

Upotreba ultrazvuka u kemijskoj sintezi

Čulig, Matija

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:339814>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-18**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Matija Čulig

Student 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

UPOTREBA ULTRAZVUKA U KEMIJSKOJ SINTEZI

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju

Mentor rada: Doc. dr. sc. Dominik Cinčić

Zagreb, 2018.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:

6. srpnja 2018.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

21. rujna 2018.

Mentor rada: Doc. dr. sc. Dominik Cinčić

Potpis:

Sadržaj

§ SAŽETAK.....	VII
§ 1. UVOD	1
§ 2. ULTRAZVUK	1
2.1. Izvor ultrazvuka.....	3
2.1.1. Piezoelektrični pretvornik	4
2.1.2. Magnetostrikcijski pretvornik.....	5
2.2. Laboratorijski uređaji	6
2.2.1. Ultrazvučna kupelj.....	6
2.2.2. Ultrazvučna sonda	6
2.3. Kavitacija	7
2.4. Interakcija ultrazvuka i otapala	8
2.4.1. Utjecaj frekvencije ultrazvuka na kavitacije.....	10
2.4.2. Utjecaj intenziteta ultrazvuka na kavitacije	10
2.4.3. Utjecaj otapala i temperature na kavitacije	11
§ 3. KEMIJSKA SINTEZA POMOĆU ULTRAZVUKA.....	12
3.1. Anorganska sinteza	13
3.2. Organska sinteza.....	16
§ 4. ZAKLJUČAK.....	20
§ 5. LITERATURNI IZVORI.....	XXI

§ Sažetak

Zvučni val, ultrazvuk, pri prolasku kroz otopinu djeluje kao mehanička sila koja potiče proces kavitacije. Posljedično, ultrazvuk se koristi u kemijskoj sintezi, pročišćavanju otopina od plinova, degradiranju polimera itd. Izmjenom intenziteta i frekvencije ultrazvuka koji djeluje na otopinu nastaju kavitacijski mjehurići. Glavni procesi koji su uzrok mogućnosti primjene ultrazvuka u kemijskoj sintezi događaju se unutar mjehurića pri visokom tlaku i temperaturi. Također se prilikom pucanja kavitacijskih mjehurića oslobađa jaki udarni val (engl. „*shock wave*“) koji postupno može degradirati i metal.

Prilikom istraživanja mogućnosti primjene ultrazvuka u kemiji od velike je važnosti odabir vrste uređaja pomoću kojeg se ultrazvukom djeluje na otopinu. Ultrazvučne kupelji su namijenjene za robustnije metode, dok se ultrazvučne sonde primjenjuju u sustavima u kojima je potrebno točnije definirati parametre ultrazvuka.

Ultrazvukom je kemijsku reakciju moguće inicirati, ubrzati, ali i promijeniti reakcijski put. Te su primjene najzastupljenije u organskoj kemiji, gdje ultrazvuk često djeluje na anorganski katalizator, ako je prisutan, ili nastaju reaktivni radikalski produkti koji daljnjim reagiranjem daju produkt brže i uz veće iskorištenje u odnosu na klasičnu sintezu. Djelovanje ultrazvukom može potaknuti kristalizaciju, kao i nastanak većih čestica. Ta su dva svojstva najviše naglašena u okviru anorganske kemije pri sintezi materijala i nanočestica.

Uvođenje alternativne metode u širu primjenu nije uvijek jednostavna, zbog nepoznavanja čimbenika koji utječu na mehanizam reakcijâ. Međutim, ultrazvukom potpomognuta sinteza daje dobre rezultate i posjeduje vrlo obećavajući potencijal uz rastuću kvalitetu mjerenih podataka i uređaja.

§ 1. UVOD

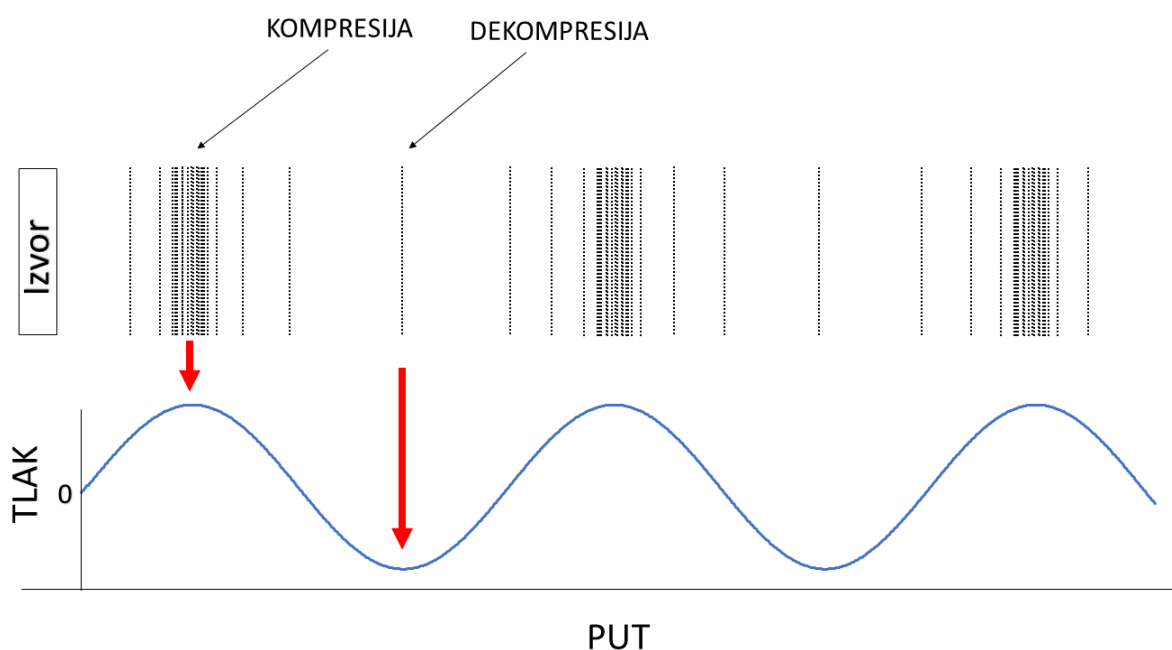
Znanstvenici u području kemijske sinteze imaju cilj osmisliti što jeftinije, jednostavnije i učinkovitije metode provođenja kemijskih reakcija. U kemijskoj sintezi, klasičan način podrazumijeva metode koje uključuju miješanje, promjenu temperature te dodatak katalizatora. Također, u slučaju hlapljivih otapala ili dugotrajnih reakcija, postavljeno je i povratno hladilo kako bi se spriječio bespotreban gubitak otapala. Ulogu katalizatora obično imaju metali i njihovi spojevi.

Sredinom 19. stoljeća, pri proučavanju granice čujnosti ljudskog uha otkriven je ultrazvuk. Primijenjen je prvenstveno u dijagnostičke svrhe, u medicini i vojsci, a tek drugom polovicom 19. stoljeća osmišljeni su novi uređaji koji su omogućili stvaranje ultrazvuka jačeg intenziteta. Djelovanje takvog ultrazvuka, kao mehaničke sile, na otopinu, za posljedicu ima nastanak kavitacijâ. Taj je efekt moguć isključivo u tekućini pa upotreba ultrazvuka u kemiji, osim izvora visokoenergetskih vibracija zahtijeva i tekući medij.

Grana kemije koja se bavi upotrebom ultrazvuka u kemiji naziva se sonokemijom. To je relativno mlado područje kemije i spada u širi pojam mehanokemije koja proučava mogućnost kemijske sinteze uz pomoć djelovanja mehaničke sile na reaktante.

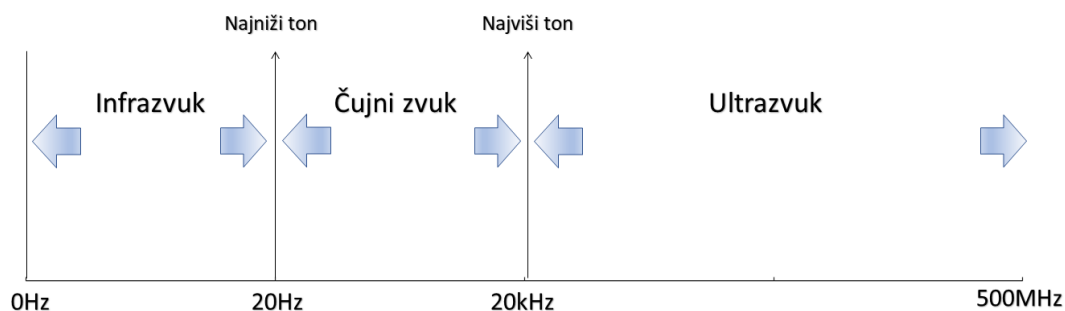
§ 2. ULTRAZVUK

Općenito, val je podražaj koji prenosi energiju kroz medij. Poznate su dvije vrste valova, transverzalni i longitudinalni. Transverzalni valovi nastaju kada izvor vala titra okomito na smjer gibanja vala te se može matematički opisati sinusoidom koja je određena amplitudom, brzinom i valnom duljinom. Longitudinalni valovi su oni kod kojih izvor titra u smjeru gibanja valova. Periodično se izmjenjuju područja kompresije i dekompresije medija uslijed elastičnosti koju taj medij posjeduje. Kako bi projicirali jednostavan model kao kod transverzalnog vala, područje najveće kompresije promatramo kao maksimum, a područje najveće dekompresije kao minimum sinusoide (Slika 1).¹



Slika 1. Grafički prikaz pretvorbe longitudinalnog vala u oblik sinusoide

Medij kojim prolazi longitudinalni val može biti plin, tekućina, čak i krutina ukoliko je dovoljno elastična. U krutinama koje imaju smanjenu elastičnost između molekula je prisutan transverzalni oblik vala. Zvučni val je primjer longitudinalnog vala koji prolazi kroz zrak te se ovisno o pripadnoj frekvenciji dijeli na infrazvuk, čujni zvuk i ultrazvuk.¹



Slika 2. Grafički prikaz raspona zvuka

Infrazvuk je val frekvencije od 0,001 kHz do 20 Hz. Ljudsko uho može detektirati zvukove u rasponu od 20 Hz do 20 kHz pa se tako definira čujni zvuk, dok se ultrazvukom naziva val u rasponu frekvencija od 20 kHz do 500 MHz (Slika 2).¹

Ultrazvuk frekvencije veće od jednog megaherca ima slabiji intenzitet i ne ostvaruje nikakvu interakciju s medijem. Takav ultrazvuk se najčešće koristi u dijagnostičke svrhe u medicini, industriji ili vojsci. Međutim, ultrazvuk manje frekvencije ima veliki intenzitet i mijenja stanje medija što dovodi do različitih kemijskih i mehaničkih efekata. U nastavku ovog rada bit će govora samo o interakciji ultrazvuka i tekućine koja rezultira pojavom efekta kavitacijâ.¹

2.1. Izvor ultrazvuka

Budući da je ultrazvuk longitudinalni val, moguće ga je generirati pomoću vibracija. U odnosu na čujni zvuk, ultrazvuk je viših frekvencija, stoga je potrebno generirati vibracije veće energije. Općenito, uređaj koji pretvara jedan oblik energije u drugi naziva se pretvornikom. Ultrazvučni pretvornici neki oblik energije pretvaraju u visokoenergetsko vibriranje tj. ultrazvuk. Vrste pretvornika su: plinski (engl. „*gas driven*“), tekućinski (engl. „*liquid driven*“) i elektromehanički.

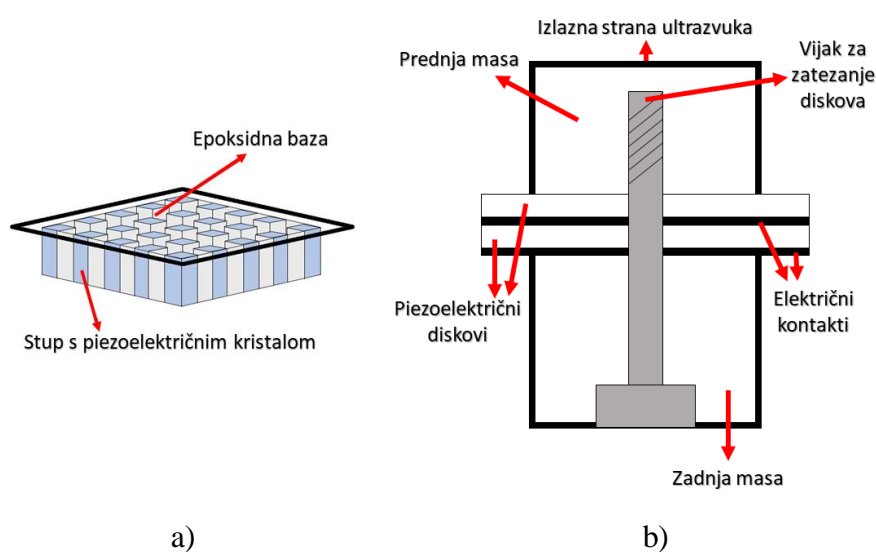
Najjednostavniji je plinski pretvornik koji se pojavio sredinom 19. stoljeća kada je F. Galton proučavao raspon čujnog zvuka. Princip rada temelji se na zvižduku. Upuhivanjem zraka u cijev s rezonantnom šupljinom i pomičnim klipom, kroz otvor izlazi ultrazvuk. Alternativni način izvedbe ovakvog pretvornika je sirena. Prolazak čvrste tvari naprijed-nazad u struji zraka puštenog pod visokim tlakom stvara zvuk frekvencije jednake frekvenciji promjene strujanja zraka. Niti jedan oblik ovakvog pretvornika ne može zadovoljiti potreban raspon frekvencija ili intenziteta potrebnih za vidljive promjene u kemijskoj sintezi.¹

Tekućinski pretvornik funkcionira tako da se otopina, u kojoj želimo generirati ultrazvuk, pod tlakom upumpava u otvor sa šupljinom za miješanje. Na putu mlazu otopine nalazi se čelična oštrica koja zbog gibanja otopine proizvodi vibracije, točnije ultrazvuk. Pri izlazu otopine javlja se Venturijev efekt, zbog naglog širenja tekućine u područje većeg volumena. Ovakav pretvornik može se koristiti u svrhe homogenizacije i miješanja heterogenih otopina.¹

Elektromehanički pretvornici se najviše koriste i dijele se na dvije vrste ovisno o tome baziraju li se na piezoelektričnom ili na magnetostrikcijskom efektu. Češće se koriste pretvornici bazirani na piezoelektričnom efektu koji se nalaze u uređajima poput ultrazvučne kupelji ili ultrazvučne sonde s danim frekvencijskim intervalom.¹

2.1.1. Piezoelektrični pretvornik

Pretvornik sadrži kristal koji je podložan piezoelektričnom efektu. Kada se na takav kristal djeluje mehaničkom silom, dobivanje razlike potencijala na kristalu naziva se direktnim piezoelektričnim efektom. Inverznim piezoelektričnim efektom naziva se pojava proširenja ili sužavanja kristala povodom djelovanja suprotnih naboja na suprotnim stranicama kristala. Posljedica brzih promjena polarnosti naboja je vibriranje kristala. Kako bi se efekt primijenio u svrhu dobivanja ultrazvuka potrebno je postići dovoljno jake vibracije. Veličina i vrsta kristala te naboj kojim se djeluje na kristal parametri su koji utječu na frekvenciju te intenzitet dobivenog ultrazvuka. Iz tog razloga ultrazvučne kupelji i sonde koje se temelje na piezoelektričnom efektu imaju optimalan raspon frekvencije koje mogu postići. U piezoelektričnim pretvornicima najčešće se koristi kvarc uz kojeg se redovno koriste feroelektrični kristali poput barijevog titanata, olovljevog metaniobata i mješavine olovljevog i cirkonijevog titanata. Za dobivanje ultrazvuka nije dovoljan samo jedan kristal pa se koriste dvije konstrukcije piezoelektričnog pretvornika (Slika 3).

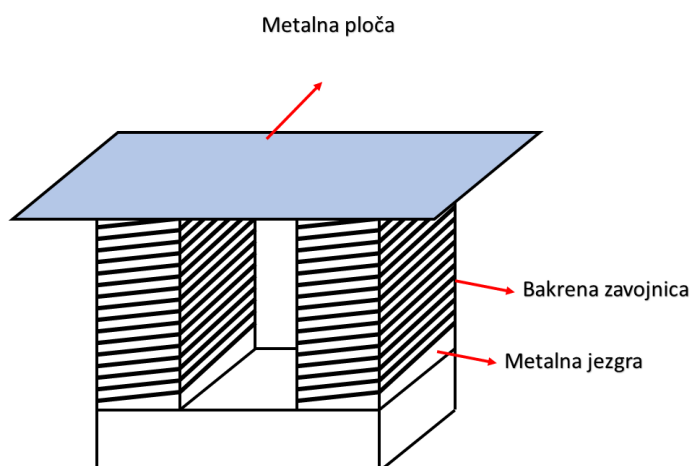


Slika 3. a) 1-3 kompozitni pretvornik i b) pretvornik u obliku „sendvič“ konstrukcije

Kao jednokristalni izvor ultrazvuka razmatra se mogućnost korištenja smjese olovljevih, cirkonijevih i niobijevih spojeva (PZN) kako bi se smanjili gubitci i broj komponenti uređaja, a povećalo iskorištenje te jačina ultrazvuka.¹

2.1.2. Magnetostriksijski pretvornik

Kroz povijest, magnetostriksijski pretvornici (Slika 4) pojavili su se prije piezoelektričnih i počeli su se koristiti u industriji za dobivanje visokoenergetskog ultrazvuka u svrhu ultrazvučnog varenja. Temelje se na magnetostriksijskom efektu, pojavi smanjenja dimenzije feromagnetične tvari uslijed djelovanja magnetskog polja otkrivenoj sredinom 19. stoljeća. Primjenom kratkih magnetskih pulseva tvar vibrira. Ovisno o tvari i primijenjenom magnetskom polju moguće je proizvesti dovoljnu energiju vibracija za dobivanje ultrazvuka. Efekt je dokazan na niklu, a kao metali u pretvorniku koriste se različite slitine kobalta i željeza te aluminija i željeza uz malo kroma.



Slika 4. Shematski prikaz magnetostriksijskog pretvornika

Ova vrsta pretvornika ima mnogo prednosti od kojih se najviše ističu veliki intenzitet ultrazvuka i vrlo velika izdržljivost uređaja, koje su bitna obilježja uređaja u industrijskoj primjeni. Na manjim sustavima i finijim mjerenjima, u laboratoriju, imaju nedostatke poput velikog gubitka električne struje na toplinu koja može utjecati na kemijsku reakciju, iako su hladeni tekućinom. Također, maksimalna vrijednost frekvencije takvih pretvornika je do 100kHz iznad koje metal fizički ne može pratiti promjenu magnetskog polja.¹

2.2. Laboratorijski uređaji

Načelno postoje tri uređaja kojima se ultrazvuka prevodi u otopinu na koju želimo djelovati: ultrazvučna kupelj (engl. „*ultrasonic bath*“), sonda (engl. „*ultrasonic probe*“) ili čaša s ultrazvučnom sondom (engl. „*cup-horn*“). Ultrazvučna kupelj je najčešće korištena u svrhu pročišćavanja otopina od plinova, dok se uređaji sa sondama koriste u sonokemiji.¹

2.2.1. Ultrazvučna kupelj

Ultrazvučne kupelji imaju pretvornike na dnu kupelji koja je napunjena najčešće vodom ili nekom drugom tekućinom te se tikvica s otopinom, na koju se želi djelovati ultrazvukom, uranja u tekućinu. Takvi uređaji su često korišteni zbog svoje jednostavnosti i učinkovitosti. Prijenos ultrazvuka je neizravan, budući da od pretvornika ultrazvučni valovi prolaze kroz vodu, stijenku tikvice i tek tada dolaze do otopine na koju se želi djelovati. S obzirom na udaljenost i promjenu medija kroz koji se ultrazvučni valovi gibaju, smanjuje se intenzitet ultrazvuka. Proučavanje kako ultrazvuk utječe na pojedinu kemijsku reakciju zahtijeva poznavanje točnih karakteristika ultrazvuka unutar reakcijske otopine pa ultrazvučnu kupelj nije moguće koristiti za dobivanje točnih mjerenja. Kao rješenje moguće je umjesto medija koji vodi ultrazvuk do tikvice staviti otopinu u kojoj se zbiva reakcija te na taj način ostvariti izravan prijenos. Međutim, to rješenje nije idealno jer zahtijeva preinake uređaja i potrebno je utrošiti veliki volumen same otopine.^{1,2}

2.2.2. Ultrazvučna sonda

Pomoću ultrazvučne sonde ultrazvuk se izravno prenosi u otopinu. Pretvornik je postavljen u vršku sonde i osigurava puno veći intenzitet ultrazvuka od kupelji. Sonda se često kombinira sa čašom s dvije stijenke (engl. „*cup-horn*“) u kojoj je prolaskom vode između stijenki osigurana konstantna temperatura tijekom reakcije. Korištenjem čaše ograničen je volumen otopine na koju je potrebno djelovati ultrazvukom. Nedostatci takve sonde leže u njenoj izradi. Vrlo su podložne trošenju zbog osjetljivog vrška te je moguće reagiranje materijala od kojeg je napravljena sonda s reakcijskom otopinom. No ipak, praktičnost i točnost mjerenja ovakvog uređaja razlozi su za njegovu sve veću primjenu u sonokemiji.¹

2.3. Kavitacija

Kavitacija je posljedica nastajanja kavitacijskih mjehurića povodom djelovanja mehaničke sile na tekućinu. Mehanička sila može biti gotovo bilo što, od vrtnje propelera brodskog motora do propuštanja ultrazvuka kroz tekućinu. Primijenjena sila je uzrok nastajanja područja nižeg (dekompresija) i višeg tlaka (kompresija) unutar tekućine. Vrijeme potrebno za jednu dekompresiju i kompresiju naziva se akustični ciklus. S obzirom na vrijeme života mjehurića razlikujemo dugoživuće (stabilne) i kratkoživuće (prijelazne) mjehuriće.¹

Vrelište neke tekućine bit će niže što je vanjski tlak niži pa će tako u područjima nižeg tlaka tekućina „zavriti“ na mikroskopskoj razini. Kavitacijski mjehurići nastali ovom pojavom izrazito su mali, ali su u njima prisutni vrlo visok tlak i vrlo visoka temperatura. Računski je dokazano da u mjehuriću dušika u vodi pri temperaturi 20 °C i tlaku 1 atm, temperatura iznosi 4200 K, a tlak 978 atm. Iako su prisutne vrlo velike vrijednosti tlaka i temperature, ukupna temperatura otopine ostala je nepromijenjena.¹

Stabilni kavitacijski mjehurić nastaje pri manjim intenzitetima ultrazvuka i njegova veličina oscilira. U njemu se načelno nalaze plinovi koji su otopljeni u otopini te pare otapala. Stabilni su i nakon 3 ili više akustičnih ciklusa te je tako dobiveno dovoljno vremena za procese kojima mjehurić raste, poput termalne difuzije, difuzije plinova te konstantnog isparavanja i kondenziranja otapala. Budući da krajnji protok mase u i izvan mjehurića ne mora biti isti, njegova veličina oscilira. Mjehurić se može toliko povećati da na kraju pluta do površine gdje se unutarnji sadržaj mjehurića izbacuje iz otopine te dolazi do pucanja mjehurića. Opisana pojava vidljiva je pri otplinjavanju otopine ultrazvukom. S druge strane, ako se mjehurić previše smanji tada postaje prijelazni mjehurić.

$$\frac{T_0}{T_{max}} = \left\{ 1 + Q \left[\left(\frac{P_h}{P_h + P_A} \right)^{\frac{\gamma}{3}} - 1 \right] \right\}^{3(\gamma-1)} \quad (1)$$

Pomoću izraza (1), gdje Q označava omjer rezonantne amplitude i statične amplitude mjehurića, P_h hidrostatski tlak, T_0 početnu temperaturu, P_A maksimalni akustični tlak, a γ za monoatomni plin iznosi 1,666, izračunata je teorijska maksimalna temperatura T_{max} u stabilnom mjehuriću koji sadrži monoatomni plin. T_{max} iznosi 1665 K.¹

Prijelazni kavitacijski mjehurići su šupljine ispunjene parama tekućine koje se mogu proširiti dvostruko od svoje početne veličine. Naspram stabilnih mjehurića su kratkoživući i manji te su prisutni tijekom svega nekoliko akustičnih ciklusa, što ne daje dovoljno vremena za izmijene mase ili difundiranje plina između mjehurića i otopine. Odnosno, nema vremena za odvijanje niti jednog procesa koji bi rezultirao vidljivim efektom, kao kod stabilnih kavitacijskih mjehurića. Međutim, kad se mjehurić raspukne, rezultira jakim „udarnim valom“. Naglo se izbacuje sadržaj mjehurića u otopinu u obliku mlaza koji je dovoljno jak kako bi degradirao polimere pa čak i ošteti metale te metalne legure. Prenosjenjem kinetičke energije udara u otopinu povećava se i kinetička energija molekula unutar otopine. Tako je povećan broj uspješnih sudara molekula odnosno kemijska reaktivnost molekula.^{1,2}

Moguće je nastajanje prijelaznog mjehurića iz stabilnog, no unutar takvog se nalazi više plinova pa će takav mjehurić imati slabiji „udarni val“. Prijelazni mjehurići ostvaruju više temperature i tlakove unutar mjehurića od stabilnih mjehurića što objašnjava povećan broj radikala kao produkata. Takvi produkti su izrazito reaktivne kemijske vrste. Osim pomoću povećanja broja sudara uslijed udarnog vala, kemijska reakcija je ubrzana i radikalima, premda oni mogu promijeniti reakcijski put. Također radikalski produkti uzrokuju efekt sonoluminiscencije, emisije svjetla uslijed kolapsa kavitacijskih mjehurića.¹

2.4. Interakcija ultrazvuka i otapala

Prolaskom ultrazvučnih valova kroz tekući medij dolazi do stvaranja područja kompresije, većeg tlaka, i područja dekompresije, nižeg tlaka. Oscilacije u tlaku mogu se prikazati jednadžbom :

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

gdje je P_a akustični tlak na nekoj udaljenosti određen maksimalnim akustičnim tlakom P_A te f frekvencijom oscilacija.⁴

Već spomenuti intenzitet ultrazvuka izražava se jednadžbom:

$$I = \frac{P_A^2}{2\rho v} \quad (3)$$

gdje je ρ gustoća otapala kroz kojeg ultrazvuk prolazi, a v njegova brzina. Iz ove jednadžbe vidljivo je da će intenzitet ultrazvuka prvenstveno ovisiti o maksimalnoj amplitudi, ali i o samom otapalu kojeg koristimo. Ako povećavamo udaljenost izvora zvuka od medija tada će intenzitet padati prema izrazu:

$$I = I_0 e^{-2\alpha d} \quad (4)$$

Gdje je d udaljenost od izvora, a α koeficijent koji ovisi o otapalu prema izrazu:

$$\alpha = \frac{8\eta\pi^2 f^2}{3\rho v^3} \quad (5)$$

u kojem su sadržani svi podaci o mediju kroz kojeg ultrazvuk prolazi, η označava viskoznost, a ρ gustoću otapala.⁴

Stvaranje i nestajanje mjehurića ne utječe na temperaturu otopine. Međutim, sam prolazak ultrazvuka povisuje temperaturu tekućine. Intenzitet ultrazvuka različito se smanjuje prolaskom kroz različita otapala. Dio energije utrošen je na rotaciju molekula otapala, odnosno dio energije se apsorbira. Iako je promjena temperature relativno mala, oko 5 °C, dio intenziteta ultrazvuka „troši“ se na održavanje temperature. Opisana pojava uvodi se u koeficijent slabljenja ili apsorpcije te se dobiva izraz:

$$\alpha = \frac{2\pi^2 f^2}{3\rho v^3} \left[\frac{3\eta}{4} + \frac{(C_v - 1)K}{C_p} \right] \quad (6)$$

u kojem je C_v toplinski kapacitet medija pri konstantnom volumenu, C_p toplinski kapacitet pri konstantom tlaku, a K je toplinska provodnost medija.⁴

Dakle, prije željenog efekta postoje gubitci koji su određeni isključivo tekućinom kojom ultrazvuk prolazi. Zato je odabir otapala izrazito bitan početan korak prije samog eksperimenta i odabira intenziteta ultrazvuka.

2.4.1. Utjecaj frekvencije ultrazvuka na kavitacije

Korištenjem veće frekvencije ultrazvuka povećava se brzina izmjene kompresije i dekompresije. Mjehurići koji nastaju prilikom dekompresije uništavaju se zbog brzo nadolazeće kompresije te ne dolazi do nastanka udarnog vala, što znači da nije vidljiva značajna promjena u reaktivnosti niti degradaciji polimera. Također, upravo zato što mjehurić ne živi dugo, smanjena je mogućnost nastanka većih mjehurića ili onih visoke unutarnje temperature pa se tako smanjuje mogućnost pročišćavanja otopine od plinova ili nastanka radikalskih produkata. Ultrazvuk viših frekvencija koji nije u interakciji s materijom se zbog ovih razloga koristi u dijagnostičke svrhe u medicini i vojsci.¹

2.4.2. Utjecaj intenziteta ultrazvuka na kavitacije

Općenito, povećanje intenziteta ultrazvuka povećava kavitacijski efekt. Pri nižim frekvencijama i većim intenzitetom moguće je dobiti veće i dulježivuće mjehuriće. Oni se sami raspadaju pa se tako povećavaju učestalost i jačina „udarnih valova“. Intenzitet nije moguće beskonačno povećavati zbog samog uređaja za generiranje ultrazvuka, ali i da je moguće, efekt bi postigao maksimum.¹

Mjehurić ima svoj R_{max} , maksimalni radijus, koji ovisi o maksimalnom akustičnom tlaku P_A , hidrauličkom tlaku P_h , gustoći ρ , kutnoj frekvenciji w_a prema izrazu :

$$R_{max} = \frac{4}{3w_a} (P_A - P_h) \left(\frac{2}{\rho P_h} \right)^{\frac{1}{2}} \left[1 + \frac{2(P_A - P_h)}{3P_h} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (7)$$

Beskonačno povećanje mjehurića daje beskonačno povećanje vremena njegova života, što nije moguće. Kada je vrijeme života mjehurića dovoljno dugo, on neće prirodno puknuti te rezultirati „udarnim valom“, već će njegov život biti prekinut prilikom nadolazeće kompresije. Vrijeme koje je potrebno da se mjehurić sam raspukne dano je izrazom:

$$\tau_m \approx 0,915 R_{max} \left(\frac{\rho}{P_A + P_h} \right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{P}{P_A + P_h} \right) \quad (8)$$

Gdje je P tlak unutar mjehurića pri maksimalnom radijusu mjehurića.²

2.4.3. Utjecaj otapala i temperature na kavitacije

Za nastajanje kavitacijskih mjehurića potrebno je stvoriti područja dovoljno niskog tlaka unutar otopine. Viskoznije otopine te one veće površinske napetosti imaju jače kohezivne sile između molekula pa je potreban jači intenzitet za osiguravanje povoljnih uvjeta za nastanak mjehurića. U nekim reakcijama neće biti moguće odabrati otapalo manje viskoznosti zbog prirode otopljene tvari, stoga se kao još jedan čimbenik uzima temperatura. Povećanjem temperature smanjuje se viskoznost i površinska napetost otapala, a učestalost nastanka mjehurića se povećava. Također je tlak para otapala veći uz povećanje temperature, što za posljedicu ima lakše stvaranje kavitacijskih mjehurića.¹

Bitno je spomenuti, da u slučaju otapala veće viskoznosti nastanak stabilnih i prijelaznih mjehurića je otežan, ali su snaga udarnog vala te temperature i tlakovi unutar mjehurića veći nego kod manje viskoznih otapala.^{1,2}

§ 3. KEMIJSKA SINTEZA POMOĆU ULTRAZVUKA

Klasičan način provođenja kemijske sinteze je zagrijavanje i miješanje uz povratno hladilo. U takvoj sintezi na ukupno vrijeme reakcije i iskorištenje utječu sljedeći parametri: temperatura, brzina miješanja, količina reaktanata te volumen otapala. Najpoznatiji način ubrzavanja reakcijâ jest dodavanje katalizatora. Vrlo često katalizatori mogu biti skupi i nedostupni te se njihovo korištenje svodi na nužno.

Pomoću ultrazvučnih sondi i kupelji ostvareno je ubrzanje reakcije, povećanje pripadnog iskorištenja te povećanje dobivenih čestica produkta.

Brojne skupine znanstvenika pokušavaju otkriti točne mehanizme sonokemijskih reakcija u svrhu boljeg razumijevanja metode. Dobiveni mehanizmi su temelj za klasifikaciju reakcijâ koje su očekivane povodom djelovanja ultrazvuka na otopinu pa razlikujemo tri tipa:

1. Homogena reakcija koja se odvija preko radikalskih ili radikal-ionskih međuprodukata te nema utjecaja na ionske reakcije.
2. Heterogena reakcija nastala kao posljedica djelovanja mehaničke sile na otopinu koja se odvija preko ionskih međuprodukata. Takav tip reakcije odgovoran je za površinsko čišćenje, degradiranje polimera itd. Prozvana je „lažnom sonokemijom“, zbog naglašenijeg fizikalnog, a ne kemijskog efekta.
3. Heterogena reakcija koja uključuje radikalski mehanizam ili miješani radikalsko-ionski. U slučaju kada bi radikalski i ionski mehanizam vodili ka različitim produktima, zbog upotrebe ultrazvuka bit će pojačan radikalski put.⁴

3.1. Anorganska sinteza

U području sinteze anorganskih spojeva, osim ubrzanja reakcije te povećanja iskorištenja reakcije, naglasak je stavljen na povećanje dobivenih čestica. Anorganska kemija, između ostalog, se bavi sintezom materijala. Osim nanočestica, naročito su izučavani amorfni materijali te vrlo porozni metalni prahovi i spojevi. Za karakteriziranje materijala bitno je znati strukturu koja se lakše određuje pomoću većeg i kvalitetnog uzorka.

Tablica 1. Usporedba parametara *klasične* sinteze i sinteze pomoću ultrazvuka za odabrane kemijske reakcije

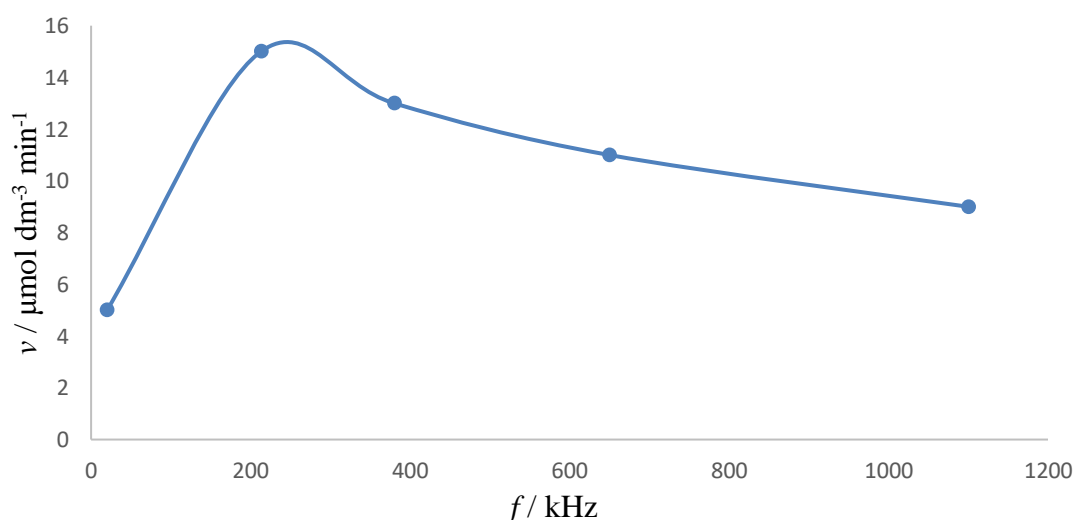
KEMIJSKA REAKCIJA	KLASIČNA SINTEZA	POMOĆU ULTRAZVUKA
Aglomeracija silikatnih sfera ⁵ $\text{Si-OH(s)} + \text{HO-Si(s)} \rightarrow \text{Si-O-Si(s)} + \text{H}_2\text{O(l)}$	$t = 25\text{ }^\circ\text{C}$ $r = 300\text{ nm}$	$f = 20\text{ kHz}$ $I = 12,9\text{ W cm}^{-2}$ $r = 2,2\text{ }\mu\text{m}$
Sinteza nanočestica zlata ⁶ $\text{Au(III)(aq)} \xrightarrow{\text{1-propanol}} \text{Au(0)(aq)}$	Nema podataka	$f = 20\text{ kHz}$ $I = 0,1\text{ W cm}^{-2}$ $d = 30\text{ nm}$
Sinteza Riekeovog metalnog praha ⁷ $\text{NiCl}_2(\text{aq}) + 2\text{ Li(s)} \rightarrow \text{Ni(s)} + 2\text{ LiCl(aq)}$	Miješanje $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$ $t = 14\text{ h}$	$f, I = \text{nisu navedeni}$ $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$ Trajanje < 40 min
Kristalizacija iz prezasićene otopine ⁸ $(\text{NH}_4)_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_2 \times 12\text{H}_2\text{O(aq)} \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_2 \times 12\text{H}_2\text{O(s)}$	Miješanje $d = 0\text{-}1000\mu\text{m}^*$	$f = 1740\text{ kHz}$ $I = 9,2\text{ W cm}^{-2}$ $d = 400\text{-}700\text{ }\mu\text{m}$
Sinteza nekristalnog oblika paladija ⁹ $\text{Pd}(\text{C}_5\text{O}_2\text{H}_7)_2(\text{s}) \xrightarrow{\text{acetilacetone}} \text{Pd(s)}$	Nema podataka	$f = 19,5\text{ kHz}$ $I = 100\text{ W cm}^{-2}$ Trajanje = 50 h
Dobivanje prezasićene otopine ¹⁰ $\text{NaS}_2 \xrightarrow{\text{acetonitril}} \text{Na}^+ + \text{S}^{2-}$	Miješanje Trajanje = 5 min $c(\text{Na}^+) = 65,1\text{ ppm}$	$f = 20\text{ kHz}$ $P = 95,4\text{ W}$ Trajanje = 17 min $c(\text{Na}^+) = 92,4\text{ ppm}$

*široki raspon veličina kristala, dobiveno je i svega nekoliko kristala veličine 2000 μm premda je najzastupljenija veličina kristala oko 400-500 μm

Kao što je spomenuto u prethodnim dijelovima rada, interakcijom ultrazvuka i otopine mogu nastajati radikalski produkti koji kataliziraju kemijsku reakciju povodom velike reaktivnosti. Jedan od takvih primjera dan je u Tablici 1, a radi se o dobivanju nanočestica zlata koje je ostvareno pomoću redukcije Au(III) u Au(0). Otopina kloroaurične kiseline (HAuCl₄) koncentracije 0,2 mmol dm⁻³ pročišćene argonom podvrgnuta je djelovanju ultrazvuka različitih frekvencija konstantnom snagom od 0,1 J s⁻¹ mL⁻¹.⁶



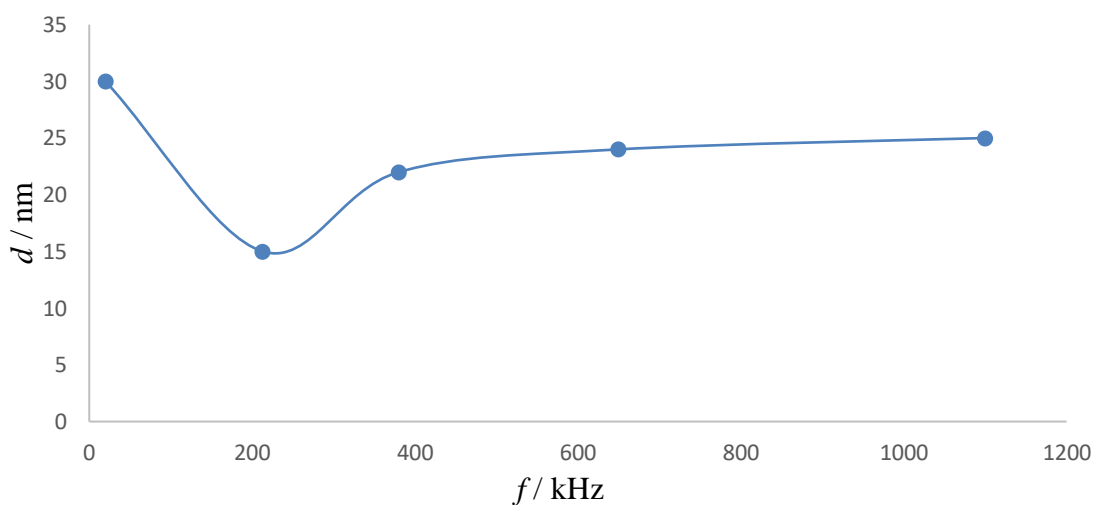
U prvom koraku (10) uslijed djelovanja ultrazvuka na vodu nastaju radikali $\cdot OH$ i $\cdot H$.^{6, 11} Reakcijom dobivenih radikala s organskim aditivom R-H nastaje radikal $\cdot R$; (11) i (12). Redukcija Au(III) u Au(0), popraćena promjenom boje iz žute u crvenu, odvija se kroz niz složenih reakcija koje se postižu pomoću dobivenih radikala $\cdot R$ i $\cdot H$.⁶



Slika 5. Grafički prikaz izmjerene brzine redukcije Au(III) u ovisnosti o frekvenciji ultrazvuka pri atmosferskom tlaku, jačini ultrazvuka 0,1 W mL⁻¹, $c(1\text{-propanol}) = 20 \text{ mmol dm}^{-3}$, $c(\text{HAuCl}_4) = 0,2 \text{ mmol dm}^{-3}$

brzinu redukcije Au(III) (slika 5.). Promjenom frekvencije ultrazvuka mijenjaju se temperatura i tlak unutar kavitacijskog mjehurića te količina i veličina mjehurića, što na kraju određuje nastanak prijelaznih ili stabilnih mjehurića te jačinu pucanja istog. Nije moguće utvrditi koji je točno razlog odgovoran za nastajanje kojeg radikala niti njegovu količinu. Svi procesi kao i opisane promjene odvijaju se istovremeno što ne pruža mogućnost za utvrđivanje točnog uzroka.

Unatoč tome, moguće je odrediti optimalnu frekvenciju pri kojoj je efekt najveći. Pri početnom povećavanju frekvencije ultrazvuka povećava se i broj nastalih kavitacijskih mjehurića te ubrzanje procesa nastajanja radikala, što za posljedicu ima ubrzanje redukcije. Daljnjim povećavanjem nije osigurano dovoljno vremena za prirodno pucanje mjehurića i akumulaciju organskog aditiva u mjehuriću, što smanjuje količinu nastalih radikala te smanjenje brzine redukcije. U rasponu od 20-1062 kHz, najveća brzina redukcije Au(III) u Au(0) ostvarena je pri 213 kHz.



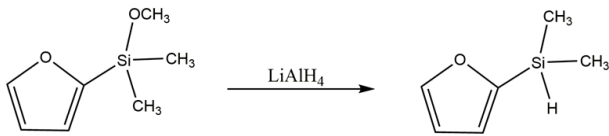
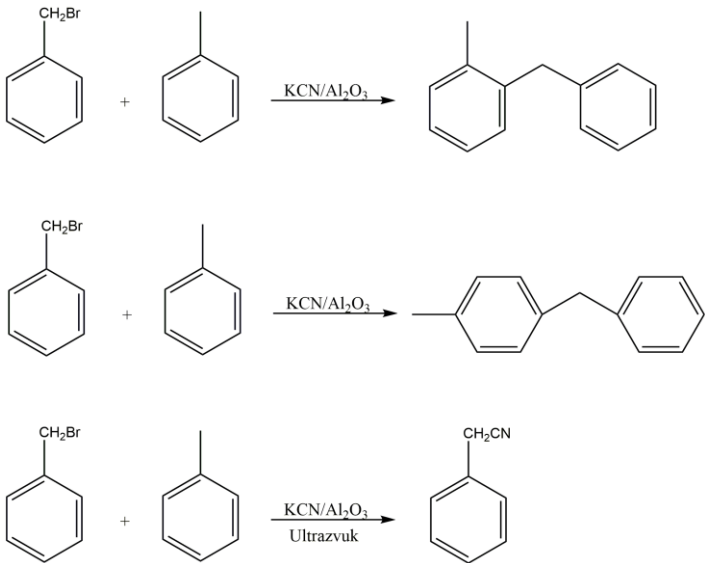
Slika 6. Prosječna veličina nanočestica zlata u ovisnosti o frekvenciji korištenog ultrazvuka pri atmosferskom tlaku, jačini ultrazvuka $0,1 \text{ J s}^{-1} \text{ mL}^{-1}$, $c(1\text{-propanol}) = 20 \text{ mmol dm}^{-3}$, $c(\text{HAuCl}_4) = 0,2 \text{ mmol dm}^{-3}$

Uspoređivanjem dobivenih podataka (slika 5. i 6.) vidljivo je da manje nanočestice nastaju pri brzini redukcije Au(III). Tada nije osigurano dovoljno vremena kako bi nastale veće čestice kao kod manjih brzina redukcije.⁶

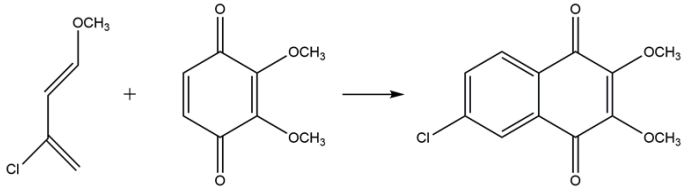
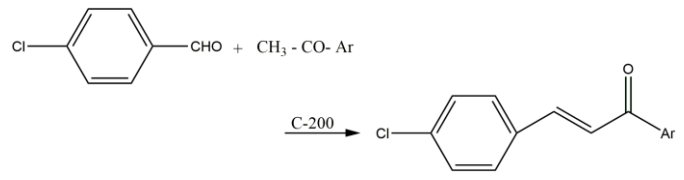
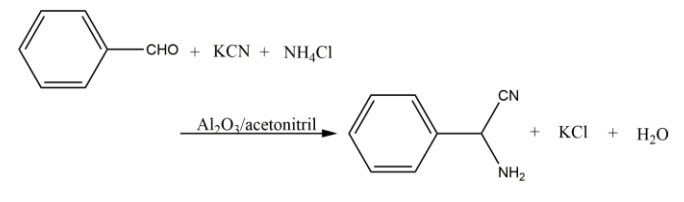
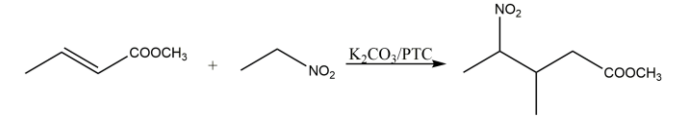
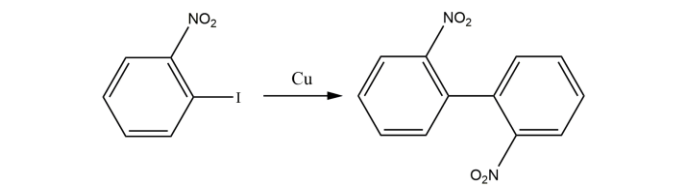
3.2. Organska sinteza

Primjena ultrazvuka u okviru organske sinteze uvelike pospješuje brzinu kemijske reakcije te iskorištenje η . Kataliza je ostvarena pomoću reaktivnih radikalskih produkata nastalih uslijed interakcije ultrazvuka s otopinom. Također je ustanovljeno da uz prisutnost nekih anorganskih katalizatora ultrazvuk utječe na vrstu te jačinu interakcije katalizatora s reaktantom.

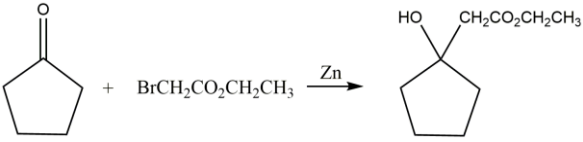
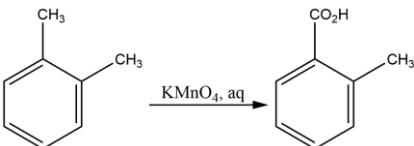
Tablica 2. Usporedba parametara *klasične* sinteze i sinteze pomoću ultrazvuka za odabrane kemijske reakcije (●-reakcija inicirana ultrazvukom, ●-promijenjen put kemijske reakcije pomoću ultrazvuka, ●-kataliza reakcije pomoću ultrazvuka)

REAKCIJA	KLASIČAN NAČIN	POMOĆU ULTRAZVUKA
<p>● Redukcija dimetilmetoksi-2-(5-oksaciklopenta-1,3-dienato)silana¹²</p> 	Miješanje-nema reakcije	Ul. Kupelj $t = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$ Trajanje = 3 h $\eta = 100\%$
<p>● Friedel-Craftsova reakcija¹³</p> 	Miješanje $t = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\eta = 75\%$ Produkti: <i>o</i> -benziltoluen <i>p</i> -benziltoluen	Ul. Kupelj $f = 45\text{ kHz}$ $P = 200\text{ W}$ $t =$ nije navedeno $\eta = 71\%$ Produkt: benzilcijanid

Nastavak tablice 2.

<p>●Dies-alderova ciklizacija¹⁴</p> 	<p>Miješanje</p> <p>t=nije navedeno</p> <p>Trajanje = 35 h</p> <p>$\eta = 77,9 \%$</p>	<p>Ul. Sonda</p> <p>$f = 20 \text{ kHz}$</p> <p>P = nije navedeno</p> <p>$t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$</p> <p>Trajanje = 3,5 h</p> <p>$\eta = 97,3 \%$</p>
<p>●Claisen-Schmidtova kondenzacija¹⁵</p>  <p>Katalizator: aktivirani barijev hidroksid C-200</p> <p>Ar-aromatski supstituent</p>	<p>Miješanje</p> <p>$t = 25^\circ\text{C}$</p> <p>Trajanje=60min</p> <p>$\eta = 5\%$</p> <p>$m(\text{kat.}) = 1,0 \text{ g}$</p>	<p>Ul. Kupelj</p> <p>f, P=nije navedeno</p> <p>$t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$</p> <p>Trajanje = 10min</p> <p>$\eta = 76 \%$</p> <p>$m(\text{kat.}) = 0,1 \text{ g}$</p>
<p>●Streckerova sinteza^{16, 17}</p> 	<p>Miješanje</p> <p>$t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$</p> <p>Trajanje = 24 h</p> <p>$\eta = 64 \%$</p>	<p>Ul. kupelj</p> <p>$f = 45 \text{ kHz}$</p> <p>$P=100 \text{ W}$</p> <p>$t = 50 \text{ }^\circ\text{C}$</p> <p>Trajanje = 24 h</p> <p>$\eta = 90 \%$</p>
<p>●Michaelova adicija nitroalkena na monosubstituirani nezasićeni ester¹⁸</p> 	<p>Miješanje</p> <p>$t = 40^\circ\text{C}$</p> <p>Trajanje=2 dana</p> <p>$\eta = 85\%$</p>	<p>Ul. kupelj</p> <p>$f = 69 \text{ kHz}$</p> <p>$P=80-160 \text{ W}$</p> <p>$t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$</p> <p>Trajanje = 2 h</p> <p>$\eta = 90 \%$</p>
<p>●Ulmanovo cijepanje 2-jodonitrobenzena¹⁹</p>  <p>$n(\text{Cu}):n(\text{supstrat})=4:1$</p>	<p>Miješanje</p> <p>$t = 63 \text{ }^\circ\text{C}$</p> <p>Trajanje = 2h</p> <p>$\eta < 1,5 \%$</p>	<p>Ul. Sonda</p> <p>$f = 20 \text{ kHz}$</p> <p>$P=135 \text{ W}$</p> <p>$t = 63 \text{ }^\circ\text{C}$</p> <p>Trajanje= 2 h</p> <p>$\eta = 70,4 \%$</p>

Nastavak tablice 2.

<p>● Hidrosilacija alkena katalizirana platinom^{20, 21}</p> $\text{HSiCl}_3 + \text{n-C}_4\text{H}_9\text{C}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{Pt/C}} \text{n-C}_6\text{H}_{13}\text{SiCl}_3$	<p>Ovakav tip reakcije se provodi pri: $t = 100\text{-}300^\circ\text{C}$ $p = 310\text{-}792\text{kPa}$</p>	<p>Ul. Kupelj $f, P = \text{nije navedeno}$ $t = 30^\circ\text{C}$ $p = \text{atmosferski}$ Trajanje = 1h</p>
<p>● Remormatsky reakcija²²</p> 	<p>Miješanje $t = 80^\circ\text{C}$ Trajanje = 12h $\eta = 50\%$</p>	<p>Ul. Kupelj $f = 50/60\text{kHz}$ $P = 150\text{W}$ $t = 25\text{-}30^\circ\text{C}$ Trajanje = 30min $\eta = 98\%$</p>
<p>● Oksidacija arilalkena²³</p> 	<p>Miješanje $t = 30\text{-}35^\circ\text{C}$ Trajanje = 4h $\eta = 12\%$</p>	<p>$f = 23\text{kHz}$ $P = 120\text{W}$ $t = 30\text{-}35^\circ\text{C}$ Trajanje = 4h $\eta = 80\%$</p>

U organskoj sintezi ultrazvuk može utjecati na tijek reakcije na nekoliko načina: kataliza reakcije, inicijacija reakcije ili promjena puta (ishoda) kemijske reakcije.

Primjer inicijacije kemijske reakcije pomoću ultrazvuka je redukcija dimetilmetoksi-2-(5-oksaciklopenta-1,3-dienato)silana. Premda je opisana reakcija teorijski moguća, ona se neće odvijati samo uz miješanje ili zagrijavanje reakcijske smjese.¹¹

Promjena puta kemijske reakcije vidljiva je u primjeru Friedel-Craftsove reakcije. Klasičnom sintezom nastaju *o*- i *p*-benziltoluen, a djelovanjem ultrazvuka na otopinu nastaje cijanofenilmetan. U odsutnosti kalijeva cijanida nastaje benziltoluen bez obzira na djelovanje ultrazvuka, što dokazuje da ultrazvuk pomaže u stvaranju interakcije kalijeva cijanida s aluminijskim oksidom. Posljedično interakcija smanjuje katalitičku moć aluminijskog oksida potrebnu za katalizu Friedel-Craftsove reakcije te ultrazvuk inicira nukleofilni napad cijanida na površinu aluminijskog oksida koji dalje prenosi cijanidnu skupinu na bromfenilmetan.¹²

Značajna kataliza i povećanje iskorištenja kemijske reakcije vidljivo je u svim ostalim primjerima reakcija danim u tablici 2. Većina prikazanih reakcija su općenite reakcije koje se mogu provoditi s različitim reaktantima iste kemijske vrste. U literaturi su zabilježene i reakcije s različitim reaktantima i/ili otapalom te je upotreba ultrazvuka općenito pokazala smanjenje vremena potrebnog za reakciju te povećanje iskorištenja.¹²⁻²³

§ 4. ZAKLJUČAK

Ultrazvuk pri prolasku kroz otopinu uzrokuje kavitacijske mjehuriće koji su razlog za sve oblike primjene ultrazvuka u kemiji. Parametri ultrazvuka, frekvencija i intenzitet, određuju učestalost nastajanja i vrstu nastalih kavitacijskih mjehurića. Povećanjem intenziteta povećat će se broj kavitacijskih mjehurića te jačina udarnog vala, što se koristi u destruktivne svrhe. Povećanjem frekvencije smanjeno je vrijeme života mjehurića te nema dovoljno vremena za potrebno pucanje mjehurića ili izmjenu tvari između mjehurića i otapala što omogućuje vrlo blagi utjecaj ultrazvuka na otopinu. Za maksimalni željeni krajnji efekt (kataliza, povećanje čestica produkta, povećanje iskorištenja ili nešto drugo), parametri ultrazvuka, moraju biti optimalno namješteni za pojedinu reakciju. Te kao takve moguće ih je odrediti samo eksperimentalno.

Zbog brojnih procesa koji se odvijaju unutar mjehurića te fizikalnih veličina koje opisuju mjehuriće kao i interakcije mjehurića i otapala, izrazito je teško raznim analitičkim metodama potvrditi koje se kemijske pretvorbe događaju za vrijeme djelovanja ultrazvuka na otopinu. Iako, u mnogim istraživanjima je pokazano nastajanje radikalskih međuprodukata koji temeljem svoje reaktivnosti ubrzavaju kemijsku reakciju.

Uređaji za uvođenje ultrazvuka u otopinu s vremenom postaju sve efikasniji i precizniji, a i dalje ostaju jednostavni za korištenje. Osim sonde s čašom, ultrazvučne kupelji i sonde se mogu koristiti s raznim kemijskim posuđem poput tikvica i čaša što je prednost nad drugim metodama koje često zahtijevaju brojne jedinstvene i skupe dijelove aparature. Također, radom s ultrazvukom se ne oštećuje kemijsko posuđe potrebno za rad pa je generalno metoda jednostavna i jeftina.

Upotreba ultrazvuka u kemijskoj sintezi može biti izrazito dobar način za ubrzanje i povećanje iskorištenja kemijske reakcije. U anorganskoj kemiji, kod mnogih reakcija vidljiv je znatan porast veličine dobivenih čestica, u odnosu na produkte dobivene sintezom bez ultrazvuka, kao i mogućnost sinteze spojeva koji nisu uspješno do sada dobiveni klasičnim načinima. U organskoj sintetskoj kemiji ultrazvuk se najviše koristi u katalitičke svrhe, ali nikako ne smije biti zaboravljen bitan efekt inicijacije i kontroliranja puta kemijske reakcije u svrhu efikasnijeg dobivanja željenog produkta.

§ 5. LITERATURNI IZVORI

1. T. J. Mason, J. P. Lorimer, *Applied Sonochemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002.
2. L. H. Thompson, L. K. Doraiswamy, *Ind. Eng. Chem. Res.* **38** (1999) 1215-1249.
3. M. Lupacchini, A. Mascitti, G. Giachi, L. Tonucci, N. d'Alessandro, J. Martinez, E. Colacino, *Tetrahedron* **73** (2016) 609-653.
4. T. J. Mason, *Chem. Soc. Rev.* **26** (1997) 443-451.
5. N. Enomoto, S. Maruyama, Z. Nakagawa, *J. Mater. Res.* **12** (1997) 1410-1415.
6. K. Okitsu, A. Yue, S. Tanabe, H. Matsumoto, Y. Yobiko, Y. Yoo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **75** (2002) 2289-2296.
7. P. Boudjouk, D. P. Thompson, W. H. Ohrbom, B. H. Han, *Organometallics* **5** (1986) 1257-1260.
8. N. Enomoto, T. H. Sung, Z. E. Nakagawa, *J. Mater. Sci.* **27** (1992) 5239-5243.
9. P. Diodati, G. Giannini, L. Mirri, C. Petrillo, F. Sacchetti, *Ultrason. Sonochem.* **4** (1997) 45-48.
10. L. H. Thompson, L. Doraiswamy, *Chemical Engineering Science* **55** (2000) 3085-3090.
11. K. Makino, M. M. Mossoba, P. Riesz, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 3537-3539.
12. T. Javed, T. J. Mason, S. S. Phull, N. R. Baker, A. Robertson, *Ultrason. Sonochem.* **2** (1995) 2-3.
13. D. H. Bremner, *Chem. Br.* (1986) 633-638.
14. T. Ando, S. Sumi, T. Kawate, J. Ichihara, T. Hanafusa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1984) 439-440.
15. A. Fuentes, J.M. Marinas, J. V. Sinisterra, *Tetrahedron Lett.* **39** (1987) 4541-4544.
16. T. Hanafusa, J. Ichihara, T. Ashida, *Chem. Lett.* **16** (1987) 687-690.
17. J. C. Menendez, G. G. Trigo, M. M. Sollhuber, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 3285-3288.
18. B. Jouglet, L. Blanco, G. Rousseau, *Synlett* **12** (1991) 907-908.
19. J. Lindley, J. P. Lorimer, T. J. Mason, *Ultrasonics* **24** (1986) 292-293.
20. G. H. Wagner, C. O. Strother, U.S. Patent 2 632 013, 1953.
21. B. H. Han, P. Boudjouk, *Organometallics* **2** (1983) 769-771.

22. B. H. Han, P. Boudjouk, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 5030-5032.
23. S. R. Soudagar, S. D. Samant, *Ultrason. Sonochem.* **2** (1995) 15-18.