

# La aplicación del ultrasonido en la Química

*Herbert Hommer\*\**

## Abstract. On the application of ultrasound in Chemistry

A brief introduction into ultrasonic chemistry is given and its advantages are demonstrated by some selected examples.

## Introducción

Las reacciones químicas necesitan energía para llevarse a cabo. Normalmente los químicos usan el calor como forma de energía, así como también la luz en el caso de las reacciones fotoquímicas o, en ocasiones, la radiación ionizante. Pero casi siempre se olvidan que el ultrasonido es capaz de causar reacciones químicas y además, muy frecuentemente, de manera más eficiente.

Los efectos químicos del ultrasonido no provienen de una interacción directa con las moléculas, sino de la formación, el crecimiento y el colapso implosivo de burbujas en un líquido. La cavitación sirve como un remedio para concentrar la energía difusa del sonido. El colapso de burbujas debido a la cavitación produce un calor local inmenso y una alta presión en un período muy corto. ¡Estos "hot spots" tienen una temperatura de alrededor de 5000°C, una presión aproximadamente de 500 atmósferas y el gradiente de calentamiento o enfriamiento es de  $10^9 \text{ Ks}^{-1}$ ! Para entender estos fenómenos hay que definir y explicar los términos usados.

El sonido es la propagación de ondas de presión en un medio elástico. Normalmente este medio es aire, pero también puede ser un líquido. En el vacío no hay propagación, por lo que no hay sonido en el universo.

Las ondas de presión están generadas por perturbaciones mecánicas, por ejemplo el movimiento de la membrana de una bocina. La energía mecánica se convierte en una forma de onda, irradiándose, la cual se aleja de la perturbación con una velocidad que depende únicamente de las características del medio de propagación. El sonido también es una forma de energía.

El oído del humano es limitado. Nosotros solamente oímos hasta alrededor de 18 mil vibraciones por segundo, que corresponde a 18 kHz. Toda la frecuencia vibracional

por debajo de 18 kHz no la podemos oír, es ultrasonido; demasiado rápido para el oído de los humanos.

En un intervalo de 15 kHz hasta 10 MHz se habla de "ultrasonido". Estas frecuencias corresponden a longitudes de onda acústicas de 10 y 0.01 cm respectivamente, lo cual obviamente no son dimensiones moleculares.

## Cavitación en líquidos

La cavitación en un líquido puede ser causada por la presión que ejerce una onda de sonido en el mismo. Una onda de sonido consiste de ciclos de compresión y descompresión. Si la presión durante el medio ciclo de descompresión es suficientemente baja —más baja que la presión de vapor del líquido— el líquido puede ser desgarrado, dejando núcleos de burbujas, similares a aquellas que provienen de la agitación de la hélice de una lancha en el agua. Estas burbujas pequeñas son el corazón de un sistema de ultrasonido, las cuales pueden entonces sufrir los efectos de la tensión inducida por las ondas de sonido. Este efecto deja crecer las burbujas durante el medio ciclo de descompresión. Después de varios ciclos, la burbuja llega a un tamaño crítico donde puede absorber de manera eficiente la energía del campo de sonido y se dice entonces que la burbuja entra en resonancia. A 20 kHz, por ejemplo, el tamaño crítico es de  $\sim 170 \mu\text{m}$  de diámetro. Si está en fase con el campo de sonido, ella puede crecer rapidísimo y si está "sobrecrecida" no puede sostenerse por sí misma (como un puente colgante en resonancia). El líquido alrededor de la burbuja entra, provocando la implosión de ella y, hacia el fin de la implosión, se concentra mucha energía en un volumen muy pequeño. Si pasan esas implosiones en un líquido irradiado se generan los "hot spots", puntos calientes, localizados en un líquido frío, con un tiempo de vida muy corto debido a que el colapso de la burbuja es más rápido que el transporte térmico.

## Aplicación industrial del ultrasonido

La primera aplicación industrial del ultrasonido data alrededor de 50 años, usándolo para limpiar y emulsificar. Así, por ejemplo, irradiando un sistema de dos líquidos no miscibles con ultrasonido, como agua y aceite, se forma una emulsión o un coloide.

Hoy se usa el ultrasonido sobre todo en la industria de la alimentación: para emulsificar los ingredientes en quesos, salsas, sopas, etcétera, para pasteurizar y homogeneizar jugos de fruta, para la extracción y para mucho más. Se usa el

\*\*Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstr. 1, 80333 München, Alemania.

Recibido: 11 de octubre de 1996; Aceptado: 10 de octubre de 1997

ultrasonido en las plantas farmacéuticas y cosméticas para la producción de emulsiones, de pomadas y de cremas. Pero también se le usa en la industria pesada para taladrar, soldar, limpiar máquinas, etcétera. La aplicación depende sobre todo de la frecuencia del ultrasonido. Pero vamos a ver la aplicación del ultrasonido en la química en unos ejemplos seleccionados.

**Reacciones heterogéneas en la síntesis química**

Normalmente las ventajas del uso de ultrasonido son: aceleración de reacciones realizadas a temperaturas y/o presiones bajas; con ello se obtiene un rendimiento mejor y las reacciones son más específicas. Una aplicación bastante amplia se encuentra en las reacciones con metales. En primer lugar, la aplicación del ultrasonido de baja frecuencia tiene el efecto de "limpieza" de la superficie del metal y por eso acelera la reacción heterogénea. Por ejemplo, la aplicación de ultrasonido da lugar a rendimientos excelentes en la reacción (modificada) de Barbier (ecuación 1, donde el símbolo ))) representa las ondas sonoras). Unos ejemplos se muestran en la tabla 1.

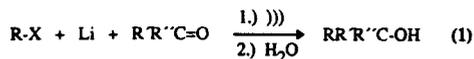


Tabla 1. Reacción de Barbier promovida por ultrasonido

halogenuro orgánico	compuesto carbonílico	producto	tiempo de reac. (min)	rendimiento <sup>a)</sup>
MeI			10	100 (92)
n-PrBr	PhCHO	PhCH <sub>2</sub> (OH) n-Pr	10	100
i-PrBr	β-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHO	β-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH(OH) i-Pr	15	100 (96)
n-BuBr	(n-Bu) <sub>2</sub> C=O	(n-Bu) <sub>2</sub> CH-OH	15	100 (90)
c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> Br	Me <sub>2</sub> C=O	Me <sub>2</sub> (c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> )C-OH	30	80 (68)
n-BuBr			15	100 (80)
i-BuBr			30	76
PhBr	Me <sub>2</sub> C=O	Ph.Me <sub>2</sub> C-OH	30	100 (95)
CH <sub>2</sub> =C(Me)Br	C <sub>2</sub> H <sub>11</sub> CHO	C <sub>2</sub> H <sub>11</sub> -CH(OH)-C(Me)=CH <sub>2</sub>	40	96 (71)

a) rendimiento estimado por cromatografía de gases. Rendimientos aislados en paréntesis.

Un ejemplo adicional de este tipo de reacciones, que subraya la ventaja del uso del ultrasonido, es la síntesis del siguiente compuesto (Trost, 1982), en un paso donde los métodos convencionales fallan (figura 1).

Otro tipo de reacción es la síntesis de aldehídos, usando la reacción de Bouveault (ecuación 2). Si las reacciones se

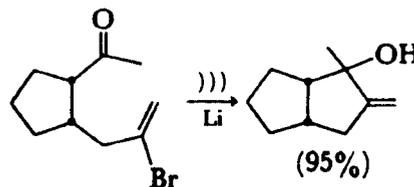


Figura 1.

llevan a cabo con ultrasonido, los aldehídos sintetizados se obtienen en un solo paso a temperatura ambiente en un tiempo de 15 minutos y con rendimientos altos (Petrier, 1982).

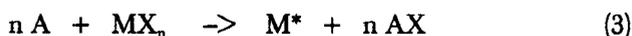


Tabla 2. Reacción de Bouveault promovida por ultrasonido

halogenuro	aldehído	rendimiento (%) <sup>a)</sup>
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -X	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -CHO	78 <sup>b)</sup>
X = Cl		88 <sup>b)</sup>
X = Br		
n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> -Br	n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> -CHO	83
Br-(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -Br	OCH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -CHO	
n = 4	n = 4	64
n = 7	n = 7	84
n = 10	n = 10	83
X = Cl		70
X = Br		76
X = Cl		84 <sup>b)</sup>
X = Br		80 <sup>b)</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> -Br	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> -CHO	85
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -X	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CHO	
X = Cl		78
X = Br		86

a) Rendimiento aislado  
b) Rendimiento estimado por CG

Las reacciones de metales alcalinos con halogenuros de metales que conducen a polvos de metales activados, son igualmente aceleradas por el ultrasonido. Rieke *et al* han demostrado que estos polvos de metales activados tienen una aplicación bastante amplia en la síntesis química (Rieke 1977, 1987; Boudjouk, 1986). Normalmente se pone a reflujo una mezcla de potasio, sodio o litio y un halogenuro del metal deseado por dos hasta doce horas en un disolvente polar, como THF.



donde X = Cl, Br, I A = Li, Na, K.

Tabla 3. Reducción de litio: ultrasonido vs. agitación

Halogenuro de metal	Tiempo de reducción	
	ultras (min)	agitación (h)
NiCl <sub>2</sub>	<40	18
FeCl <sub>2</sub>	<40	24
PdCl <sub>2</sub>	<40	26
CoCl <sub>2</sub>	<40	19
PbCl <sub>2</sub>	<40	20

Las ondas de ultrasonido aceleran tanto este tipo de reacción, que la reducción se completa en menos de 40 minutos a temperatura ambiente. Una comparación entre la reducción con ultrasonido y la reducción convencional se muestra la tabla 3.

Es un hecho notable que también la síntesis del primer compuesto con un enlace doble entre Si y Si, y más tarde de los ciclotrisilanos, se logró con ultrasonido (West, 1982;

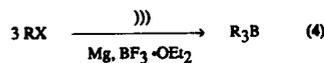
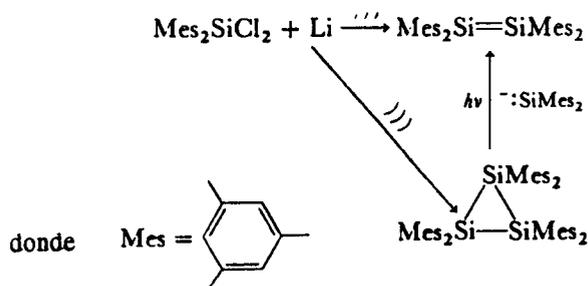


Tabla 4. Preparación de trialquilboranos vía la ruta organometálica modificada

halogenuro de alquilo	producto	tiempo de reac. (h)		Rendimiento (%)	
		)))	agit.	)))	agit.
n-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	(n-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> B	0.25	2	100	98
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br	(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> B	0.25	2	100	99
n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> Br	(n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> ) <sub>3</sub> B	0.5	36	96	97
		0.5	24	99	90
		0.25	3	97	94
		0.5	24	93	91
		0.5	24	99	96
		0.25	3	94	94
n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> I	(n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> ) <sub>3</sub> B	0.25	2	90	88



Boudjouk, 1982; Masamune, 1983, 1986).

Hoy, los trialquilboranos juegan un papel muy importante en la síntesis química. Brown ha usado el ultrasonido para mejorar su proceso de síntesis aplicando el método Grignard (ecuación 4) (Brown, 1986). Esta ruta da lugar a organoboranos con rendimientos excelentes, los cuales no son accesibles por hidroboração. Con la aplicación de ultrasonido se puede reducir bastante el tiempo de reacción en su formación. La tabla 4 compara el tiempo de reacción de la síntesis de varios trialquilboranos en presencia y ausencia de ultrasonido.

Estos ejemplos son solamente algunos entre muchos. Aparte, el ultrasonido se usa en la sonoquímica homogénea y organometálica, en la sonocatálisis, en la extracción de plantas, en cristalización y en mucho más.

La intención de este artículo es animar a los lectores a estudiar y aplicar un poco más esta "herramienta olvidada" en la química. Creo que las referencias generales son un buen comienzo para este propósito. ¡Que las disfruten!

### Referencias

Boudjouk, P.; Han, B.-H.; Anderson, K. R., *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 4992, 1982.

Boudjouk, P.; Thompson, D.P.; Ohrbom, W.H.; Han, B.-H., *Organometallics* **5**, 1257, 1986.

Brown, H. C.; Racherla, U. S., *J. Org. Chem.*, **51**, 427, 1986.

Masamune, S.; Murakami, S.; Tobita, H., *Organometallics* **2**, 1464, 1982.

Masamune, S.; Tobita, H.; Murakami, S., *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 8324, 1983.

Petrier, C.; Gemal, A. L.; Luche, J.-L., *Tetrahedron Lett.* **23**, 3361 1982.

Riecke, R. D.; Burns, T. P.; Wehmeyer, R. M.; Kahn, B. E. in "High Energy Processes in Organometallic Chemistry", Suslik, K. S., Ed. American Chemical Society Symposium Series No. 333, American Chemical Society; Washington, D.C., Chap. 14; 1987.

Rieke, R.D., *Acc. Chem. Res.* **10**, 301, 1977.

Trost, B. M.; Copola, B. P., *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 6879, 1982.

West, R.; Fink, M. J.; Michl, J., *Science* **214**, 1343, 1981.

### Bibliografía general

"Interparticle Collision Driven by Ultrasound" by S. J. Doktycz and K. S. Suslick, *Science* **247**, 1067, 1990.

"Sonochemistry" by K. S. Suslick, *Science*, **247**, 1439, 1990.

"Sonochemistry of Metals & Their Compounds" by K. S. Suslick in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 1994, Vol. 7, p. 3890.

"Ultrasound. Its Chemical, Physical, and Biological Effects" Edited by K.S. Suslick, VCH Publishers, Inc., New York, 1988.