

O EFEITO DO ULTRA-SOM EM REAÇÕES QUÍMICAS

Marco Antonio Utrera Martines, Marian Rosaly Davolos e Miguel Jafelicci Júnior

Instituto de Química - Universidade Estadual Paulista - UNESP - CP 355 - 14801-970 - Araraquara - SP

Recebido em 2/2/99; aceito em 16/6/99

THE ULTRASOUND EFFECT ON CHEMISTRY REACTIONS. Unusual chemical phenomenon associated with ultrasound is on account of cavitation effect. The ultrasound increase the rate and yield of chemical reaction on account of its ability to emulsify liquids. When the ultrasound is used in metallic catalyst reaction the activity of catalyst is increased because the ultrasound clean the surface of catalyst. Sonogels have a fine porosity and large specific surface improving different properties. This paper deals with ultrasound phenomenon and gives some examples of reactions and properties where this radiation takes an important role.

Keywords: ultrasound; sonochemistry; sonoluminescence; and sonogel.

HISTÓRICO

A descoberta do ultra-som ocorreu em 1880 por Curie estudando o efeito piezométrico¹. Thornycroft e Barnaby em 1894 observaram que na propulsão de mísseis lançados pelo destróier uma fonte de vibração era gerada causando implosão de bolhas e/ou cavidades na água^{2,3}. Essa vibração ficou conhecida como cavitação.

Com o naufrágio do Titanic, causado por um Iceberg, houve uma preocupação muito grande em se conhecer a topografia do fundo do mar. Langevin em 1912 desenvolveu um aparelho capaz de medir a profundidade do mar, atualmente conhecido como SONAR (Sound Navigation And Ranging). O SONAR envia um pulso de ultra-som da quilha de um barco para o fundo do mar e esta onda é refletida para um detector, o qual também está situado na quilha. O intervalo de tempo entre o envio e o recebimento do pulso permite a determinação da profundidade, já que a profundidade é igual ao produto da metade do intervalo de tempo pela velocidade do som na água¹.

Lord Rayleigh, em 1917, demonstrou que no lançamento de mísseis de um destróier, a vibração ocorre devido à turbulência, ao calor e à pressão das cavidades implodindo. Mesmo com o desenvolvimento de mísseis mais modernos não se conseguiu solucionar o problema de cavitação².

Em 1927, Alfredo Loomis foi o primeiro químico a reconhecer o efeito anômalo de ondas sonoras intensas propagando-se pelo líquido. Este efeito é denominado de efeito sonoquímico. A partir de 1980 a sonoquímica sofreu grande avanço e muitos trabalhos foram publicados em diferentes sistemas².

O ultra-som é usado na indústria^{1,2} para limpeza de materiais, solda de plásticos, processos químicos, preparação de emulsão e suspensão, desgaseificação de solventes e avaliação não-destrutiva⁴ em materiais, isto é, a obtenção de informações sobre defeitos, fraturas, aglomerados, inclusão e anisotropia; em hospitais para análise de imagem² e estimulação do calo ósseo^{5,6}.

FUNDAMENTOS

Transformações químicas e físicas podem ocorrer devido à interação da radiação com a matéria. Então, é importante entender o fenômeno e conhecer o efeito da radiação ultra-sônica nestas transformações.

Pela Figura 1 pode-se ter uma idéia da frequência do ultra-som em relação à sensibilidade do ouvido humano. A sensibilidade do ouvido humano está na faixa de 16 Hz a 16 KHz, a frequência característica de ultra-som, em geral, está no

intervalo de 16 KHz a 1 MHz. Sendo que frequências de 1 a 10 MHz correspondem à região de alta frequência^{1,7}. O símbolo internacional de ultra-som é)))

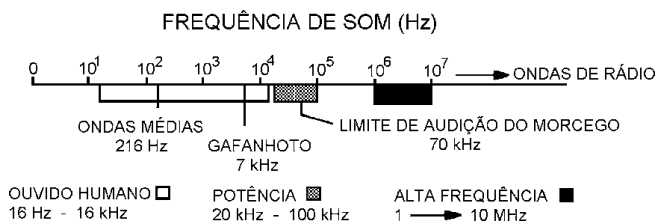


Figura 1. Região de frequência do som⁷.

A propagação de ultra-som pode ser ilustrada através do movimento de um diapasão no meio de propagação, Figura 2. Quando o diapasão entra em movimento expandindo-se (Figura 2a) há compressão do sistema, comprimindo as moléculas mais próximas, representada no primeiro nodo da onda. Quando entra em equilíbrio não há compressão e nem expansão próximo do diapasão (Figura 2b). Quando se comprime ocorre descompressão do sistema de moléculas do meio de propagação (Figura 2c). Portanto, o movimento do diapasão causa um movimento periódico de compressão e expansão das moléculas adjacentes (Figura 2d), resultando na propagação das ondas ultra-sônicas⁸.

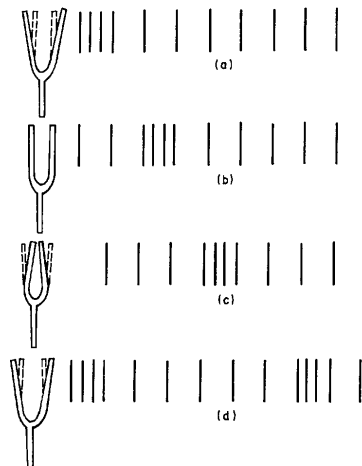


Figura 2. Ondas de pressão no ar produzidas por diapasão⁸.

Para que haja propagação das ondas ultra-sônicas é necessário que o meio de propagação tenha propriedades elásticas. Então, o movimento de um corpo vibrando é transmitido às moléculas adjacentes, as quais, antes de retornarem à posição de equilíbrio, transmitem esse movimento para as moléculas que estão ao redor. Esse movimento periódico cria ciclos de compressão e expansão⁸, característico do fenômeno de cavitação.

As ondas ultra-sônicas geram pressão acústica^{1,8} (PA) no meio de propagação que é dada pela equação 1:

$$P_a = P_A \sin 2\pi ft \quad (1)$$

com: P_a = pressão adicional à pressão hidrostática (P_h) ambiente;

P_A = pressão de amplitude máxima da onda;

f = frequência da onda (> 16 KHz);

t = tempo.

A intensidade^{1,8} (I) é dada pela equação 2:

$$I = P_A^2 / 2\rho c \quad (2)$$

com: ρ = densidade do meio;

c = velocidade do som no meio.

A propagação das ondas ultra-sônicas é atenuada devido à vibração das moléculas do meio de propagação, como consequência ocorre o abaixamento da energia dessas ondas. A atenuação^{1,8} é dada pela equação 3:

$$I = I_0 \exp(-2\alpha l) \quad (3)$$

com: I = intensidade atenuada;

I_0 = intensidade da fonte de radiação;

α = coeficiente de absorção;

l = distância da fonte de radiação.

Kirchoff⁹ deduziu uma expressão que relaciona o coeficiente de absorção (α) com a viscosidade e com a condutividade do meio, equação 4:

$$\alpha = \frac{2\pi^2 f^2}{\rho c^3} \left[\eta_b + \frac{4}{3} \eta_s + \frac{(\gamma - 1) \kappa'}{C_p} \right] \quad (4)$$

onde: η_s = força de cisalhamento;

η_b = viscosidade da cavidade;

κ' = condutividade térmica do meio;

C_p = calor específico à pressão constante;

γ = capacidade calorífica.

Por exemplo, admitindo-se onda ultra-sônica¹ com frequência de 20 KHz, a intensidade ao percorrer uma distância de 30 Km reduzir-se-á à metade. Ao passo que para uma onda ultra-sônica com frequência de 118 KHz, a intensidade se reduzirá à metade ao percorrer uma distância de 1 Km.

A produção de ultra-som é um fenômeno físico² baseado no processo de criar, aumentar e implodir cavidades de vapor e gases, denominado cavitação, em um líquido promovendo efeitos de ativação em reações químicas. Durante a etapa de compressão a pressão é positiva, enquanto que a expansão resulta em "vácuo", chamado de pressão negativa, constituindo-se em um ciclo de compressão-expansão que gera as cavidades².

Num líquido com partículas sólidas dispersas, os gases são adsorvidos nos poros das partículas^{1,8,10} como ilustrado nas Figuras 3 e 4. Na etapa de compressão os gases ou vapores, no interior da cavidade, são comprimidos para o interior da partícula, Figura 3a; e na etapa de expansão esses gases ou vapores são dirigidos para fora da partícula, Figura 3b. A cavidade aumenta de tamanho em direção ao interior do líquido, separa-se da partícula permanecendo um núcleo na cavidade¹⁰, Figura 4.

A origem da cavitação se deve ao fato que, durante a expansão, os gases adsorvidos no líquido ao redor da cavidade ou na interface, evaporam-se resultando na expansão da cavidade.

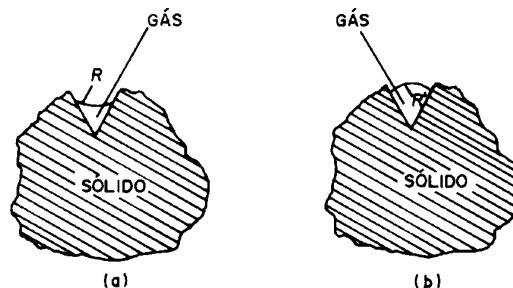


Figura 3. Efeito da pressão nos gases aprisionados na fenda (poro) de uma partícula: (a) pressão positiva; (b) pressão negativa¹.

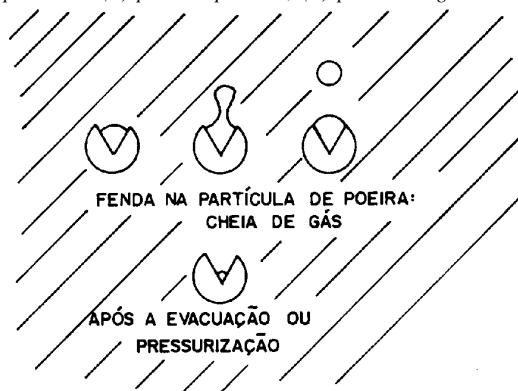


Figura 4. Nucleação da cavidade acústica¹⁰.

Durante a etapa de compressão estes gases ou vapores não retornam completamente ao líquido, resultando num aumento efetivo da cavidade. Ciclos periódicos de compressão e expansão causam aumento do tamanho da cavidade. A cavidade ao atingir um tamanho crítico implode-se, liberando grande quantidade de calor e pressão num curto período de tempo e em pontos localizados do líquido^{1,2}. Estas etapas estão representadas na Figura 5.

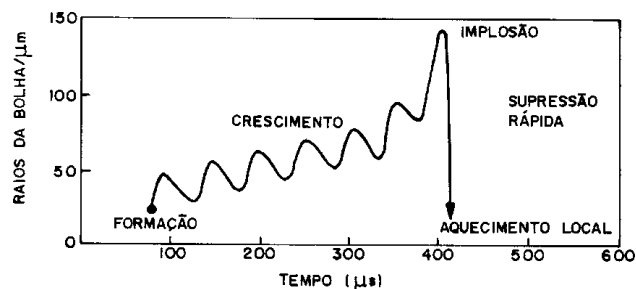


Figura 5. Crescimento de bolha e implosão num líquido irradiado com ultra-som².

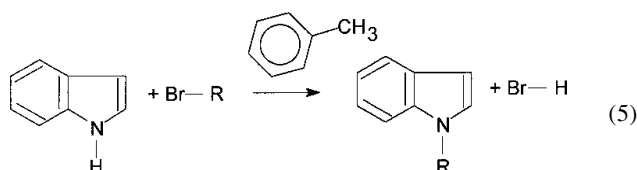
A temperatura e a pressão exatas, durante a implosão, não é fácil de ser calculada teoricamente ou medida experimentalmente^{1,2,3,8}. No ultra-som a precisão do termômetro é comprometida devido ao tempo de alcance do equilíbrio térmico entre o termômetro e o meio líquido de propagação. Portanto, o termômetro mede a média do aquecimento da compressão e de resfriamento da expansão. A temperatura da implosão² foi determinada indiretamente baseando-se na dependência da cinética de reações conhecidas em função de temperatura. Concluindo que a temperatura de implosão no interior da cavidade é cerca de 5500°C, enquanto que ao redor da cavidade é cerca de 2100°C. A pressão é estimada em torno de 500 atm. Pode-se comparar a temperatura média com a chama do acetileno que é aproximadamente 2400°C. Os valores de temperatura e pressão foram obtidos teoricamente¹, admitindo-se que na etapa final da implosão a cavidade continha nitrogênio (calor

específico, $\gamma = 1,33$) em água à temperatura ambiente (20°C) e pressão ambiente 10^5 Pa (0,987 atm.). Os valores calculados foram 3925°C e $9,75 \cdot 10^7$ Pa (962 atm.), respectivamente.

Esses valores de temperatura e pressão alcançados em pontos locais por período de tempo muito curto, durante a implosão da cavidade, provocam um efeito não usual em reações químicas.

SÍNTESE ORGÂNICA

Em reações químicas alguns exemplos nos quais o ultra-som desempenha papel importante estão citados a seguir. Em reações de alquilação do indol¹¹, equação 5, o ultra-som favorece a interação entre diferentes fases e a migração do nucleófilo para a fase orgânica, tornando o ataque mais fácil. A utilização de ultra-som aumentou o rendimento de 19% para 90%, diminuindo o tempo de reação de 3 horas para 1,3 horas e aumentando a pureza do produto obtido.



com: $R = \text{CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_{10}\text{-CH}_3$

Na hidrólise de éster¹¹, equação 6, o ultra-som aumentou o rendimento e a velocidade de reação, Tabela 1, porque favoreceu a formação de emulsão mais estável de partículas pequenas dos reagentes.

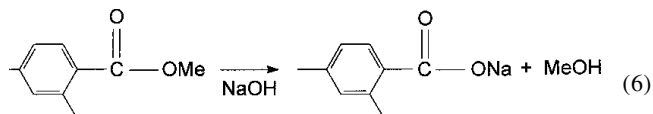
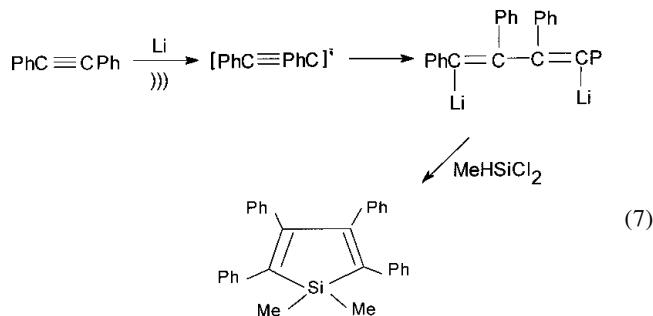


Tabela 1. Comparação de rendimento e de velocidade de reação de hidrólise de éster para os métodos de obtenção sob refluxo e sob ultra-som¹¹.

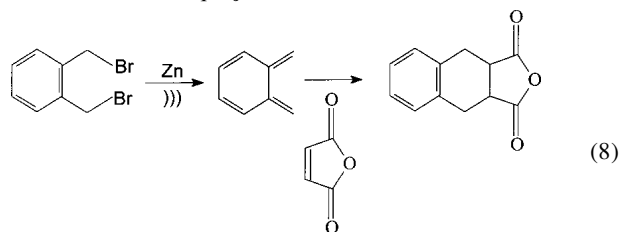
tempo de reação/min.	condição	rendimento/%
90	refluxo	15
10	ultra-som	15
60	ultra-som	94

A redução de hidrocarbonetos aromáticos com metal alcalino¹¹ para formar radicais aniônicos, equação 7, é favorecida pelo uso de ultra-som. O ultra-som fragmenta e limpa a superfície do metal, removendo a camada de hidróxido formada em sua superfície, aumentando a área de contato do reagente com a do catalisador.



Reação contendo zinco metálico como catalisador¹¹ é favorecida pela utilização de ultra-som que limpa a superfície do zinco, facilitando o transporte dos reagentes na superfície,

e provavelmente, a erosão do zinco pode gerar partículas de zinco pequenas. Por exemplo, na reação de produção de quinona dimetildeo, equação 8.



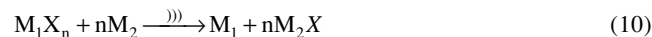
Na reação de Simmons-Smith do diiodometano o ultra-som é muito útil na geração de carbeno, equação 9. A reação de ciclopropagação ocorre usando-se zinco como catalisador, e portanto, dispensando o catalisador zinco-cobre¹².



Barboza et al.¹³ concluíram que a utilização do ultra-som em reações químicas possui algumas vantagens, entre elas: redução do tempo de reação; redução da quantidade de reagentes; aumento de rendimento; seletividade; favorecimento de reações que normalmente não ocorrem em condições normais.

Uma área muito próspera de pesquisa é a preparação de compostos instáveis. Boudjouk¹² utilizou métodos de sonificação em fluxo para isolar espécies reativas e produtos intermediários que são muito utilizados em sínteses orgânicas.

Redução de haletos metálicos binários¹² resulta em pós metálicos finamente divididos que são considerados mais reativos que pós disponíveis comercialmente. O ultra-som não apenas acelera a redução, mas também aumenta a reatividade do pó metálico produzido, equação 10.



com: $M_1 = \text{Mg, Ca, B, Al, Si, Ge, Sn, Pb, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Nb, Mo, Pb, Ta e Pt}$

$M_2 = \text{Li, Na e K.}$

DEGRADAÇÃO DE POLÍMERO

A exposição prolongada de soluções contendo macromoléculas¹ em ultra-som de alta energia ($> 10\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$) produz redução permanente na viscosidade da solução. A degradação das cadeias do polímero ocorre mesmo com o sistema estando desgasificado ou pressurizado. A degradação é devida ao aumento das forças de fricção desenvolvidas entre o rápido movimento das moléculas grandes e com menor mobilidade. Evidências experimentais sugerem que a degradação é causada por: (i) forças hidrodinâmicas da cavitação (isto é a energia de onda de choque produzida na implosão da bolha), (ii) tensão de cisalhamento na interface das bolhas pulsando, ou (iii) efeito térmico associado com efeito químico tanto da cavitação estável como da transitória. Todos são dependentes dos mesmos fatores, isto é, intensidade, frequência do ultra-som, quantidade e tipo de gás. Gases diatômicos ($\text{N}_2, \text{O}_2, \text{H}_2$) aumentam a despolimerização enquanto gases poliatômicos diferentes ($\text{NH}_3, \text{SO}_2, \text{CO}_2$) inibem a despolimerização porque têm solubilidade e capacidade calorífica (γ)¹ diferentes. O uso de solvente menos volátil ou temperatura menor¹⁴ resulta em pressão de vapor (P_v) menor e causa aumento na despolimerização. O aumento da intensidade¹⁴ ultra-sônica aumenta o grau de despolimerização.

A velocidade de oxidação de iodeto e degradação de cadeia principal de poliácridamida, em solução aquosa, aumenta rapidamente com o aumento de intensidade ultra-sônica. Quando se usa ultra-som de 20 KHz, a ruptura de partículas grandes independe da formação ou presença de radicais livres¹⁵.

POLIMERIZAÇÃO

A utilização de ultra-som para iniciar a copolimerização¹⁴ de sistemas contendo apenas monômero ou monômero mais iniciador tem recebido pouca atenção, devido ao fato que à medida que a polimerização ocorre e a concentração do polímero aumenta, a reação de competição de despolimerização torna-se cada vez mais significativa. O efeito de ultra-som pulsado numa determinada frequência no grau de polimerização de acrilamida em água¹ depende da duração do pulso. Quando a duração do pulso é reduzida o grau da polimerização também diminui.

Donaldson et al.¹⁶ estudaram os efeitos de gases adsorvidos no solvente e de solventes com pressão de vapor alta na razão de polimerização de nitrobenzeno. Quanto ao efeito de gases adsorvidos, eles observaram que o hidrogênio inibe a polimerização do nitrobenzeno com maior eficiência. A inibição diminui na ordem: nitrogênio, hélio, oxigênio e argônio. O uso de solvente com pressão de vapor alta, por exemplo acetona e álcool, também inibe a polimerização térmica mínima durante o colapso da bolha.

A cinética de polimerização de acrilonitrila¹⁷ em solução aquosa diluída envolve inicialmente a formação de radicais livres que são requeridos em várias reações secundárias. Uma fração destes radicais livres primários e secundários está disponível para induzir a polimerização dos monômeros presentes. No entanto, a produção destes radicais livres também é responsável pela reação de despolimerização causada por ondas ultra-sônicas.

SONOLUMINESCÊNCIA

Sonoluminescência^{2,3} é o nome dado a emissão de luz excitada por cavitação acústica em meios aquosos e não aquosos. Em ambos os casos a emissão de luz^{2,3} é o resultado da formação de espécies químicas reativas no estado eletrônico excitado causada pela alta temperatura local. A emissão de luz pode ser utilizada como uma sonda espectroscópica de eventos de cavitação, ou seja servir como indicadora dos fenômenos ultra-sônicos. Os mecanismos da sonoluminescência em sistemas aquosos foram muito discutidos na literatura¹ e explicados com base em teorias térmicas e elétricas envolvendo a recombinação de radicais ou íons. O primeiro espectro de sonoluminescência de hidrocarboneto foi apresentado por Suslick e Flint¹⁸.

O espectro de sonoluminescência do dodecano obtido a -4°C, Figura 6, origina do estado excitado C₂, especificamente da transição do estado d³Π_g para o estado a³Π_u e é chamada de banda de Swan. As quatro bandas a 435, 465, 510 e 550 nm correspondem a Δn = +2, +1, 0, e -1 dos múltiplos vibracionais, respectivamente. Sonólise de hidrocarbonetos¹⁸ à temperatura inferior a 0°C, leva à formação de hidrogênio (H₂), metano (CH₄) e acetileno (C₂H₂), consistente com a sonoluminescência observada. À temperatura efetiva estimada durante a cavitação no solvente alcanço é de ~ 4900°C na fase gás e de ~ 1600°C na região líquida. Este espectro de sonoluminescência é semelhante ao espectro de quimiluminescência do benzeno e acetileno produzido por pirólise e a emissão, banda Swan, é atribuída ao C₂(d³Π_g). Uma reação responsável de geração do C₂(d³Π_g), equação 11, foi evidenciada por Grebe e Homann¹⁹ estudando reações em fase gasosa de acetileno com átomos de oxigênio e de hidrogênio (C₂H₂/O/H) num reator de fluxo de descarga de baixa pressão.



SONÓLISE

O efeito químico do ultra-som em soluções aquosas é de muito interesse na medicina devido à sua grande utilização em diagnóstico e terapia. Na literatura²⁰, foi relatado que o ultra-som intenso causa perigo químico através do fenômeno de cavitação. No estudo de sonólise de soluções aquosas foi

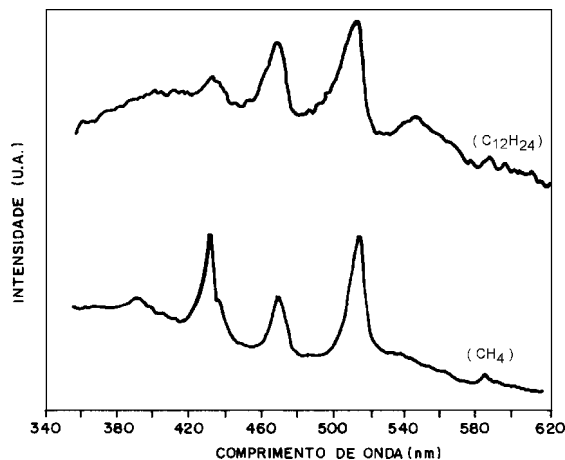


Figura 6. Espectro de emissão: (a) espectro de sonoluminescência do dodecano (C₁₂H₂₄) a -4°C; (b) combustão do metano (CH₄)².

proposto que radicais hidroxílicos (·OH) e átomos de hidrogênio (H) são produzidos pelo ultra-som²¹.

A sonicação de solução aquosa de 4,4-dimetil-1-pirrolina-1-óxido (DMPO), 4-[(1,1-dimetil)imino]metil-piridinium N-óxido (PYBN) e 2-metil-N-(4-piridinilmetileno)-2-propanamina N,N'-dióxido (POBN) resulta na formação de radicais hidroxílicos e átomos de hidrogênio. Esses radicais foram detectados por ressonância de spin eletrônico (ESR) e pela identificação dos adutos: (H-DMPO), (OH-DMPO), (H-PYBN), (OH-PYBN), (H-POBN) e (OH-POBN)^{22,23}.

Soluções aquosas de acrilamida, ou ácido fórmico, ou alitiouréia, saturadas com oxigênio ou argônio, quando irradiadas com ondas ultra-sônicas resultam na formação de radical ·OH que é um intermediário na produção sonoquímica de peróxido de hidrogênio²¹.

A reação de polimerização de acrilonitrila em meio aquoso induzida por ultra-som¹⁷ envolve inicialmente a formação de radicais hidrogênio e hidroxílico, equação 13. Explorando os efeitos de oxidação e redução em solução aquosa tratada com ondas ultra-sônicas Lindström e Lamm¹⁷ sugeriram que o aumento da oxidação na presença de oxigênio dissolvido não depende muito da ativação direta do oxigênio na cavitação como acontece com o efeito exercido pelo oxigênio molecular nas reações secundárias na qual os radicais ·OH e ·H fazem parte.



SONOGÉIS

A estrutura de géis de sílica obtidos classicamente consistem de matrizes com baixa densidade, com poros grandes e superfície extremamente rugosa, mas com interface pontiaguda. Os sonogéis possuem baixa porosidade. Os poros são aproximadamente esféricos indicando uma superfície lisa e alta uniformidade na distribuição dos agregados²⁴.

A utilização de ultra-som na precipitação de sílica contendo crômio²⁵, a partir de silicato de sódio solúvel nas temperaturas de 50 ou 80°C, promove formação de partículas finas com superfície elevada. No entanto, a 50°C a radiação ultra-sônica além desse efeito provavelmente também promove a condensação de grupos SiOH.

Precipitado de sulfeto seleneto de cádmio pode ser incorporado em sol-gel hospedeiro, usando técnica que requer a difusão de um mínimo de componente no gel. A única diferença provável entre as matrizes obtidas pelo método clássico e sob

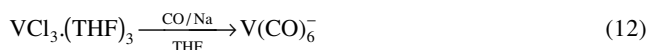
ultra-som foi sua porosidade que modifica as propriedades ópticas do material²⁶.

Partículas esféricas de sílica preparadas sob energia ultra-sônica, a partir de TEOS, NH₃ e H₂O (método Stöber)²⁷, apresentam aumento do tamanho de partícula com o aumento da intensidade ultra-sônica. No entanto, o aumento da intensidade de sonificação, a 20 kHz, induz a aglomeração das esferas.

Monolitos e vidro completamente densos²⁸ foram obtidos a partir de xerogel de sílica e formamida preparados sob energia ultra-sônica. A eficiência do processo de sinterização é atribuída à formação de ligação de hidrogênio da formamida com OH da superfície da sílica.

PREPARAÇÃO DE CATALISADORES

Na obtenção de compostos organometálicos é muito importante a utilização de ultra-som. A reação de carbonilação⁷ apresentada na equação 12 ilustra o efeito do ultra-som. A metodologia clássica requer condições de temperatura e pressão altas, 160°C e 200 atm., respectivamente. Utilizando ultra-som estas condições podem ser reduzidas para 10 °C e 4,3.10⁵ Pa (4,4 atm.), respectivamente.



A utilização de ultra-som durante a preparação de catalisadores sólidos conduz a uma melhora da atividade catalítica quando comparado com catalisador preparado por métodos quimicamente similares empregando apenas agitação mecânica. Platina negra, preparada a partir de solução aquosa de sais de platina com formaldeído sob ultra-som, possui atividade catalítica 3 vezes maior na hidrogenação de alcenos, decomposição de peróxido de hidrogênio e oxidação de etanol, quando comparada com platina negra preparada sob agitação mecânica a 1000 rpm²⁹, Tabela 2. Adicionalmente, platina negra produzida sob ultra-som apresenta aumento de área de superfície de 62% e de susceptibilidade magnética de 98%. Estas diferenças foram interpretadas em termos do aumento na quantidade de fase atômica presente, a qual apresentou atividade catalítica maior do que o metal cristalino.

Tabela 2. Efeito de ultra-som em relação à atividade catalítica da platina sob agitação magnética em diferentes reações²⁸.

processo catalítico	agitação magnética	ultra-som	
		2 MHz	20 KHz
decomposição de H ₂ O ₂	1,0	2,60	1,35
hidrogenação de 1-hexano	1,0	1,38	1,13
oxidação de etanol	1,0	1,40	0,74

Na preparação do cluster nanométrico de ferro depositado em sílica gel sob energia ultra-sônica, obteve-se um catalisador do tipo casca de ovo³⁰ porque os clusters de ferro não penetram na sílica.

FONTE DE AGITAÇÃO E DISPERSÃO

Rao & Danforth³¹ investigando o efeito da agitação ultra-sônica sobre a velocidade de sedimentação, dispersão de sedimento e dispersão da substância filtrada concluíram que o grau de dispersão de sílica após a filtração aumenta com o aumento do nível energético do ultra-som utilizado, diminuindo a área de superfície e o volume dos poros.

Quando dois líquidos imiscíveis, por exemplo água e óleo, são tratados com ultra-som, há aumento na velocidade de formação de gotículas microscópicas com aumento da superfície de contato

e das forças coesivas, resultando na formação de microemulsões².

A cominuição de alumina em pó não aglomerada aplicando energia ultra-sônica³² durante a moagem úmida causa a redução do tamanho médio de partícula. A forma das partículas de alumina cominuída sob ultra-som é mais esférica do que aquela cominuída pelo método convencional.

OUTRAS APLICAÇÕES

Uma das aplicações mais utilizadas em ciências dos materiais é a pirólise com pulverizador ultra-sônico³³ ("ultrasonic spray pyrolysis" - USP) a qual é utilizada para obter partículas finas ou filmes finos. Partículas preparadas por este método têm as seguintes características: forma esférica, distribuição de tamanho uniforme, tamanho de partícula ajustável na razão de micron a submicron, e alta pureza.

Caracterização não destrutiva³⁴ de danos causados pela oxidação de compósitos de matriz cerâmica pode ser realizada por método ultra-sônico.

A utilização do ultra-som em reações no laboratório está se tornando comum e a extensão da tecnologia para reações em escala industrial virá em seguida. Subjacente a estes desenvolvimentos tecnológicos estão os recentes avanços no entendimento da natureza da cavitação e os efeitos químicos do ultra-som.

AGRADECIMENTOS

M.A.U.M agradece ao CNPq e à CAPES.

REFERÊNCIAS

- Lorimer, J. P.; Mason, T. J.; *Chem. Soc. Rev.* **1987**, *16*, 239.
- Suslick, K. S.; *Scientific American* **1989**, *2*, 80.
- Suslick, K. S.; *Yearbook of Science and the Future Encyclopedia Britannica, Inc.* 1994, 139.
- Kupperman, D. S.; Karplus, H. B.; *Ceramic Bulletin* **1984**, *63*, 1505.
- Duarte, L. R.; *Arch. Orthop. Trauma Surg.* **1983**, *101*, 153.
- Xavier, C. A. M.; Duarte, L. R.; *Rev. Brasil. Ortop.* **1983**, *18*, 73.
- Mason, T. J. In *Sonochemistry: the uses of ultrasound in chemistry*. Mason, T. S., Ed.; The Royal Society of Chemistry; Cambridge, 1990, cap. 1, p. 1.
- Lorimer, J. P. In *Sonochemistry: the uses of ultrasound in chemistry*. Mason, T. S., Ed.; The Royal Society of Chemistry; Cambridge, 1990, cap. 2, p. 9.
- Kirchhoff, G.; *Ann. Phys. Chem.* **1868**, *134*, 177.
- Suslick, K. S. In *Modern Synthetic Methods*; Schelfold, R., Ed.; Springer Verlag; Berlin, 1986, v. 4, p. 1.
- Davidson, R. S. In *Sonochemistry: the uses of ultrasound in chemistry*; Mason, T. S., Ed.; The Royal Society of Chemistry; Cambridge, 1990; cap. 6, p. 69.
- Boudjouk, P.; *J. Chem. Educ.* **1986**, *63*, 427.
- Barboza, J. C. S.; Serra, A. A.; *Quím. Nova* **1992**, *15*, 302.
- Lorimer, J. P.; In *Sonochemistry: the uses of ultrasound in chemistry*. Mason, T. S., Ed.; The Royal Society of Chemistry; Cambridge, 1990, cap. 9, p. 113.
- Henglein, A.; Gutierrez, M.; *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5169.
- Donaldson, D. J.; Farrington, M. D.; Kruus, P.; *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 3130.
- Lindstrom, O.; Lamm, O.; *Chemical Effects of Ultrasonic Waves* **1951**, 1139.
- Suslick, K. S.; Flint, E. B.; *Nature* **1987**, *330*, 553.
- Grebe, J.; Homann, K. H.; *Phys. Chem.* **1982**, *86*, 587.
- Sehgal, C. M.; Wang, S.Y.; *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6606.

21. Weissler, A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 1077.
22. Makino, K.; Mossoba, M. M.; Riesz, P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3537.
23. Makino, K.; Mossoba, M. M.; Riesz, P.; *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 1369.
24. De La Rosa-Fox, N.; Esquivias, L.; Craievich, A. F.; *J. Non-Cryst. Solids* **1990**, *121*, 211.
25. Davolos, M. R.; Jafelicci Jr., M.; Utrera Martines, M. A.; *Ceramics Today-Tomorrow's Ceramics* **1991**, 969.
26. Bagnall, C. M.; Zarzycki, J.; *J. Non-Cryst. Solids* **1990**, *121*, 221.
27. Enomoto, N.; Koyano, T.; Nakagawa, Z.; *Ultrasonics Sonochemistry* **1996**, *3*, 105.
28. Blanco, E.; Ramírez-Del-Solar, M.; Rosa-Fox, N.; Esquivias, L.; *Materials Letters* **1995**, *22*, 265.
29. Lindley, J. In *Sonochemistry: the uses of ultrasound in chemistry*. Mason, T. S., Ed.; The Royal Society of Chemistry; Cambridge, 1990; cap. 8, p. 102.
30. Suslick, K. S.; *MRS Bulletin* **1995**, *20*, 29.
31. Rao, A. S.; Danforth, S. C. Apud *Chemical Abstracts* **1989**, *111*, 139278a.
32. Kass, M. D.; Kiggans Jr, J. O.; Meek, T. T.; *Materials Letters* **1996**, *26*, 241.
33. Peters, D.; *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 605.
34. Chu, Y. C; Lavrentyev, A. I.; Rokhlin, S. I.; Baaklini, G. Y.; Bhatt., R. T.; *J. Am. Cerm. Soc.* **1995**, *78*, 1809.