



Palabras clave: degradación, ultrasonido, clorofenol.

Key words: degradation, ultrasound, chlorophenol

Degradación ultrasonica del 4- clorofenol

Luis Kieffer^{1,2,3}, María Victoria Bernasconi⁴,
Patricia de la Sierra^{2,3}, Julio Luna^{1,2} y Marcelo
Kröhlhing¹

1 Fundación VINTEC-Guemes 3450 -3000
Santa Fe

2 INTEC (CONICET UNL)- Guemes 3450 - 3000
Santa Fe

3 Fac. Ing. Cs. Hídricas - Paraje El Pozo - 3000
Santa Fe

4 Centro Científico Tecnológico (CONICET
UNL) Güemes 3450 - 3000 Santa Fe

lkieffer@santafe-conicet.gov.ar

RESUMEN

Se estudió la capacidad de la técnica del ultrasonido para degradar el 4-clorofenol. Se realizaron experiencias a distintos pH y a diferentes concentraciones, para comprobar el efecto de estos parámetros sobre la velocidad de reacción. Se observó que las condiciones óptimas de pH en este trabajo, eran aquellas por debajo del pKa del compuesto, y que la velocidad de reacción aumenta cuando la concentración inicial disminuye.

ABSTRACT

Ultrasonic degradation of 4-Chlorophenol.

The capacity of ultrasound to degrade 4-chlorophenol was studied. Experiences at various pH and concentrations were carried out to prove the effect of this parameter under the reaction rate. It was observed that the optimum conditions of pH in this work were those lower than its pKa, and the reaction rate was higher when the initial concentration was lower.



INTRODUCCION

Durante los últimos 20 años, ha crecido vertiginosamente el interés en el cuidado del medio ambiente, especialmente en la reducción y eliminación de contaminantes de agua y suelo. Debido a esto se están investigando nuevas tecnologías que presenten ventajas sobre las tradicionales, en cuanto a rapidez, seguridad y costo. Entre ellas encontramos los Procesos Avanzados de Oxidación (AOPs) que se caracterizan por la producción de radicales como oxidante primario. Estas técnicas incluyen el uso de peróxido de hidrógeno con luz ultravioleta (H_2O_2/UV), ozono y radiación ultravioleta (UV/O_3), reactivo de Fenton, fotocatalisis, ozonólisis e irradiación ultrasónica (sonólisis o sonoquímica). El objetivo de estos métodos es la mineralización total de los contaminantes. La sonólisis en particular, presenta ventajas frente a otros AOPs (Hua and Hoffmann, 1997), entre las que se destacan el escaso o nulo residuo y la posibilidad de trabajar con muestras opacas y por esto es una buena posibilidad para aplicar en la degradación de sustancias tóxicas en medios naturales. Esta técnica emplea ultrasonido, vibraciones mecánicas que tienen una frecuencia por encima del nivel audible, en un rango entre los 20 KHz y los 10 MHz.

Las aplicaciones químicas del ultrasonido comenzaron en 1927, con el trabajo de Richards y Loomis (1927), donde señalaron la aceleración de reacciones convencionales y de procesos redox por aplicación del ultrasonido.

Si la intensidad del ultrasonido es la adecuada, llegará un punto en que las fuerzas intermoleculares no son suficientes como para mantener la estructura del líquido intacta. En consecuencia, se rompe, formándose una cavidad que se denomina burbuja de cavitación, mientras que el proceso de formación se denomina cavitación (del latín *cavus* = cavidad). (Mason and Lorimer, 1988 y Colussi, Weavers *et. al.*, 1998).

Una burbuja irradiada de forma continua con ultrasonido, absorbe energía de los ciclos alternados de compresión y expansión. Esto hace que crezcan y se contraigan. Con cada ciclo, la cavidad experimenta una mayor expansión que engorgamiento. Con el pasar de los ciclos, la cavidad va creciendo lentamente y llega eventualmente a un "tamaño crítico" que es el punto de mayor eficiencia para absorber energía. El tamaño crítico de la cavidad depende de la frecuencia

del ultrasonido. Por ejemplo, para 20 KHz es de aproximadamente $170 \mu m$ (Suslick, 1989). En este punto la cavidad crece rápidamente durante un ciclo simple de sonido. Una vez que experimenta este crecimiento rápido, ya no puede absorber tanta energía de las ondas de sonido en forma efectiva. Sin esta entrada de energía, la cavidad ya no puede sostenerse y se produce la implosión.

Este colapso establece un ambiente inusual para las reacciones químicas en fase acuosa, induciendo la formación de especies tales como H^+ , H^* , y H_2O_2 (Drijvers *et al.*, 1996) Una de las teorías para explicar su formación, la de "hot spots" (puntos calientes), indica que el colapso de las burbujas es adiabático y causa presiones elevadas (de hasta 500 atm) y temperaturas de hasta $5500^\circ C$ (Lorimer *et al.*, 1991). Si bien la temperatura de estos puntos es extraordinariamente alta, la región en sí, es tan pequeña, que el calor se disipa rápidamente.

Al aplicar ultrasonido a un sistema compuesto orgánico - agua, ocurre la cavitación, que da lugar a tres procesos diferentes para la destrucción del contaminante orgánico (Kotronarou *et al.*, 1991).

El mecanismo primario es la oxidación por radicales oxhidrilos. Las condiciones severas de la cavitación, permiten la ruptura del vapor de agua dentro de las burbujas en dos radicales (oxhidrilos e hidrógeno). Estas especies reaccionan con moléculas presentes dentro de las burbujas o muy cercanas a la superficie de las mismas.

Agua supercrítica es una fase del agua que existe por encima de su temperatura y presión crítica ($647^\circ K$ y 221 atm). Este estado único tiene propiedades (densidad, viscosidad, fuerza iónica) diferentes a las que posee bajo condiciones ambientales. Dado que la solubilidad de las especies orgánicas se ve aumentada en agua en condiciones supercríticas, aumentando la proximidad con la especie oxidante, las oxidaciones son aceleradas. Durante el proceso de sonólisis, se alcanzan estas condiciones en una esfera de muy pequeño espesor, alrededor de la burbuja. Este modo de destrucción es secundario, debido a su escasa dimensión (alrededor del 0,0015 % de los volúmenes correspondientes al agua - Hoffman *et al.* 1996).

El tercer mecanismo es la rotura pirólítica de los contaminantes orgánicos. La pirólisis se define como la destrucción térmica de un compuesto, en ausencia de oxígeno. Las altas temperaturas dentro de las burbujas, se encuentran por encima de las necesarias para destruir gran cantidad de compuestos orgánicos. Este mecanismo, requiere sin embargo que el compuesto se encuentre en forma de vapor dentro de la burbuja. Es de esperar entonces, que la pirólisis prevalezca en aquellos compuestos con alta presión



de vapor.

Se han realizado numerosas experiencias de sonoquímica sobre distintos compuestos orgánicos, entre ellos podemos mencionar las pruebas sobre ácidos grasos volátiles (Nagata *et al.*, 1996 y Yoo *et al.* 1997), mezclas de metanol y agua (Büttner *et al.* 1991), colorantes textiles (Stock *et al.*, 2000), compuestos clorados (Cheung *et al.*, 1991; Wu *et al.*, 1992; Bhatnagar and Cheung, 1994; Cheung and Kurup, 1994; Drijver *et al.*, 1996; Hua and Hoffmann, 1996; Young *et al.*, 1997 y Cyr *et al.*, 1999), plaguicidas (Kotronarou *et al.* 1992); compuestos aromáticos (De Visscher *et al.*, 1996 y Vinodgopal *et al.*, 2001) y entre estos los fenoles (Krotonarou *et al.*, 1991; Okouchi *et al.* 1992; Pétrier *et al.*, 1994; Ku *et al.*, 1997 y Weavers *et al.*, 2000).

Los monoclorofenoles son usados en la industria como antisépticos y como reactivos iniciales en la manufactura de clorofenoles y clorocresoles policlorados, y son liberados en los desechos de estas industrias y como intermediarios en la degradación de herbicidas clorados. Se encuentran en el agua como resultado de su cloración. Por ello representan una clase muy importante de contaminantes del agua con moderada toxicidad para mamíferos y organismos acuáticos. En particular el 4-clorofenol (de moderada solubilidad en agua 2,7 g/100 ml a 20 °C, con una presión de vapor de 13 Pa a esa temperatura), puede ser absorbido por inhalación del aerosol y a través de la piel. Si entra en contacto, la sustancia irrita los ojos, la piel y el tracto respiratorio causando tos, vértigo, dolor de cabeza, dificultad respiratoria y dolor de garganta. También puede causar efectos en el sistema nervioso central y en la vejiga. Ante una exposición prolongada o repetida, la sustancia puede afectar hígado, pulmones, riñón, sangre y corazón.

Los objetivos del trabajo son estudiar la degradación del 4 - clorofenol en solución acuosa y el efecto que tienen el pH de la solución y la concentración inicial

en la segunda con buffer pH 10,1 ± 0,1 (HACH); en la tercera con HCl 0,3636 ± 0,0020 N (HACH) y en la última con NaOH 0,3636 ± 0,0020 N (HACH).

Para analizar el efecto de la concentración de reactivo se utilizaron soluciones de 4 - clorofenol de 50, 20, 10 y 5 ppm.

Previamente a estos estudios se determinó la potencia entregada por el equipo para lo cual se irradiaron 200 g de agua, midiendo el aumento de temperatura y utilizando la fórmula, $P = cp \cdot m \cdot \Delta T / \Delta t$, donde P: potencia entregada; cp: calor específico del agua (4,184 J/g°C); m: masa de líquido sometido a sonicación; ΔT : diferencia de temperatura en el líquido después y antes de la experiencia (Tf-Ti) y t: tiempo de sonicación.

La irradiación ultrasónica de las soluciones fue realizada con un equipo ultrasónico MSE operado a una frecuencia de 20 KHz. La reacción fue llevada a cabo en un vaso abierto con camisa de refrigeración, por donde se hizo circular agua; la temperatura de la reacción fue de 27,4 ± 4,1 °C. La bocina de sonicación (19,2 mm de diámetro) fue sumergida 2 cm. El volumen de reacción fue de 250 ml.

Para determinar el avance del proceso, se extrajeron muestras de 5 ml cada 60min., reponiéndose este volumen con solución inicial. Estas muestras fueron analizadas por HPLC y espectrofotometría con fines comparativos.

Para el análisis por HPLC, se usó un cromatógrafo líquido Hewlett Packard serie 1050, con un detector de UV de longitud de onda variable. Se trabajó a una longitud de onda de 236 nm. La fase móvil fue una mezcla de acetonitrilo / agua / ácido acético (50 / 49 / 1). La columna que se usó fue una Waters X-terra RP18 (4,6mm x 250mm x 5µm) y el flujo de trabajo fue de 0,7 l/min. Todas las muestras analizadas fueron previamente filtradas, para remover las posibles partículas metálicas que pueden provenir de la bocina del equipo, a través de filtros Minisart hidrofílicos, de 0,20 µm de poro.

Para el análisis por espectrofotometría se trabajó con una modificación de la técnica 5530 D del Standard Methods (Clescert *et al.*, 1999), consistente en llevar las muestras a pH 10 para determinar la concentración de fenoles totales y efectuar las mediciones a una longitud de onda de 460 nm (Fiamegos *et al.*, 2000).

Se comprobaron estos resultados con los obtenidos por el método original, observándose una correlación exacta. Para evaluar el rango de linealidad se construyó una curva de calibrado y se determinaron las concentraciones de las muestras.

MATERIAL Y METODOS

Para estudiar el efecto del pH se prepararon soluciones de 4 - clorofenol (50 ppm) a partir de la sustancia grado reactivo (Aldrich); el pH de esta solución resultó ser 6. El agua utilizada fue desionizada grado HPLC.

Se hicieron 4 experiencias distintas; en la primera, el pH fue ajustado con buffer pH 2,00 ± 0,02 (Merck);

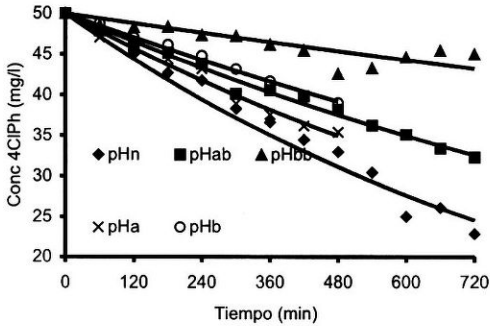
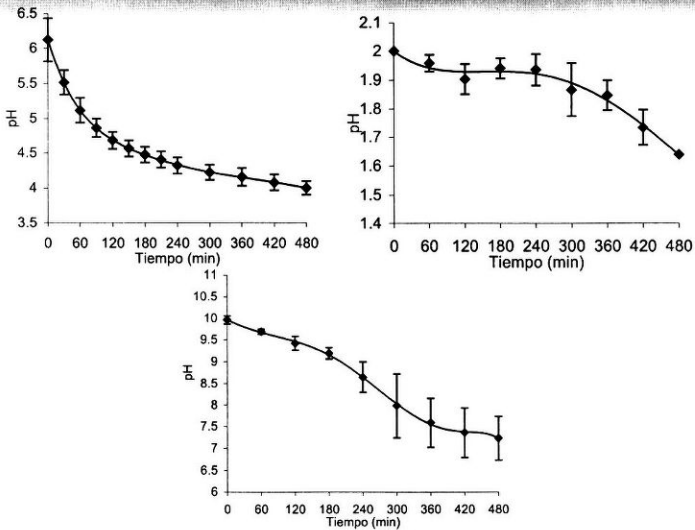


Figura 1

Degradación del 4-clorofenol (concentración inicial: 50 mg/l). pHn: pH natural de la solución. pHA: pH llevado a 2 con HCl. pHb: pH llevado a 10 con NaOH. pHb: pH llevado a 2 con buffer. pHb: pH llevado a 10 con buffer.



Figuras 2 a, b, c

Influencia del pH. a) sin regulación de pH; b) solución regulada a pH = 2, con HCl; c) solución regulada a pH = 10, con NaOH.

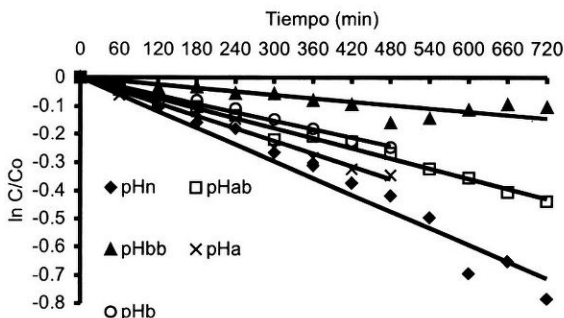


Figura 3

Rectas de regresión (logaritmo natural de la concentración en función del tiempo) de los ensayos de degradación

RESULTADOS

1.- Determinación de la potencia

Las experiencias para determinar la potencia entregada por la bocina de sonicación al reactor (utilizando 200 g de agua e intervalos de tiempo de 300 segundos), se muestran en el Cuadro 1. Aplicando la prueba no paramétrica de rechazo de datos de Dixon (Sachs, 1982), se encontró que ni el mayor (13,38) ni el menor (7,25) de los valores puede ser desechado. De esta forma, la potencia promedio determinada fue de $9,05 \pm 1,43W$.

2.- Influencia del pH sobre la reacción

Se presenta (Fig. 1) la evolución de la degradación ultrasónica de 250 ml de solución acuosa de 4-clorofenol a partir de una concentración inicial de 50 mg/l. Por otra parte, se muestra la variación de pH que acompañó a dicha degradación (Fig. 2). Dado que todas las experiencias se realizaron por triplicado,

cada punto de las gráficas es un promedio de tres determinaciones.

Suponiendo una cinética de primer orden, se realizó la regresión para determinar las constantes de velocidad, para lo cual se graficó el logaritmo natural de la concentración, en función del tiempo (Fig. 3). Las pendientes de las rectas resultantes equivalen a las constantes de velocidad.

3.- Influencia de la concentración sobre la velocidad de reacción

Al irradiar las soluciones de 4 - clorofenol de concentraciones menores (20, 10 y 5 mg/l), sin ajuste de pH, se observó una tendencia similar a la encontrada para la concentración de 50 mg/l (Fig. 4), que responden también a una cinética de primer orden. La comparación de las experiencias a diferentes concentraciones (Fig. 5), permite observar una relación inversa entre la constante de reacción y la concentración (mayor pendiente a menor concentración).

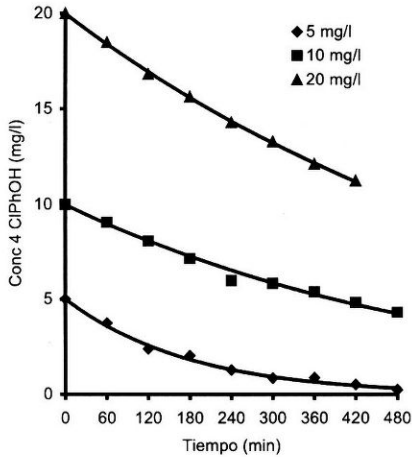


Figura 4

Degradación del 4-clorofenol, efecto de la concentración inicial.

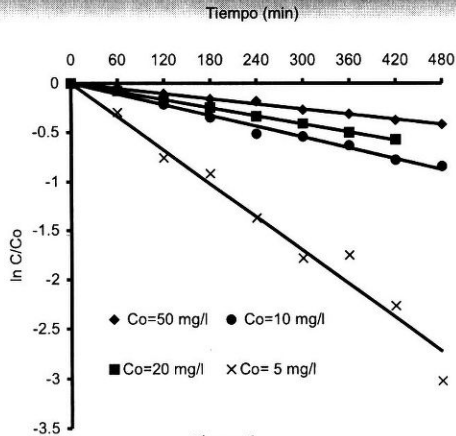


Figura 5

Líneas de regresión lineal para la degradación de soluciones de 4-clorofenol de distintas concentraciones, sin ajuste de pH.

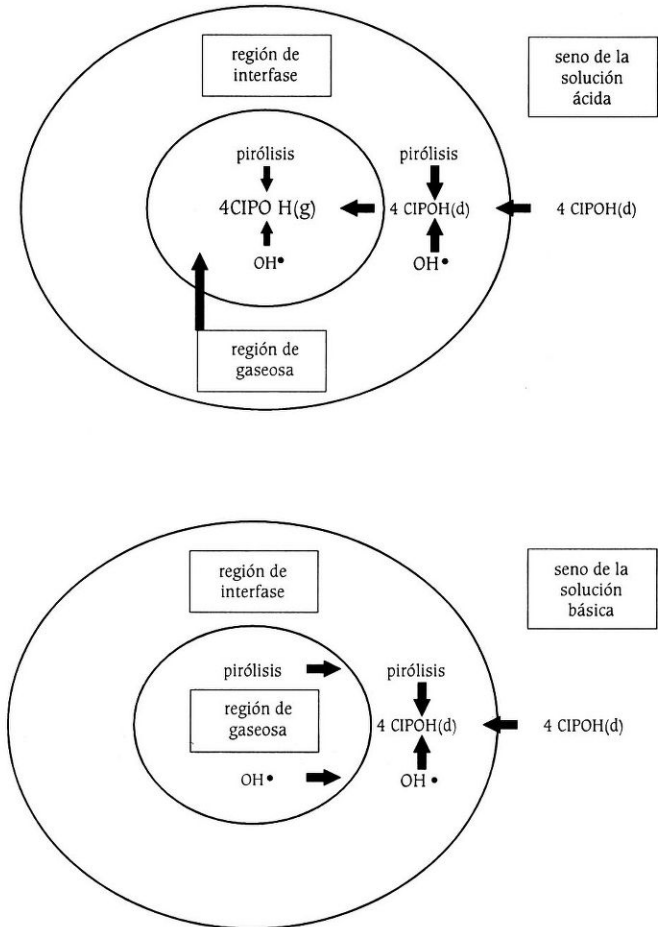


Figura 6

Esquema de la degradación del 4- clorofenol en solución ácida (6.a) y básica (6.b) (Figura modificada de Ku, Chen and Lee, 1997).



DISCUSION Y CONCLUSIONES

Al hacer un análisis de regresión se observa que en todos los casos la degradación del 4 - clorofenol siguió una cinética de pseudo-primer orden del tipo

$$C_t = C_o e^{-kt}$$

donde C_t es la concentración de 4 - clorofenol en el tiempo t ; C_o es la concentración inicial de 4 - clorofenol; t es el tiempo de reacción transcurrido y k es la constante cinética de la reacción.

Los valores de k obtenidos a los distintos pH, luego de descartar los valores que no ingresaban en un intervalo de 95 % de confianza, son los mostrados en el Cuadro 2. Comparando las experiencias de igual concentración se observa, en los gráficos y en el cuadro, que la velocidad de desaparición es mayor en las soluciones sin adición de buffer y entre estas en aquella en que no se modificó el pH natural.

Este resultado se explica en primer lugar considerando que en las soluciones buffereadas existían otras especies susceptibles al ataque radical, por lo que en realidad había menos radicales generados actuando sobre el compuesto.

El 4 - clorofenol en soluciones con pH superior a su pKa (9,20) se distribuye entre dos especies, una

disociada (iónica) y otra no disociada (molecular). Esto explicaría el efecto del pH sobre la velocidad de reacción, ya que la forma ionizada, al no poder vaporizarse, no sería capaz de ingresar al interior de la burbuja de cavitación por lo que no se produciría el efecto de pirólisis, reduciéndose la degradación sólo a lo producido por el ataque de los radicales (Fig. 6).

Para las experiencias a distintas concentraciones sin ajuste del pH, los k obtenidos, luego de descartar los valores que no ingresaban en un intervalo de 95 % de confianza, son los mostrados en el Cuadro 3. Estos muestran que el valor de la constante de reacción depende de la concentración inicial de 4-clorofenol, observándose una disminución exponencial de la velocidad de reacción con el aumento de la concentración:

$$k_c = 0,001172231 + 0,029822054 \exp(-C/2,588437297) \\ r^2 = 0,9945$$

donde k_c (min^{-1}) es la constante de reacción a la concentración C (mg/l). Esta disminución ya había sido indicada por Serpone *et al.* (1994). Se presentan ambos conjuntos de valores, a los fines de su comparación (Fig. 7). Dado que Serpone *et al.* (1994) trabajaron con un equipo de sonicación de 50 W de potencia nominal, la comparación de resultados indicaría que a bajas concentraciones de 4-clorofenol (menores o iguales a 5 mg/l) las velocidades de degradación no dependen de la potencia, mientras que a mayores concentraciones existe una relación directa entre ambas (mayor potencia, mayor velocidad de degradación).

Cuadro 1

Determinación de la potencia entregada por el equipo de ultrasonido. T_i : temperatura inicial; T_f : temperatura final, P: potencia.

Experiencia	T_i (°C)	T_f (°C)	P (W)
1	17,7	22,5	13,38
2	18,5	21,5	8,37
3	21,3	24,3	8,37
4	21,4	24,2	7,81
5	21,1	23,7	7,25
6	16,5	20,2	10,32
7	16,7	19,9	8,93
8	17,4	20,2	7,81
9	18,0	21,3	9,20

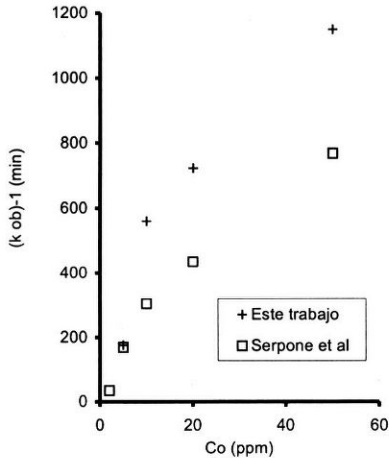


Figura 7

Valores de la constante cinética (como $1/k$ observada) en función de la concentración inicial de 4 - clorofenol, obtenidos en el presente trabajo y por Serpone *et al.*, 1994.

Cuadro 2

Influencia del pH en la degradación sonoquímica del 4 clorofenol: valores de la constante cinética.

	pHn	pHab	pHbb	pHa	pHb
k (min-1)	0,00098854	0,00059686	0,00020052	0,00074778	0,00050577

Cuadro 3

Influencia de la concentración inicial de 4 clorofenol en la velocidad de degradación: valores de la constante cinética.

	50 ppm	20 ppm	10 ppm	5 ppm
k (min-1)	0,00098854	0,00138016	0,00178616	0,00549482



AGRADECIMIENTOS

Los fondos para este estudio fueron provistos por la Fundación VINTEC y por un Proyecto CAI+D (FICH-UNL): 24/135 (2006).

REFERENCIAS

- Bhatnagar, A. and N.M. Cheung. 1994. Sonochemical destruction of chlorinated C1 and C2 volatile organics compounds in dilute aqueous solutions. *Environ. Sci. Technol.* 28: 1481-1486.
- Buttner, J.; M. Gutierrez and A. Henglein. 1991. Sonolysis of water-methanol mixtures. *J. Phys. Chem* 95: 1528-1530.
- Cheung, H.M.; A. Bathnagar and J. Greg. 1991. Sonochemical destruction of chlorinated hydrocarbon in dilute aqueous solution. *Environ. Sci. & Technol.* 25: 1510-1512.
- Cheung, M. and S. Kurup. 1994. Sonochemical destruction of CFC 11 and CFC 113 in dilute aqueous solution. *Environ. Sci. Technol.* 28: 1619-1622.
- Clescert, L.S.; A.E. Greenberg and A.D. Eaton (Eds.). 1999. Standard Methods for Examination of Water & Wastewater. *American Public Health Association*; 20th edition, 1140 pp.
- Colussi, A.J.; L. Weavers and M.R. Hoffmann. 1998. Chemical bubble dynamics and quantitative sonochemistry. *J. Phys. Chem. A* 102: 6927-6934.
- Cyr, P.J.; Paraskewich, M.R. and Suri, M.R.S. 1999. Sonochemical destruction of trichloroethylene in water. *Wat. Sci. Tech.* 40(4-5): 131-136.
- De Visscher, A.; P. Van Eeno; D. Drijvers and H. Van Langenhove. 1996. Kinetic model for the sonochemical degradation of monocyclic aromatic compounds in aqueous solution. *J. Phys. Chem.* 100: 11636-11642.
- Drijvers, D.; R. De Baets; A. De Visscher and H. Van Langenhove. 1996. Sonolysis of trichloroethylene in aqueous solution: volatile organic intermediates. *Ultras. Sonochem.* 3: 583-590.
- Fiamegos, Y.C.; D.D. Stalikas; G.A. Pilidis and M.J. Karayamis. 2000. Synthesis and analytical applications of 4-aminopyrazolone derivatives as chromogenic agents for the spectrophotometric determination of phenols. *Anal. Chem. Acta* 403: 315-323.
- Hoffman, M.R.; I. Hua and R. Hochemer. 1996. Application of ultrasonic irradiation for the degradation of chemical contaminants in water. *Ultras. Sonochem.* 3: S163-S172.
- Hua, I. and M. Hoffmann. 1996. Kinetics and mechanism of the sonolytic degradation of CCl_4 : intermediates and byproducts. *Environ. Sci. Technol.* 30: 864-871.
- Hua, I. and M.R. Hoffmann. 1997. Optimization of Ultrasonic Irradiation as an Advanced Oxidation Technology. *Environ. Sci. Technol.* 31(8): 2237-2243.
- Kotronarou, A.; G. Mills and M. Hoffmann. 1991. Ultrasonic irradiation of p-nitrophenol in aqueous solutions. *J. Phys. Chem.* 95: 3630-3638.
- Kotronarou, A.; G. Mills and M.R. Hoffmann. 1992. Decomposition of parathion in aqueous solution by ultrasonic irradiation. *Environ. Sci. & Technol.* 26: 1460-1462.
- Ku, Y.; K. Chen and K. Lee. 1997. Ultrasonic destruction of 2-chlorophenol in aqueous solutions. *Wat. Res.* 31(4): 929-935.
- Lorimer, J.P.; T.J. Mason and K. Fiddy. 1991. Enhancement of chemical reactivity by power ultrasound: an alternative interpretation of the hot spot. *Ultrasonics* 29: 338-343.
- Mason, T. J. and J.P. Lorimer. 1988. Sonochemistry: Theory, Applications and Uses of Ultrasound in Chemistry". *Ellis Horwood Limited*, Chichester, UK. 96 pp.
- Nagata, Y.; K. Hirai; H. Bandow and Y. Maeda. 1996. Decomposition of Hydrobenzoic and Humic Acids in Water by Ultrasonic Irradiation. *Environ. Sci. Technol.* 30: 1133-1138.
- Okouchi, S.; O. Nojima and T. Arai. 1992. Cavitation-induced degradation of phenol by ultrasonic. *Wat. Sci. Technol.* 26: 2053-2056.
- Pétrier, C.; M.F. Lamy; A. Francony; A. Benahcene and B. David. 1994. Sonochemical degradation of phenol in dilute aqueous solutions: comparison of reactions rates at 20 and 487 kHz. *J. Phys. Chem.* 98: 10514-10520.
- Richards, W. and Loomis, A. 1927. The chemical effects of high frequency sound waves I. A preliminary survey. *J. Am. Chem. Soc.* 49: 3086.
- Sachs, L. 1982. Applied Statistics. *Springer-Verlag*. New York Heidelberg Berlin, 706 pp.
- Serpone, N.; R. Terzian; H. Hidaka and E. Pelizzetti. 1994. Ultrasonic induced dehalogenation and oxidation of 2-, 3-, and 4-chlorophenol



- in air equilibrated aqueous media. *J. Phys. Chem.* 98: 2634 - 2640.
- Stock, N. L.; J. Peller; K. Vinodgopal and P. Kamat. 2000. Combinative Sonolysis and Photocatalysis for Textile Dye Degradation *Environ. Sci. Technol.* 34: 1747 - 1750.
- Suslick, K. 1989. The chemical effects of ultrasound. *Sci. Am.*, Feb.: 62 - 68.
- Suslick, K. 1990. Sonochemistry. *Sci. Am.* 247: 1439 - 1445.
- Vinodgopal, K.; M. Ashokkumar and F. Grieder. 2001. Sonochemical degradation of a polydisperse nonylphenol ethoxylate in aqueous solution. *J. Phys. Chem. B* 105: 3338 - 3342.
- Weavers, L.; F. Ling and M. Hoffmann. 1998. Aromatic compound degradation in water using a combination of sonolysis and ozonolysis. *Environ. Sci. Technol.* 32: 2727 - 2733.
- Weavers, L.; N. Malmstadt and M. Hoffmann. 2000. Kinetics and mechanisms of Pentachlorophenol degradation by sonication, ozonation and sonolytic ozonation. *Environ. Sci. Technol.* 34: 1280 - 1285.
- Wu, J.; H. Huang and C. Livengood. 1992. Ultrasonic destruction of chlorinated compounds in aqueous solution. *Environ. Prog.* 11 (3): 195 - 201.
- Yoo, Y. E.; N. Takenaka; H. Bandow; Y. Nagata and Y.

Recibido/Received: 17 Abril 2007
Aceptado/Accepted: 10 Octubre 2007
