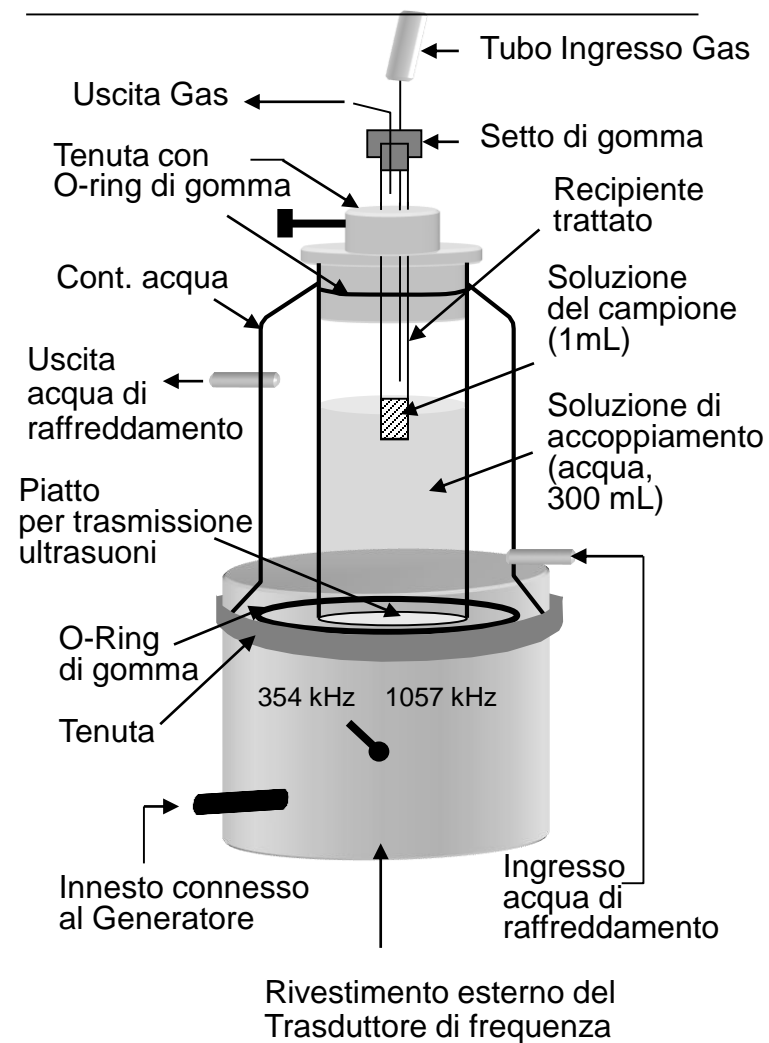


Assetto di Laboratorio.



Suslick et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1998

Figure 1: Apparato costruito da L3-Communications - ELAC Nautik GmbH, Germania.





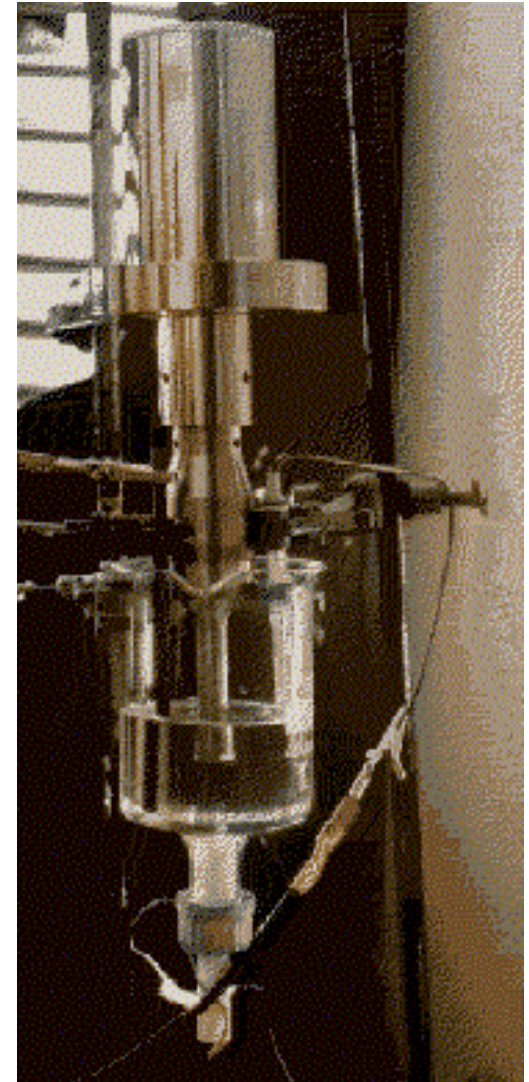
Ultrasuoni/Sonochimica – Parametri Sperimentali.

Parametro sperimentale	Parametro Fisico	Effetto
Frequenza Acustica	Periodo del collasso delle bolle	Variazione delle dimensioni delle bolle
Potenza Acustica	Dimensione della zona di reazione	Numero di fenomeni di cavitazione nell'unità di volume
Temperatura	Tensione di vapore del liquido; Attivazione termica	Contenuto delle bolle, Intensità del collasso Reazioni secondarie
Pressione Statica	Pressione totale Solubilità del gas	Intensità del collasso Contenuto delle bolle
Gas	Rapporto Politrop Conducibilità termica Reattività chimica Solubilità	Intensità del collasso Reazioni Primarie e secondarie Contenuto delle bolle
Solvente	Tensione di vapore e Tensione superficiale Viscosità Reattività chimica	Intensità del collasso Limite della cavitazione transiente Reazioni Primarie e secondarie



Ultrasuoni/Sonochimica – Applicazioni.

- Industria elettronica (rivestimenti con metalli)
- Terapia (chirurgia), diagnostica
- Industria alimentare (omogeneizzazione)
- Materiali
 - Metallurgia
 - Ceramici
- Sintesi composti organici
- Sintesi inorganiche
- Applicazioni ambientali





i) *Le Tre Regioni di Attività Chimica* :

Le reazioni sonochimiche possono avvenire in tre differenti regioni.

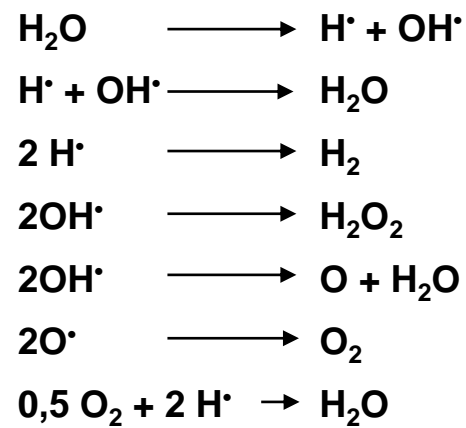
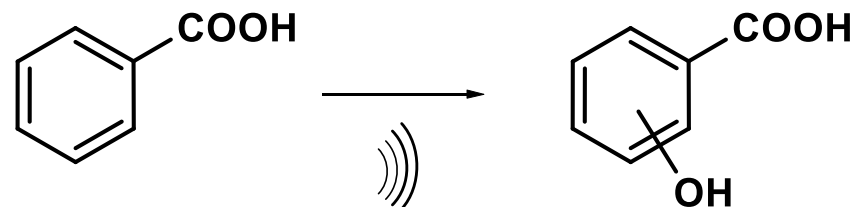
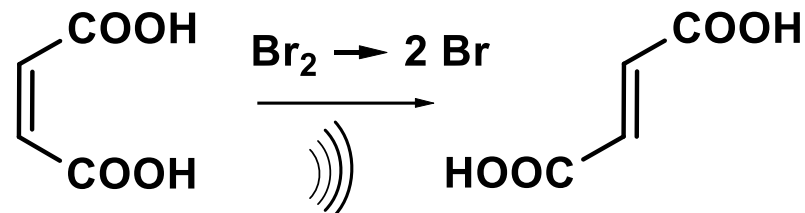
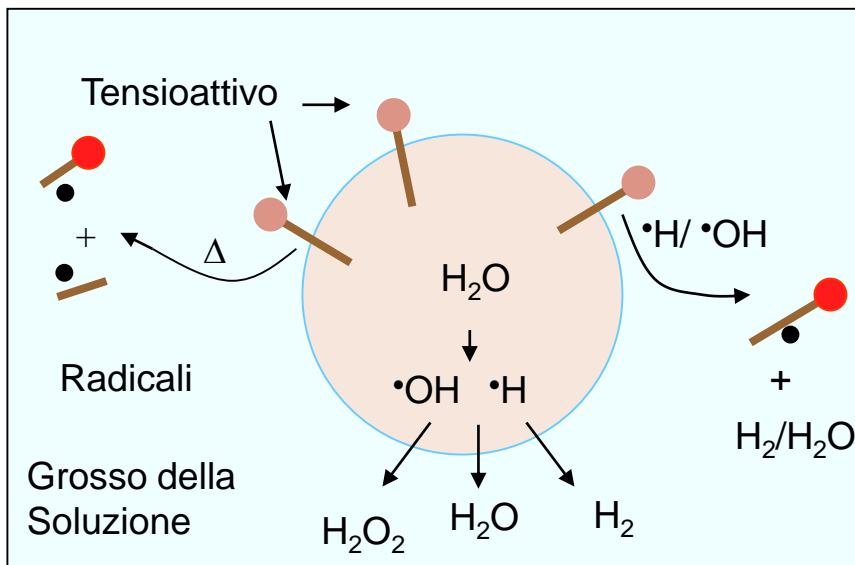
- **Regione 1:** interno delle bolle di gas collassanti (cioè, nel nucleo) in cui si hanno temperature e pressioni molto alte. In queste condizioni i vapori del solvente nella bolla subiscono reazioni di pirolisi.
- **Regione 2:** interfaccia tra le bolle che collassano e il grosso del solvente, dove esistono alti gradienti di temperatura e pressione. In soluzioni acquose, l'efficienza relativa dei soluti non-volatili a decomporre termicamente o a intrappolare i radicali formati nei punti caldi dipende dalla loro abilità ad accumularsi all'interfaccia gas-soluzione della microbolla in fase di crescita.
- **Regione 3:** il grosso della soluzione a T ambiente. I radicali liberi formati nelle regioni calde possono diffondere nella soluzione e reagire per dare prodotti simili a quelli formati nell'assorbimento di radiazioni in acqua. Così, la sonochimica si può in parte capire in termini di combinazione di chimica di combustione e di radiazioni.



Ultrasuoni/Sonochimica – Sintesi.

Sonochimica in acqua :

Bolla che collassa per Cavitazione



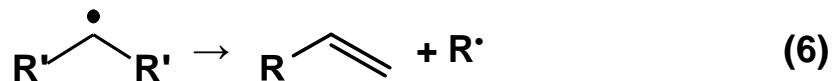
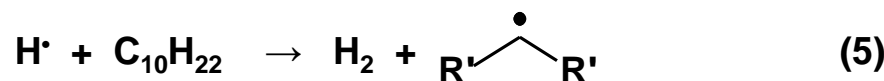
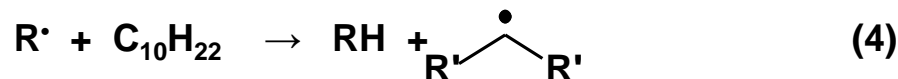


Schema I: Meccanismo a Catena Radicalica (Rice) ^a

Iniziazione:



Propagazione:



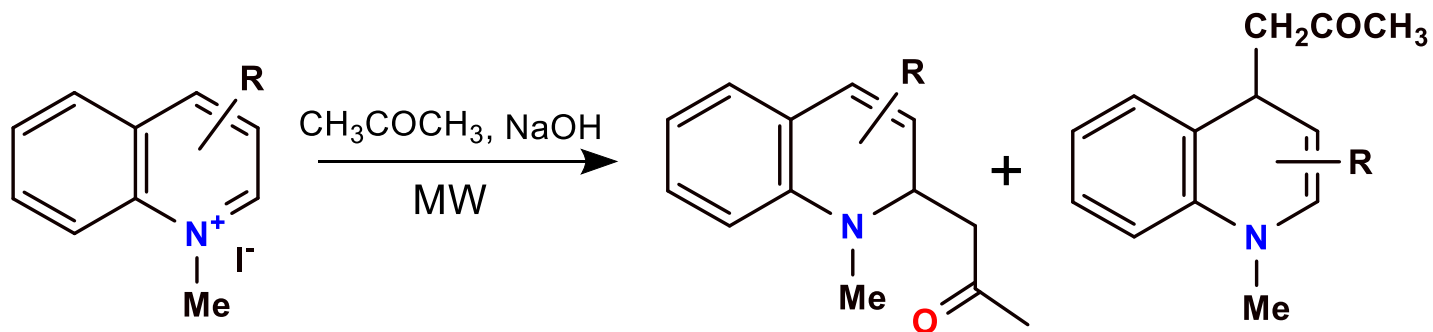
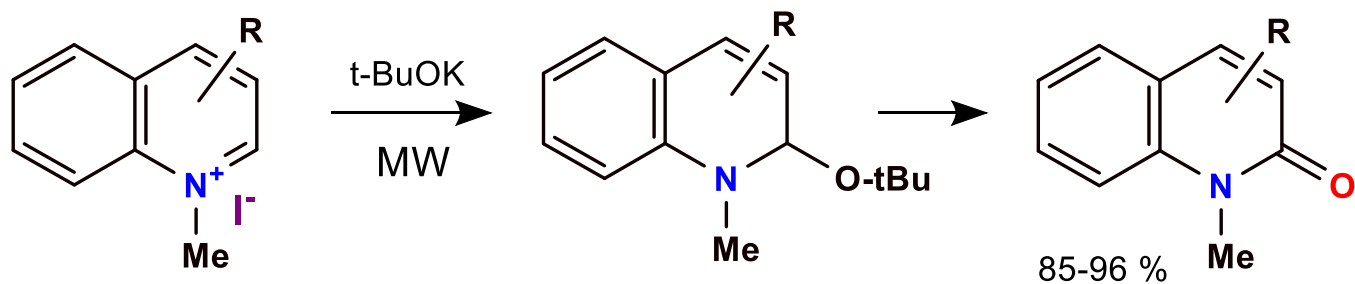
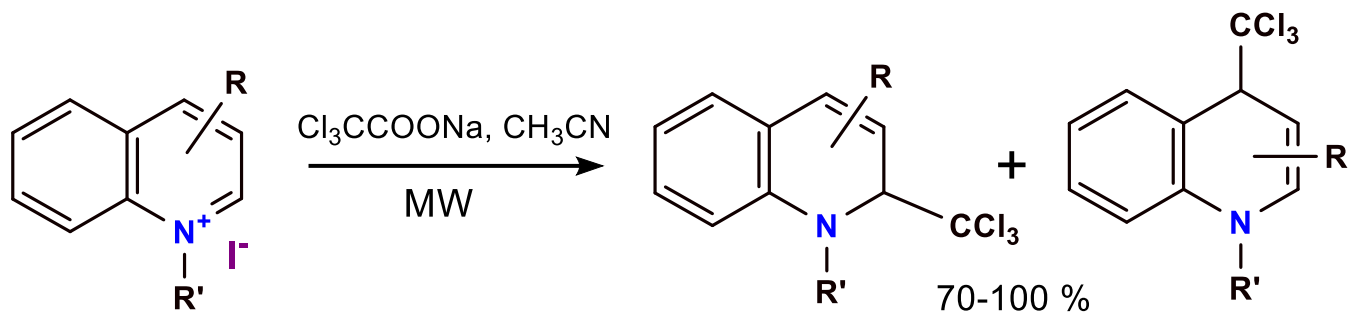
Terminazione:



^a R^\bullet = radicale terminale, $\text{R}'-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{R}'$ = radicale interno.

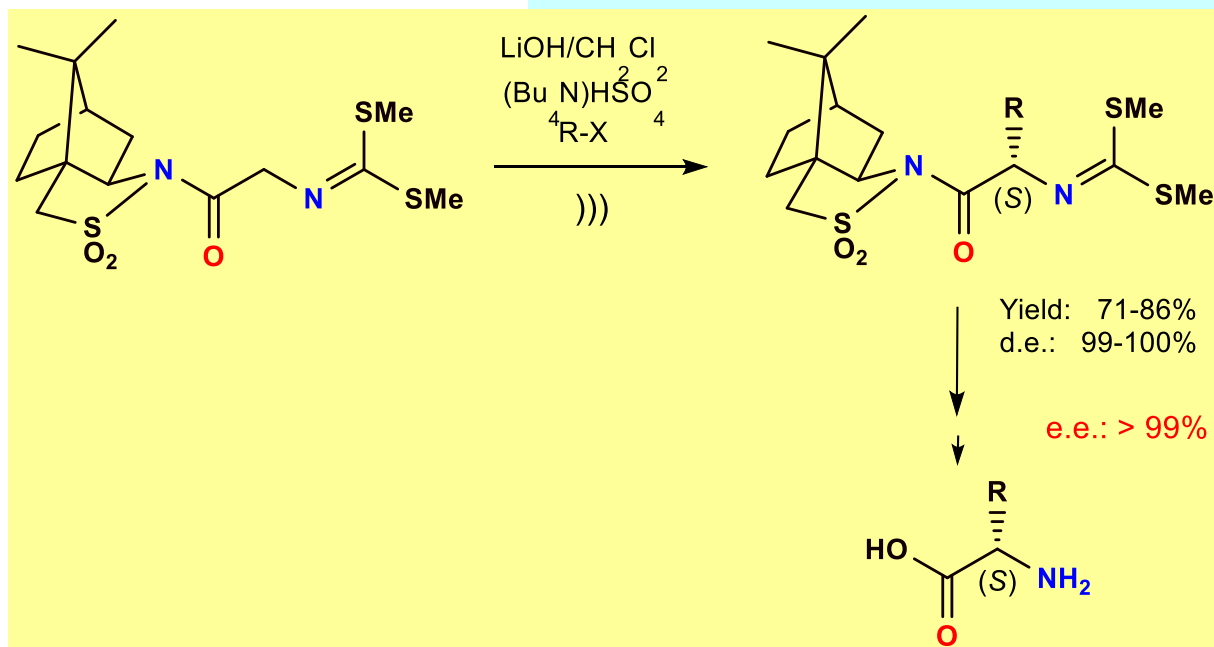
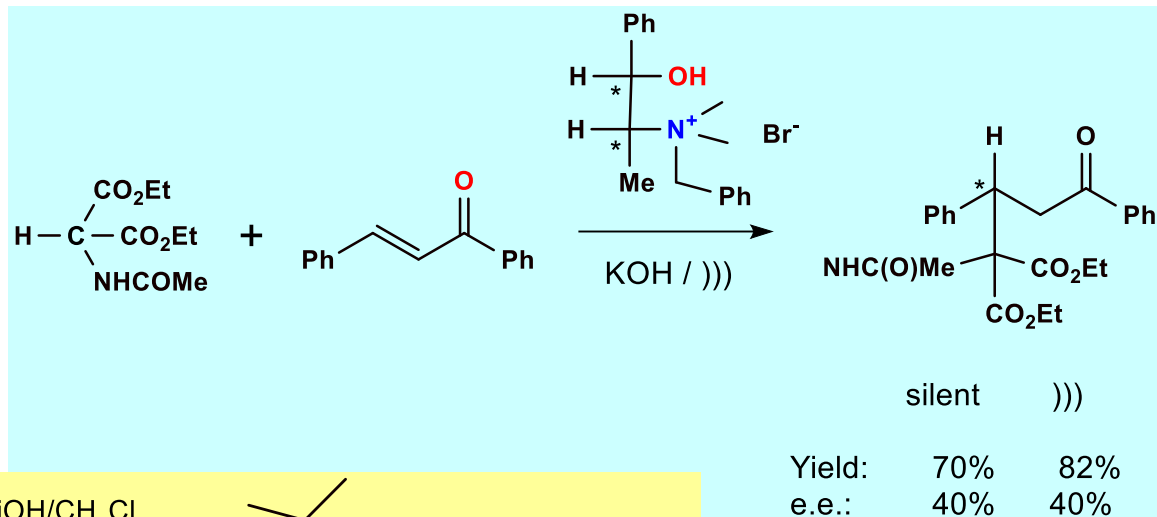


Ultrasuoni/Sonochimica – Sintesi (3).



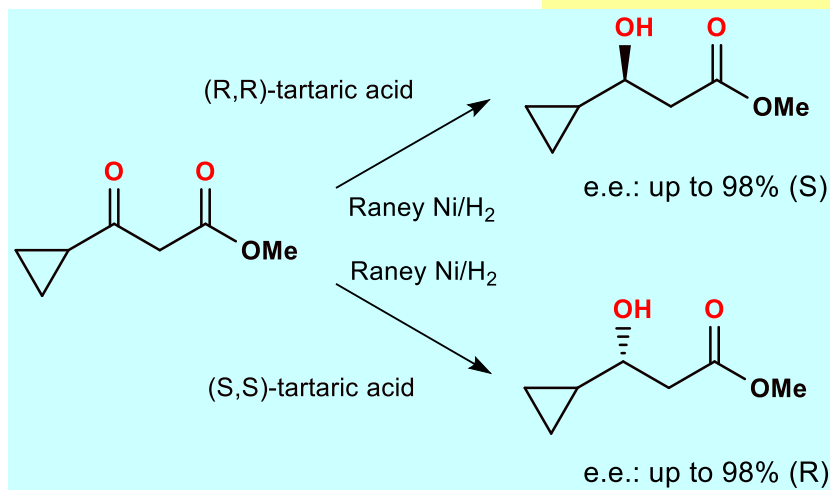
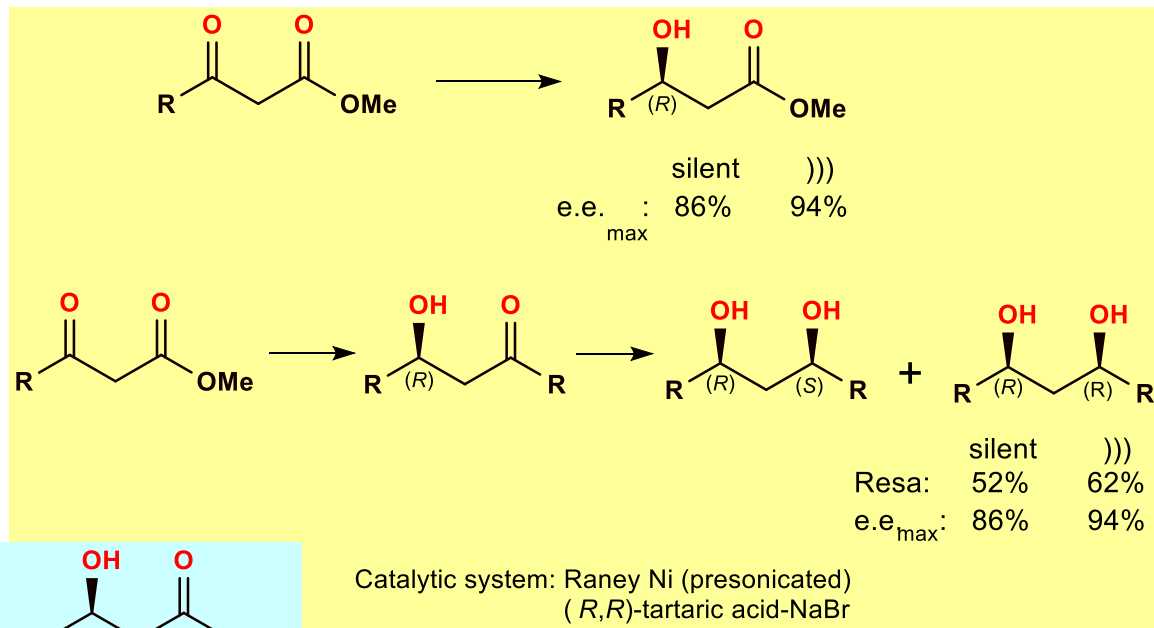


Ultrasuoni/Sonochimica – Sintesi (4).





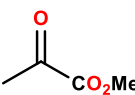
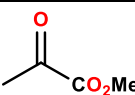
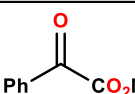
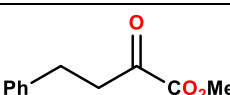
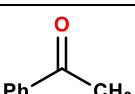
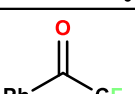
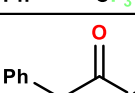
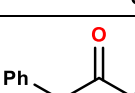
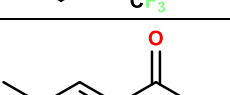
Ultrasuoni/Sonochimica – Sintesi (5).





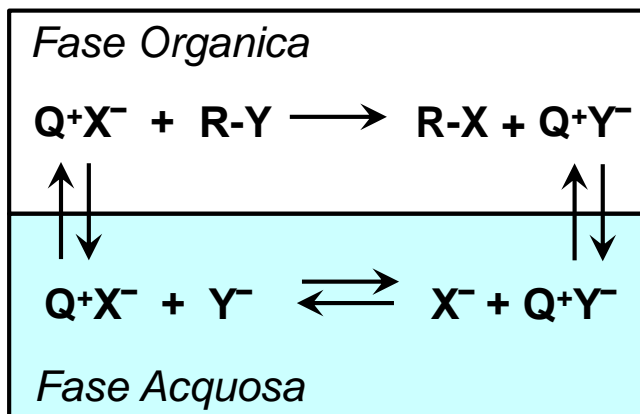
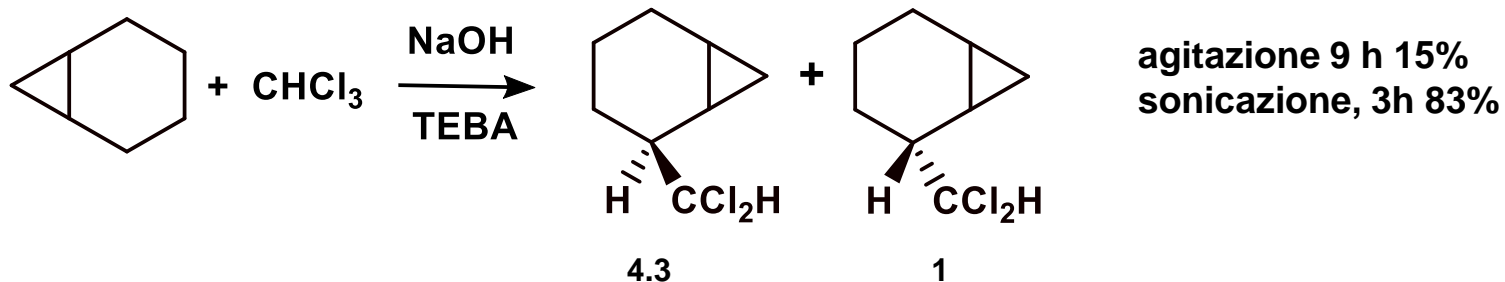
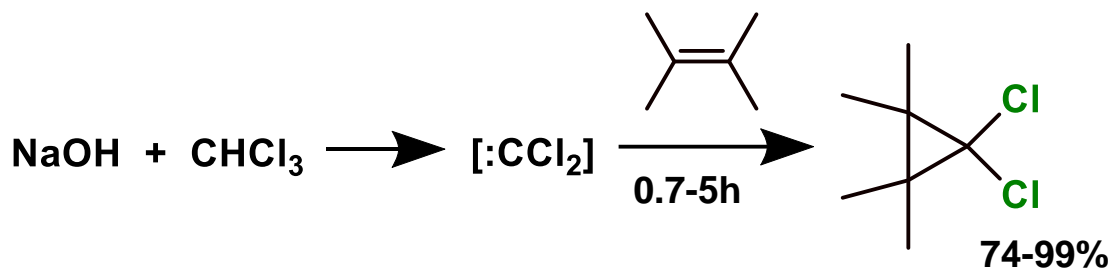
Ultrasuoni/Sonochimica – Sintesi (6).

Idrogenazione enantioselettiva sonochimica e silente di chetoni attivati, chetoesteri e acidi carbossilici insaturi su 5% Pt/Al₂O₃ (C=C doppio legame) e 5% Pd/Al₂O₃ (C=C doppio legame) usando diversi modificatori cinchoninici sotto pressione di idrogeno

Substrato	modificatore	Cataliz.	Pressione idrogeno (bar)	Solvente	Mag. prodotto	Resa ottica (ee%)	
						No MW	MW
	CD	E4759	10	AcOH	R	94	95
	CD	E40655	10	AcOH	R	85	97
	MeOH/CD	E40655	10	AcOH	R	78	98
	CD	E4759	10	AcOH	R	88	92
	CD	E4759	10	AcOH	R	79	96
	CN	E4759	10	AcOH	S	85	92
	CD	E4759	10	DBC	R	6	8
	CD	E4759	10	DBC	R	46	49
	CD	E4759	10	DCB	R	7	8
	CD	E4759	10	DCB	R	18	18
	CD	E4759	50	Toluene	S	50	62



US in Catalisi per Trasferimento di Fase.



Catalisi per trasferimento di Fase





Ultrasuoni/Sonochimica – Nano-Sintesi.

- **Sonochimica:** le molecole subiscono una reazione chimica per applicazione di potenti ultrasuoni (20 *kHz* – 10 *MHz*)
 - La cavitazione acustica può rompere i legami chimici
 - Teoria “Punto caldo” : All’implosione della bolle, si realizzano temperature molto alte per pochi nanosecondi; segue un rapido raffreddamento (10^{11} *K/s*)
 - Le alte velocità di raffreddamento impedisce la cristallizzazione del prodotto, perciò si formano nanoparticelle amorfe.
- **Processo superiore per:**
 - Preparazione di prodotti amorfi (“spegnimento freddo”)
 - Inserimento di nano-materiali in materiali mesoporosi
 - per “scorrimento acustico”
 - Deposizione di nanoparticelle su superfici ceramiche e polimeriche
 - Formazione di micro- e nano-sfere proteiche
 - Sferizzazione sonochimica
 - Particelle molto piccole



Ultrasuoni/Sonochimica – Sintesi: Esempi.

- S^{-2} , Se^{-2} , Te^{-2}
 - usati in rivelatori di ottica non-lineare, dispositivi fotorifrattivi, celle solari fotovoltaiche, supporti per stoccaggio ottico
- Oro, Co, Fe, Pt, Ni, Au/Pd, Fe/Co
- Ossidi Nanofasi (titania, silice, ZnO, ZrO_2 , MnO_x)
 - Dispersioni più uniformi, maggiore area superficiale, migliore stabilità termica, purezza di fase di titania nanocristallina
- Rivestimento di MgO su $LiMn_2O_4$
- Particelle magnetiche di Fe_2O_3 disperse in matrici di MgB_2
- Nanotubi di C, idrocarburi, TiO_2 , $MeTe_2$
- Nanocilindri di Bi_2S_3 , Sb_2S_3 , Eu_2O_3 , WS_2 , WO_2 , CdS, ZnS, PbS, Fe_3O_4
- Nanofili di Se



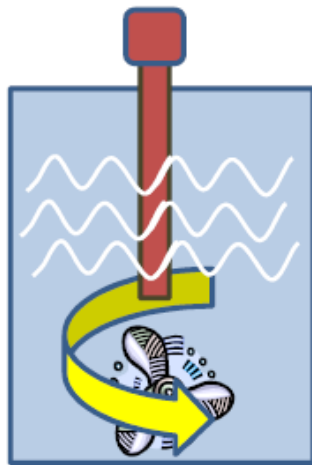
Effetti degli US sulla Cristallizzazione.

- Controlla l'innesco della cristallizzazione (inseminazione indotta)
 - Le bolle di cavitazione agiscono da nuclei per la crescita di cristalli
- Controlla la successiva crescita dei cristalli
- Produce cristalli più uniformi di dimensioni omogenee progettabili
- Fornisce velocità di cristallizzazione controllata e uniforme tramite la soluzione sopra-satura
- Produce una frammentazione dei semi
 - aumenta il numero di nuclei presenti nel mezzo
- Previene le inclusioni
- Previene l'incrostamento dei cristalli sugli elementi refrigeranti in liquidi e perciò assicura un trasferimento di calore continuo e efficiente tramite l'azione pulente della cavitazione.

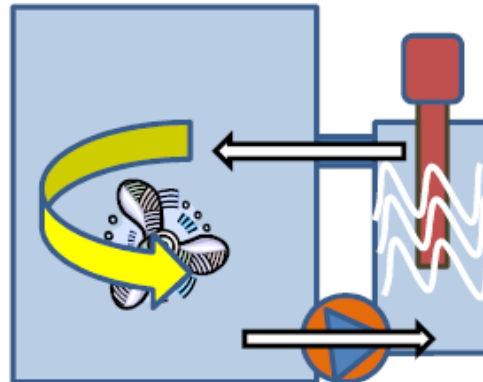


Apparecchiatura US.

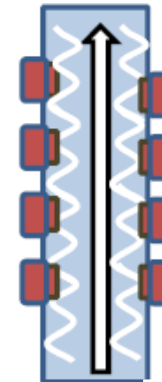
Possibile assemblaggio di reattori per la cristallizzazione a US



Processo Batch
sistema chiuso



Processo Batch
Sistema a ricircolo



Processo **continuo**
a reattore a flusso aperto

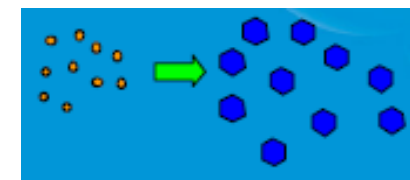
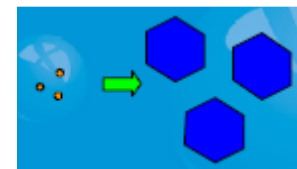
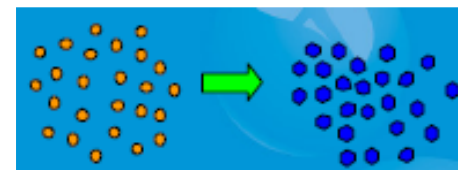




Controllo della Dimensione dei Cristalli via Sonocristallizzazione.

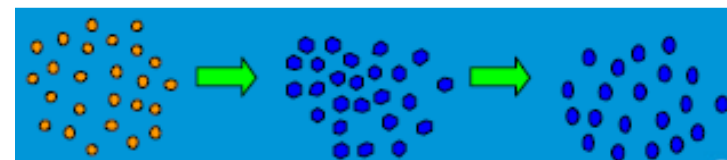
TRATTAMENTO A ULTRASUONI DI UNA SOLUZIONE SOPRASATURA

1. Il continuo irraggiamento produce molti nuclei generando piccoli cristalli
2. L'irraggiamento iniziale produce nuclei fini che crescono a grossi cristalli
3. L'irraggiamento pulsato fornisce cristalli di dimensioni definite



TRATTAMENTO A ULTRASUONI PRIMA E/O DOPO LA CRISTALLIZZAZIONE

4. L'irraggiamento continuo via soprasaturazione produce molti nuclei generando piccoli cristalli. L'applicazione successiva di ultrasuoni può condizionare i cristalli prodotti.





Sonochimica – Riferimenti.

- Luche, J. L., *Synthetic Organic Sonochemistry*, Plenum Press, 2001
- Suslick, K. S., *Ultrasound: Its Chemical, Physical, and Biological Effects*; VCH, 1988.
- Mason, T. J., *Sonochemistry: Current Uses and Future Prospect in Chemical and Industrial Processing*, RSC, 1999
- J. P. Lorimer, *Applied Sonochemistry: Uses of Power Ultrasound in Chemistry and Processing*, vol. 1, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2002.
- <http://www.shiga-med.ac.jp/chemistry/sonochemRes.html>
- Luque de Castro, MD, Piego-Capote, F. Ultrasound-assisted crystallization (sonocrystallization) *Ultrasonics Sonochem.* 14 (2007) 717-724
- A. Gedanken, “Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials,” *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 11, no. 2, pp. 47–55, 2004.
- G. Chatel, D. R. MacFarlane, Ionic liquids and ultrasound in combination: synergies and challenges. *Chem. Soc. Rev.* 2014, 43, 8132–8149.
- Guo Z et al. Effect of ultrasound on anti-solvent crystallization process. *Journal of Crystal growth* 273 (2005) 555-563.
- G. Chatel*, K. De Oliveira Vigier and F. Jérôme, *ChemSusChem* 2014, 7, 2774–2787. Sonochemistry : What Potential for Conversion of Lignocellulosic Biomass into Platform Chemicals?