

# Algumas Aplicações Analíticas dos Ultra-sons

MAURO KORN<sup>1</sup>, MADSON DE GODOI PEREIRA<sup>1</sup>, SIVANILDO DA SILVA BORGES<sup>2</sup>

## Resumo

Alguns dos efeitos químicos produzidos pelos ultra-sons (transformações) são conhecidos desde os primeiros anos do século passado. Apesar disso, os químicos analíticos têm empregado a técnica de sonicação como uma opção para agitação e para auxiliar em processos de extração e/ou lixiviação. Contudo, normalmente há uma forte tendência em abdicar de efeitos peculiares e inerentes à irradiação de soluções com ondas ultra-sônicas de baixa frequência. Ao não relevar os possíveis efeitos químicos resultantes da sonicação (cavitação acústica), as características originais das amostras irradiadas poderão ser irreversivelmente comprometidas, visto que es-

pécies químicas sob investigação podem ser geradas no meio irradiado, enquanto que analitos poderão ser transformados ou eliminados das soluções.

Ao deter conhecimento sobre o que pode ser transformado, como tais transformações ocorrem e sobre os produtos desta transformação, uma gama de possibilidades de aplicações analíticas com processos assistidos por ultra-sons de baixa frequência será explorada. Nesta perspectiva, serão abordadas aplicações dos ultra-sons na decomposição de resíduos orgânicos, geração *in situ* de reagentes e mediação de procedimentos alternativos de análise química.

## Introdução

Ultra-sons são ondas mecânicas que se propagam através de qualquer meio material com frequência maior que 20 kHz. O primeiro gerador de ondas ultra-sônicas foi reportado na literatura em 1900, em artigo publicado pelo Prof. Edelmann, no qual foram descritos os detalhes da construção do tubo de Galton. Nas figuras 1a e b podem ser observadas a primeira página do artigo do Prof. Edelmann (a) e um exemplar de um tubo de Galton (b), datados de 1900.

Os ultra-sons respondem por uma região do espectro acústico, o qual é subdividido em três regiões principais – a faixa do infra-sons ( $\nu < 20$  Hz); a faixa sons ( $20 \text{ Hz} < \nu < 20 \text{ kHz}$ ), perceptíveis aos humanos; e, a faixa dos ultra-sons ( $\nu > 20 \text{ kHz}$ ). Para os ultra-sons pode ser assumida, ainda, uma divisão de faixas: a dos ultra-sons de baixa frequên-

cia ( $20 \text{ kHz} < \nu < 1 \text{ MHz}$ ) e de alta frequência ( $\nu > 1 \text{ MHz}$ ). As ondas ultra-sônicas de baixas frequências são aquelas que podem apresentar alta potência, enquanto que as ondas ultra-sônicas de alta frequência têm baixa potência, podendo ser aplicadas principalmente para fins de diagnóstico seja na medicina como na engenharia. Desta forma, aqui iremos discutir exclusivamente as ações de ondas ultra-sônicas de baixa frequência, as quais levam a alterações químicas e físicas no meio líquido onde as ondas são aplicadas.

Geradores de ondas ultra-sônicas de baixa frequência são comumente empregados em laboratórios de química e de biologia, seja para a limpeza de materiais, seja para o rompimento das paredes celulares. Os equipamentos usualmente empregados são o banho e a sonda ultra-sônica.

Poucos são os laboratórios químicos que não têm um banho ultra-sônico de limpeza. Estes banhos são produzidos e comercializados por grande variedade de empresas, sendo que estes equipamentos são fabricados pelo acoplamento de um ou mais cristais piezelétricos na parte inferior de um vaso metálico, preferencialmente construído em aço. Aplicada uma dada diferença de potencial nas faces laterais de um transdutor piezelétrico, serão provocadas vibrações nas faces perpendiculares do dispositivo e esta vibrará a uma frequência pré-determinada. Banhos ultra-sônicos, com frequência de 20 e 40 kHz, são os mais comumente empregados. Deve ser salientado que outros processos levam à geração de ondas ultra-sônicas, como o efeito magneto-estrutivo, mas os equipamentos que fazem uso de transdutores piezelétricos são mais comuns.

Quando líquidos são submetidos às ondas ultra-sônicas de alta potência,

<sup>1</sup>Laboratório de SonoFIA / DCET – Universidade do Estado da Bahia, R. Silveira Martins 2555, 41195-001, Salvador-BA, Brasil, Mauro Korn é Professor Titular de Química Analítica do Departamento de Ciências Exatas e da Terra da UNEB (mkorn@uneb.br)

<sup>2</sup>Instituto de Química – Universidade Federal da Bahia, Campus Universitário de Ondina, 40170-290, Salvador-BA, Brasil

**figura 1** Primórdios dos ultra-sons (a) Artigo sobre a construção do sonicador de Galton (b) Exemplar de gerador de ultra-som de Galton, datado de 1900. Figuras do acervo do Museu da Universidade de Innsbruck, Áustria (<http://info.uibk.ac.at/c/c7/c704/museum/en/start.html>)



estas produzem intensas e sucessivas ondas de compressão e rarefação no meio, no qual, a depender da viscosidade, pode ocorrer o surgimento de cavidades de dimensões microscópicas durante uma fase de rarefação. A ocorrência de gases e vapores no meio irradiado faz com que moléculas dos gases e vapores migrem para o interior das cavidades. Nos sucessivos ciclos de compressão e rarefação as dimensões da cavidade vão aumentando (figura 2), até que seja atingido um diâmetro crítico, quando esta finalmente sofre colapso.

Ondas ultra-sônicas de frequência de 20 kHz e intensidade de  $1 \text{ W cm}^{-2}$  ao se propagarem pela água (velocidade do som de  $\sim 1500 \text{ m s}^{-1}$  e densidade  $= 1 \text{ g cm}^{-3}$ ), levam um corpúsculo a deslocamentos de  $\sim 0,93 \text{ mm}$ , em torno de um ponto central, com velocidade máxima de  $11,7 \text{ m s}^{-1}$ . A aceleração máxima que este corpúsculo estaria submetido seria de  $\sim 16 \text{ km s}^{-2}$ , ou seja, 1600 vezes maior que a aceleração da gravidade. Adicionalmente, a variação de pressão calculada para a situação apresentada neste exemplo seria de 1,7 MPa. Porém este exemplo trata do efeito da propagação de onda ultra-sônica de  $1 \text{ W cm}^{-2}$ . Uma vez que processadores ultra-sônicos com potência superior a  $100 \text{ W}$  são facilmente encontrados, as velocidades máximas, pressões e acelerações serão tão mais intensas quanto maior a potência do gerador de ultra-sons.

Os resultados obtidos em diferentes ensaios realizados com sistemas heterogêneos (líquido-sólido) sob sonicação indicaram que os efeitos dessas ondas acústicas não deveriam ser considerados de forma simplista, ou seja, como

um mero e eficaz sistema de agitação. Os efeitos da sonicação nos sistemas heterogêneos sólido-líquido devem ser relacionados aos jatos de alta velocidade produzidos pela cavitação acústica nas proximidades das superfícies dos metais. Essas ondas mecânicas, ao interagirem com a superfície de sólidos, levam a alterações significativas na morfologia da superfície de sólidos. Caso os ultra-sons sejam aplicados em líquidos contendo material particulado em suspensão, as cavidades deixam de ser simétricas de forma que, quando de seu colapso, os microjatos são direcionados para o sólido.

Porém, a energia resultante da ação direta dos ultra-sons não seria capaz de provocar efeitos como aqueles observados durante a sonicação, como o rompimento de ligações inter e intramoleculares. Estudos realizados com líquidos puros e soluções aquosas demonstraram outras potencialidades da aplicação da energia acústica, ao mesmo tempo em que induziram a uma reflexão sobre o emprego de ultra-som no preparo de amostras. Estas considerações estão relacionadas com os resultados obtidos nos primeiros estudos sobre a ação de ondas ultra-sônicas em sistemas homogêneos realizados por Miller em 1950. Esses estudos que comprovaram a cisão das ligações H-O em moléculas de água e a produção de peróxido de hidrogênio no meio irradiado devem ser considerados como os pioneiros na caracterização dos efeitos químicos provocados por ondas ultra-sônicas, visto que implicam na transformação de espécies químicas. O fenômeno envolvido na cisão homolítica de ligações foi denominado de sonólise

da água, o qual leva à produção direta dos radicais livres H e HO no meio.

A elevada reatividade dos radicais livres favorece a rápida interação destas espécies com íons, moléculas, ou ainda, a combinação entre radicais, com a consequente produção de novas espécies moleculares ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), ou ainda, novos radicais livres ( $\text{O}_2\text{H}$ ). Diferentes estudos constataram o efeito das ondas ultra-sônicas na oxidação de íons  $\text{Fe}^{2+}$  em meio aquoso, na degradação de polímeros e na formação de peróxido de hidrogênio, quando água pura foi submetida aos ultra-sons de baixa frequência. Também deve ser mencionado que em investigações recentes pôde ser constatada a diminuição significativa da taxa de formação de peróxido de hidrogênio sob sonicação com o aumento da concentração de NaCl presente na solução submetida a sonicação. Contudo, esses efeitos provocados pelo ultra-som não são habitualmente aplicados no desenvolvimento de métodos e procedimentos de análise química.

O Prof. Mason, da Faculdade de Ciências Aplicadas do Instituto Politécnico de Coventry (Inglaterra), no livro *Chemistry with Ultrasound*, fez importantes considerações sobre a influência dos ultra-sons na reatividade química. O autor enumerou alguns procedimentos gerais que proporcionam aumento da reatividade e estes, incluindo a irradiação ultra-sônica (Tabela 1). Segundo Mason, a inserção dos ultra-sons na lista de fatores que aumentam a reatividade é devido às evidências acumuladas sobre os efeitos provocados por estas ondas em sistemas químicos. A principal causa desses efeitos é a cavitação

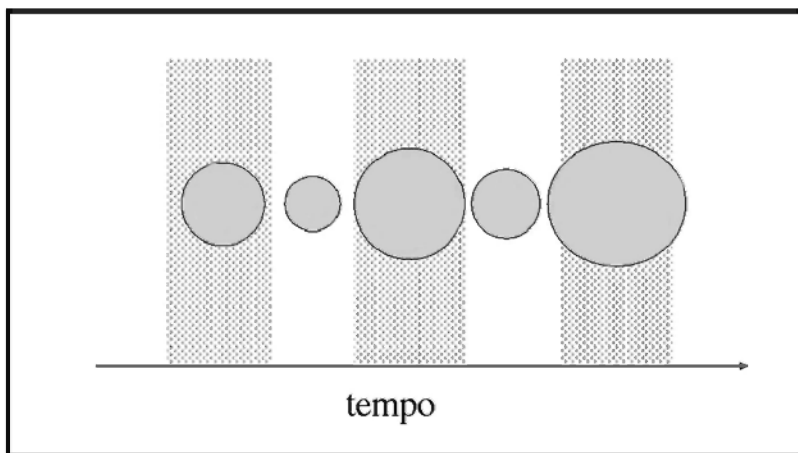


figura 2 A cavitação acústica

que pode ser considerada como o ciclo de formação, crescimento e colapso de bolhas micrométricas durante a sonicação. Com os colapsos das bolhas de cavitação ocorre a liberação de grande quantidade de energia para o meio, proporcionando na microrregião onde ocorreu o colapso, aumento da temperatura da ordem de alguns milhares de graus centígrados e da pressão para centenas de atmosferas.

Para fins analíticos os ultra-sons têm sido empregados em diferentes etapas, como apresentado na Tabela 2. Os usos mais corriqueiros dos ultra-sons em laboratórios de análise química são para limpeza de material e desgaseificação de soluções. Laboratórios que fazem uso da técnica de cromatografia a líquido empregam os banhos ultra-sônicos para a desgaseificação de soluções, como uma alternativa ao borbulhamento de He, levando à redução dos custos

operacionais. Para este fim, a potência ultra-sônica deve ser suficientemente baixa, permitindo a produção e evolução de bolhas contendo gases dissolvidos na solução, sem que estas colapsem.

### Ultra-sons no Preparo de Amostras e Tratamento de Efluentes

A energia liberada durante a cavitação acústica fornece excelentes perspectivas para o preparo e/ou tratamento de amostras e para a descontaminação de efluentes. No primeiro caso, o colapso das microbolhas favorece a extração de espécies químicas a partir de materiais sólidos, bem como a dissolução destes [1]; enquanto que, no segundo caso, as elevadas temperaturas e pressões proporcionam a degradação térmica e/ou radicalar de espécies orgânicas contaminantes [2], levando à completa mineralização das espécies para tempos prolongados de sonicação [3].

As modificações físicas e químicas resultantes da cavitação acústica têm impulsionado novas estratégias de preparo de amostras [4-8] e, em sistemas heterogêneos, o tratamento é favorecido devido aos seguintes fenômenos [9-12].

- produção de emulsão nas interfaces de sistemas líquido-líquido;
- lixiviação na superfície em sistemas sólido-líquido;
- erosão, fragmentação e aumento da área superficial de partículas sólidas em decorrência das ondas de choque originadas da implosão das microbolhas;

**Tabela 1. Fatores que levam ao aumento da reatividade.**

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

**Tabela 2. Aplicações dos ultra-sons nas diferentes etapas da análise química**

Etapas	Aplicações
<b>Amostragem</b>	Não se Aplica
<b>Preparo da Amostra</b>	Extração Sólido – Líquido Extração Líquido – Líquido Separação Granulométrica Desgaseificação Degradação de Matéria Orgânica Co-precipitação Geração de Reagentes
<b>Medida</b>	Tempo de Propagação da Onda Atenuação da Intensidade da Onda
<b>Tratamento de Dados</b>	Não se aplica

- diminuição do gradiente de concentração pelo aumento do transporte de massa ocasionado pela turbulência e microjatos.

A redução do tamanho de partícula configura-se como um dos mais notórios benefícios da sonicação nos procedimentos de lixiviação e dissolução, visto que muitas reações são limitadas pela área superficial efetiva exposta aos reagentes, resultando em perdas de reprodutibilidade, rendimento e produtividade analítica [13]. A ruptura das partículas – levando ao aumento da área superficial – é provocada pelo colapso de microbolhas nos interstícios do sólido ou pelos violentos choques entre partículas, que chegam a alcançar velocidades  $> 500 \text{ m s}^{-1}$ , promovendo até a fusão de fragmentos metálicos [14]. Por outro lado, bolhas formadas nas proximidades das partículas tornam-se assimétricas e, ao implodirem, originam microjatos de líquidos com velocidades  $> 100 \text{ m s}^{-1}$  [10]. Estes jatos são sempre direcionados para a superfície do sólido, resultando na erosão e, conseqüentemente, na renovação da superfície, aumentando a reatividade entre solvente e amostra [1,2]. A Tabela 3 lista algumas publicações sobre a utilização do ultra-som em etapas de preparo de amostras, incluindo dissolução total e extração de espécies orgânicas e inorgânicas.

A principal vantagem do ultra-som em extrações reside na diminuição do tempo de processamento e na utilização de soluções diluídas de ácidos minerais. Apesar da eficiência de extração de íons metálicos ser dependente da matriz, natureza e concentração da espécie extratora [15]; eventuais modificações na forma original do íon metálico não são consideradas, caso as determinações sejam conduzidas para a obtenção da quantidade total do analito.

Pérez-Cid *et al.* [16] empregaram o ultra-som para extrair seqüencialmente Cu, Cr, Ni, Pb e Zn em diferentes frações de lodo obtidas de estações de tratamento de efluentes, conseguindo uma diminuição do tempo de extração de 51 h para 22 min. Ruiz-Jiménez *et al.* [5] obtiveram lixiviação quantitativa de Cd e Pb em tecido vegetal mediante a sonicação das amostras por 5 min na presen-

Objetivo Analítico	Matriz	Referência
Decomposição	Amostras diversas	21
Extração de metais	Tecidos vegetais	22
Extração de compostos orgânicos	Tecidos vegetais	23
Dispersão	Suspensões	17
Extração de princípios ativos	Ervas	24
Extração de níquel	Minério de níquel	25
Extração de poluentes orgânicos	Sedimentos marinhos	26
Extração de poluentes orgânicos	Tecidos vegetais	27
Extração de fenóis	Solos	28-30
Extração de ferro	Tecidos vegetais	31
Extração de compostos aromáticos	Solos e sedimentos	32-35
Extração de metais	Tecidos vegetais	36
Extração de pentaclorofenol	Madeira	37

ça de  $\text{HNO}_3$  8% (m/v). Neste caso, utilizou-se um sistema equipado com câmara para extração em fluxo.

Entre as várias outras aplicações dos ultra-sons para a determinação de metais, destacam-se a formação de suspensões para análise direta em sólidos [17], descontaminação de recipientes para armazenamento de amostras [18] e favorecimento cinético de reações de complexação [19]. É importante ressaltar que, nas situações acima mencionadas, a integridade e identidade das espécies de interesse foram mantidas seguindo o critério da rastreabilidade [20]. Contudo, a integridade e identidade das espécies de interesse não poderão ser garantidas, caso o analito sofra transformações aleatórias e múltiplas durante o processo de análise. Neste sentido, o preparo de amostras empregando ultra-som pode acarretar em transformações múltiplas e bruscas das espécies de interesse notadamente se estas forem voláteis e, conseqüentemente, forem admitidas no interior das cavidades durante a sonicação. Entre os compostos orgânicos voláteis que são degradados durante a sonicação, o grupo dos clorometanos deve ser destacado, levando à geração de HCl, HClO e  $\text{CO}_2$  [3]. Na tabela 3 são apresentadas algumas aplicações dos ultra-sons no preparo de amostras.

No âmbito da proteção ambiental, a energia ultra-sônica apresenta efeitos interessantes para o tratamento de águas e de efluentes aquosos, visto que a mesma leva à destruição de microorganismos patogênicos e promove a degradação térmica e/ou radicalar de diferentes classes de poluentes. Especificamente para moléculas orgânicas, a eficiência de decomposição dependerá de propriedades físicas e químicas destas – solubilidade, pressão de vapor, massa molar, hidrofobicidade, entre outras – sendo as mais voláteis, apolares e de menor massa molar, aquelas que são preferencialmente admitidas e degradadas no momento do colapso das bolhas de cavitação, como anteriormente descrito. Os compostos hidrofílicos, de baixa pressão de vapor e maior massa molar sofrerão, em maior escala, um processo de decomposição no seio da solução, promovida pelos radicais produzidos pela implosão das cavidades [36]. A depender do poluente, a combinação da energia ultra-sonora com processos avançados de oxidação, tais como radiólise e ozonólise, origina procedimentos promissores [38].

Diversos artigos têm sido publicados para ilustrar o emprego de ultra-sons na degradação de tetracloreto de carbono em efluentes [39-41]; fenóis em amostras de águas [42-45]; corantes em efluentes industriais [46,47]; fenantreno

[48] e hidrocarbonetos voláteis [49] em águas; além de compostos organoclorados [41, 50-54], organofluorados [55-57] e aromáticos [58-60] e explosivos [61] em águas.

Adicionalmente, a eficácia do ultra-som na descontaminação de efluentes aquosos, quanto à presença de microorganismos, tem sido observada desde a primeira metade do século XX [62] e é atribuída à ruptura das células microbianas, ocasionando o escoamento do líquido citoplasmático [38].

### Considerações Finais

A aplicação de formas não usuais de energia, como as oriundas de ultra-sons de baixa frequência e alta potência, para assistir procedimentos de análise química devem ser consideradas como promissoras. A energia liberada durante a cavitação acústica fornece excelentes perspectivas para o preparo de amostras, bem como para algumas etapas acessórias ao processamento analítico, como podem ser considerados a geração de reagentes e o tratamento de resíduos de análises químicas.

### Agradecimentos

MK e MGP agradecem ao apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB), a Secretaria de Ciência, Tecnologia e Inovação do Governo do Estado da Bahia (SECTI) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (MCT/CNPq) pelo apoio às atividades de pesquisa. MK e SSB agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior do Ministério da Educação (MEC/CAPES).

### Referências Bibliográficas

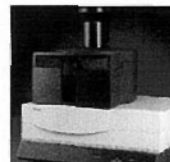
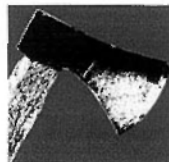
- [1] Mason T. J., Lorimer J. P., *Sonochemistry: Theory, Applications and Uses of Ultrasound in Chemistry*, Ellis Horwood Limited, Chichester, UK, 1988.
- [2] Suslick K. S., *Science* **1990**, *247*, 1439.
- [3] Francony, A.; Pétrier, C.; *Ultrason. Sonochem.* **1996**, *3*, S77.
- [4] Nascentes, C. C.; Korn, M.; Arruda, M. A. Z.; *Microchem. J.* **2001**, *69*, 37.
- [5] Ruiz-Jiménez, J.; Luque-García, J. L.; Luque de Castro, M. D.; *Anal. Chim. Acta* **2003**, *480*, 231.
- [6] Filgueiras, A. V.; Capelo, J. L.; Lavilla, I.; Bendicho, C.; *Talanta* **2000**, *43*, 433.
- [7] Shiowatana, J.; Tantidanai, N.; Nookabkaew, S.; Nacapricha, D.; *Environ. Int.* **2001**, *26*, 381.
- [8] Meegoda, J. N.; Perera, R.; *J. Hazard. Mat.* **2001**, *85*, 73.
- [9] Ashley, K.; *Trends Anal. Chem.* **1998**, *17*, 366.
- [10] Luque-García, J. L.; Luque de Castro, M. D.; *Trends Anal. Chem.* **2003**, *22*, 41.
- [11] Pino, V.; Ayala, J. H.; Afonso, A. M.; González, V.; *Talanta* **2001**, *54*, 15.
- [12] Babic, S.; Petrovic, M.; Kastelan-Macan, M.; *J. Chromatogr. A* **1998**, *823*.
- [13] Krug, F. J., "Methods of Sample Decomposition", In: IV Workshop on Sample Preparation, Salvador-Brazil, 2003.
- [14] Suslick, K. S.; Didenko, Y.; Fang, M. M.; Hyeon, T.; Kolbeck, K. J.; McNamara, W. B.; Mdleleni, M. M.; Wong, M.; *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **1999**, *357*, 335.
- [15] Al-Merey, R.; Al-Masri, M. S.; Bozou, R.; *Anal. Chim. Acta* **2002**, *452*, 143.
- [16] Pérez-Cid, B.; Lavilla, I.; Bendicho, C.; *Anal. Chim. Acta* **1998**, *360*, 35.
- [17] Santos, C.; Alava-Moreno, F.; Lavilla, I.; Bendicho, C.; *J. Anal. Atom. Spectrom.* **2000**, *15*, 987.
- [18] Kinsella, B.; Willix, R. L.; *Anal. Chem.* **1982**, *54*, 2614.
- [19] Patnaik, U.; Muralidhar, J.; *Talanta* **1995**, *42*, 553.
- [20] Valcárcel, M. "Principles of Analytical Chemistry". Ed. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2000.
- [21] Goncharova, N. N.; Bukharova, Y. A.; Kuznetsova, T. V.; Utenkova, T. I.; *J. Anal. Chem.* **1999**, *54*, 1094.
- [22] Arruda, S. C. C.; Rodriguez, A. P. M.; Arruda, M. A. Z.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2003**, *14*, 470.
- [23] Mason, T. J.; *Ultrason. Sonochem.* **2000**, *7*, 145.
- [24] Vinatoru, M.; *Ultrason. Sonochem.* **2001**, *8*, 303.
- [25] Swamy, K. M.; Sukla, L. B.; Narayana, K. L.; Kar, R. N.; Panchanadikar, V. V.; *Ultrason. Sonochem.* **1995**, *2*, S5.
- [26] Pastor, A.; Vazquez, E.; Ciscar, R.; De la Guardia, M.; *Anal. Chim. Acta* **1997**, *344*, 241.
- [27] Camel, V.; *Trends Anal. Chem.* **2000**, *19*, 229.
- [28] Llompart, M. P.; Lorenzo, R. A.; Cela, R.; Pare, J. R. J.; *Analyst* **1997**, *122*, 133.
- [29] Llompart, M. P.; Lorenzo, R. A.; Cela, R.; Pare, J. R. J.; Belanger, J. M. R.; Li, K.; *J. Chromatogr. A* **1997**, *757*, 153.
- [30] Llompart, M. P.; Lorenzo, R. A.; Cela, R.; Li, K.; Belanger, J. M. R.; *J. Chromatogr. A* **1997**, *774*, 243.
- [31] Lázaro, F.; Luque de Castro, M. D.; Valcárcel, M.; *Anal. Chim. Acta* **1991**, *242*, 283.
- [32] Heekem, O. P.; Theobald, N.; Wencławski, B. W.; *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 2171.
- [33] Sun, E. S.; Littlejohn, D.; Gibson, M. D.; *Anal. Chim. Acta* **1998**, *364*, 1.
- [34] Marvin, C. H.; Allan, L.; McCarry, B. E.; Bryant, D. W.; *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **1992**, *49*, 221.
- [35] Kayali-Sayadi, M. N.; Rubio-Barroso, S.; Díaz-Díaz, C. A.; Polo-Díez, L. M.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **2000**, *368*, 697.
- [36] Naffrechoux, E.; Chanoux, S.; Petrier, C.; Suptil, J.; *Ultrason. Sonochem.* **2000**, *7*, 255.
- [37] Gogate, P. R.; Mujumdar, S.; Pandit, A. B.; *Advance in Environmental Research* **2003**, *7*, 283.
- [38] Tiehm, A.; Mason, T. J.; *Advances in Sonochemistry – Ultrasound in Environmental Protection – Vol. 6*. New York: Elsevier Science B. V., 2001, 273p.
- [39] Borges, S. S.; Korn, M.; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 558.
- [40] Hung, H. M.; Hoffmann, M. R.; *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 3011.
- [41] Hua, I.; Hoffmann, M. R.; *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30*, 864.
- [42] Hao, H.; Chen, Y.; Wu, M.; Wang, H.; Yin, Y.; Lu, Z.; *Ultrason. Sonochem.* **2004**, *11*, 43.
- [43] Yim, B.; Yoo, Y.; Maeda, Y.; *Chemosphere* **2003**, *50*, 1015.
- [44] Kotonarou, A.; Mills, G.; Hoffmann, M. R.; *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 3630.
- [45] Pétrier, C.; Lamy, M. F.; Francony, A.; Benahcene, A.; David, B.; Renaudin, V.; Gondrexon, N.; *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 10514.
- [46] Lorimer, J. P.; Mason, T. J.; Plattes, M.; Phull, S. S.; *Ultrason. Sonochem.* **2000**, *7*, 237.
- [47] Vinodgopal, K.; Peller, J.; Makogon, O.; Kamat, P. V.; *Wat. Res.* **1998**, *32*, 3646.
- [48] Little, C.; Helpher, M. J.; El-Sharif, M.; *Ultrasonics* **2002**, *40*, 667.
- [49] Cheung, H. M.; Bhatnagar, A.; Jansen, G.; *Environ. Sci. Technol.* **1991**, *25*, 1510.

- [50] Orzechowska, G. E.; Poziomek, E. I.; Hodge, V. F.; Engelmann, W. H.; *Environ. Sci. Technol.* **1995**, 29, 1373.
- [51] Yim, B.; Okuno, H.; Nagata, Y.; Maeda, Y.; *J. Hazardous Materials* **2001**, B81, 253.
- [52] Drijvers, D.; van Langenhove, H.; Kim, L. N. T.; Bray, L.; *Ultrason. Sonochem.* **1999**, 6, 115.
- [53] Hung, H.; Hoffmann, M.; *J. Phys. Chem.* **1999**, A103, 2734.
- [54] Inazu, K.; Nagata, Y.; Maeda, Y.; *Chem. Lett.* **1993**, 57.
- [55] Nagata, Y.; Hirai, K.; Okitus, K.; Maeda, Y.; *Chem. Lett.* **1995**, 203.
- [56] Hirai, K.; Nagata, Y.; Maeda, Y.; *Ultrason. Sonochem.* **1996**, 3, S205.
- [57] Cheung, H. M.; Kurup, S.; *Environ. Sci. Technol.* **1994**, 28, 1619.
- [58] Pétrier, C.; Jiang, Y.; Lamy, M. F.; *Environ. Sci. Technol.* **1998**, 32, 1316.
- [59] Weavers, L. K.; Ling, F. H.; Hoffmann, M. R.; *Environ. Sci. Technol.* **1998**, 32, 2727.
- [60] Visscher, A.; Eenoo, P.; Drijvers, D.; Langenhove, H.; *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 11636.
- [61] Qadir, L. R.; Osburn-Atkison, E. J.; Swider-Lyons, K. E.; Cepak, V. M.; Robinson, D. R.; *Chemosphere* **2003**, 50, 1107.
- [62] Mason, T. J.; Joyce, E.; Phull, S. S.; Lorimer, J. P.; *Ultrason. Sonochem.* **2003**, 10, 319.

# Retsch



## Moinhos



## Agitadores de peneiros/peneiros



## Divisores de amostras



## Análise granulométrica automática CAMSIZER / CRYSTALSIZER



**Peça-nos o contacto do agente mais próximo, através dos telefones:**

**21-352 72 93**

**22-618 42 32**

*O Importador Exclusivo*

**LISBOA**

**PORTO**

Campo Mártires da Pátria, 109

Rua do Vilarinho, 1235 • 4100-517, Porto

<http://www.en-equipamentos.pt>