

DEGRADACIÓN ULTRASONICA DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

Juan Arroyo C. y Jaime Flores V.

Departamento de Fisicoquímica, Facultad de Química e Ingeniería Química,
UNMSM, Av. Venezuela s/n., Ciudad Universitaria, Lima - Perú.

Abstract: Ultrasound has demonstrated to be a great source of energy and it has shown its utility in organic synthesis and other technological areas. At the present, most of the research in this area are driving towards the study of degradation of chemical pollutants from wastewater or effluents. In this article we describe the fundamental aspects of sonochemistry and its different applications, putting special emphasis on those related to the degradation of most important organic pollutants.

Keywords: Sonochemistry, ultrasound, cavitations, degradation, environment, remediation.

Resumen: El ultrasonido ha demostrado ser una gran fuente de energía y su utilidad se observa en síntesis orgánica y otras áreas tecnológicas. Actualmente, la mayoría de las investigaciones están orientadas al estudio de la degradación de contaminantes químicos a partir de aguas servidas o efluentes. Por esta razón, este artículo describe los aspectos fundamentales de la sonoquímica y sus diferentes aplicaciones, especialmente aquellos relacionados a la degradación de los contaminantes orgánicos más importantes.

Palabras Claves: Sonoquímica, ultrasonido, cavitación, degradación, medio ambiente, remediación.

INTRODUCCIÓN

La sonoquímica se define como el desarrollo de reacciones químicas que incluyen la presencia de una fase líquida y utilizando como fuente de energía el ultrasonido. El ultrasonido, todavía poco difundido, ha demostrado ser de gran utilidad en la investigación para incrementar el rendimiento de reacciones, verificar nuevas rutas de síntesis y, en el área tecnológica, apoyando los procesos físicos (cristalización, dispersión ...) y aquellos llamados de diagnóstico (medición de flujos, concentraciones, ...). Actualmente, a nivel de investigación se está orientando con mayor fuerza al estudio de la degradación de contaminantes químicos a partir de las aguas de deshecho o efluentes. En su aplicación, la sonoquímica genera dentro del líquido sonificado ciclos de compresión y expansión que producen burbujas de gas; éstas aumentan su tamaño en sucesivos ciclos hasta colapsar generando en este punto presiones de 2000 atm y temperaturas mayores a 5000°C. El fenómeno denominado "cavitación" resume esta primera parte del proceso responsable de la termólisis y de las reacciones por formación de radicales que derivan finalmente en la degradación química del contaminante. Esta área de creciente desarrollo se inicia desde

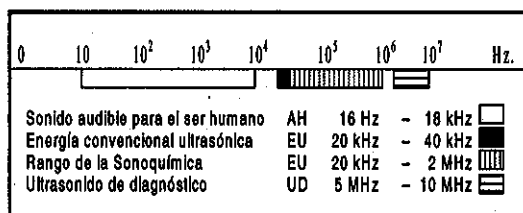
las primeras décadas del siglo pasado y las observaciones del fenómeno de "cavitación" datan de fines del siglo XIX. En los años cincuenta se aplicó con éxito a reacciones de degradación de compuestos aromáticos (1); y en los años setenta, para detoxificar aguas residuales (2). Hoy disponemos de una técnica económica y un soporte teórico cuyos modelos relacionan los varios parámetros del proceso; además, los recursos del análisis avanzado por instrumentación nos permiten verificar los complicados mecanismos y la serie de intermediarios y subproductos presentes en el proceso. Todo ello contribuye a hacer viable esta área de investigación desde el punto de vista de recursos y es efectiva por la evidencia de sus resultados. Es de destacar que a la fecha existen varias asociaciones de químicos en continua actividad de investigación en el tema de la sonoquímica. Así, en 1986 se organiza el primer Congreso Internacional en Sonoquímica en la Universidad de Warwick, Reino Unido. En 1987, se forma el Grupo de Sonoquímica de la Real Sociedad de Química y en 1990 se instala la Sociedad Europea de Sonoquímica (3), quienes interesados en la promoción de la difusión del ultrasonido en Química y áreas afines (ciencia de los materiales, medicina,

biotecnología, ...) reúne a sonoquímicos de Europa, Norteamérica y Asia. Encuentros de esta Sociedad se llevan a cabo cada dos años (4). En el Perú, investigadores de la Facultad de Química e Ing. Química de la UNMSM ya han realizado pruebas con esta energía para determinar el contenido de contaminantes metálicos en aceites (5). Considerando el objetivo general, el presente artículo describe los aspectos fundamentales de la sonoquímica y sus diferentes aplicaciones, especialmente aquellas investigaciones relacionadas con la degradación de contaminantes orgánicos de mayor importancia.

ASPECTOS FUNDAMENTALES

El ultrasonido se define como el sonido cuya frecuencia y energía es mayor que aquella audible para el ser humano. F. Galton en 1883 investigó mediante la generación de sonidos de frecuencia conocida, las frecuencias límite audibles para el ser humano y animales, estableciéndolos para el ser humano entre 16 Hz y 18 kHz. El ultrasonido, en cambio, utiliza frecuencias desde 20 kHz hasta mas allá

de 10 MHz. Los límites umbrales del sonido según su aplicación general son:



En principio, el rango convencional para el ultrasonido en química fue entre 20 y 40 kHz. La verificación de que el fenómeno de cavitación se logra hasta los 2 MHz ha ampliado el rango de frecuencias para la sonoquímica (Energía Ultrasónica). Si bien la cavitación es el fenómeno de nuestro interés como fuente de energía útil en reacciones químicas, el rango de frecuencias mas allá de 5 MHz, las cuales no producen cavitación, tienen una amplia aplicación como US para "Diagnóstico" o "Monitoreo", en áreas de medicina y procesos industriales. El cuadro siguiente expone algunas aplicaciones específicas (6):

Campo	Aplicación	Tipo de US
Biología, Bioquímica	Ruptura de paredes celulares	EU
Odontología	Limpieza y perforación	EU
Ingeniería	Asistiendo procesos de corte, molienda, perforación,	EU
Ingeniería	Soldado de plásticos y metales	EU
Ingeniería	Pruebas no destructivas	UD
Geografía, Geología	Localización de depósitos de minerales y petróleo,	UD
Geografía, Geología	Verificación de niveles de profundidad	UD
Industria	Dispersión de sólidos en pinturas, tintas y resinas	EU
Industria	Limpieza y desengrase	EU
Industria	Filtración y secado ultrasónico	EU
Medicina	Imagen del feto, y guía para implementos quirúrgicos	UD
Medicina	Tratamiento de dolores musculares en fisioterapia	EU
Plásticos y Polímeros	Soldadura de materiales termoplásticos	EU
Plásticos y Polímeros	Iniciación y degradación	EU
Plásticos y Polímeros	Velocidades de curado de resinas y su composición	UD

El uso del US de diagnóstico (UD) en procesos químicos se basa en que la velocidad del sonido depende del medio en el cual se propague, así, cambios en las características de una mezcla líquida en viscosidad, densidad, concentración, por reacción con formación de productos o desaparición de reactantes resulta en un cambio en la velocidad del sonido en ese medio. Esta diferencia del tiempo de emisión y

recepción del pulso ultrasónico puede ser procesado en base a una curva de calibración para proveer datos continuos del progreso de la reacción.

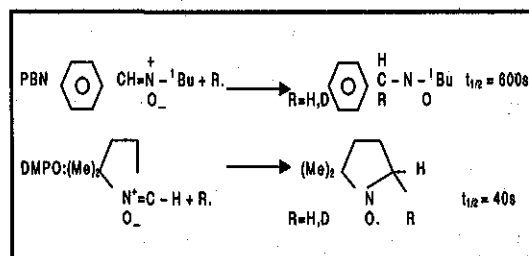
EL FENÓMENO DE CAVITACIÓN

La energía acústica es una energía mecánica; no es absorbida por las moléculas, es transmitida por ondas a través de un medio por movimiento

vibracional inducido de las moléculas, las cuales alternativamente se comprimen y estiran. La propagación de las ondas ultrasónicas, como pulsos de frecuencia definida desde un emisor, ejercen en cada contacto con las moléculas del líquido una fuerza de compresión y posterior expansión entre pulso y pulso (ciclos de compresión/expansión). Cuando la frecuencia de la onda es suficientemente alta, el medio ciclo de expansión como compresión negativa, puede exceder las fuerzas de atracción de las moléculas del líquido con la consecuente formación de moléculas de gas (moléculas de líquido alejadas al límite de formar una fase gaseosa), las cuales se conocen como "burbujas de cavitación". Considerando los gases disueltos y sometidas a continuos ciclos, las burbujas pueden aumentar su tamaño hasta llegar a un equilibrio con la frecuencia de sonido aplicado, y oscilar alrededor de esta posición en la de una "cavitación estable" de equilibrio. Por otro lado, en la "cavitación transiente" las burbujas crecen hasta un tamaño en el cual se produce interferencia entre burbujas del líquido, para finalmente colapsar violentamente (en aprox 100 ns) liberando grandes cantidades de energía. Se ha estimado que temperaturas de 5000°C y presiones de 2000 atm son generadas en el colapso (3); en este punto la burbuja alcanza un diámetro promedio de 100 μm (7). La *cavitación* entonces puede definirse como la formación, crecimiento y colapso implosivo de gas o vapor dentro de una burbuja generada por someter un líquido a ondas de ultrasonido. (El fenómeno fue descrito por vez primera por J Thornycroft y S. Barnaby en 1895 al analizar la deficiente propulsión por las alabes de la hélice del primer destructor inglés *H.M.S. Daring* debido a una falla de diseño que generaba fuerte vibración; ésta fue atribuida a la formación e implosión de burbujas sobre la hélice). La teoría que describe mejor la liberación de la energía en la cavitación transiente es el "hot spot". Aquí se considera que cada burbuja actúa como un microrreactor a esa T y P, siendo capaces de producir ruptura de

enlaces para los sustratos en las burbujas liberando radicales, y, al mismo tiempo, acción mecánica violenta sobre el medio.

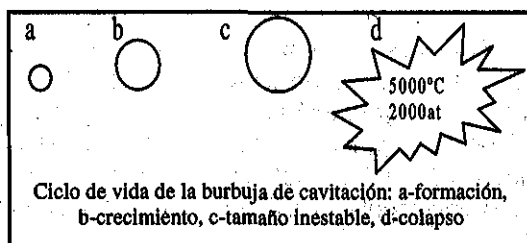
La temperatura del Hot Spot ha sido estimada desde los primeros trabajos de Rayleigh en 1917 en base a modelos teóricos que determinaron temperaturas de 2000 – 10000K y presiones de 1000 – 10000 bar, y, experimentalmente, por los espectros de emisión generados por la Sonoluminiscencia, donde éstos se atribuyen a transiciones desde estados excitados rotacionales y vibracionales (8). Por Termometría Química Comparativa, que consiste en un estudio cinético de la competencia de reacciones simultáneas unimoleculares. Al aplicar a la sonicación de carbonilos metálicos, se encontró temperaturas de 5200K en la cavidad y 1900K en la interfase (28). Por el efecto isotópico cinético, en una mezcla de H₂O y D₂O (1:1) saturada de Argón y expuesta a US de 50 kHz, los radicales formados, cuya relación de concentración [H·]/[D·] depende de la temperatura, se detectaron y cuantificaron mediante el uso de reactivos atrapadores de spin como el *PBN* (N-terbutil-alpha-fenilnitrono) o el *DMPO* (5,5-Dimetil-(1-pirrolin-N-óxido)); aquí se forman radicales estables de alto peso molecular suficiente para ser detectados por ESR (resonancia de spin electrónico):



Estos experimentos a su vez confirman valores de temperatura para el Hot Spot de 5000K y presiones de 500 atm en solución acuosa además de la generación de H· y OH· por radiación ultrasónica (9,10).

Los factores que afectan el proceso de cavitación son:

- *Presencia de gases.* Se los considera como núcleos de formación de burbujas. Su presencia es positiva. Gases de alta solubilidad formarán mayores núcleos de cavitación; aquellos con baja conductividad térmica disiparán menos rápidamente el calor en el hot spot. Estas características producen las más altas temperaturas en la burbuja colapsante (11); la



mayor reactividad en presencia de gases aumenta según disminuye la conductividad térmica de los mismos: $Kr < Ar < He$ (26).

- *Presión externa.* De acuerdo con los modelos matemáticos del proceso, una mayor presión externa requiere aumentar la presión acústica y la intensidad para lograr cavitación.

- *Viscosidad y tensión superficial.* Las fuerzas de cohesión entre moléculas en un líquido requieren mayor energía para separarlas.

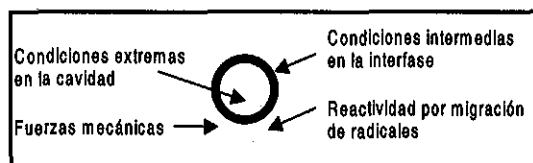
- *Solvente.* Las bajas presiones de vapor favorecen a las bajas intensidades acústicas para la cavitación.

- *Temperatura.* El incremento de temperatura producen aumento en la presión de vapor y una disminución de la viscosidad y tensión superficial. Sin embargo, se indica que el aumento de la presión de vapor por el incremento de la temperatura en el caso de sonicación de I^- en CCl_4 produce una disminución del producto oxidado I_3^- (12).

- *Frecuencia.* Las mayores frecuencias generan ciclos de muy corto tiempo y no permiten el crecimiento de la burbuja; por esta razón la cavitación no se produce a frecuencias mayores a 5 MHz, mientras que es efectiva entre 20 kHz y 2 MHz (6).

EFFECTOS DE LA CAVITACIÓN

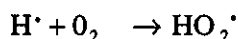
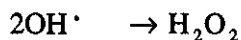
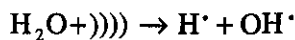
La elevada energía liberada tiene efectos químicos y físicos; puede actuar como energía capaz de romper enlaces según la calidad de energía y medio de propagación; asimismo, ge-



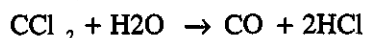
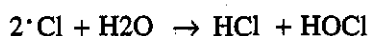
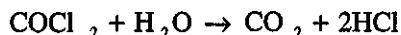
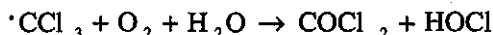
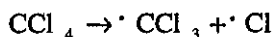
nerar esfuerzos mecánicos; estos últimos considerados como falsa sonoquímica. Los efectos de la cavitación se pueden clasificar según los tipos de reacciones (3):

- *Reacciones en fase líquida homogénea.* Procede vía formación de radicales. Como las condiciones extremas de la cavitación se producen dentro de la burbuja y en menor medida en la interfase, podemos diferenciar sus efectos químicos según la zona en que se encuentren las especies. Las posibilidades de hacer efectiva la sonoquímica en fase homogénea requiere

re la garantía que los reactivos de interés puedan concentrarse dentro de la burbuja de cavitación; las especies más reactivas conocidas en este proceso son los radicales formados en medio acuoso.



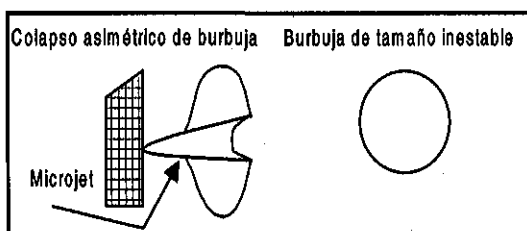
Estos radicales extremadamente reactivos ante la posibilidad de ganar un electrón para completar su octeto actúan sobre el resto de especies presentes. La técnica de Resonancia de Spin Electrónico (epr, esr) demuestra que contaminantes en aguas como los compuestos orgánicos clorados, fenoles, ésteres, son afectados por la termólisis en las condiciones extremas de la cavitación, con una intensa acción química producto del colapso de la burbuja. Sus mecanismos proceden simultáneamente por el ataque de radicales libres sobre los solutos y la termólisis. Mayores concentraciones de soluto permiten reacciones de termólisis y de radicales simultáneamente; los solutos volátiles tienden a sufrir termólisis en fase gaseosa o en la interfase, mientras que los poco volátiles en la interfase. La actividad en la región interfacial se da a altas concentraciones, mientras que a bajas concentraciones predominan las reacciones vía radical. Debe considerarse además que las reacciones en las inmediaciones de la burbuja cavitante son posibles desde la burbuja por liberación de radicales como los $OH\cdot$ (13); la concentración de $OH\cdot$ en la zona de interfase se estima en $4 \times 10^{-9} M$ (13, 26).



Un simple experimento para demostrar la utilidad del ultrasonido en estudios ambientales es la degradación en agua de compuestos organohalogenados como el CCl_4 , que produce HCl y HOCl fácilmente verificable por medición del pH en el medio de reacción, sea

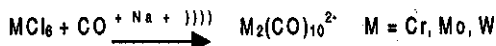
con papel pH, electrodo, o añadiendo unas gotas de indicador al envase de reacción (14).

- *Reacciones en fase heterogénea.* Podemos identificar a los sistemas que utilizan catalizadores sólidos, fase sólido-líquido, y a aquellas que se realizan en la interfase de líquidos inmiscibles, líquido-líquido. Mientras los eventos importantes en fase homogénea se dan hacia el interior de la burbuja, en fase heterogénea el colapso de la burbuja es asimétrico al tener un ambiente por un lado líquido homogéneo y por el otro una superficie sólida u otra fase líquida de características disímiles. La fase más fluida produce la implosión asimétrica en la dirección de la fase



sólida o líquida menos fluida y actúa con un fuerte efecto mecánico mientras colapsa asimétricamente por implosión, formándose un "microjet", flujo de líquido de alta velocidad (100 m/s) y presión (3). El microjet ha sido confirmado por microfotografía flash y secuencias microcinematográficas de alta velocidad (7, 9).

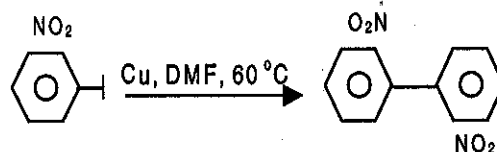
La teoría del "microjet" sustenta el proceso de limpieza de superficies por baños de ultrasonido. En catálisis heterogénea, el microjet actúa en la preparación del catalizador, aumentando su superficie activa y durante la catálisis como agente limpiador de superficie por erosión continua, permitiendo la eliminación de compuestos indeseables depositados, inclusive en las paredes del recipiente de reacción. Esto mantiene al catalizador activado en todo momento; de allí el notable incremento de rendimientos en reacciones heterogéneas, así como la disminución de los tiempos de reacción.



Se ha reportado la preparación de reactivos organometálicos de Grignard de Li por sonicación. La formación de carbonilos metálicos requiere en principio condiciones extremas de 100 a 300 atm de presión y 100 a

300°C de temperatura, mientras que por sonicación se realiza a 1 atm y 10°C (9).

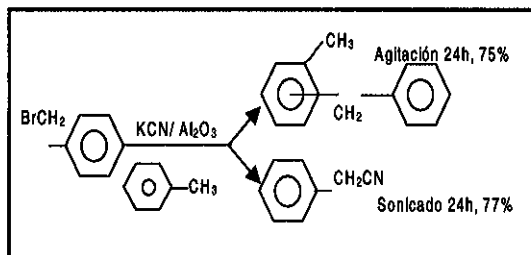
Otro ejemplo es la reacción de acoplamiento de Ullman, donde el 2-iodonitrobenzenceno produce dinitrofenilo usando la metodología convencional. Ésta requiere de un calentamiento por 48 horas y un exceso de 10 veces de polvo de cobre como catalizador. El uso de polvo de cobre ultrasonificado genera un rendimiento similar, pero dos factores importantes varían. El tiempo se reduce a 1,5 horas y sólo es necesario 4 veces el exceso de cobre. Se comprueba que el tamaño de partícula de cobre disminuye por sonicación de 85 a 25 µm, proveyendo una mayor área de reacción. Sin embargo, se sugiere que el alto incremento en la reactividad (30 veces) se debe además a efectos como la mejor desorción de productos desde la superficie (3).



En forma similar, al cavitarse en las inmediaciones de líquidos inmiscibles, causará la ruptura de la interfase para permitir la dispersión de líquidos formando una fina emulsión. Si colocamos agua coloreada y Tolueno (insolubles) en un matraz y lo sonicamos en un baño de US, podremos observar el inicio de la emulsificación, como un movimiento de líquido, con explosiones de una fase a otra. La homogeneización y la emulsificación han encontrado aplicación en síntesis de polímeros por emulsión y suspensión (6).

- *Reacciones que favorecen la vía radical hacia nuevos productos.* Cuando una reacción se produce por mecanismos mixtos, sea vía radical o iónico hacia un mismo producto, la cavitación podría mejorar los rendimientos o los tiempos de reacción; pero si los posibles mecanismos iónico y radical gularan a productos diferentes, el ultrasonido favorecería la vía radical, desviando la naturaleza original de los productos de reacción; lo cual demuestra que la sonoquímica es una forma diferente de realizar reacciones químicas. El $\text{Fe}(\text{CO})_5$ produce por termólisis en solventes alcánicos polvo fino de Fe, por fotólisis UV $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, mientras que por sonólisis da el inusual cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (7).

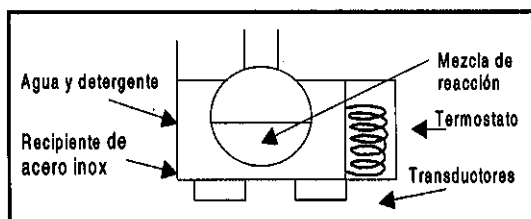
La reacción de *Friedel-Crafts* para producir *difenilmetano*, se logra por reacción de una suspensión de bromuro de bencilo y cianuro de potasio soportado en alúmina, usando



tolueno como solvente en agitación continua. Ésta condición genera un rendimiento del 75%; en cambio, por aplicación de ultrasonido se genera un desplazamiento nucleofílico del Br por el CN⁻, dando sólo el producto *cianuro de bencilo*. La explicación es que la cavitación produce cambios estructurales en los sitios catalíticos del soporte sólido, posiblemente enmascarándolos a través de absorción inducida de cianuro cavitacionalmente (3).

EQUIPOS DE SONICACIÓN

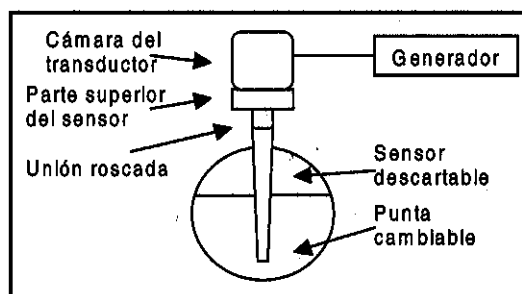
El generador de ultrasonido es un equipo que posee un transductor capaz de convertir energía mecánica o eléctrica en energía acústica. Si bien existen 3 tipos diferentes de transductores, además del originado por flujo de agua, o el magnetostrictivo que expande o contrae el tamaño de ciertos metales por la acción de un campo magnético, el más usado es el transductor piezoeléctrico. El efecto piezoeléctrico descubierto por los hermanos Curie en 1880, se produce en algunos materiales cristalinos (por ejemplo el cuarzo), en los cuales se genera una diferencia de potencial entre las caras opuestas del cristal cuando es sometido a súbita compresión. Los transductores utilizan justamente el efecto inverso. Cuando una diferencia de potencial es aplicada rápidamente a través de las caras de un cristal piezoeléctrico, se generarán en él cambios dimensionales; así el material responde vibrando al convertir la energía eléctrica en energía vibracional (o acústica). En este caso, las fuentes más comunes de ultrasonido



para su uso en laboratorio sonoquímico son el baño de limpieza ultrasónico y el sistema de sensor (3,4,6).

- *El baño de ultrasonido*. Es la fuente más simple y barata de irradiación, por los problemas de generación de corrosión en sus paredes no se usa directamente para colocar las muestras sino en recipientes estándar de reacción.

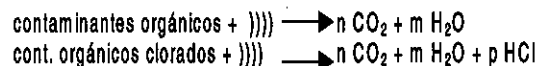
Las intensidades que llegan al recipiente en este caso son bajas. A partir de la teoría del microjet, puede además mejorarse sus efectos añadiendo detergente al medio, a fin de aumentar la actividad superficial y de humectación del agua. Su baja intensidad puede compensarse con un termostato que regule la temperatura del baño. Trabaja básicamente a 20 kHz.



- *La sonda de ultrasonido*. Permite que la energía acústica se irradie directamente en la mezcla de reacción, con intensidades variables en más de 20 veces las generadas por el baño de ultrasonido y frecuencias de hasta 2 MHz.

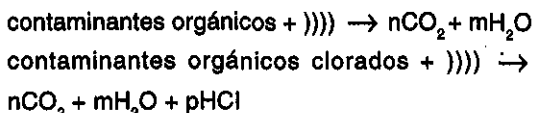
APLICACIÓN DEL US EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

Existe un creciente interés en las posibilidades que ofrece el ultrasonido para remediar las aguas de nuestro medio ambiente. Varias técnicas han demostrado ser poco eficaces. La fotólisis UV y la radiólisis requieren períodos de reacción muy amplios; el uso de reactivos químicos como ácidos y agentes oxidantes fuertes, generan situaciones de riesgo para la salud, y, por otro lado, la incineración



puede producir compuestos aún más tóxicos. Como los contaminantes de interés en aguas se presentan en el nivel de trazas, la investigación comprende mayormente a las reacciones en fase homogénea. Idealmente, se espera que los compuestos orgánicos contaminantes sean

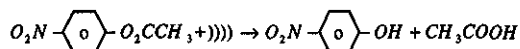
degradados a CO_2 y H_2O . En el caso de organoclorados, el producto esperado es además HCl.



Se ha demostrado que moléculas como los hidrocarburos clorados, pesticidas, fenoles, incluso explosivos como el TNT y ésteres son transformados además en ácidos de cadena corta y otros iones inorgánicos. Por ejemplo,

* En la autooxidación por sonicación del 2,4,6-trinitrotolueno (TNT), se generan aniones acetatos y glicolatos.

* La desesterificación por US del acetato de *p*-nitrofenilo genera el ácido acético:



Igualmente, el *p*-nitrofenol (PNP) se degrada completamente por sonólisis a ácido fórmico, ácido oxálico, CO_2 , HNO_2 y HNO_3 (11,26).

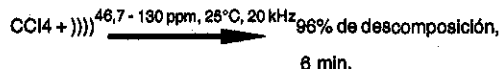
Los estudios de sonicación de CCl_4 , CHCl_3 y *tricloroetileno* indican que es posible establecer un monitoreo de la degradación de estos contaminantes, por medición de la concentración de Cl^- producidos en el proceso, sea por cromatografía iónica o electrodo selectivo, dando un resultado lineal de la variación de Cl^- en el medio con el aumento de la concentración del organoclorado. El seguimiento puede hacerse también por medición de la conductividad y el pH, además de la evidente desaparición de los contaminantes por seguimiento con la técnica GC/MS (15).

Las técnicas de remediación normalmente incluyen la extracción de los contaminantes orgánicos y organoclorados usando solventes apropiados. El US en este caso ha sido útil; primero, para reducir tales residuos por aplicación directa y además para permitir la recuperación y reuso de los agentes extractantes (por ejemplo alcoholes) previa destrucción de los contaminantes extraídos, como en el caso del *percloroetileno* (PCE); sin embargo, si la sonicación se aplica directamente en un medio cosolvente (H_2O /alcohol), el alcohol compite con el PCE por los radicales formados, lográndose una técnica mixta no viable; en este caso se usó

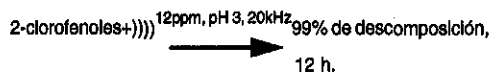
un analizador de HPLC isocrático ($\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$) con detector UV (13).

La facilidad en la degradación de los organoclorados depende de la complejidad de la molécula.

Por ejemplo para el CCl_4 se observa un tiempo de 6 minutos.



Pero para los clorofenoles el tiempo del proceso se incrementa hasta en 12 horas.



Un aspecto que diferencia al US respecto de otras técnicas son los reducidos tiempos de reacción.

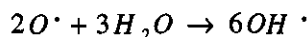
Es de interés especial los compuestos aromáticos como fenoles alquilados y clorados, los bifenilos clorados (PCBs), Dioxinas, Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (PAHs) y ésteres fosforados, debido a su toxicidad y persistencia. Una razón para su persistencia en el medio ambiente es la ausencia de degradación biológica o es lenta. Por ejemplo, el *Phanerochaete chrysosporium* produce una enzima capaz de degradar la *lignina*, biopolímero - polifenol natural de soporte en las plantas. Esta enzima mantiene su acción sobre la *lignina* clorada de los residuos de la industria papelera y fue comprobada sobre el 1,1-Bis(4-clorofenil)-222-tricloroetano (DDT); 3,4,3',4'-Tetraclorobifenilo; 2,4,5,2',4',5'-Hexaclorobifenilo; 2,3,7,8-Tetraclorodibenzo-*p*-dioxina, 1,2,3,4,5,6-Hexaclorociclohexano (*Lindane*) y el Benzo(a)pireno lográndose la descomposición del contaminante hasta el producto CO_2 en un tiempo de 30 días bajo condiciones predeterminadas (16). Como confirmaremos, la sonoquímica reduce estos tiempos incrementando la reactividad en más de 1000 veces.

Los surfactantes *alquilfeniletóxilados* (APE) descargados a las aguas de desagües domésticos e industriales, como detergentes, emulsificantes y dispersantes son agentes tóxicos; generan por biodegradación el alquilfenol de alta toxicidad, actividad estrogénica persistente y con tendencia a la bioacumulación. Como se mencionó, las moléculas de poca volatilidad reaccionan en la interfase de la burbuja cavitante, en este caso la cadena hidrofílica permanece en la solución y la hidrofóbica en la

El proceso sonoquímico de los contaminantes 4-, 3- y el 2-clorofenol fue monitoreado por HPLC-UV y el producto Cl^- por ISE-Cl. En cada caso, se produce dechloración y reducción a niveles mínimos de los contaminantes en un tiempo aproximado de 13 horas, con formación de subproductos e intermediarios como 4-clororesorcinol e hidroquinona; clorohidroquinona; clorohidroquinona y catecol respectivamente, además del ión Cl^- (19).

El 2-clorofenol ha sido evaluado en procesos de US acoplados como US/Fenton y US/ H_2O_2 ; éstos demuestran ser igualmente efectivos en la remoción (>99%), pero más efectivos en tiempo de reacción que el US solo (20).

Los *Pentaclorofenoles* (PCP), en particular, son utilizados como preservantes de madera y biocidas de uso general; un estudio de EPA lo detectó en la orina del 80% de personas analizadas. Ya que es sospechoso de ser carcinogénico, y no se recomienda la pirólisis o combustión como procesos de eliminación, porque forma los polidibenzodioxinas y polidibenzofuranos, productos más tóxicos que los PCPs (las Dioxinas se forman desde los 800°C). Su destrucción por sonólisis se ha investigado a 50 y 500 kHz, siendo más efectivo a la mayor frecuencia con formación de Cl^- , CO y CO_2 . Un estudio de su degradación utilizando O_2 demostró una completa eliminación en un máximo de 4 horas para concentraciones de 60 μM ; en el caso de usar O_3 , el tiempo



se reduce a 30 minutos, siempre con una cinética de 1^o y pseudo 1^o orden. El O_3 favorece la degradación porque en su descomposición termolítica en fase gas genera $\text{OH} \cdot$; su concentración triplica la que puede generar el H_2O_2 debido a la formación adicional de una molécula $\text{O}_2 \cdot$, además, la sonicación incrementa la transferencia de masa de O_3 a la solución.

Los productos iónicos Cl^- e iones orgánicos como el oxalato para el sistema con O_2 fueron seguidos por cromatografía de intercambio iónico con detector de conductividad eléctrica. Los intermediarios aromáticos tetracloro-o-benzoquinona (*o-cloraniol*), tetraclorocatecol (TCC) se siguieron por HPLC al igual que los PCP y fueron eliminados al final del proceso;

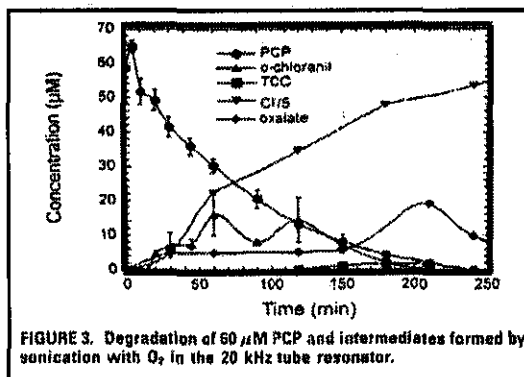


FIGURE 3. Degradation of 60 μM PCP and intermediates formed by sonication with O_2 in the 20 kHz tube resonator.

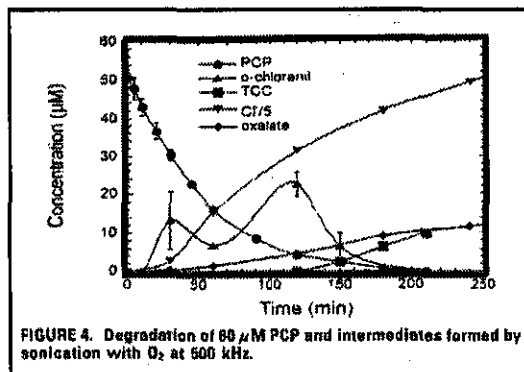
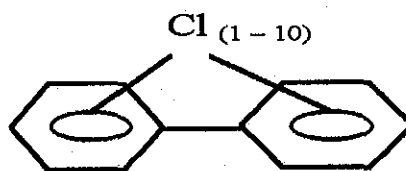


FIGURE 4. Degradation of 60 μM PCP and intermediates formed by sonication with O_2 at 500 kHz.

asimismo, la ausencia de dioxinas como *octaclorodibenzodioxina* (indeseable producto de pirólisis) fue confirmado por GC-MS (21).

Los *Bifenilos Policlorados* (PCBs) son productos químicos eficientes como constituyentes de plaguicidas; por ello la mayor preocupación radica en su concentración residual en el medio ambiente, debido a su amplia persistencia y carcinogenicidad (piel, hígado, riñones, sistema enzimático y hormonal). La molécula de los PCB tiene la siguiente estructura general.

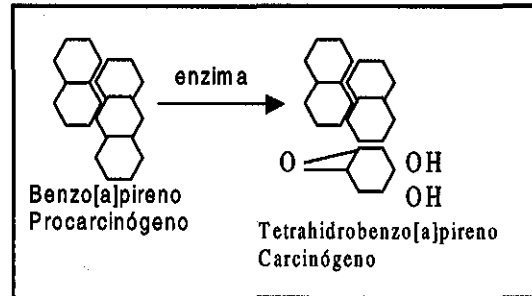


La EPA prohibió su producción en 1979, mientras que en la pasada década en USA su uso fue estimado en $3,9 \times 10^8$ Kg. Requieren altas temperaturas de incineración (950-1200°C) con riesgo de formación de Dioxinas; tienen una vida media en la atmósfera de varios meses y en lagos de 3 a 7 años (22); por ello las pruebas de degradación biológica y otras como la fotólisis Fenton sólo son posibles en largos periodos de tratamiento. La investigación realizada con 2-, 4- y 2,4,5-PCB ha demostrado que el US es una técnica eficiente para su

eliminación hasta en 90% en un tiempo que depende del PCB. Así, el 2-PCB: 36 minutos, 4-PCB: 47 minutos, 2,4,5-PCB: 29 minutos para concentraciones de 0.05–0.08 M. Los PCBs son altamente hidrofóbicos, por lo cual reaccionan en la interface de la burbuja cavitante en una reacción de pseudo primer orden. El estudio de comparación en la degradación de tóxicos aromáticos clorados confirmó que la mayor velocidad de degradación es proporcional a la presión de vapor de la molécula sonicada, de aquí se sugiere que los compuestos de menor presión de vapor, como es el caso de los PCBs, tienden a reaccionar en la interfase en condiciones menos extremas (27). La investigación de los intermediarios se realizó por GC-MS, la cuantificación por GC-ECD, CI- por cromatografía de intercambio iónico y la técnica de RSE permitió detectar los radicales generados vía formación de aductos estables spin-PBN (spin-phenilnitron). Se identificó así el radical fenilo, demostrándose que las altas intensidades energéticas favorecen la ruptura termolítica del anillo bifenilo, formando compuestos aromáticos monocíclicos como tolueno, etilbenceno, y los subproductos triclorofenol sugieren que la reacción ocurre por ataque del radical $\cdot\text{OH}$. Asimismo, existe relación directa entre la disminución de la eliminación de los PCBs al incrementar la concentración de CO_3^{2-} . Este anión es un eficiente atrapador de radicales, lo cual refuerza la afirmación de la vía por formación de radicales libres como parte del mecanismo sonoquímico (23).

Igualmente, los *Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos* (PAHs), aquellos que poseen dos o más anillos bencénicos condensados (unidos por una o más aristas C-C) han sido relacionados al desarrollo del cáncer. Liberados al medio ambiente pueden almacenarse en plantas y tejido animal. Sus efectos dependen del compuesto en particular. Unos son procarcinógenos: al ser convertidos en agentes activos luego de metabolizarse al interior del organismo. Así, el *Benzopireno* es convertido en un carcinógeno electrófilo por acción enzimática, mientras que el *1,2-Benzoantraceno* sí es un potente carcinógeno (25). En un estudio reciente, se evaluó los efectos de la sonicación sobre PAHs de *Naftaleno* (2 anillos) a *Coroneno* (7 anillos). Se observa que la eficiencia de la sonicación disminuye con el aumento del número de anillos, la mayor degradación se logra a mayores

intensidades a 20 kHz en 2 horas de sonicación. La vía por radicales libres fue investigada con *2,2-difenil-1-picrilhidrazil* (DPPH) reactivo que cambió positivamente a color violeta al reaccionar con radicales, demostrando la presencia de estas especies por sonicación. El incremento de condiciones teóricas favorables verifica mejores re-



sultados. La sonicación en argón (gas de baja conductividad térmica que aumenta la temperatura del Hot Spot) y en presencia de H_2O_2 (gas oxidante que genera el radical $\text{OH}\cdot$) produce una mayor degradación de PAHs que la sonicación pura o US más H_2O_2 ; la mayor eficiencia a pH ácido se debería al mayor poder oxidante del $\text{OH}\cdot$ a estas condiciones. El estudio cuantitativo se realizó por espectrofotometría UV con arreglo de diodos y la identificación de productos por GC-MS (24).

Si bien las publicaciones disponibles no indican mayores estudios en el caso de *Dioxinas*, éstos se pueden encontrar en patentes. Por ejemplo, la aplicación de ultrasonido a *Dioxinas* presentes en residuos lácteos, agua potable, evaluados de materiales sólidos como vegetales, pescados, tierras y lodos, los cuales requieren de frecuencias mayores a 20kHz y en presencia de catalizadores (29).

Asimismo, un estudio reciente comprobó la eficiente oxidación de los compuestos *Organomercuriales* Metilmercurio y Fenilmercurio para su determinación analítica por la técnica espectrofotométrica por Absorción Atómica de vapor frío. El ultrasonido en este caso permitió diferenciar eficientemente el Hg orgánico, Hg inorgánico y Hg total, a diferencia de los tratamientos clásicos con ácidos oxidantes y temperatura que producen porcentajes de recuperación bajos debido a pérdidas por volatilización. En el estudio de interferencias, los buenos resultados de la sonicación en presencia de niveles de 1000 ppm de DQO sugieren que puede ser una técnica viable para la aplicación en

remediación ambiental de estos contaminantes (30).

La acción del US sobre compuestos orgánicos como p-nitrofenol, penta clorofenato, aditivos oxigenados del combustible como metilterbutiléter, cloroformo, acetatos, acetileno, hidrocarburos aromáticos, aromáticos policíclicos, clorofluorocarbonos, dioxinas, solventes clorados, metanol, sulfuro de hidrógeno, benzaldehidos, clorobencenos, t-butilalcohol, tintas, azobenceno, pesticidas fosforados como metamidophos, acephate, entre otros presentes como contaminantes en las aguas de nuestro medio ambiente, han sido reportados por diferentes autores (4,19,31,32).

CONCLUSIONES

La sonoquímica es la aplicación de energía ultrasónica a reacciones químicas en medio líquido, sea en fase homogénea o heterogénea. El US es una energía de tipo físico. El principio de sus efectos llamado fenómeno de "cavitación" aporta la energía suficiente para producir fenómenos físicos y químicos responsables de la acción química en el medio. Se ha demostrado su desempeño favorable en el incremento de rendimientos, tiempos y para facilitar condiciones menos extremas en un sinnúmero de reacciones químicas. Al respecto, una de sus aplicaciones en la remediación del medio ambiente, constituye la degradación de compuestos orgánicos clorados considerados de los más dañinos para la salud humana y animal. Estos, en su mayor parte siendo ingredientes de los plaguicidas, que son persistentes y bioacumulables. La investigación de la acción del US en la serie de contaminantes mencionados en el desarrollo del presente artículo afirman que la sonoquímica es una herramienta necesaria y factible como área de investigación en remediación y requiere para ello, además de un equipo de sonicación, de técnicas de análisis instrumental como UV, cromatografía iónica, ISE, HPLC, GC-MS, RSE.

COMENTARIOS

El interés científico en desarrollar la técnica ultrasónica para lograr la degradación de los contaminantes orgánicos en aguas, se evidencia en las varias publicaciones que describen la acción del US como técnica única así como asistiendo procesos bioquímicos, electroquímicos o fotoquímicos de oxidación avanzada.

La Facultad de Química e Ingeniería Química de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos espera continuar con las pruebas que desarrollen el uso del US como fuente de energía en el campo de la sonoquímica. Es una oportunidad para extender las investigaciones científicas en química aplicada a la remediación del medio ambiente, como ya lo desarrollan otros grupos de investigación a nivel de post y pregrado; por ej., en fotoquímica y biorremediación. De esta manera, a corto plazo se proyecta capacitar a los estudiantes de esta facultad en el presente tema de investigación: incrementar las referencias de investigación dentro de los círculos científicos afines a este tema y aportar alternativas al problema global que nos afecta. El Perú es un país en desarrollo productor de materia prima y mayormente consumidor de la tecnología que se desarrolla en otras latitudes; el país se encuentra aún en el camino por ajustar los niveles de los contaminantes de sus actividades humanas, especialmente las productivas. El Laboratorio de la Unidad de Servicio de Análisis Químicos (USAQ) de la FQIQ dispone para ello de los equipos adecuados para la investigación de compuestos orgánicos contaminantes sea en aguas o en alimentos. En el caso de aquellos de nuestro interés, como los compuestos orgánicos clorados y fosforados, para cuantificación por UV, identificación por GC-FID, GC-MS o separación e identificación por HPLC, se encuentra, además, con un Equipo de Sonicación por Sonda de 20kHz expresamente para esta área de investigación.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la colaboración del Dr. Lothar Beyer de la Universidad de Leipzig por la bibliografía remitida.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Currell, D.L.; Zechmeister, L.; *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, **80**, pp 205 - 208.
- [2] Chen, J.W.; Chang, J.A.; Smith, G.V.; *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, 1971, **67**, No 109, pp 18 - 26 [El No 109 es un número especial dedicado íntegramente a los desarrollos de tecnología ultrasónica en los años 70].
- [3] Mason, T.J.; *Chem. Soc. Rev.*; 1997, **26**, pp 443 - 451.
- [4] Web Site of The European Society of Sonochemistry, www.fb-chemie.uni-rostock.de/ess/intro.htm.

- [5] Reyes L, W.; Arroyo, J.; *Revista de Química*, PUCP, 1998, Vol XII, No 1, pp 19 – 31.
- [6] Mason, T.J.; *Sonochemistry: The Uses of Ultrasound in Chemistry*, The Royal Society of Chemistry; 1990, Cap 1 y 2, pp 1 – 26.
- [7] Suslick, K.S.; *Sci. Am.*, 1989, **260**(2), pp 80 – 86.
- [8] Flint, E.B.; Suslick, K.S.; *Science*, 1991, **253**(9), pp 1397 – 1399.
- [9] Suslick, K.S.; *Science*, 1990, **247**(3), pp 1439 – 1445.
- [10] Misik, V.; Miyoshi, N.; Riesz, P.; *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, pp 3605 – 3611.
- [11] Hoffman, M. R.; Hua, I.; Hochemer, R.; *Ultrason. Sonochem.*, 1996, **3**, pp 163 – 172.
- [12] Suslick, K.; Mdleleni, M.M.; Ries, J.T.; *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, No 39, pp 9303 – 9304.
- [13] Clark, C.J.; Annable, M.D.; Rao, P.S.C.; *J. Environ. Eng.*, Nov 2000, pp 1033 - 1038.
- [14] Wilmer, B.K.; Poziomek, E.J.; Orzechowska, G.E.; *J. Chem. Ed.*, 1999, **76**, No 12, pp 1657.
- [15] Orzechowska, G.E.; Poziomek, E.I.; Hodge, V.F.; Engelmann, W.H.; *Environ. Sci. Technol.*, 1995, **29**, No 5, 1995, 1373-1379.
- [16] Bumpus, J.A.; Tien, M.; Wright, D.; Aust, S.D.; *Science*, 1985, **228**(6), pp 1434 – 1436.
- [17] Destailats, H.; Hung, H.M.; Hoffmann, M.R.; *Environ. Sci. Technol.*, 2000, **34**, No 2, 311 - 317.
- [18] González Machín, D. (CEPIS); *Symposium: "Sustancias Peligrosas para la Salud Ambiental"*, Colegio Médico del Perú, Mayo 2001.
- [19] Serpone, N.; Terzian, R.; Hidaka, H.; Pelizzetti, E.; *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, No10, pp 2634 - 2640.
- [20] Lin, J.G.; Ma, Y.S.; *J. Environ. Eng.*, Feb 2000, pp 130 - 137.
- [21] Weavers, F.K.; Malmstadt, N.M.; Hoffmann, M.R.; *Environ. Sci. Technol.*, 2000, **34**, No 7, pp 1280 - 1285.
- [22] Räu chle, F.; Diaz Tang, I.; *Revista de Química*, PUCP, 1993, **VII**, No1, pp 41- 47.
- [23] Zhang, G.; Hua, I.; *Environ. Sci. Technol.*, 2000, **34**, No 8, pp1529 – 1534.
- [24] Park, J.K.; Hong, S.W.; Chang, W.S.; *Environ. Technol.*, 2000, **21**(11), 1317-1323.
- [25] Pine, S.; Hendrickson, J.B.; Cram, D.J.; Hammond, G.S.; *"Química Orgánica"*, McGraw-Hill, 1982, Cap 13.8, pp 695 – 703.
- [26] Hua, I.; Hochemer, R.H.; Hoffmann, M.R.; *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, pp 2335 - 2342.
- [27] Okuno, H.; Yim, B.; Mizukoshi, Y.; Nagata, Y.; Maeda, Y.; *Ultrason. Sonochem.*, 2000, **7**, pp 261 – 264.
- [28] Suslick, K.S.; Hammerton, D.A.; Cline, R.E.; *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, pp 5641 – 5642.
- [29] Yamasaki, H.; Japan Kokai Tokkyo Koho (Patent), 14 Dec 1999; *Chem. Abstracts*, Nov 2000, **132**.
- [30] Capelo, J.L.; Lavilla, I.; Bendicho, C.; *Anal. Chem.*, 2000, **72**, Iss 20, pp 4979-4984.
- [31] *Chem. Abstracts*, Nov 2000, **132-133**.
- [32] *Current Contents of Physics, Chemistry & Earth Sciences*, 1996-2000.