

PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS ASSISTIDOS POR ULTRA-SOM

► Resumo

Neste trabalho, as aplicações dos ultra-sons foram apresentadas e discutidas nas diferentes etapas que compõem uma análise química, dando ênfase aos empregos mais comuns em laboratórios - degaseificação e limpeza de material - até aos sistemas de quantificação de espécies, geração de reagentes e tratamento de resíduos. Perspectivas e aplicações são sugeridas, bem como uma breve visão sobre as teorias que regem os fenômenos relacionados com ultra-sons são discutidos.

Palavras-chave: Ultra-som, sonoquímica, análise química

► Summary

In this work the application of ultrasonic irradiation were presented and discussed for several steps of the chemical analysis, regarded from the most usual ultrasonic employing - degasification and material cleaning - to the quantification systems of species, reagent generation and residues treatment. Perspectives and applications as well as a brief view about the theories related to the ultrasound phenomena are discussed.

Keywords: Ultrasonics, sonochemistry, chemical analysis

*Mauro Korn**
Marta Valéria Almeida Santana de Andrade

Universidade do Estado da Bahia
Departamento de Ciências Exatas e da Terra

Sivanildo da Silva Borges
Universidade Federal da Bahia
Instituto de Química

***Autor para correspondência:**
Universidade do Estado da Bahia
Departamento de Ciências Exatas e da Terra

Estrada das Barreiras, s/n
Cep: 41195-001. Salvador. BA
Fone: (71) 387-5085
E-mail: mkorn@campus1.uneb.br

■ Introdução

Ultra-sons são ondas mecânicas com frequência maior que 16kHz que se propagam em ciclos sucessivos de compressão e rarefação através de qualquer meio material e que não podem ser sentidas pelo Homem (1). Os ultra-sons têm uma gama de aplicações na medicina, biologia e engenharia. Na área de interesse da biologia, os ultra-sons são empregados para o rompimento de paredes de células e na homogeneização. Na medicina e engenharia, geradores de ultra-sons de baixas e altas potências são empregados, respectivamente, para exames diagnósticos e para o desbaste de superfícies. Aplicações que envolvem diagnósticos fazem medidas relacionadas com a propagação, atenuação ou reflexão das ondas ultra-sônicas, sendo que para este fim, as ondas devem apresentar frequências superiores a 1MHz. Por outro lado, ondas ultra-sônicas com frequências entre 16kHz e 1000kHz e alta potência, são empregadas para solda e modelagem de peças, desbaste de sólidos (metais e cristais, entre outros) e degradação de tumores (2,3). Nos laboratórios de análise química, geradores de ondas ultra-sônicas são comumente empregados para a limpeza de materiais, especialmente vidrarias e vasilhames de amostragem, além de serem aplicados no preparo de amostras. Para esses fins, normalmente são empregados banhos de ultra-som, que

podem ser caracterizados como vasos metálicos, no fundo dos quais são acoplados transdutores piezelétricos (normalmente cerâmicas) que oscilam em determinada frequência. Os banhos de ultra-sons encontrados no mercado, também conhecidos como banhos ultra-sônicos de limpeza, têm cerâmicas piezelétricas que vibram com frequência menor que 100kHz.

Ao ser aplicada corrente alternada no transdutor, este assume vibrações características. Essas vibrações, com frequências na faixa dos ultra-sons (normalmente de 20kHz ou 40kHz), são transferidas para o banho e, conseqüentemente, para tudo que nele estiver contido (1).

Banhos ultra-sônicos com vasos de capacidades variadas são comumente comercializados, sendo que além da capacidade do banho, a presença de temporizador, controladores de potência e de temperatura, bem como a presença de dreno, são componentes diferenciadores desses instrumentos. Em geral, a potência acústica efetiva dos banhos de ultra-sons é reduzida, restringindo sua aplicação para a efetuação de reações químicas.

Além dos banhos, os processadores ultra-sônicos são sistemas geradores destas ondas, também empregados para a condução de reações químicas. Este instrumento é encontrado

no mercado sob diferentes denominações, sendo o termo homogeneizador ultra-sônico o mais comumente empregado. Os processadores são equipamentos constituídos de dois módulos, sendo uma fonte geradora de corrente alternada, calibrada para a geração de ondas ultra-sônicas de uma dada frequência, e uma sonda que contém o transdutor e amplificador, normalmente construída com materiais quimicamente e fisicamente resistentes e inertes (ex. titanato de bário). A sonda ultra-sônica pode ser imersa em soluções, acoplada a reatores ou a um conjunto de peneiras para a separação de partículas. Da mesma forma que os banhos, diferentes fabricantes produzem os processadores com características diversas, variando a frequência (normalmente 20kHz), as formas de aplicação (contínua ou pulsada), os diâmetros da sonda de imersão, acoplados ou não a reatores, e a presença de temporizador.

Nos procedimentos que envolvem reações induzidas pelos ultra-sons (processos sonoquímicos) e são realizados em banhos, os reatores são imersos nos vasos e estes devem estar preenchidos com água, já que a ausência de líquido no vaso pode levar a superaquecimento, acarretando em danos para o equipamento. Para a condução de reações assistidas por ondas ultra-sônicas, empregando banhos ou processadores, os controles da temperatura de reação, da potência do ultra-som e do intervalo de tempo de sonicação são fundamentais para que os resultados reprodutíveis possam vir a serem obtidos.

A energia resultante da ação de ultra-sons

Ondas ultra-sônicas de frequência de 20kHz e intensidade de 1Wcm^{-2} , ao se propagarem através da água (velocidade de propagação do som $\sim 1500\text{ms}^{-1}$ e densidade igual a 1gcm^{-3}), levam um corpúsculo a deslocamentos da ordem de $0,93\mu\text{m}$, em torno de um ponto central, atingindo velocidade máxima de $11,7\text{ms}^{-1}$ (1). A aceleração máxima que este corpúsculo estaria submetido seria da ordem de 16km s^{-2} , ou seja, 1600 vezes maior que a aceleração da gravidade. Por outro lado, a variação de pressão calculada para a situação exposta neste exemplo seria de 1,7atm. Porém, este exemplo trata de um ultra-som de 1Wcm^{-2} e deve ser destacado que, processadores ultra-sônicos comumente encontrados no mercado têm potência acima de 100W, o que resulta em variações mais intensas de pressão no meio irradiado. Os resultados obtidos após uma série de experimentos realizados com os ultra-sons em sistemas heterogêneos (líquido-sólido) indicam que os efeitos dessas ondas mecânicas não podem ser considerados de forma simplista, ou seja, como um mero e eficaz sistema de agitação. Os efeitos da sonicação nos sistemas heterogêneos metal-água devem ser relacionados com os jatos de alta velocidade produzidos pela cavitação acústica nas proximidades das superfícies dos metais e que interagem com esta, produzindo alterações significativas na morfologia do material (3). Assim, justifica-se a aplicação de ultra-sons na erosão de sólidos. Porém, a energia resultante da ação direta dos ultra-sons não permitiria a ocorrência tão pronunciada de

certos efeitos, como aqueles verificados durante a sonicação, como o rompimento de ligações inter e intramoleculares.

Estudos realizados com líquidos puros e soluções aquosas demonstram outras potencialidades da aplicação da energia acústica, ao mesmo tempo em que induzem a uma reflexão sobre o emprego de ultra-som no preparo de amostras. Estas considerações estão relacionadas com os resultados obtidos nos primeiros estudos sobre a ação de ondas ultra-sônicas em sistemas homogêneos realizados por Miller em 1950 (4). Esses estudos que comprovaram a cisão das ligações H-O nas moléculas de água e produção de peróxido de hidrogênio no meio irradiado devem ser considerados como os pioneiros na caracterização dos efeitos químicos provocados por ondas ultra-sônicas, visto que implicam na transformação de espécies químicas. O fenômeno envolvido na cisão homolítica de ligações foi denominado de sonólise da água, o qual leva à produção direta dos radicais livres H e HO no meio. Efeito similar é obtido pela interação entre soluções e a radiação ultravioleta.

A elevada reatividade dos radicais livres favorece as interações destas espécies com íons, moléculas, ou ainda, a associação destes radicais, gerando novas espécies moleculares (H_2O_2), ou ainda, novos radicais livres (O_2H). Diferentes estudos constataram o efeito das ondas ultra-sônicas na oxidação de íons Fe^{2+} em meio aquoso (5), na degradação de polímeros (6) e na formação de peróxido de hidrogênio, quando água pura foi submetida aos ultra-sons de baixa frequência (7). Também deve ser mencionado que em estudos recentes foi constatada diminuição significativa na taxa de formação de peróxido de hidrogênio sob sonicação com o aumento da concentração de NaCl presente na solução submetida à sonicação (1). Contudo, esses efeitos provocados pelo ultra-som não são habitualmente aplicados no desenvolvimento de métodos e procedimentos de análise química.

O Prof. Timothy Mason, da Faculdade de Ciências Aplicadas do Instituto Politécnico de Coventry (Inglaterra), no livro *Chemistry with Ultrasound*, faz importantes considerações sobre a influência dos ultra-sons na reatividade química. O autor enumerou alguns procedimentos gerais que proporcionam aumento da reatividade e estes, incluindo a irradiação ultra-sônica, são apresentados na Tabela 1. Segundo Mason, a inserção dos ultra-sons na lista de fatores que aumentam a reatividade acontece devido às evidências acumuladas sobre os efeitos provocados por estas ondas em sistemas químicos. A principal causa desses efeitos é a cavitação, que pode ser traduzida pelo ciclo de formação, crescimento e colapso de bolhas de dimensões micrométricas durante a sonicação. O fenômeno de cavitação acústica pode ser evidenciado quando líquidos, contendo ou não gases dissolvidos, são submetidos às ondas ultra-sônicas e intensificado quando há a presença de sólidos no meio irradiado. Com os colapsos das bolhas de cavitação ocorre a liberação de grande quantidade de energia para o meio, proporcionando na microzona, onde ocorreu o colapso, aumento da temperatura da ordem de alguns milhares de graus centígrados e da pressão para centenas de atmosferas (3,9).

Como previamente comentado, o ultra-som é uma onda mecânica que se propaga em meios materiais em fases consecutivas de rarefação e compressão. Na fase de rarefação, a pressão negativa provoca a formação de cavidades no líquido para as quais migram poucas moléculas dos gases dissolvidos no meio e vapores do solvente, levando à nucleação de bolhas no seio do líquido. O diâmetro destas bolhas aumenta nas fases seguintes de rarefação, até que atinja sua dimensão crítica e, durante a fase seguinte de compressão, a pressão externa é maior que a pressão interna na bolha, levando à implosão da mesma (2). Este fenômeno é predominantemente evidenciado para ultra-sons de baixa frequência, uma vez que o período de propagação da onda é suficientemente longo para permitir a formação das bolhas de cavitação. Assim, pode ser explicada a não ocorrência da cavitação em meios líquidos irradiados com ultra-sons de frequência superior a 1MHz. Para ultra-sons de frequência igual a 20kHz, quando é sonicada água pura, o diâmetro limite da bolha de cavitação é da ordem de 150µm (2). Além da frequência, outros fatores como pressão de vapor e condutividade térmica do solvente, presença de sólidos no meio exposto ao campo ultra-sônico, temperatura, pressão externa, viscosidade e tensão superficial, também influenciam na formação e colapso das bolhas de cavitação.

Tabela 1. Fatores que provocam aumento na reatividade

Aumento da temperatura de reação
Aumento da concentração de um reagente
Aumento da pressão aplicada no sistema
Emprego de catalisadores
Irradiação do sistema com ultra-som de alta potência

Preparo de soluções e amostras

Para fins analíticos, os ultra-sons têm sido empregados em diferentes etapas de procedimentos de análise química, como apresentado no Esquema 1.

Os usos mais corriqueiros dos ultra-sons em laboratórios de análise química são para limpeza de material e desgaseificação de soluções. Laboratórios que fazem uso da técnica de cromatografia a líquido empregam os banhos ultra-sônicos para a desgaseificação de soluções, como uma alternativa ao sistema de borbulhamento de hélio, resultando em apreciável redução dos custos operacionais. Para este fim, a potência ultra-sônica deve ser suficientemente baixa, permitindo a formação e evolução de bolhas contendo gases dissolvidos na solução, sem que estas colapsem.

Nos procedimentos de análise química, os sistemas geradores de ondas ultra-sônicas são largamente empregados na etapa de preparo de amostras, seja em processos de extração de espécies químicas ou de dissolução de amostras sólidas. Os

Esquema 1.

Amostragem	Não se aplica
Preparo de Amostra	Extração sólido - líquido Extração líquido - líquido Separação granulométrica Desgaseificação Degradação de matéria orgânica Separação por co-precipitação Geração de reagentes
Determinação	Medida do tempo de vôo da onda Medida da atenuação da intensidade da onda
Tratamento de Dados	Não se aplica

fundamentos para aplicação do ultra-som nesses processos estão relacionados com as ondas de choque resultantes da aplicação do campo acústico sobre um meio material. Essas ondas acentuam a interação entre o solvente e a superfície dos sólidos, aumentando, na solução, a concentração das espécies presentes no material sob investigação. A vibração causada pelos ultra-sons minimiza o gradiente de concentração na vizinhança da superfície do sólido presente no meio exposto e possibilita o arraste para a solução de sais e óxidos da superfície do sólido. Contudo, quando são empregadas sondas ultra-sônicas, a associação de agitadores magnéticos ao sistema não deve ser descartada, uma vez que apenas uma pequena zona da solução estará submetida às altas intensidades acústicas produzidas por esses processadores, e uma vigorosa agitação propiciará o mesmo nível de interação para toda a solução irradiada.

Numerosas aplicações dos ultra-sons nesta etapa da análise química são encontradas na literatura (10,11,12). Em geral, os grupos que desenvolvem estudos nesta linha de investigação com os ultra-sons não estão necessariamente preocupados com os efeitos químicos causados pelo campo acústico, mas com a eficiência dos procedimentos de decomposição da amostra ou de extração dos analitos, nos quais as ondas ultra-sônicas devem agir favorecendo a ação dos solventes, normalmente ácidos ou misturas de ácidos diluídos. Assim, o emprego de ultra-sons, analogamente à radiação microondas ou infravermelho, se dá visando melhorar as condições de reação/interação entre solventes e amostra, pelo aumento da energia cinética, além de favorecer a decomposição pelo aumento localizado da temperatura e/ou pressão.

Em contrapartida, muitos procedimentos de tratamento de amostras que são baseados na ação da radiação ultravioleta podem ser diferentemente classificados, uma vez que a radiação ultravioleta, em certas condições, pode levar à produção de espécies químicas no meio irradiado, sendo estas espécies nascentes aquelas que interagem com a amostra. Estes procedimentos são

particularmente adequados para a degradação de resíduos de espécies orgânicas; por exemplo, na degradação de compostos orgânicos de amostras de águas para a determinação de espécies metálicas naquelas amostras. Efeitos similares aos obtidos com a irradiação UV podem ser obtidos pela aplicação de ultra-sons de alta potência e baixa frequência, especialmente no caso da degradação de compostos orgânicos voláteis.

Quantificação de espécies

Em uma primeira aproximação, para a quantificação de substâncias contidas em uma amostra, há poucas possibilidades de emprego de ultra-sons – pela aplicação de um pulso e medida do tempo de voo da onda até esta atingir o detector, e pela atenuação de um pulso acústico emitido por um gerador ultra-sônico. Estes procedimentos são baseados no fato de que substâncias diferentes apresentam diferentes velocidades de propagação da onda acústica. Pode ser feita uma generalização quando se estabelece que a velocidade de propagação da onda acústica aumenta com a rigidez do meio. Assim, as maiores velocidades de propagação são obtidas para sólidos, enquanto há considerável diminuição nos valores de velocidade para os líquidos e gases. Por outro lado, na Tabela 2 são apresentados valores de velocidade de propagação do som em diferentes substâncias puras.

A variação da velocidade de propagação do som é empregada para a determinação da densidade de líquidos. Vários fabricantes desenvolvem e comercializam equipamentos baseados neste princípio, os quais são empregados em escala laboratorial para o controle de qualidade de produtos finais como álcool; como em escala industrial, na fabricação de cerveja, chocolate, entre outros produtos. Porém, baseado no mesmo conceito é possível determinar a quantidade de espécies químicas, em nível de % presentes em uma mistura, construindo uma curva de trabalho em temperatura constante, que relacione a velocidade de propagação do som com a concentração da substância de interesse presente em uma mistura. Este processo analítico vem sendo empregado para a determinação de etanol em água e industrialmente para o controle de processo de fabricação de cervejas e de chocolates.

Procedimentos de análise química baseados na cavitação acústica

A exploração do fenômeno da cavitação ultra-sônica é a base de estudos recentes empregando ultra-sons e que apresentam grande potencialidade para aplicações analíticas. Esses trabalhos vêm sendo desenvolvidos, também vinculados a estudos de duas linhas historicamente importantes na sonoquímica - sonoeletroquímica e sonoluminescência. Um dos primeiros estudos sobre o efeito de ultra-sons em soluções foi realizado nos primeiros anos do século passado e tinham por essência o rompimento da camada de solvatação pela ação de ultra-sons (13), com o claro intuito de aumentar significativamente a atividade de íons em solução. Esta é o eixo principal para os estudos em sonoeletroquímica e para suas possíveis aplicações analíticas.

Tabela 2. Velocidade de propagação do som em diferentes substâncias puras

	Material	Velocidade em m/s
Gases	Ar (0°C)	331
	Argônio (0°C)	319
	Hélio (0°C)	965
	Nitrogênio (0°C)	334
	Oxigênio (0°C)	316
	Vapor de água (134°C)	494
	Acetona	1.174
Líquidos (a 25°C)	Água (pura)	1.498
	Etanol	1.207
	Querosene	1.324
	Aço	5.070
	Alumínio	5.000
	Berílio	12.870
	Bronze	3.810
	Ferro	5.120
	Poliestireno	2.240
	Vidro (Pyrex)	5.170

Por sua vez, os experimentos em sonoluminescência têm por origem as hipóteses levantadas para justificar os efeitos químicos oriundos da ação de ultra-sons em meios líquidos. As três teorias que sustentam os fenômenos químicos observados quando soluções que são irradiadas com ultra-sons são: a teoria da “mancha quente” (*hot-spot*), a formação de plasma e de descargas elétricas. A elevada energia liberada no momento do colapso das cavidades pode levar espécies químicas presentes no interior das cavidades ou nas proximidades destas cavidades a serem excitadas para níveis de energia mais elevados e emitirem radiação no processo de relaxação. Constatações deste fenômeno foram realizadas com soluções contendo diferentes espécies como Na⁺, K⁺, Ba²⁺, entre outras (14). Pelos modelos teóricos, a temperatura no momento do colapso de uma cavidade atinge, pontualmente e momentaneamente, 5000K, e na periferia da cavidade, 1900K. Estas temperaturas são suficientes para excitar uma série de espécies a níveis energéticos mais elevados. Estudos exploratórios deste fenômeno, realizados de forma sistemática, podem ser a fonte para uma nova técnica espectroscópica.

Geração de espécies por ação de ultra-sons

O processo de geração de radicais livres sob sonicação vem sendo aplicado no desenvolvimento de métodos espectrofotométricos de análise, como na determinação de níquel em ligas metálicas, utilizando a dimetilglioxima como reagente cromogênico (15). Nesse caso, a solução contendo os íons níquel foi sonicada (20kHz) por um minuto para posterior adição do reagente e ime-

diata leitura do sinal. Dessa forma, não foi necessária a adição de solução de nenhum oxidante no meio, como persulfato ou bromo. Os radicais livres gerados durante a sonicação da solução aerada de Ni^{2+} , levam à oxidação desse íon para Ni^{4+} . Os resultados mostraram que o prolongamento do período de sonicação da solução de amostra, para intervalos de tempo da ordem de cinco minutos causaram a redução do sinal analítico. Esse fato leva a deduzir que o controle das condições ótimas de análise não é tão simples, mas uma vez otimizado o procedimento, são obtidos resultados precisos e exatos. A determinação de níquel em ligas metálicas foi realizada com padrões certificados, sendo que a precisão e exatidão não foram comprometidas fazendo uso da sonicação para a oxidação do níquel. O processo de oxidação do níquel ocorre pela ação do radical hidroxila formado na sonólise da água. Contudo, o consumo do oxidante ($\cdot\text{OH}$) acarreta aumento da concentração de redutores no meio, que podem vir a interagir com a espécie oxidada de níquel. Espécies como os radicais hidrogênio e hidroperóxido podem estar envolvidos no processo de redução de Ni^{4+} para períodos maiores de exposição. Desta forma, o controle do tempo de sonicação e da temperatura do meio durante a irradiação são fatores que devem ser cuidadosamente controlados para que os resultados sejam os esperados.

A potencialidade de geração de espécies muito reativas em soluções submetidas a ultra-som pode resultar em impedimentos para aplicação de banhos de ultra-som em procedimentos de tratamento de amostras, principalmente quando é desejada a determinação da concentração de compostos orgânicos e de ânions nestas amostras. Dada a elevada reatividade dos radicais livres, esses podem interagir com compostos orgânicos, gerando novas espécies que dificultariam a interpretação dos resultados.

Outras possibilidades de aplicação do ultra-som no desenvolvimento de procedimentos espectrofotométricos de análise estão relacionadas com a capacidade das ondas acústicas em degradar estruturas poliméricas. Com base nesse efeito foram avaliadas as condições para a determinação de fosfato em águas pelo método do azul de molibdênio, irradiando preliminarmente a solução de ácido de molibdato (6). O método do azul de molibdênio para a determinação de fosfato se dá em duas fases. Primeiramente, há uma reação lenta associada com a formação do ácido fosfomolibdico, que ocorre com molibdato em meio ácido. Em seguida, com a adição de um redutor, há uma reação rápida relacionada com a redução deste heteropolíácido ácido para o azul de molibdênio. A exposição às ondas ultra-sônicas foi realizada, visando aumentar a disponibilidade dos íons molibdato para reagirem com o fosfato na primeira etapa de reação, uma vez que o molibdato em meio ácido se apresenta polimerizado. Os resultados dos experimentos aplicando ultra-som levaram a um considerável aumento na sensibilidade e na frequência analítica, uma vez que com a sonicação prévia da solução de molibdato em meio ácido após a mistura dos reagentes, não foi verificada a necessidade de aguardar que a reação se completasse.

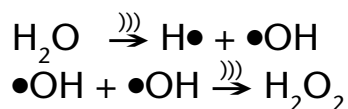
Novas aplicações do ultra-som para a melhoria do desempenho de métodos espectrofotométricos têm sido estudadas, induzin-

do a uma perspectiva de consolidação desta linha de investigação. Assim, um procedimento para a oxidação de Cr^{3+} a CrO_4^{2-} pela ação dos ultra-som de baixa frequência foi desenvolvido, visando determinar cromo espectrofotometricamente com difenilcarbazida (1). Esse procedimento, que se baseia na produção de cloro nascente pela sonicação de solução saturada de tetracloreto de carbono em água, surge como uma nova perspectiva para sistemas analíticos assistidos pelo ultra-som. Alguns aspectos deste procedimento devem ser evidenciados, uma vez que a sonicação por longos períodos da solução aquosa saturada com CCl_4 leva à formação de CO_2 , HClO e HCl , reduzindo drasticamente riscos ao ambiente e à saúde ocasionados pelos resíduos de análise. Ainda deve ser considerado que a reação de oxidação do Cr^{3+} ocorre substituindo o CCl_4 por CHCl_3 ou CH_2Cl_2 . Contudo, o mecanismo envolvido na formação dessas espécies passa até pela produção de compostos orgânicos clorados saturados, cíclicos e insaturados com até quatro átomos de carbono (17). Assim, vários questionamentos são e devem ser feitos para que o procedimento possa ser reproduzido:

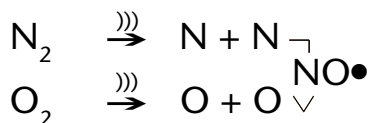
- i. Qual a temperatura para a sonicação de forma a favorecer a produção das espécies desejadas?
- ii. Qual o período necessário de irradiação?
- iii. Quais espécies químicas que devem ser introduzidas no meio submetido à irradiação para favorecer a formação das espécies desejadas?
- iv. Qual a estabilidade das espécies químicas de interesse produzidas durante a irradiação?

As respostas para esses questionamentos foram obtidas experimentalmente, pela monitoração das várias espécies químicas sugeridas pelos possíveis mecanismos envolvidos no processo. Para o desenvolvimento do procedimento assistido por ultra-som de determinação de Cr^{3+} com difenilcarbazida, não basta poder disponibilizar de um espectrofotômetro, mas também é importante poder contar com recursos instrumentais, tais como cromatógrafo líquido de alta eficiência para a determinação de CCl_4 , espectrômetro de massa acoplado à cromatógrafo gasoso para a caracterização e possível quantificação dos clorocompostos orgânicos, cromatógrafo iônico para a determinação de cloreto, além de potenciômetro com diferentes eletrodos, condutivímetro e outros.

A produção sonoquímica de espécies se apresenta como uma excelente alternativa para a geração in situ de reagentes para procedimentos de análise química. Processos de análise que necessitam de peróxido de hidrogênio para que uma certa reação ocorra, podem fazer uso da produção sonoquímica desse reagente, empregando tão somente água desionizada. A geração de H_2O_2 aumenta se a água desionizada estiver saturada com argônio, comparativamente à concentração de peróxido produzida em água saturada com ar, nitrogênio, oxigênio ou hélio. Esse fato pode ser justificado pela reduzida condutividade térmica e pela elevada capacidade calorífica do argônio, favorecendo a sonólise da água. O mecanismo envolvido na formação de peróxido é representado pelas equações:



Ainda, o ultra-som pode ser empregado para a fixação de nitrogênio em soluções aquosas saturadas com ar atmosférico. Em 1950, Virtanen e Elfoks propuseram a hipótese que moléculas de oxigênio e nitrogênio também são dissociadas nas bolhas de cavitação, seguindo o mecanismo expresso pelas equações:



Essa fixação é inibida na presença de H_2 e CO que levam, nas mesmas condições, à formação de H_2O e CO_2 . A geração de óxidos de nitrogênio também é observada sob a ação de outros fatores, como pela exposição de mistura de N_2 e O_2 à radiação ultravioleta ($\lambda = 184,9 \text{ nm}$). Por sua vez, a formação destes óxidos no meio aquoso sob sonicação leva à produção dos íons nitrito e nitrato (8). Esse efeito demonstra claramente as dúvidas nos dados analíticos provenientes de procedimentos assistidos por ultra-som que impliquem na necessidade de determinação de nitrito e nitrato. Uma vez que as concentrações de nitrato e nitrito no branco são diferentes de zero e a origem dessas espécies neste branco, que passou pelo mesmo tratamento, é a fixação sonoquímica do nitrogênio atmosférico, qual o grau de confiabilidade dos resultados? Como é possível garantir que a quantidade de nitrito e nitrato produzidos pela ação sonoquímica no branco será a mesma na solução-amostra, uma vez que outras espécies além de CO e H_2 podem interagir com os produtos primários da dissociação das moléculas de N_2 e O_2 ? Essas questões deveriam ser cotidianamente formuladas pelos analistas que realizam monitoração ambiental, e que apesar de constatarem quantidades mensuráveis de nitrito e nitrato nos brancos, fornecem seus resultados para órgãos de controle ambiental, sem avaliar a origem dessas espécies e a possibilidade de transformações irreversíveis de espécies originalmente contidas nas amostras.

Perspectivas e conclusões

Apesar de equipamentos baseados em ultra-som estarem comumente presentes em laboratórios de análise química, os efeitos e possibilidades de aplicação desta forma de energia são pouco conhecidos pelos analistas e químicos analíticos. Esta constatação demonstra que as potencialidades dos ultra-som, como de algumas outras formas de energia, não têm sido suficientemente exploradas para fins analíticos e investigações de bases precisam ainda ser realizadas. Os estudos até então realizados indicam que a geração de espécies oxidantes e redutoras *in situ*, aumento da produtividade analítica e a redução / transformação de espécies químicas presentes em resíduos de processos de análise são itens perfeitamente atingíveis.

A incorporação de ultra-som para a geração de reagentes e procedimentos pré-analíticos automatizados está entre os principais obstáculos que estas investigações terão que ultrapassar para que sua difusão seja plenamente atingida

Marcos Históricos dos Estudos em Sonoquímica

Ano	Evento
1867	Primeira observação da cavitação (TOMLINSON e GERNEZ)
1880	Efeito piezolétrico
1883	Primeiro transdutor ultra- sônico (GALTON)
1917	Modelo matemático para o colapso cavitacional predizendo a liberação de energia (RAYLEIGH)
1927	Publicação no Journal of American Chemical Society do primeiro artigo do efeito químico do ultra-som (RICHARDS e LOOMIS)
1933	Observação da sonoluminescência
1933	Redução da viscosidade de soluções de polímeros pelo ultra-som
1943	Patente do primeiro banho de limpeza ultra-sônico (Alemanha pat. 733470)
1950	Efeito do ultra-som em reações químicas envolvendo metais (RENAUD, Bull. Soc. Chim. Fr.)
1950	Modelo do hot spot
1953	Primeira revisão sobre os efeitos do ultra-som (BARNARTT, Quart. Rev.)
1964	Primeira monografia sobre os efeitos químicos, físicos e biológicos do ultra-som (ELPINER)
1970/80	Renascimento das pesquisas em sonoquímica
1986	Primeiro encontro científico internacional de sonoquímica

Referências

- Mason TJ, Lorimer JP. Sonochemistry: Theory, Applications and Uses of Ultrasound in Chemistry, Ellis Horwood Limited, Chichester, UK, 1988.
- Suslick KS. Science, 1990, 247, 1439.
- Suslick KS. Sci. Am., 1989, 2, 80.
- Miller N. Trans. Faraday Soc., 1950, 46,1086.
- Borges SS, Korn M. Química Nova, 25 (4), 2002, 558.
- Korn M, Primo MP, Sousa CS. Microchim. Acta, 73, 2002, 273.
- Weissler A, J. Am. Chem. Soc., 1950, 171, 1007.
- Wakeford CA, Blackburn R, Lickiss PD. Ultrason. Sonochem., 1999, 6, 141.
- Suslick KS, Hammerton DA, Cline Jr. RE. J. Am. Chem. Soc., 1980, 108, 5641.
- Capelo JL, Filgueiras AV, Lavilla I, Bendicho C. Talanta, 1999, 50(4), 905.
- Filgueiras AV, Capelo JL, Lavilla I, Bendicho C. Talanta, 2000, 53(2), 433.
- Swamy KM, Narayana KL. Ultrason. Sonochem., 2001, 8(4), 341.
- Richards WT, Loomis ALM. J. Am. Chem. Soc., 1927, 49, 3086.
- Él'Piner IE. Ultrasound: Physical, Chemical, and Biological Effects, Consultants Bureau Enterprises, Inc., 1964, 371.
- Sousa CS, Korn M. Anal. Chim. Acta, 2001, 444, 309.
- Borges SS, Korn M. Anal. Sci., 2002, 18, *in press*.
- Francony A, Pétrier C. Ultrason. Sonochem., 1996, 3, 77.