

**EL EMPLEO DEL ULTRASONIDO EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES
THE USE OF ULTRASOUND IN THE TREATMENT OF WASTEWATERS**

K. González-Labrada¹, I. Quesada-Peñate², C. Julcour-Lebigue², H. Delmas²,
G. Cruz González³, U. J. Jáuregui-Haza³

¹Laboratorio de Análisis de Residuos, calle 180 no 116, Playa, C. Habana, Cuba,

²Institut National Polytechnique de Toulouse- Ecole National Supérieur d'Ingénieurs en Arts
Chimiques et Technologiques, Laboratoire de Génie Chimique; UMR 5503. 4 Allée Emile MONSO,
BP 44 362, 31 432 TOULOUSE Cedex 4, France,

³Instituto Superior de Ciencias y Tecnologías Aplicadas, Ave. Salvador Allende y Luaces,
C. Habana, Cuba

katia@lare.ch.gov.cu; katiaglez34@gmail.com

Teléfono: 537-2720694

EL EMPLEO DEL ULTRASONIDO EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES THE USE OF ULTRASOUND IN THE TREATMENT OF WASTEWATERS

RESUMEN

El desarrollo acelerado de la industria y de la sociedad marcha paralelo a una generación cada vez mayor de residuales líquidos con presencia de compuestos altamente tóxicos y poco biodegradables, lo cual representa un problema para los tratamientos de tipo biológico, que son los más utilizados tradicionalmente en el tratamiento de aguas contaminadas. La aparición de los denominados “contaminantes emergentes” (farmacéuticos, pesticidas, entre otros) genera un problema adicional debido a la escasa información disponible sobre sus efectos en el medioambiente o sus interferencias en los procesos biológicos. Para alcanzar un nivel adecuado de reducción de la contaminación que posibilite el vertimiento de estos residuales, suele ser necesario el empleo de otras técnicas preliminares. Este trabajo analiza la situación actual y perspectivas del empleo del ultrasonido como un proceso novedoso de oxidación avanzada en la degradación de compuestos refractarios que no pueden ser tratados por métodos biológicos y que mejoran la biodegradación de los mismos. Se analizan los retos que impone el empleo del ultrasonido en el pretratamiento en instalaciones convencionales y su capacidad, entre otros procesos de oxidación avanzada, para transformar estos contaminantes en sustancias inocuas o más biodegradables en cortos periodos de tiempo, lo cual resulta de interés para llevar a cabo este estudio y su futura aplicación.

Palabras clave: ultrasonido, aguas residuales, compuestos persistentes.

ABSTRACT

The quick development of the industry and the society runs parallel with the increasing generation of wastewaters, with the presence of highly toxic and low biodegradable compounds. This situation represents a problem for the conventional biological treatments; the most used process in wastewater treatment. The appearance of the so named “emergent pollutants” (pharmaceuticals, pesticides, among others) generates an additional problem due to the scarce available information on their impact in the environment or their interferences in the biological processes. To reduce the contamination and to facilitate the discharge of these compounds, it is usually necessary the employment of another techniques. This work analyzed the current situation and perspectives of the use of the ultrasound as a novel process of advanced oxidation in the degradation of refractory compounds, which cannot be treated by biological methods. Besides, it is analyzed the challenge that imposes the use of the ultrasound in the previous treatment in conventional installation and its capacity, among other processes of advanced oxidation, to transform these pollutants in innocuous or more biodegradable substances in short periods of time, it is interesting to carry out this study and their coming application. Several examples are cited, including the own experience of the authors in this field of environmental engineering.

Keywords: ultrasound, wastewater treatment, persistent pollutants, pharmaceuticals, pesticides

INTRODUCCIÓN

Más del 25 % de la población sufre de problemas higiénicos y de salud relacionados con el agua. El agua potable no es solamente un recurso limitado, sino también el elemento central de la vida de cualquier especie en nuestro planeta. El desarrollo de la sociedad moderna conlleva al aumento de la actividad industrial y, por consiguiente, a la creación de una enorme cantidad de sustancias químicas que entran al ciclo del agua a través de diferentes vías. Este hecho pone en peligro el frágil equilibrio natural del cual depende la vida en la tierra.

Es por ello importante garantizar un desarrollo paralelo de la industria y de los procesos que garanticen el tratamiento de las aguas residuales y la purificación de aguas contaminadas. La incapacidad de los sistemas biológicos convencionales para remover de manera eficiente algunos contaminantes industriales tóxicos o recalcitrantes impone el desarrollo de nuevas tecnologías, entre las cuales se encuentran los procesos avanzados de oxidación.

Glaze y cols.¹ definen los procesos avanzados de oxidación (PAO) como aquellos que, a temperatura y presión ambiental, generan radicales hidroxilos (OH•) en cantidades suficientes

para producir la purificación del agua. Los radicales $\text{OH}\cdot$ atacan la mayor parte de las moléculas orgánicas² y su baja selectividad los convierte en un excelente candidato para un oxidante que debe ser usado para el tratamiento de aguas residuales. Las principales ventajas de los PAO son su flexibilidad frente a las variaciones de la calidad del afluente así como las pequeñas dimensiones del equipamiento. Sin embargo, su principal desventaja y la causa de su limitada introducción en la industria, es su alto costo de operación.

El ultrasonido es un PAO que se encuentra en la actualidad en pleno desarrollo y en el cual el mecanismo responsable de la degradación de los contaminantes es la cavitación acústica. La principal ventaja de este método de tratamiento es el uso de temperaturas y presiones ambientales, sin la adición de agentes químicos oxidantes al medio³. Por otro lado su principal desventaja es la ineficiencia energética de la cavitación que necesita de grandes cantidades de energía a la entrada del sistema.

Teniendo en cuenta lo anterior, el objetivo del presente trabajo es analizar la situación actual y perspectivas del empleo del ultrasonido como un proceso novedoso de oxidación avanzada en la degradación de compuestos refractarios que no pueden ser tratados por métodos biológicos y que mejoran la biodegradación de los mismos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se realizó una búsqueda en bases de datos especializadas (Chemical Abstract y Science Direct) que abarcó el período 1994-2010. Se utilizaron como palabras claves: ultrasonido, aguas residuales, compuestos persistentes y tratamiento. La búsqueda se realizó en inglés, combinando las palabras claves de forma conveniente con el uso de operadores lógicos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los reactores sonoquímicos y las condiciones óptimas de operación en la degradación de contaminantes orgánicos

Existen diferentes tipos de reactores sonoquímicos. Los más comúnmente usados son los de tipo "Horns"⁴ que pueden usar transductores tipo sonda, que liberan una gran cantidad de energía directamente a la mezcla reaccionante⁵, o transductores planos ubicados en la parte inferior del reactor que pueden estar en contacto directo o no con la mezcla reaccionante. Los transductores tipo sonda poseen varios inconvenientes, el primero es que si bien la intensidad cerca de la fuente transmisora es importante, en la medida que nos alejamos de la misma la intensidad disminuye exponencialmente hasta desvanecerse a una distancia de aproximadamente 2-5 cm, dependiendo de la potencia máxima de entrada del equipo y de la frecuencia.⁴ Otra desventaja importante de este tipo de reactores es la erosión de la fuente transmisora que puede contaminar el medio reaccionante. La erosión aparece también en los transductores planos. Estos reactores se recomiendan fundamentalmente para estudios a escala de laboratorio.⁵

Los baños ultrasónicos fueron originalmente concebidos para propósitos de limpieza pero son ampliamente usados en las investigaciones sonoquímicas debido a su disponibilidad y bajo costo. Normalmente este tipo de reactores posee uno o varios transductores en la parte inferior del mismo y existe un líquido de acoplamiento entre el baño y el recipiente de reacción. No obstante, el baño en el mismo puede utilizarse como recipiente de reacción en cuyo caso se necesita de agitación mecánica.⁵ Cuando no hay un contacto directo entre los transductores y la mezcla de reacción (sonicación indirecta) la potencia ultrasónica que llega a la mezcla reaccionante es menor si se le compara con los otros sistemas ultrasónicos. La reproducibilidad de los resultados con este tipo de reactor es difícil debido a que la energía que alcanza la mezcla de reacción depende en gran medida del lugar donde se encuentre el recipiente de reacción dentro del baño. Por otro lado es muy importante utilizar siempre el mismo tipo de recipiente de reacción pues la geometría del mismo afecta el patrón de la onda, incluso si se le sitúa siempre en el mismo lugar. Otra desventaja importante es la dificultad para mantener la temperatura de la mezcla reaccionante constante pues el líquido de acoplamiento tiende a calentarse durante el funcionamiento del reactor.⁵

Si se tiene en cuenta que el tipo de reactor y la geometría del sistema, conjuntamente con las condiciones de operación y de las propiedades de la mezcla reaccionante determinan la presión y la temperatura final alcanzadas durante el colapso de la burbuja de cavitación, es evidente que

encontrar los parámetros óptimos de operación no es una tarea fácil. No obstante, las investigaciones realizadas en el campo de la sonoquímica muestran el camino y los medios para manipular algunas de las condiciones en que tiene lugar la cavitación. La tabla 1 muestra un resumen de las condiciones que pudieran emplearse para obtener los mejores efectos en la degradación de contaminantes orgánicos.

Por otro lado, en ocasiones las velocidades de reacción durante el ultrasonido no son suficientes para justificar su empleo a escala industrial y, por lo tanto, es necesario influir sobre otros parámetros con el objetivo de intensificar la actividad cavitacional. Algunos de estos parámetros son el uso de gases conjuntamente con partículas sólidas y el uso de sales disueltas. Es importante señalar que tanto los gases como las partículas sólidas tienen una influencia negativa sobre la cavitación cuando se sobrepasa una cierta concentración debido a la absorción de la onda por el medio denso. Por lo tanto las concentraciones óptimas dependen del sistema en cuestión y las a pruebas preliminares a escala de laboratorio son obligatorias.⁶

Tabla 1. Condiciones óptimas de operación para la degradación de contaminantes orgánicos en un reactor sonoquímico.⁴

Parámetro	Afecta	Condiciones favorables de operación
Intensidad (1-300 W/cm ²)	Número de cavidades generadas y presión del colapso	Mayores potencias hasta un óptimo y sobre un área de irradiación mayor
Frecuencia (20-200 kHz)	Tiempo del colapso, temperatura y presión final	Mayores frecuencias hasta un óptimo
Presión de vapor del líquido (40–100mm deHg a 30 °C)	Umbral de cavitación, intensidad de cavitación, velocidad de la reacción.	Líquidos con bajas presiones de vapor
Viscosidad (1-6 cP)	Umbral de la cavitación	Líquidos con baja viscosidad
Tensión superficial (0.03-0.072 N/m)	Tamaño del núcleo (umbral de cavitación)	Líquidos con baja tensión superficial
Temperatura del líquido (30-70 °C)	Intensidad del colapso, velocidad de reacción, umbral/nucleación, casi todas la propiedades físicas	Existe un valor óptimo pero de forma general son preferibles bajas temperaturas para compuestos no volátiles y mayores temperaturas para el caso de compuestos volátiles.
Gases disueltos A: Solubilidad B: Constante politrópica y conductividad térmica	Contenido de gas dentro de la burbuja, la nucleación, el colapso Intensidad de los eventos de cavitación	Gases con baja solubilidad Gases con constantes politrópicas mayores y menor conductividad térmica (monoatómicos)
Geometría del reactor	Número de eventos de cavitación, distribución de la actividad cavitacional	Mayor número de transductores. Forma óptima del reactor para lograr una actividad cavitacional uniforme.

Degradación de contaminantes orgánicos mediante el ultrasonido

El uso de los reactores sonoquímicos en la degradación de contaminantes orgánicos no es un tema nuevo para los investigadores y existen numerosas publicaciones donde se reporta el uso del ultrasonido a escala de laboratorio para la degradación de fármacos; pesticidas y herbicidas; colorantes y otros compuestos persistentes como surfactantes, hidrocarburos aromáticos y clorados, entre otros. La mayoría de estos estudios se realizan a escala de laboratorio y utilizan soluciones modelos.

La presencia de fármacos en cuerpos de aguas potables habla de la incapacidad de los sistemas convencionales para degradarlos.⁷ El primer reporte sobre el uso de la sonólisis para el tratamiento de contaminantes farmacéuticos (ambroxol) aparece en el año 2003⁸ y luego no existe ninguna otra bibliografía hasta después del 2007 donde se reporta el uso de la sonoquímica para el tratamiento del ibuprofeno, el diclofenaco, el paracetamol, la levodopa, la levofloxacina y de algunos fármacos disruptores del sistema endocrino.⁹⁻¹⁴ La tabla 2 muestra las condiciones de operación y los resultados de algunas aplicaciones del ultrasonido en el tratamiento de fármacos.

Recientemente Quesada y cols¹³ estudiaron la sonólisis de disoluciones modelos de levodopa y paracetamol. La degradación de ambos compuestos obedece a una cinética de pseudo primer orden y se demostró que la concentración inicial del contaminante tiene una influencia negativa en el porcentaje de remoción del fármaco y en el grado de mineralización de la muestra. La baja remoción de la DQO demuestra que el paso limitante en el proceso de sonólisis es la oxidación de los intermediarios de reacción y sugieren que el tratamiento ultrasónico es conveniente solamente en el caso de la presencia de productos tóxicos donde se requiere de la eliminación del compuesto tóxico y no de una mineralización total del afluente. De las frecuencias estudiadas se obtuvo el mejor resultado cuando se utiliza 574 kHz así como las mayores potencias conducen a porcentajes de degradación más importantes. La velocidad de degradación del paracetamol encuentra su máximo cuando se trabaja a pH = 5 y en el caso de la levodopa, menores valores del pH favorecen la oxidación de la misma.

El mecanismo fundamental de degradación de ambos compuestos es la reacción con los radicales OH• en la interfase entre la burbuja de cavitación y la fase líquida lo que queda demostrado por la inhibición de la degradación de ambos compuestos en presencia de n-butanol. No obstante, no puede despreciarse la ocurrencia de la reacción con los radicales OH• en la fase líquida para ambos productos o la descomposición térmica de la levodopa en la interfase.¹³

Tabla 2. Uso del ultrasonido en la degradación de fármacos.

Contaminantes	Equipamiento	Principales resultados
Ambroxol ⁸	Reactor tipo cup-horn, F=850 kHz, P _{real} =142 W, T=35 °C, V=0.4 L.	El uso del ultrasonido mejora de forma considerable la biodegradabilidad del ambroxol.
Diclofenaco ¹⁰	Reactor tipo cup-horn, F=24-617 kHz, P=0-200 W Reactor tipo cup-horn, F=850 kHz, P=30-120 W T=25 °C, V=0.3 L.	Frecuencia óptima 617 kHz. 80 % de remoción en 30 min. Cinética de degradación de primer orden (617 kHz)
Ibuprofeno ⁹	Reactor tipo cup-horn, F=300 kHz, P _{cal} =20-80 W, T=25 °C, V=0.3 L.	Cinética de degradación de primer orden. La velocidad de reacción aumenta con la concentración. El mecanismo fundamental de reacción es la reacción con los radicales hidroxilos. A pH superior al pKa menores velocidades de degradación. El medio ácido favorece la degradación. En 2 horas remoción total del compuesto y 90 % remoción de la DQO. Efluente con DBO ₅ /DQO=0.36
17α-estradiol, estrona, Equilina, 17β-estradiol, etinil estradiol, levonorgestrel/norgestrel ¹²	Reactor tipo cup-horn, F=20 kHz, I=18 W/cm ² , V=0.25 L, T=20 °C	En 25 min entre un 60-90 % de conversión. Cinética de degradación de primer orden. El medio ácido (pH=3) favorece la degradación del 17α-estradiol, el 17β-estradiol, el etinil estradiol y la estrona. Mejor degradación del levonorgestrel/norgestrel a pH=9

El tratamiento ultrasónico de una disolución de paracetamol de 100 mg/L de concentración inicial, no mejora la biodegradabilidad de la disolución inicial y en el caso de la levodopa los intermediarios formados son menos biodegradables que la disolución inicial, por lo que el tratamiento ultrasónico no es recomendable si no se combina con otros procesos que logren mejorar la biodegradabilidad.¹³

Finalmente, se demostró que la adición de H₂O₂ puede mejorar la eficiencia de degradación de ambos compuestos, encontrándose un óptimo equivalente a 5 veces la estequiometría para el paracetamol y 10 veces la estequiometría para la levodopa. Los resultados obtenidos muestran que la sonólisis de la levodopa y el paracetamol garantiza la degradación de ambos productos. Sin embargo, los largos tiempos de sonicación, la inhibición y la poca biodegradación de los efluentes del proceso no permiten, en las condiciones actuales, recomendar este proceso como una alternativa eficiente en el tratamiento de estos productos.

Otra familia de compuestos tratados por sonólisis son los pesticidas y herbicidas.¹⁵⁻¹⁸ Entre los productos estudiados se encuentran la diazina, el dimetoato, el carbofurano y el fenitotrión (tabla 3). Es de destacar que en la mayoría de los casos los mejores resultados se obtuvieron cuando el ultrasonido se utilizó combinado con otros PAO, en específico, ozonación¹⁵, Fenton¹⁶ y fotoFenton.¹⁷

Tabla 3. Uso del ultrasonido en la degradación de pesticidas y herbicidas.

Contaminantes	Equipamiento	Principales resultados
Dimetoato ¹⁵	Reactor tipo cup-horn, F=20 kHz, P=0-250 W, I=0.65-4.91 W/cm ² , C=20mg/L. Combinación con O ₃	Las condiciones óptimas de flujo fueron 0.34 m ³ /h; I= 3.71W/cm ² ; Cinética de degradación de orden 1.5
Carbofurano ¹⁶	Reactor tipo cup-horn, P=0-750 W, F=20 kHz, V=1 L, T=25 °C, v _{aire} =0.2 L min ⁻¹ , H ₂ O ₂ =0-500 mg/L, Fe ⁺² =1-20 mg/L	Cinética de degradación de primer orden. En 2 horas se degrada el 44 % del carbofurano (20 % de TOC) en presencia de 200 mg/L de H ₂ O ₂ . En el proceso combinado US/Fenton se alcanza una degradación del 100 % (TOC entre 12-46 %) para valores de Fe ⁺² =5-20 mg/L y concentración inicial de carbofurano de 50 mg/L a tiempos de sonicación inferiores a los 30 min. Con el aumento de la concentración inicial de carbofurano entre 50 y 200 mg/L decrece la degradación de carbofurano.
Fenitrotión ¹⁷	Reactor tipo cup-horn, P=150 W, F=20 kHz, V=0.2 L, C _{inicial} =10 mg L ⁻¹ , T=25 °C, lámpara UV a 10 cm, λ=320-410 nm unidireccional.	FotoFenton asistido por ultrasonido. Se determinó mecanismo de reacción con identificación de productos intermedios. A los 30 min se alcanza 40 % de degradación sólo con US, mientras que la combinación de procesos garantiza 100 % de degradación en el mismo tiempo. La concentración óptima de Fe ⁺² =4-8 10 ⁻⁴ M con oxalatos >3 10 ⁻³ M
Diazina ¹⁸	Reactor tipo cup-horn, F=1.7 MHz, T=20 °C, P=9.5 W, V=0.04- 0.06 L. C=800-1800ppm	Cinética de degradación de pseudo primer orden. Mejores condiciones obtenidas para Co=1200ppm, V=0.05 L y t=300s

Los colorantes impactan también de manera negativa el medio ambiente y muchos de ellos dañan los sistemas biológicos de tratamiento de aguas residuales industriales.¹⁹ La tabla 4 muestra las condiciones de operación y los resultados de algunas aplicaciones del ultrasonido en el

tratamiento de algunos colorantes. Entre los aspectos novedosos destacan el tratamiento de azul 19 y de remazol azul brillante con carbón activado y US²⁰, donde el carbón activado actúa como catalizador del proceso, y a combinación del US con la oxidación electrocatalítica, donde se alcanza un excelente valor de degradación de la rodamina B (91.4%) en tan solo 6 minutos.¹⁹ Si bien el uso conjunto del US y la oxidación electrocatalítica puede elevar los costos por el aumento del consumo energético, los cortos tiempos de tratamiento hacen al proceso interesante, pues podrían simplificar los diseños tecnológicos aplicables como pre o post-tratamiento en instalaciones convencionales de tratamiento de aguas residuales municipales o industriales.

Tabla 4. Uso del ultrasonido en la degradación de colorantes.

Contaminantes	Equipamiento	Principales resultados
Azo-colorantes: rodamina B, azul de metileno y metilnaranja ¹⁹	Reactor tipo cup-horn, V=0.2 L, F=22 kHz, P=100-800 W, T=25 °C, potencióstato con ánodo de platino de 2.0 cm ² y cátodo ACF de 3.0 cm ² , electrolito: Na ₂ SO ₄ , pH=3-11, v _{aire} =5 L min ⁻¹	Oxidación electrocatalítica asistida por US alcanzó degradación de 91.4% de la rodamina B en 6 minutos, muy superior al tratamiento con US solo (0.4%) o con oxidación electrocatalítica (24.5%). La degradación aumenta con el aumento de la potencia en el intervalo de 100 a 400 W. pH óptimo=7. No se observó variación con el cambio de la concentración inicial de colorante (5-50 mg L ⁻¹)
Azul 19, Remazol Azul brillante ²⁰	Reactor tipo cup-horn, F=850 kHz, P=140 W Combinación de US/ carbón activado	Los efectos químicos y físicos de la sonicación mejoran la eficiencia de decoloración con el uso combinado del US/carbón activado. La concentración de color, la concentración del carbón activado y el tiempo son parámetros con un efecto importante en la decoloración si la potencia del US se utiliza correctamente.
Naranja 7 ²¹	Reactor tipo cup-horn, F=80 kHz, P=0-150 W, T=20 y 60 °C, V=0.2 L.	Al aumentar la temperatura la degradación se afecta grandemente, casi no hay degradación a 60 °C. No se observa degradación del compuesto a 20 kHz. El mecanismo fundamental de reacción es la reacción con los radicales hidroxilos
Antraquinona (Azul ácido 25, BA25) ²²	Reactor tipo cup-horn, F=1700 kHz, P=14 W, T=20 °C, V=0.1 L. Combinación US/Fe (II) Combinación US/H ₂ O ₂ Estudio del efecto del pH y temperatura	AB25 se degrada con 1700 kHz. La velocidad de degradación de AB25 depende de la concentración inicial de color, del pH y de la temperatura. La eficiencia de degradación aumenta 2.1 veces con la adición de 10 mg/ L de Fe(II) y 2.4 veces para una concentración de 386 mg/L de H ₂ O ₂ . El mecanismo de degradación es por el ataque de radicales libres.

Finalmente se analizará el impacto del US en la descontaminación de otros contaminantes persistentes (Tabla 5). Sigue siendo una prioridad el uso del fenol y sus derivados. Al igual que en los ejemplos anteriores, se estudia el uso combinado del ultrasonido con otros procesos como el ozono, UV, cloración y H₂O₂, con el fin de disminuir los tiempos de reacción y aumentar el grado de mineralización de los contaminantes y, por consiguiente, disminuir los costos de proceso.²³⁻²⁵

Tabla 5. Uso del ultrasonido en la degradación de otros compuestos orgánicos persistentes.

Contaminantes	Equipamiento	Principales resultados
Sulfonatos lineales de alquilbencenos (LAS) ²³	Reactor tipo cup-horn, F=130 kHz, P=400 W, T=18-20 °C, V=0.2 L pH=6.8-7 Varias concentraciones (0.2 mg/L, 0.5 mg/L, 0.8 mg/L y 1 mg/L)	Se demuestra que el tiempo de sonicación es un parámetro importante en la degradación del LAS. La eficiencia se incrementa a menor concentración y solamente la sonicación no es capaz de reducir la compleja matriz de compuestos surfactantes. Se recomienda combinar con otros tratamientos como ozono, UV, cloración y H ₂ O ₂ .
Fenol ²⁴	Reactor tipo cup-horn, F=24 kHz, I=14.3 W/cm ² , T= 25-70 °C, V=0.1 L, pH=7, Combinación con H ₂ O ₂ , oxidación húmeda catalítica	Cinética de degradación de pseudo primer orden para ambos procesos. US actúa como un acelerador del proceso de oxidación pero aun incapaz de controlar la reacción como vía alternativa. La energía de activación obtenida empleando US es 4 veces menor que la obtenida con la oxidación catalítica sin US.
p-nitrofenol ²⁵	Baño ultrasónico F=25 kHz, P= 1kW, V=7L t=90min, pH=3.7 T= 28°C Combinación de US con reacción de Fenton/Fenton avanzado	Los resultados sugieren la existencia de una cantidad óptima de H ₂ O ₂ , decisiva para establecer las concentraciones que pueden ser añadidas a los efluentes. La utilización de desechos de partículas de hierro minimizan los costos de tratamiento.
Clorobenceno, 1,4 diclorobenceno, naftaleno, antraceno, pireno ²⁶	Reactor tipo cup-horn, F=22 kHz, T=20 °C, I=11-40 W/cm ² , V=0.5 L.	Cinética de degradación de primer orden para todos los compuestos. El uso de una mayor intensidad conlleva a mayores velocidades de reacción en el rango estudiado.
Tetracloruro de carbono ²⁷	Reactor tipo cup-horn, F=20 y 500 kHz, P=30 W, T=25 °C, V=0.2 L.	Mayor velocidad de reacción a 500 kHz. El principal mecanismo de reacción es la pirólisis.
Ácido propiónico, ácido n butírico, ácido n valérico ²⁸	Reactor tipo cup-horn, F=200 kHz, I=6 W/cm ² , T=20 °C, V=0.150 L. Uso de diferentes gases: nitrógeno, argón y aire. Uso de diferentes pH.	Cinética de degradación de primer orden para todos los compuestos. El mecanismo de reacción incluye la reacción con los radicales hidroxilos y la pirólisis. La velocidad de reacción disminuye con el pH. La mineralización no es completa.
3 cloroanilina ²⁹	Reactor tipo cup-horn, F=20 y 482 kHz, P=20 W, T=20 °C, V=0.1 L	Mayor velocidad de reacción a 482 kHz
Pentaclorofenato de sodio ³⁰	Baño ultrasónico, transductores fondo del reactor, F=500 kHz, P=0-100 W, T=20 °C, V=1 L	Cinética de degradación de primer orden. Mayores velocidades a mayores P. Análisis de toxicidad sobre diferentes organismos que muestran una menor toxicidad del efluente con respecto a la solución de origen

Tabla 5 (cont.). Uso del ultrasonido en la degradación de otros compuestos orgánicos persistentes.

Contaminantes	Equipamiento	Principales resultados
2, 3, 4 clorofenol, pentaclorofenol ³¹	Reactor tipo cup-horn, F=200 kHz, P=200 W, T=20 °C, V=0.150 L. Uso de diferentes gases: aire, argón	Cinética de degradación de primer orden. Mayores velocidades de reacción en presencia de argón. Reacción con los radicales hidroxilos.
Ácido fórmico ³	Reactor tipo cup-horn, F=20-50 kHz, P=120-600 W, V=0.75-7 L.	Existencia de una concentración límite hasta donde la degradación mediante el ultrasonido es efectiva. La velocidad de reacción aumenta cuando manteniendo la misma potencia, se aumenta el área de irradiación. La velocidad de reacción aumenta cuando se utilizan varios transductores.
4 nitrofenol, anilina ³²	Reactor tipo cup-horn, F=610 kHz, P=25 W, T=15 °C, V=0.25 L. Uso de diferentes pH	Existencia de un pH óptimo que depende de las propiedades del compuesto. Para el 4 nitrofenol, pH menores que el pKa favorecen la velocidad de reacción.
Triclorofenol ³³	Reactor tipo cup-horn, F=41, 360 kHz y 3.2 MHz, P=40 W, T=20 °C V=0.5 L.	Poco efecto a 41 kHz, ningún efecto a 3,2 MHz. Bajo grado de mineralización. Cinética de degradación de primer orden. El US reduce la toxicidad del triclorofenol.
Dodecibenceno sulfonato de sodio ³⁴	Reactor tipo cup-horn, F=80 kHz, P=0-150 W, T=20 °C, V=0.2 L. Reactor tipo horn, F=20 kHz, P=0-250 W, T=20 °C, V=0.2 L. Influencia de H ₂ O ₂	Porcentajes de remoción inversamente proporcionales a la concentración inicial del compuesto. La conversión aumenta con la potencia y la frecuencia. Mecanismo de reacción mixto, reacción con los radicales hidroxilos y por pirólisis. Efecto negativo de H ₂ O ₂ en la degradación del compuesto en el rango de concentraciones estudiado. Aumento de la biodegradabilidad del efluente del proceso.
Ácidos orgánicos, fenólicos y compuestos sulfurados de la pulpa de papel ³⁵	Reactor tipo cup-horn, F=357 kHz, I=2.4-4.0 W/cm ² , T=20 °C, V= 0.5 L. T=25h	Destrucción de grupos aromáticos cromóforos, componentes de la lignina. Reducción de la turbidez por pulverización y disolución de sólidos suspendidos. No se aprecia alta degradación de los compuestos de la lignina.
Triclosano, 5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxy)fenol ³⁶	Reactor tipo cup-horn, F=80 kHz, P=150W, T=libre, V=0.25 L.	Cinética de degradación de pseudo primer orden a bajas concentraciones. La velocidad de degradación depende en gran medida de la matriz del efluente y no se observó la formación de metabolitos tóxicos, lo cual tiene lugar en la degradación natural del triclosano.

Por otro lado, la degradación de efluentes reales ha sido poco estudiada. Peters³⁷ reporta los resultados positivos de la degradación sonolítica (F=361 kHz, P_{cal}= 52 W, T= 9.8 °C, pH=6.28, V=

0.2 L) del 1,2 dicloroetano en una solución modelo y en una muestra natural en presencia de otros compuestos orgánicos volátiles. La degradación completa de todos los compuestos se logra en 2 horas. Sangave y Pandit³⁸ demuestran el aumento de la velocidad de biodegradación de una muestra real de una destilería sometida a 3 horas de tratamiento ultrasónico (DQO=10000 mg/L, F=22 kHz, P=120 W, V=1 L). Los autores recomiendan el uso del ultrasonido como paso previo antes del tratamiento biológico, lo que convierte las moléculas complejas presentes en el medio en otras más simples fácilmente biodegradables.

Por su parte, Atanassova y cols.³⁹ utilizan el ultrasonido (F=80 kHz, P=150 W, T=25 °C, V=0.2 L) para lograr la reducción de la actividad antioxidante de un efluente real (DQO≈300 mg/L, ácido cafeíco C=16 mg/L) y de una solución modelo (ácido cafeíco C=16 mg/L), obteniendo una reducción de la actividad antioxidante de 20 % y 78 % respectivamente. Sin embargo, el uso del ultrasonido (F=500 kHz, densidad de potencia real=150 kW/m³ y T=20.8 °C) en el tratamiento de un efluente real de la industria del papel no produce ninguna reducción de la toxicidad y de la DQO según reportan Commenges y cols.⁴⁰

CONCLUSIONES

El ultrasonido es un método de tratamiento que permite la remoción de compuestos orgánicos sin añadir al medio agentes químicos y trabaja a temperatura y presión ambiental. Este método de tratamiento ha sido aplicado para la remoción de fármacos, pesticidas y herbicidas, colorantes y otros compuestos persistentes como surfactantes, hidrocarburos aromáticos y clorados. El uso del ultrasonido en la degradación de aguas residuales reales deberá constituir una de las prioridades de los investigadores en el futuro. La eficiencia de degradación de los contaminantes depende, en gran medida, del tipo de reactor, de la geometría del sistema, de los parámetros de operación como la frecuencia, potencia, temperatura y presión y de las propiedades físico-químicas del sistema. Para mejorar la eficiencia de la degradación, el efecto del ultrasonido puede ser intensificado trabajando con variables tales como, los gases disueltos y la presencia de sólidos y de sales en el sistema.

La aplicación del ultrasonido en la degradación de contaminantes orgánicos a escala industrial se ha visto limitada debido a la necesidad de encontrar materiales adecuados para la construcción de transductores que trabajen a altas frecuencias y potencias y, por otro lado, debido a los altos costos para producir la energía acústica. Para resolver estos problemas se estudia el uso combinado del ultrasonido con otros procesos avanzados de oxidación, con el fin de disminuir los tiempos de reacción y aumentar la eficiencia de tratamiento, para tratar de llegar a la mineralización total de los contaminantes.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- Glaze WH, Kang JW, Chapin DH. The chemistry of water treatment involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone-Sci.Eng.* 1987; 9 (4):335-352.
- 2- Sarría V. Coupled Advanced Oxidation and Biological Processes for Wastewater Treatment. Tesis para optar al Grado de Doctor en Ciencias. École Polytechnique Fédérale de Lausanne. Francia, 2003:175 p.
- 3- Gogate PR, Shirgaonkar IZ, Sivakumar M, Senthilkumar P, Vichare NP, Pandit AB. Cavitation Reactors: Efficiency Assessment Using a Model Reaction. *AIChE J.* 2001;47 (11):2526-2538.
- 4- Gogate PR. Cavitation reactors for process intensification of chemical processing applications: A critical review. *Chem. Eng. Process.* 2008; 47:515-527.
- 5- Thompson LH, Doraiswamy LK. Sonochemistry: Science and Engineering. *Ind. Eng. Chem. Res.* 38, 1999; 1215-1249.
- 6- Gogate PR, Pandit AB. Sonochemical reactors: scale up aspects. *Ultrasonics Sonochemistry.* 2004; 11:105-117.
- 7- Quesada-Peñate I, Jáuregui Haza UJ, Wilhelm AM, Delmas H. Contaminación de las aguas con productos farmacéuticos. Estrategias para enfrentar la problemática. *Rev. CENIC Cienc. Biol.* 2009; 40(3): 173-179.
- 8- Brüggemann H, Köser H, Meyer E, Nguyen T H. Sonolytic debromination of ambroxol process wastewater. *Water Research.* 2003; 37:674-680.

- 9- Méndez F, Torres R, Pétrier C, Espulgas S, Jiménez J, Pulgarin C. Ultrasonic treatment of water contaminated with ibuprofen. *Water Research*. 2008; 42(16):4243-4248.
- 10- Hartmann J, Bartels P, Mau U, Witter M, Timpling W, Hofmann J, Nietzsche E., Degradation of the drug diclofenac in water by sonolysis in presence of catalysts. *Chemosphere*. 2008; 70:453-461.
- 11- Belgiorino V, Rizzo L, Fatta D, Della Rocca C, Lofrano G, Nikolaou A, Naddeo V, Meric S. Review on endocrine disrupting-emerging compounds in urban wastewater: occurrence and removal by photocatalysis and ultrasonic irradiation for wastewater reuse. *Desalination*. 2007; 215:166-176.
- 12- Fu H, Suri R, Chimchirian R, Helmig E, Constable R. Ultrasound-induced destruction of low levels of estrogen hormones in aqueous solutions. *Environ. Sci. Technol.* 2007; 41:5869-5874.
- 13- Quesada-Peñate I, Julcour-Lebigue C, Jáuregui Haza UJ, Wilhelm AM, Delmas H. Sonolysis of levodopa and paracetamol in aqueous solutions. *Ultras. Sonochem.* 2009; 16:610–616.
- 14- Guo W, Shi Y, Wang H, Yang H, Zhang G. Intensification of sonochemical degradation of antibiotics levofloxacin using carbon tetrachloride. *Ultras. Sonochem.* 2010; 17(4):680-684.
- 15- Liu Y, Jin D, Lu X, Han P. Treatment of dimethoate aqueous solution by using ultrasonic airlift loop reactor. *Chin. J. Chem. Eng.* 2008;16(3):361-364.
- 16- Ying-Shih M, Chi-Fangaa S, Jih-Gaw L. Degradation of carbofuran in aqueous solution by ultrasound and Fenton processes: Effect of system parameters and kinetic study. *Journal of Hazardous Materials*.2010; 178:320–325.
- 17- Katsumata H, Okada T, Satoshi K, Suzuki T, Ohta K. Degradation of fenitrothion by ultrasound/ferrioxalate/UV system. *Ultrasonics Sonochemistry*.2010; 17:200–206.
- 18- Matouq M, Al-Anber Z, Tagawa T, Aljbour S, Al-Shannag M. Degradation of dissolved diazinon pesticide in water using the high frequency of ultrasound wave. *Ultrasonics Sonochemistry*.2008; 15: 869–874.
- 19- Ai Z, Li J, Zhang L, Lee S. Rapid decolorization of azo dyes in aqueous solution by an ultrasound-assisted electrocatalytic oxidation process. *Ultrasonics Sonochemistry*.2010; 17:370–375
- 20- Sayan E, Edecan M. An optimization study using response surface methods on the decolorization of Reactive Blue 19 from aqueous solution by ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry*.2008; 15:530–538.
- 21- Velegraki T, Poullos I, Charalabaki M, Kalogerakis N, Samaras P, Mantzavinos D. Photocatalytic and sonolytic oxidation of acid orange 7 in aqueous solution. *Appl. Catal. B: Environ.* 2006; 62:159-168.
- 22- Ghodbane H, Hamdaoui O. Degradation of Acid Blue 25 in aqueous media using 1700 kHz ultrasonic irradiation: ultrasound/Fe(II) and ultrasound/H₂O₂ combinations. *Ultrasonics Sonochemistry*.2009; 16: 593–598.
- 23- Dehghani M, Najafpoor A, Azam K. Using sonochemical reactor for degradation of LAS from effluent of wastewater treatment plant. *Desalination*.2010; 250: 82–86.
- 24- Rokhina E, Repo E, Virkutyte J. Comparative kinetic analysis of silent and ultrasound-assisted catalytic wet peroxide oxidation of phenol. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2010; 17: 541–546.
- 25- Pradhan A, Gogate P. Degradation of p-nitrophenol using acoustic cavitation and Fenton chemistry. *Journal of Hazardous Materials*.2010; 173:517–522.
- 26- Price GJ, Matthias P, Lenz EJ. The use of high power ultrasound for the destruction of aromatic compounds in aqueous solutions. *Trans. I Chem.* 1994; E 72 (Part B), 27.
- 27- Francony F, Petrier C. Sonochemical degradation of carbon tetrachloride in aqueous solution at two frequencies: 20 kHz and 500 kHz. *Ultrasonics Sonochemistry*.1996; 3:S77.
- 28- Yoo YE, Takenaka N, Bandow H, Nagata Y, Maeda Y. Characteristics of volatile fatty acids degradation in aqueous solutions by the action of ultrasound. *Water Res.* 1997; 31 (6):1532.
- 29- David B, Lhote M, Faure V, Boule P. Ultrasonic and photochemical degradation of chloroprotham and 3-chloroaniline in aqueous solution. *Water Res.*1998; 32 (8):2451.

- 30- Gonze E, Commenges N, Gonthier Y, Bernis A. High frequency ultrasound as a pre- or a post-oxidation for paper mill wastewaters and landfill leachate treatment. *Chem. Eng. J.* 2003; 92:215-225.
- 31- Nagata Y, Nagakawa M, Okuno H, Mizukoshi Y, Yim B, Maeda Y. Sonochemical degradation of chlorophenols in water. *Ultrason.Sonochem.* 2000;7:115
- 32- Jiang Y, Pétrier C, Waite T. Effect of pH on the ultrasonic degradation of ionic aromatic compounds in aqueous solution. *Ultrasonics Sonochemistry.* 2002; 9:163-168.
- 33- Tiehm A, Neis U. Ultrasonic dehalogenation and toxicity reduction of trichlorophenol. *Ultrasonics Sonochemistry.* 2005; 12:121-125.
- 34- Manousaki E, Psillakis E, Kalogerakis N, Mantzavinos D. Degradation of sodium dodecylbenzene sulfonate in water by ultrasonic irradiation. *Water Research.* 2004; 38: 3751-3759.
- 35- Shaw L, Lee D. Sonication of pulp and paper effluent. *Ultrasonics Sonochemistry.* 2009;16: 321–324.
- 36- Sánchez-Prado L, Barro R, Garcia-Jares C, Llompert M, Lores M, Petrakis C, Kalogerakis N, Mantzavinos D, Psillakis E. Sonochemical degradation of triclosan in water and wastewater. *Ultrasonics Sonochemistry.*2008; 15: 689–694.
- 37- Peters D. Sonolytic degradation of volatile pollutants in natural ground water: conclusions from a model study. *Ultrasonics Sonochemistry.* 2001; 8:221-226.
- 38- Sangave PC, Pandit AB. Ultrasound pre-treatment for enhanced biodegradability of the distillery wastewater. *Ultrasonics Sonochemistry.*2004; 11:197-203.
- 39- Atanassova D, Kefalas P, Petrakis C, Mantzavinos D, Kalogerakis N, Psillakis E. Sonochemical reduction of the antioxidant activity of olive mill wastewater. *Environ. Int.* 2005; 31: 281-287.
- 40- Commenges N, Gonze E, Gonthier Y, Bernis A. Ultrasonic Treatment Applied to Industrial Wastewater: A Difficult Undertaking. Presentado en Euro Society of Sonochemistry meeting-7, Toulouse, Francia, Mayo 2000.