



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO UNIVERSITÁRIO NORTE DO ESPÍRITO SANTO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIA**

**Dissertação de Mestrado**

**REMOÇÃO DE Fe EM ÁGUA EMPREGANDO FLUXO  
CONTÍNUO E ADSORÇÃO EM CERÂMICA POROSA  
ASSISTIDA POR APLICAÇÃO INDIRETA DE  
ULTRASSOM**

**EMERSON CANZIAN CARARO**

**SÃO MATEUS**

**2020**

**EMERSON CANZIAN CARARO**

**REMOÇÃO DE Fe EM ÁGUA EMPREGANDO FLUXO  
CONTÍNUO E ADSORÇÃO EM CERÂMICA POROSA  
ASSISTIDA POR APLICAÇÃO INDIRETA DE  
ULTRASSOM**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Energia do Centro Universitário Norte do Espírito Santo da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Energia.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dra. Maristela de Araújo Vicente.

Co-orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dra. Maria de Fátima Pereira dos Santos

**SÃO MATEUS**

**2020**

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

---

C257r Cararo, Emerson Canzian, 1990-  
REMOÇÃO DE Fe EM ÁGUA EMPREGANDO FLUXO CONTÍNUO E ADSORÇÃO EM CERÂMICA POROSA ASSISTIDA POR APLICAÇÃO INDIRETA DE ULTRASSOM / Emerson Canzian Cararo. - 2020.  
128 f. : il.

Orientadora: Maristela de Araújo Vicente.

Coorientadora: Maria de Fátima Pereira dos Santos.

Dissertação (Mestrado em Energia) - Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Universitário Norte do Espírito Santo.

1. Ultrassom. 2. Adsorção. 3. Cerâmica. 4. Água. 5. Poço artesiano. 6. Remoção de Fe. I. Vicente, Maristela de Araújo. II. Santos, Maria de Fátima Pereira dos. III. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro Universitário Norte do Espírito Santo. IV. Título.

CDU: 620.9

---

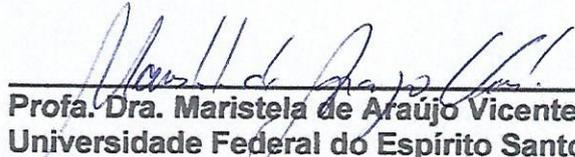
EMERSON CANZIAN CARARO

**REMOÇÃO DE Fe EM ÁGUA EMPREGANDO FLUXO CONTÍNUO E  
ADSORÇÃO EM CERÂMICA POROSA ASSISTIDA POR APLICAÇÃO  
INDIRETA DE ULTRASSOM**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Energia da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Energia.

Aprovada em 03 de abril de 2020.

**COMISSÃO EXAMINADORA**

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dra. Maristela de Araújo Vicente  
Universidade Federal do Espírito Santo  
Orientadora

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dra. Maria de Fátima Pereira dos Santos  
Universidade Federal do Espírito Santo

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Érico Marlon de Moraes Flores  
Universidade Federal de Santa Maria

\_\_\_\_\_  
Prof. Dra. Geisamanda Pedrini  
Brandão Athayde  
Universidade Federal do Espírito Santo



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

**PROTOCOLO DE ASSINATURA**



O documento acima foi assinado digitalmente com senha eletrônica através do Protocolo Web, conforme Portaria UFES nº 1.269 de 30/08/2018, por  
MARISTELA DE ARAUJO VICENTE - SIAPE 2172849  
Departamento de Ciências Naturais - DCN/CEUNES  
Em 08/04/2020 às 16:12

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:  
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/14989?tipoArquivo=O>



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

**PROTOCOLO DE ASSINATURA**



O documento acima foi assinado digitalmente com senha eletrônica através do Protocolo Web, conforme Portaria UFES nº 1.269 de 30/08/2018, por  
MARIA DE FATIMA PEREIRA DOS SANTOS - SIAPE 1721751  
Departamento de Ciências Naturais - DCN/CEUNES  
Em 08/04/2020 às 16:18

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:  
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/14995?tipoArquivo=O>



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

**PROTOCOLO DE ASSINATURA**



O documento acima foi assinado digitalmente com senha eletrônica através do Protocolo Web, conforme Portaria UFES nº 1.269 de 30/08/2018, por  
GEISAMANDA PEDRINI BRANDAO ATHAYDE - SIAPE 1775795  
Departamento de Química - DQ/CCE  
Em 09/04/2020 às 10:28

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:  
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/15135?tipoArquivo=O>

**Esta dissertação está protegida pela Lei das Patentes.**

*Dedico este trabalho a minha mãe Maria Cristina, “In Memoriam”, por todo seu carinho e amor durante todo o meu crescimento. Pelo seu incansável desejo de que eu trilhasse um caminho pelo estudo e pelo conhecimento. Acredito que ela esteja neste momento radiante e eufórica por esta tão sonhada conquista.*

## **AGRADECIMENTOS**

---

Começo por agradecer a Deus por, ao longo deste processo complicado e desgastante, me ter feito ver o caminho, nos momentos em que pensei em desistir. Ao Deus Filho que esteve ao meu lado e me deu força nos momentos difíceis e ao Espírito Santo pela sabedoria e discernimento.

Ao meu pai, José Nivaldo, pelo apoio, dedicação e preocupação. A minha irmã Emily, por todo carinho e afeto. A minha avó Alaíde que esteve comigo durante essa jornada. Em especial gostaria de agradecer a minha namorada Mariana que me deu suporte, atenção, me escutou nos momentos de dúvida e hesitação e me deu muito amor para que conseguir tal façanha.

A minha professora Orientadora Dr.<sup>a</sup> Maristela de Araújo Vicente, pelos valiosos ensinamentos e dedicação incansável, pela orientação, pelo carinho e amizade. Obrigado por estar ao meu lado em todos os momentos me preparando e me moldando a ser um ser humano melhor, não deixando de lado os valiosos ensinamentos técnicos e científicos e que me faltaram no início desta jornada, mas com muita dedicação e perseverança este empecilho se tornou uma grande e vívida bagagem que terei sempre orgulho.

A professora Dr.<sup>a</sup> Maria de Fátima Pereira dos Santos, pela co-orientação, auxílio e apoio ao trabalho, fornecendo opiniões e ajudando a sanar as dúvidas de todas as horas, além de trazer sua grande contribuição para a banca desta apresentação.

A todos os meus amigos que laboratório (LAPAQUI - Laboratório de Preparo de Amostra e Análises Químicas) que passamos momentos difíceis e também de muita alegria e compartilhamento. Aos meus amigos do Campus São Mateus/ UFES, que incentivaram e inspiraram através de gestos e palavras a superar todas as dificuldades.

Aos membros da banca de defesa de mestrado Professor Dr. Érico Marlon Moraes Flores e Professora Dr.<sup>a</sup> Geisamanda Pedrini Brandão Athayde pela disponibilidade e pelas sugestões.

Ao Programa de Pós-Graduação em Energia, da Universidade Federal do Espírito Santo, *campus* Centro Universitário Norte do Espírito Santo, pelo suporte para a realização dessa pesquisa.

Ao Campus São Mateus/UFES pela estrutura física e recursos humanos, de grande importância para a conclusão deste trabalho. Em especial a dedicação de todos da Secretaria Unificada de Pós-Graduação (SUPGRAD).

À FAPES pelo apoio financeiro.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001

Por fim, agradeço a todos que acreditaram no meu sucesso e de alguma forma contribuíram para este trabalho.

**“Temos de fazer o melhor que podemos. Esta é a nossa sagrada responsabilidade humana”.**

**Albert Einstein**

## RESUMO

---

O objetivo deste trabalho foi desenvolver um protótipo para remoção de Fe em água empregando fluxo contínuo e adsorção em cerâmica porosa e assistida por aplicação indireta de ultrassom. Um protótipo de bancada foi desenvolvido empregando cerâmica porosa, fluxo contínuo sob pressão e aplicação indireta de ultrassom. Um planejamento de composto central rotacional (DCCR) foi elaborado para otimizar as condições de trabalho do protótipo. Foi realizada a avaliação dos modelos de isotermas de equilíbrio, para modelos Temkin e Dubinin-Radushkevich (D-R). Os resultados da otimização da metodologia indicaram que a melhor condição foi: vazão de  $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , massa de adsorvente igual a 140 g, temperatura de  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  e concentração inicial da solução de  $6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de Fe. A cinética de equilíbrio para o modelo de D-R indicou o valor da energia aparente de adsorção igual a  $0,29 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , demonstrando assim uma adsorção física como principal mecanismo. A modelagem de Temkin também descreveu de maneira satisfatória o processo adsorptivo, indicando a formação de múltiplas camadas de adsorção. Comparando a eficiência do sistema, o teste com ultrassom (US) mostrou-se 19% ( $\text{m}\cdot\text{v}^{-1}$ ) mais efetivo do que em teste sem ultrassom. A avaliação calorimétrica da energia liberada no protótipo P-IV foi de  $73 \text{ W}\cdot\text{dm}^{-3}$  em 60 segundos de aplicação de US. O sistema otimizado apresentou uma eficiência de remoção de Fe de 96% ( $\text{m}\cdot\text{v}^{-1}$ ) em uma solução de  $6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de sulfato ferroso. O sistema foi avaliado usando uma água de poço artesiano e obteve 39% ( $\text{m}\cdot\text{v}^{-1}$ ) e 8% ( $\text{m}\cdot\text{v}^{-1}$ ) de remoção de Fe total com e sem aplicação de US, respectivamente. Concluiu-se que a metodologia desenvolvida, em escala laboratorial, intensificou o processo de adsorção de Fe inorgânico na cerâmica.

Palavras-Chave: Ultrassom, Adsorção, Cerâmica, Água, Poço artesiano e Remoção de Fe.

## ABSTRACT

---

The objective of this work was to develop a prototype for removal of Fe in water using continuous flow and adsorption in porous ceramics and assisted by indirect application of ultrasound. A bench prototype was developed using porous ceramics, continuous flow under pressure and indirect application of ultrasound. A design of experiments (DOE) was developed to optimize the working conditions of the prototype. Equilibrium isotherm models were evaluated for Temkin and Dubinin-Radushkevich (D-R) models. The results of the optimization of the methodology indicated that the best condition was: flow rate of  $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , mass of adsorbent equal to 140 g, temperature of  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  and initial concentration of the solution of  $6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  of Fe. equilibrium kinetics for the DR model indicated the apparent adsorption energy value equal to  $0.29 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , thus demonstrating physical adsorption as the main mechanism. Temkin's modeling also described the adsorptive process satisfactorily, indicating the formation of multiple adsorption layers. Comparing the efficiency of the system, the ultrasound test (US) proved to be  $19\% \text{ (m}\cdot\text{v}^{-1})$  more effective than in a test without ultrasound. The calorimetric evaluation of the energy released in the P-IV prototype was  $73 \text{ W}\cdot\text{dm}^{-3}$  in 60 seconds of US application. The optimized system showed an efficiency of Fe removal of  $96\% \text{ (m}\cdot\text{v}^{-1})$  in a solution of  $6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  of ferrous sulfate. The system was evaluated using groundwater and obtained  $39\% \text{ (m}\cdot\text{v}^{-1})$  and  $8\% \text{ (m}\cdot\text{v}^{-1})$  of total Fe removal with and without US application, respectively. It was concluded that the methodology developed, on a laboratory scale, intensified the process of adsorption of inorganic Fe in ceramics.

Key words: Ultrasound, Adsorption, Ceramics, Water, Artesian well and Fe removal.

## LISTA DE FIGURAS

---

Figura 1 – Modelos de equilíbrio em sistemas de Isotermas de Adsorção .....	23
Figura 2 - Diagrama esquemático de três regiões d a cavitação em líquidos em que as reações acontecem. A) região de colapso das colhas de cavitação B) Interfase Gás/Líquido C) Volume da solução. ....	33
Figura 3 - Tipos diferentes de efeitos ultrassônicos na presença de partículas sólidas .....	37

## LISTA DE ABREVIATURAS

US – Ultrassom

$c_i$  – concentração inicial do adsorbato

$c_f$  – concentração final de adsorbato

$q_e$  – quantidade adsortiva no estado por massa de adsorvente no equilíbrio

$c_e$  – concentração do adsorbato na fase de equilíbrio

T – temperatura

t – tempo

k – constante de Henry

$q_m$  – capacidade máxima de cobertura da monocamada

$k_L$  – constante de equilíbrio de Langmuir

$k_f$  – constante de equilíbrio de Freundlich

$b_f$  – expoente de Freundlich

$B_1$  – constante do modelo de Temkin

$k_T$  – constante de equilíbrio de ligação do modelo de Temkin

$q_s$  – capacidade de máxima adsorção

$\beta$  - coeficiente de atividade do modelo de Dubinin–Radushkevich

E – energia livre média de adsorção por molécula de adsorbato

$k_1$  – coeficiente da taxa de pseudo primeira ordem

$k_2$  – coeficiente da taxa de pseudo segunda ordem

$k_p$  – constante de velocidade de difusão intrapartícula

$x_i$  – constante do modelo de difusão intrapartícula

$R_L$  – fator de separação

q – capacidade de adsorção

$\varepsilon$  – eficiência de remoção

c – velocidade de propagação do US

y – constante do gás

R – constante termodinâmica do gás

E – módulo de elasticidade do material

$\rho$  – massa específica do material

DCCR – delineamento de composto central rotacional

# SUMÁRIO

---

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>15</b>
<b>2. OBJETIVOS</b>	<b>18</b>
2.1 OBJETIVO GERAL	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>19</b>
3.1 PRESENÇA DE FERRO NO PLANETA TERRA	19
3.2 ADSORÇÃO	20
3.3 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO	21
3.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	22
3.5 MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	24
<b>3.5.1 Isoterma de Langmuir</b>	<b>24</b>
<b>3.5.2 Isoterma de Freundlich</b>	<b>25</b>
<b>3.5.3 Isotermas de Temkin</b>	<b>26</b>
<b>3.5.4 Isotermas de Dubinin–Radushkevich (D-R)</b>	<b>27</b>
3.6 ULTRASSOM	28
<b>3.6.1 Propriedades do Ultrassom</b>	<b>30</b>
3.6.1.1 Formação de bolhas em cavitação acústica	30
3.6.1.2 Cavitação	31
3.6.1.3 O limiar de cavitação	31
3.6.1.4 Modos de Cavitação	31
<b>3.6.2 Princípios Físicos da aplicação do Ultrassom</b>	<b>32</b>
3.6.2.1 Efeitos físicos	32
3.6.2.2 Efeitos químicos	32
<b>3.6.3 Equipamentos de Ultrassom</b>	<b>34</b>
3.6.3.1 Transdutores piezelétricos	34
3.6.3.2 Banho de limpeza ultrassônica	35
<b>3.6.4 Adsorção assistida por Ultrassom</b>	<b>35</b>
<b>3.6.5 Parâmetros que afetam o Ultrassom</b>	<b>38</b>
3.6.5.1 Frequência	38
3.6.5.2 Intensidade	39
3.6.5.3 Temperatura	39
3.6.5.4 Pressão externa	40

3.7	FLUXO CONTÍNUO COM PRESSÃO ASSISTIDO POR ULTRASSOM .....	40
<b>4.</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>42</b>

# 1. INTRODUÇÃO

---

O elemento Fe é um dos metais mais abundantes presentes na terra, e por consequência é comum a solubilização dos íons de Fe em água (CHATURVEDI; DAVE, 2012; GUALTIERI et al., 2019). A ocorrência de Fe em água se origina a partir da atividade industrial, da mineração, da corrosão de metais e principalmente na forma natural (SOMMERFELD, 1999). O Ferro em altas concentrações pode causar graves problemas de saúde, como câncer de fígado, diabetes, cirrose hepática, doenças cardiovasculares e problemas no sistema nervoso central. (BEHERA; DAS; RANA, 2012). A presença pode favorecer o desenvolvimento de ferro-bactéria, que não são prejudiciais à saúde, mas dão cor e odor à água (MUNTER; OJASTE; SUTT, 2005). O excesso de ferro na água, seja por fonte natural ou antropogênica, causa problemas que envolvem efeitos visuais, gosto e coloração, e trazer problemas como depósitos em tubulações (WHO, 1996). Além de prejudicial diretamente a saúde humana, altas concentrações de Ferro são danosas para o ambiente ecológico local, tanto para águas de rios, quanto subterrâneas e de precipitação (GUALTIERI et al., 2019).

A presença de Fe na água em sua forma natural é derivada, tanto de sua existência natural em formações rochosas subterrâneas, quanto da água de precipitações que se infiltram através dessas formações (PEHKONEN, 1995). Em águas naturais, onde o pH está normalmente entre 5 e 8, as espécies predominantes no meio são  $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$  e  $[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ , sendo que essa última reage facilmente e precipita na forma de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Em sistemas aquáticos naturais, a especiação química é importante porque  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  precipita e, juntamente com o húmus no leito dos rios e lagos, provoca a oxidação desse material e reduz-se a  $\text{Fe}^{2+}$  (DUARTE, 2019; KHATRI; TYAGI; M.E PHD, 2017a).

Porém, a ocorrência de Fe em água advém, tanto de fenômenos naturais quanto da atividade humana, que afeta diretamente sua qualidade. Por esse motivo podemos dizer que a potabilidade dos recursos hídricos é dada pelas condições naturais de formação e pelo uso ocupacional da bacia. A resolução do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), n. 357 de 2005, aponta as diretrizes ambientais e a classificação dos corpos d'água para o abastecimento e assim, regula, monitora e normaliza as condições para efluentes no Brasil. A concentração máxima permitida

de Fe dissolvido em água é de  $0,3 \text{ mg.L}^{-1}$  de Fe para ser considerada classe 1, de acordo a diretriz supracitada (CONAMA, 2005).

De forma a garantir a potabilidade da água, técnicas são utilizadas para remoção de íons metálicos de águas residuais. Alguns exemplos são: floculação, troca iônica, eletrocoagulação, bioabsorção, filtração, adsorção, entre outras (LI, X. et al., 2015; LI, Z. et al., 2011; XIAO et al., 2016; XU, H. et al., 2015; XU, J. et al., 2012). Entretanto na maioria destas técnicas, problemas bastante significativos são detectáveis (KHATRI; TYAGI; M.E PHD, 2017), como por exemplo, a utilização de coagulantes químicos no processo de floculação podendo formar subprodutos prejudiciais ao meio ambiente gerando custos adicionais para o tratamento da água (PEREIRA VISTUBA et al., 2012). Na troca iônica ocorre a incrustação de ferro, havendo agentes oxidantes como o cloro e o oxigênio na água, tanto na superfície quanto na matriz interna, o que resulta na colmatação da resina de troca iônica (CHATURVEDI; DAVE, 2012). A técnica de eletrocoagulação apresenta um custo elevado por causa do consumo de eletricidade dos eletrodos de sacrifício que precisam ser repostos com regularidade (CHATURVEDI; DAVE, 2012; GHOSH, D.; SOLANKI; PURKAIT, 2008). A aeração seguido de filtração, na maioria dos casos, não é suficiente para a remoção do ferro, sendo necessário adicionar tratamento com oxidantes fortes, que podem formar trihalometanos potencialmente cancerígenos, para formar compostos insolúveis com o Fe(III) (MICHALAKOS et al., 1997).

Diante do apresentado, a adsorção vem sendo reconhecida como um método econômico e efetivo para remover metais em tratamento de água (BAHRAMI; AMIRI; BAGHERI, 2020; GHOSH, G. C. et al., 2020). O processo de adsorção facilita a forma de tratamento e em muitos casos é capaz de ser um mecanismo de alta qualidade e eficiência (FU; WANG, 2011). É um método versátil e amplamente utilizado para a remoção de íons metálicos em soluções aquosas. Muitas vantagens podem ser observadas, como a fácil operação, baixo custo, boa tolerância ao pH e grande capacidade de processamento industrial. Um método simples e barato, que não requer um grande investimento ou insumos energéticos e se faz cada vez mais aplicado para o tratamento de águas residuais (XU, J. et al., 2018).

O ultrassom vem sendo utilizado em inúmeras atividades industriais (KASHAPOVA et al., 2018; KEILMAN, 2016; LEE, 2016; MASON, T. J., 2000; YAO; PAN; LIU, 2019)

Podem-se destacar duas das quais a técnica do ultrassom é utilizada para o tratamento de águas residuais: a descontaminação e a impregnação (CRAVOTTO; CINTAS, 2012). Os estudos propostos por diversos autores Hai Liu et al. (2011), Zhang et al. (2012), Kheirandish et al. (2017) e Cui, Li, Wang, Zheng, & Zhang (2017), tiveram como base a utilização de um meio adsorvente, para análise de cinética e isothermas de adsorção de diferentes contaminantes em solução aquosa como medicamentos, fosfato e metais. Nesses meios aquosos, o ultrassom é capaz de atingir intensidade consideravelmente alta e a energia impulsiona a transferência de massa e promovendo a adsorção das partículas contaminante no adsorvente.

A remoção de poluentes por métodos convencionais de tratamento de água é um grande desafio, sendo necessário o desenvolvimento de uma avançada tecnologia de tratamento (ZHANG, N. et al., 2018). O ultrassom tem sido utilizado como catalizador de reações químicas para o tratamento de águas residuais (ADEWUYI, 2005), aumentando o movimento interno do fluido e melhorando a eficiência dos processos físicos de transferência de massa entre as interfaces sólido-líquido e líquido-gás (DONG CHEN, 2012). Aliado a isso, o sistema em fluxo contínuo automatiza o sistema, propiciando rapidez e eficiência no tratamento de água (LUQUE DE CASTRO; JIMÉNEZ-CARMONA, 1998). Desse modo, combinar a irradiação de US com a presença de um adsorvente, mostra-se uma estratégia relevante quando comparada às técnicas de remoção tradicionalmente utilizadas.

Em estudo desenvolvido por NEGRIS, L. (2018), foi observado uma eficiência de até 81% na remoção de ferro das amostras em água de poço artesiano utilizando um sistema de adsorção assistida por ultrassom em cerâmicas porosas em processo de batelada. Neste estudo, foi desenvolvida uma metodologia de adsorção de Fe em cerâmica porosa, em fluxo contínuo com pressão e, assistida por aplicação indireta de ultrassom para remoção de Fe em água de poço artesiano.

## 2. OBJETIVOS

---

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver uma metodologia para remoção de Fe em água natural utilizando cerâmica porosa e fluxo contínuo com pressão, assistido por aplicação indireta de ultrassom.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ▶ Desenvolver um protótipo para remoção de Fe em água utilizando cerâmica porosa e fluxo contínuo com pressão, e assistido por aplicação indireta de ultrassom;
- ▶ Otimizar o protótipo desenvolvido quanto a eficiência de remoção de Fe em solução de sulfato ferroso, utilizando planejamento de experimentos delineamento de composto central rotacional (DCCR);
- ▶ Avaliar os modelos de equilíbrio que descrevem o processo adsorção do Fe em material adsorvente (cerâmica porosa);
- ▶ Avaliar a capacidade total de adsorção do adsorvente através de uma curva de saturação;
- ▶ Estudar a capacidade de remoção de diferentes metais em uma solução contendo ferro, níquel, zinco, manganês e estrôncio;
- ▶ Avaliar a eficiência da metodologia proposta na remoção de Fe em águas de poço artesiano coletadas na região e com concentração acima do permitido pela legislação vigente;
- ▶ Estudar os mecanismos envolvidos na remoção de Fe da água para o modelo proposto.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

#### 3.1 PRESENÇA DE FERRO NO PLANETA TERRA

O ferro é um dos metais mais abundantes da crosta terrestre. Ocorre naturalmente em água na forma solúvel, como o ferro ferroso (ferro bivalente em forma dissolvida Fe (II) ou Fe (OH)<sup>+</sup>), complexado, como o ferro férrico (ferro trivalente: Fe (III) encontrado geralmente na forma precipitada Fe(OH)<sup>3+</sup>) (CHATURVEDI; DAVE, 2012). É encontrado em águas superficiais e subterrâneas, em diferentes níveis de concentração, variando de 0,5 a 50 mg.L<sup>-1</sup> (MOURAD; DORRA; HAMROUNI, 2013).

A ocorrência de ferro na água também pode ter origem industrial: mineração, siderurgia, corrosão de metais, etc. O ferro na água potável e no abastecimento, causa problemas como a cor avermelhada e forte odor (CHATURVEDI; DAVE, 2012).

O ferro é um elemento essencial na nutrição humana. No entanto, o consumo contínuo dessa água com níveis elevados de ferro pode resultar em uma condição chamada sobrecarga de ferro (ZHENG et al., 2017). As estimativas da necessidade diária mínima de ferro dependem da idade, sexo, estado fisiológico e biodisponibilidade do ferro e variam de cerca de 10 a 50 mg / dia (REPORT OF A JOINT FAO/WHO EXPERT CONSULTATION, 1988). A dose letal média de ferro é de 200 a 250 mg / kg de peso corporal, mas o óbito pode ocorrer após a ingestão de doses iguais a 40 mg / kg de peso corporal (NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 1979). A ingestão excessiva de ferro pode levar ao comprometimento da hematopoiese, destruindo as células tronco, bem como o microambiente para a hematopoiese. Se a sobrecarga de ferro não for tratada, pode levar à hemocromatose, que danifica diferentes órgãos do corpo (CHAI et al., 2015; HARTMANN et al., 2012). O ferro é um metal potencialmente tóxico, os sintomas iniciais incluem perda de peso, dor nas articulações e fadiga. Distúrbios oculares como retinite, conjuntivite e coroidite, câncer e doenças cardíacas também são alguns dos problemas de saúde comuns enfrentados devido à alta concentração de ferro na água (WHO, 1996).

A água subterrânea contém ferro devido ao processo de filtragem da chuva através do solo, rochas e minerais. Ao longo de sua descida, a água da chuva coleta ferro dessas fontes e as deposita nas águas subterrâneas. A acidez da água e o oxigênio dissolvido desempenham um papel importante na quantidade de ferro coletado. Maior acidez e maiores níveis de oxigênio dissolvido levam a uma maior corrosão (CHATURVEDI; DAVE, 2012; MOURAD; DORRA; HAMROUNI, 2013).

O objetivo do tratamento de águas subterrâneas é produzir água potável que pareça natural. A presença de ferro dissolvido influencia o sabor e a qualidade estética da água. Dependendo do tipo e quantidade de ferro, as pessoas podem notar um gosto metálico e coloração avermelhada. Além disso, ferro residual em níveis acima de  $0,3 \text{ mg.L}^{-1}$  pode manchar superfícies e roupas. Certas bactérias prosperam em níveis elevados de ferro e podem se agarrar às superfícies dos tubos como um habitat adequado. Essas bactérias se tornam densas o suficiente para entupir os canos e reduzir as taxas de fluxo. Infelizmente, uma vez estabelecida uma colônia, é difícil erradicá-la. Além disso, se o tubo for construído de ferro, a degradação ocorrerá gradualmente e resultará em furos e vazamentos. Acarretará o entupimento se o bicarbonato ferroso estiver presente na água (CHATURVEDI; DAVE, 2012).

Existem vários métodos para remoção de ferro usados em processos de purificação de água. Os processos principais são: troca iônica, adsorção, bioquímica, oxidação-precipitação, processos de membrana. O caminho oxidação-precipitação constitui o método mais comum, mas admite várias variantes, como por exemplo, uma função do oxidante. A oxidação pode ser realizada utilizando uma fase sólida, aditivos químicos em solução ou gás. A aeração é geralmente recomendada para oxidação de ferro ferroso em águas que exibem alta concentração de ferro, de modo que os custos com produtos químicos podem ser evitados (MOURAD; DORRA; HAMROUNI, 2013).

### 3.2 ADSORÇÃO

O processo de adsorção, é considerado como uma das melhores tecnologias de tratamento de água devido à sua conveniência, facilidade de operação e simplicidade de design. A adsorção é um processo de transferência de massa que inclui o acúmulo

de substâncias na interface de duas fases, como a interface líquido-líquido, gás-líquido, gás-sólido ou líquido-sólido (BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2017). A área superficial, porosidade, irregularidades, impurezas fortemente ligadas, estrutura porosa interna e tamanho de partícula influenciam a adsorção física (PICCIN et al., 2018).

O processo de adsorção pode ser descrito pelas seguintes etapas consecutivas: transporte de soluto no volume da solução, difusão do soluto através das chamadas partículas absorventes de filmes líquidos, difusão do soluto no líquido contido nos poros das partículas de adsorbato e ao longo das paredes dos poros. Esses processos podem ocorrer na forma de adsorção ou de forma contrária em um processo de dessorção (PLAZINSKI; RUDZINSKI; PLAZINSKA, 2009).

As interações intermoleculares entre grupos funcionais e metais são complexas, dependendo da heterogeneidade da superfície do adsorvente, dos ambientes iônicos da solução aquosa e da natureza do adsorbato (YANG et al., 2019). A adsorção química é atribuída à forte ligação química quando o metal compartilha pares de elétrons com os adsorbatos (PARK et al., 2019). O papel específico de cada mecanismo na adsorção varia consideravelmente, dependendo do íon do metal estudado e do ambiente iônico da solução. Em geral, a adsorção física é fortemente afetada pela distribuição do tamanho dos poros e pela área de superfície dos adsorventes (YANG et al., 2019).

### 3.3 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

Um parâmetro de suma importância para adquirir informações relevantes sobre um sistema de adsorção é o equilíbrio de adsorção. Quando uma certa quantidade de um sólido adsorvente entra em contato com uma solução contendo um soluto a ser adsorvido (adsorbato), a adsorção se dará até que o equilíbrio seja alcançado. Ou seja, a medida que o adsorbato entra em contato com o adsorvente, seus íons ou moléculas tendem a passar da solução aquosa para a superfície do adsorvente, ao ponto de que a concentração da solução na fase líquida ( $C_e$ ) entre em equilíbrio. Diante disto o sistema encontra-se em equilíbrio e a capacidade de adsorção do

adsorvente ( $q_e$ ) pode ser determinada. Aplica-se diferentes modelagens matemáticas, fazendo uso de equações de isotermas,  $q_e$  versus  $C_e$ , possibilitando assim o cálculo da capacidade máxima de adsorção de um adsorvente (COONEY, 1999; NASCIMENTO et al., 2014).

### 3.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Uma isoterma de adsorção é obtida através de um simples procedimento, no qual uma massa de adsorvente é acrescida a um certo volume de diferentes soluções contendo concentrações iniciais distintas ( $C_0$ ) e conhecidas. Assim que se atinge o equilíbrio de adsorção, é possível obter a concentração onde houve o equilíbrio de adsorção ( $C_e$ ) e a capacidade de adsorção do adsorvente ( $q$ ). Desta maneira, plota-se um gráfico de  $q$  no eixo das abscissas e  $C_e$  no eixo das coordenadas. Os valores de  $C_e$  são obtidos através de coletas realizadas em diferentes estágios e analisa-se a concentração da residual de adsorbato ( $C_e$ ). Para determinação de dos valores de  $q$ , há um balanço de massa, conforme a equação abaixo (Equação 1):

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \cdot v}{m} \quad (1)$$

Onde:

$q$ : capacidade de adsorção;

$C_0$ : concentração inicial do adsorbato;

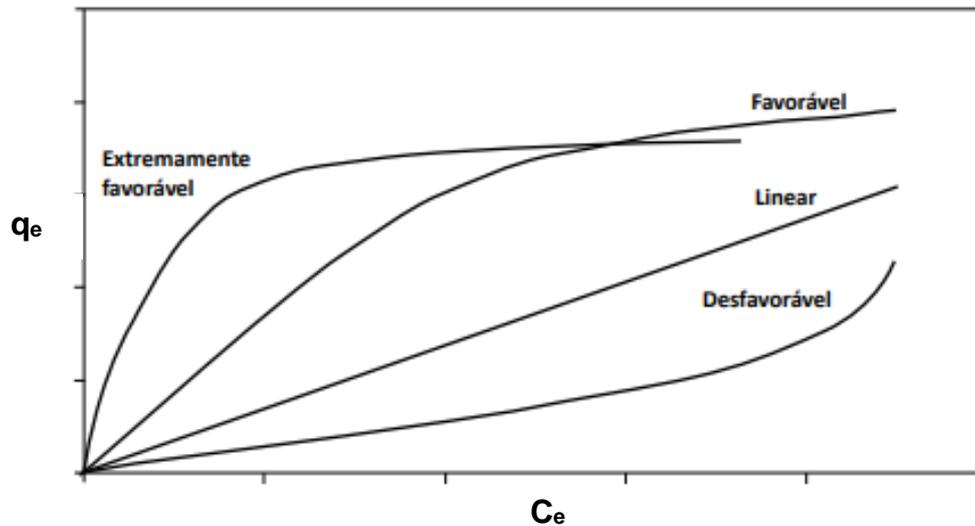
$C_e$ : concentração do adsorbato no equilíbrio;

$V$ : volume da solução;

$m$ : massa do adsorvente.

Após obtenção dos valores de  $q$  e  $C_e$ , é possível a construção do gráfico mencionado anteriormente, e o mesmo é referente a uma isoterma de adsorção (Figura 1) (NASCIMENTO et al., 2014).

Figura 1 – Modelos de equilíbrio em sistemas de Isotermas de Adsorção



Fonte: (NASCIMENTO et al., 2014)

A modelagem por isoterma de adsorção é indispensável no delineamento da relação de equilíbrio entre o soluto na solução e na superfície adsorvente. Os parâmetros isotérmicos correlacionam a cinética e termodinâmica do processo de adsorção. A estimativa quantitativa e qualitativa da eficiência do adsorvente e a natureza da reação na interface também são enumeradas a partir do modelo de isoterma (GHOSAL; GUPTA, 2017).

As isotermas de equilíbrio mostram a quantidade de adsorbato que pode ser adsorvido pelo adsorvente ( $q_e$ ) em relação à concentração de equilíbrio do adsorbato na fase fluida ( $C_e$ ). Esses são parâmetros críticos no design do sistema de adsorção. Além disso, a forma da curva de equilíbrio ajuda a explicar certos fenômenos associados à interação entre o adsorvente e o adsorbato. Portanto, a forma da isoterma não apenas fornece informações sobre a afinidade entre as moléculas, mas também reflete o possível modo de interação entre o adsorbato e o adsorvente (WONG et al., 2004).

A classificação das isotermas de adsorção líquido-sólido descreve um sistema e sugere como sua forma pode ser usada para diagnosticar o mecanismo de adsorção, a fim de obter informações sobre a natureza física do adsorvente e da superfície adsorvente e também para medir a área superficial específica do adsorvente. Nesta classificação, as curvas de equilíbrio são identificadas de acordo para a inclinação

inicial em quatro classes principais. A Figura 1 mostra a classificação das quatro classes principais: desfavorável, linear, favorável e fortemente favorável (PICCIN et al., 2018).

### 3.5 MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

#### 3.5.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é um dos modelos mais simples de adsorção física. Este modelo assume uma cobertura monocamada, energia de ligação constante entre a superfície e o adsorvato, e nenhuma interação entre moléculas adsorvidas (SINGH; VERMA, 2019a).

A modelagem matemática de Langmuir é a largamente utilizada para representar os processos adsorptivos, contudo ela exige algumas condições:

- existe um número definido de sítios;
- os sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras;
- a adsorção ocorre em monocamada;
- cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida (Piccin, Tito Roberto Sant'Anna Cadaval Jr., Pinto, & Dotto, 2018).

A Equação 2, representa a isoterma de Langmuir (LANGMUIR, 1916):

$$q = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

Através do desenvolvimento da Equação 2 e as utilizando adequadas considerações, algumas suposições são geradas. Uma das soluções dessas considerações é que quando há o contato do adsorvente com o adsorbato o sistema tende a entrar em equilíbrio e este estado de equilíbrio se dá com a igualdade na velocidade onde os

íons ou moléculas são desorvidas ou adsorvidas pela superfície do adsorvente (COONEY, 1999; NASCIMENTO et al., 2014).

Outra consideração importante é que os sítios ativos da superfície adsorvedora tem a mesma energia, sendo assim,  $k_1$  possui valor igual em todos os sítios ativos. Além destas considerações, pode-se admitir que a cobertura superficial se dá em apenas uma camada (mono camada) e por esse motivo a taxa em que ocorre a adsorção é proporcional (NASCIMENTO et al., 2014). A equação a seguir Equação 3 representa o modelo de Langmuir na forma linear.

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} c_e \quad (3)$$

Ao interpretar a Equação 3, percebe-se que quando há um valor de  $K_L$  alto e o produto  $K_L c_e \gg 1$  a isoterma é extremamente favorável, e quando  $K_L c_e < 1$ , a isoterma é próxima do linear (MCCABE; SMITH; HARRIOT, 2005).

### 3.5.2 Isoterma de Freundlich

A equação de Freundlich é, de fato, a expressão isotérmica mais antiga e mais comumente usada. É simples na expressão e é capaz de cobrir uma ampla gama de valores de concentração. Foi obtido empiricamente, embora tenha certo significado teórico (TIEN, 2019). Pode ser considerada uma isoterma de dois parâmetros, onde  $K_F$  e  $n$  são os “parâmetros ajustáveis”. Esses parâmetros são calculados a partir de um “gráfico  $\log q_e$  versus  $\log C_e$ , que deve ser uma linha reta de declive  $1/n$  e interceptar  $\log K_F$ . Os parâmetros  $K_F$  e  $1/n$  estão relacionados à capacidade de adsorção e eficiência de adsorção, respectivamente (SINGH; VERMA, 2019a). A equação da isoterma de Freundlich assume a forma (Equação 4):

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

A equação acima pode ser expressa na forma linearizada, tomando o logaritmo de cada lado:

$$\ln(q_e) = \ln(K_f) + b_f c_e \quad (5)$$

Em que:

$q_e$ : quantidade de soluto adsorvido ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$C_e$ : concentração de equilíbrio em solução ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$1/n$ : constante relacionada à heterogeneidade da superfície;

$K_f$ : constante de capacidade de adsorção de Freundlich ( $\text{mg.g}^{-1})(\text{mg.L}^{-1})^{b_f}$ .

A princípio, diferentemente do modelo de Langmuir, o modelo de Freundlich não exige valores iguais de energia na superfície adsorvedora, formando assim uma monocamada completamente igual. Conclui-se que a medida que  $q$  aumenta, o valor de  $C_e$  continua a aumentar (NASCIMENTO et al., 2014).

Ao analisar o valor de  $K$  e  $1/n$  pode-se chegar a algumas conclusões a partir do intercepto e declive. Se  $1/n = 1$ , então a adsorção é linear, isto é, os locais de adsorção são homogêneos por natureza e não há interação entre os locais adsorvidos. Se  $1/n$  é menor que 1, então a adsorção é favorável. Isso significa que a capacidade de adsorção aumenta e um novo sítio de adsorção aparece (BETHI; SONAWANE; BHANVASE, 2016).

Outro fator significativo que vale ressaltar, é que quanto maior for o valor de  $n$ , maior será a interação entre o adsorvente e o adsorvato. Apesar da equação de Freundlich ser capaz de modelar inúmeras possibilidades, ela é incapaz de prever resultados de equilíbrio de adsorção em faixas de concentração elevadas, e em concentrações muito baixas não é possível obter uma relação linear de adsorção (COONEY, 1999; NASCIMENTO et al., 2014).

### 3.5.3 Isotermas de Temkin

Segundo a equação isotérmica de Temkin, o calor de adsorção de todas as moléculas na camada diminui linearmente com a cobertura devido às interações adsorvente de adsorvente e a adsorção é caracterizada por uma distribuição uniforme das energias de ligação, até alguma energia de sobrecoerente (PICCIN et al., 2017). O modelo de Temkin é dado por (Equação 6):

$$q_e = B_1 \ln(K_T) + B_1 \ln(c_e) \quad (6)$$

Em que:  $B_1=RT/b$ ,  $B_1$  é constante de Temkin relacionada ao calor de adsorção ( $\text{J.mol}^{-1}$ );  $K_T$  é a constante de equilíbrio de ligação ( $\text{L.mg}^{-1}$ );  $R$  é a constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ); e  $T$  é a temperatura absoluta (K).

Esta equação de dois parâmetros leva em consideração interações adsorvente-adsorvato e a distribuição uniforme de energias de ligação. Esse efeito ocorre quando há uma distribuição de energias de ligação, que pode ser explicada se considerarmos a adsorção do adsorvato à sítios superficiais envolvendo contatos multivalentes. O modelo de Temkin prevê uma distribuição uniforme de energias de ligação sobre a população de sítios de ligação à superfície. Teoricamente, tal distribuição uniforme de energias de ligação surgiria de um arranjo verdadeiramente aleatório de sítios de ligação de superfície. A isoterma de Temkin representa a heterogeneidade de ligação com uma expressão simples que tem poder preditivo sobre uma ampla gama de concentrações. Com isso vantagens práticas importantes sobre outras isotermas devem ser consideradas: contém apenas dois parâmetros não minerados e pode ser expresso em forma fechada, é rigorosamente fundamentado em mecânica estatística (JOHNSON; ARNOLD, 1995).

#### 3.5.4 Isotermas de Dubinin–Radushkevich (D-R)

O modelo isotérmico de adsorção Dubinin-Radushkevich (D-R) foi concebido por Dubinin e seu colega de trabalho para estudos de vapores subcríticos em sólidos de micro poros, onde o processo de adsorção segue um mecanismo de preenchimento de poros em superfícies energeticamente não uniformes. D-R tem sido muito útil na distinção entre adsorção física e química para a remoção de alguns poluentes de soluções aquosas por adsorção em vários adsorventes (Hutson e Yang, 1997).

O modelo isotérmico Dubinin-Radushkevich (D-R) considera que o tamanho do adsorvente é comparável ao tamanho do micro poros, e a relação de equilíbrio de adsorção para uma determinada combinação de adsorbato-adsorvente pode ser

expressa independentemente da temperatura usando o potencial de adsorção ( $\epsilon$ ) (PICCIN et al., 2017). A equação de Dubinin-Radushkevich foi originalmente desenvolvida para processos de adsorção baseados no preenchimento de poros de adsorventes com superfície não homogênea e é utilizada na descrição de mecanismos de adsorção, considerando-se distribuição gaussiana da energia e superfícies heterogêneas (NASCIMENTO et al., 2014). A equação na sua forma não linear é dada pela Equação 7.

$$\ln(q_e) = \ln(q_s) - \beta\epsilon^2 \quad (7)$$

Sendo:  $q_s$  é a capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg.g}^{-1}$ );  $\beta$  é o coeficiente de atividade relacionado à energia livre média de adsorção ( $\text{mol}^2.\text{J}^{-2}$ ); e  $\epsilon$  é definido pela Equação 8:

$$\epsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{c_e}\right) \quad (8)$$

A energia livre média de adsorção por molécula de adsorbato -  $E$  ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ ) -, quando este é transferido da fase líquida para a superfície do sólido, é determinada através da Equação 9.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (9)$$

O valor de  $E$  é utilizado para prever o tipo de adsorção. Se o valor de  $E$  for inferior a  $8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , o processo de adsorção é controlado por um mecanismo físico, mas se o valor de  $E$  estiver entre  $8 - 16 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , o processo de adsorção é controlado por um mecanismo químico (BAGHERI et al., 2017; SHARIFPOUR et al., 2018)

### 3.6 ULTRASSOM

Variações de pressão em um fluxo e a propagação de ondas de pressão (ultrassom) podem gerar o fenômeno da cavitação, que em ambos os casos, é causado pela tensão em líquidos. Os efeitos químicos e físicos do ultrassom podem resultar da

interação direta ou indireta das ondas sonoras com a matéria. Por um lado, o ultrassom tem comprimentos de onda muito maiores do que as dimensões moleculares e por outro, a energia média é insuficiente para até mesmo modificar os níveis vibracionais (CRAVOTTO; CINTAS, 2012).

Através da cavitação acústica, isto é, rápida formação, crescimento e colapso violento de bolhas, o ultrassom promove e melhora as alterações químicas e físicas. Com a aplicação de ultrassom com intensidade que supere o limiar de cavitação, os ciclos de rarefação exercem pressão negativa capaz de exceder forças intermoleculares atrativas, criando cavidades no líquido é geralmente assumido que um líquido contém espaços microscópicos, cheios de gás ou vapor, que atuam como núcleos de cavitação. A natureza destes pode ser variada, desde fendas cheias de gás em superfícies sólidas ou matéria suspensa a esferas gasosas, ou mesmo vórtices quânticos em certos meios (CRAVOTTO; CINTAS, 2012).

A dinâmica da bolha é uma questão complexa, amplamente influenciada pelo ambiente local e pela intensidade aplicada (YOUNG, 1999), embora alguns aspectos preliminares sejam suficientes nessa visão geral. Na cavitação estável, as bolhas oscilam suavemente em torno de algum tamanho de equilíbrio e seu tempo médio de vida pode ser maior que um ciclo da pressão sonora. Em contrapartida, as cavidades transitórias geralmente existem por menos de um ciclo e elas entrarão em colapso violentamente, liberando energia cinética suficiente para conduzir reações químicas. Em altas intensidades, as bolhas de cavitação transientes produzirão altas temperaturas e pressões no colapso, e são os causadores da maioria dos efeitos químicos e mecânicos, como erosão, limpeza, clivagem de ligação, agregação molecular, sono luminescência, entre outros (CRAVOTTO; CINTAS, 2012).

Uma teoria capaz de racionalizar a natureza da cavitação é o modelo “*hot spot*”, na qual após o colapso da cavidade, o líquido circundante extinguirá rapidamente uma entidade localizada de curta duração (*hot spot*) com temperaturas na faixa de 4500-5000 K e pressões superiores a 1000 atms. Como esse evento ocorre numa vida útil de alguns microssegundos e taxas de resfriamento de cerca de  $10^{10} \text{ K}^{-1}$ , esse processo quase-adiabático de alta energia exerce uma influência profunda nas propriedades físicas do líquido de cavitação e determina o destino químico de soluções (SUSLICK et al., 1991). Vale a pena notar que as temperaturas de cavitação,

que também são dependentes de solventes, solutos presentes e condições de trabalho, constituem um grande desafio científico. Temperaturas precisas são fundamentais para elucidar a natureza da cavitação e podem oferecer pistas para nos ajudar a entender melhor a reatividade química sob a sonificação (CRAVOTTO; CINTAS, 2012).

O colapso da cavidade sob condições heterogêneas, como parte de uma interface líquido-sólido, é essencialmente diferente, e outros efeitos colaterais aparecem (MASON, T., 1996; MASON, T. J.; LORIMER, 2002). O colapso de um lado da bolha dá origem a um jato líquido violento direcionado para a superfície. Os efeitos líquidos são a limpeza da superfície, a destruição de camadas limites e melhorias concomitantes na transferência de massa e calor (CRAVOTTO; CINTAS, 2012).

### **3.6.1 Propriedades do Ultrassom**

#### **3.6.1.1 Formação de bolhas em cavitação acústica**

Na cavitação acústica, as ondas sonoras impõem uma pressão sinusoidal sobre as cavidades existentes ou bolhas em solução (GOLDBERG; LIU; FORSBERG, 1994). Durante o ciclo de pressão negativa, o líquido é separado em locais contendo impurezas gasosas, conhecidas como “*weak spots*” no fluido. Existem três mecanismos conhecidos para a formação de bolhas (FERRARA; POLLARD; BORDEN, 2007). Um mecanismo envolve bolhas preexistentes no líquido que são estabilizadas contra a dissolução porque a superfície é revestida com contaminantes, como uma pele de impureza orgânica. Um segundo mecanismo depende da existência de partículas sólidas no líquido como gás preso, onde ocorre a nucleação. Também podem haver minúsculas fendas nas paredes do vaso ou recipiente onde o gás é preso. A pressão dentro de uma fenda de gás é menor que a pressão de líquido externa. Consequentemente, o gás se difunde na bolsa de gás, fazendo com que as bolhas cresçam. Uma bolha é então criada quando a bolsa de gás se afasta da fenda sob a influência das forças de radiação acústica. O mecanismo final é a geração de

novas bolhas pela fragmentação de uma bolha maior (LEONG; ASHOKKUMAR; KENTISH, 2016).

#### 3.6.1.2 Cavitação

O ultrassom é transmitido através de qualquer substância, sólido - líquido ou gás, que possua propriedades elásticas. Em líquidos e gases, a oscilação de partículas causa movimentos internos do líquido de expansão e compressão. Os ciclos de compressão unem as moléculas, enquanto os ciclos de expansão as separam. Se a intensidade dos US for alta o suficiente, o ciclo de expansão pode criar bolhas ou cavidades no líquido. Este processo no qual as bolhas se formam, crescem e sofrem colapso implosivo, é conhecido como "cavitação" (PRIEGO-CAPOTE; CASTRO, 2004).

#### 3.6.1.3 O limiar de cavitação

Quando o ultrassom de muito baixa potência é passado através de um líquido e a potência é gradualmente elevada, um ponto será alcançado onde a cavitação começa. Este chamado limiar de cavitação pode frequentemente ser detectado pelo início de um ruído "*fizzing*". É somente em potências acima do limiar de cavitação que a sonoquímica pode ocorrer, porque só então as grandes energias associadas ao colapso cavitacional podem ser liberadas no fluido (MASON, T.; PETERS, 2002).

#### 3.6.1.4 Modos de Cavitação

Uma vez nucleada, uma bolha pode exibir diferentes modos de comportamento, dependendo da frequência de oscilação, da pressão de condução acústica e do raio da bolha. Para pequenas bolhas a baixas pressões de condução, a bolha sofre pulsações radiais sinusoidais de baixa amplitude na frequência acústica. Sob essas condições, a difusão retificada não ocorre e a bolha simplesmente se dissolve

novamente ao longo do tempo. Isso é geralmente chamado de modo de respiração. Conforme a pressão acústica aumenta, um limiar é passado acima do qual a bolha passará por cavitação estável. Neste modo, a bolha oscila em um padrão característico que está longe de ser sinusoidal, mas é replicado identicamente por longos períodos de tempo (LEONG; ASHOKKUMAR; KENTISH, 2016).

### **3.6.2 Princípios Físicos da aplicação do Ultrassom**

O ultrassom tem efeitos físicos, vibrações e fluidos acústicos produzidos por ondas ultrassônicas, juntamente com “*micro-treaming*”, “*microstreamers*”, micro jatos e ondas de choque produzidas por bolhas cavitacionais resultam em movimento de fluido turbulento e um grande gradiente de velocidade em microescala nas proximidades de bolhas cavitacionais (LEIGHTON, 1995). O streaming acústico é o resultado de um meio líquido que absorve a energia acústica das ondas sonoras (LEIGHTON, 1995).

#### **3.6.2.1 Efeitos físicos**

As ondas de pressão formadas pelo ultrassom em propagação causarão forças de radiação, ondas estacionárias e cavitação acústica. Quando uma onda ultrassônica passa através de uma bolha, parte da energia é dispersa e parte da energia é consumida pela atenuação. Ambos os processos levam à conversão de energia acústica em calor (MASON, T.; PETERS, 2002).

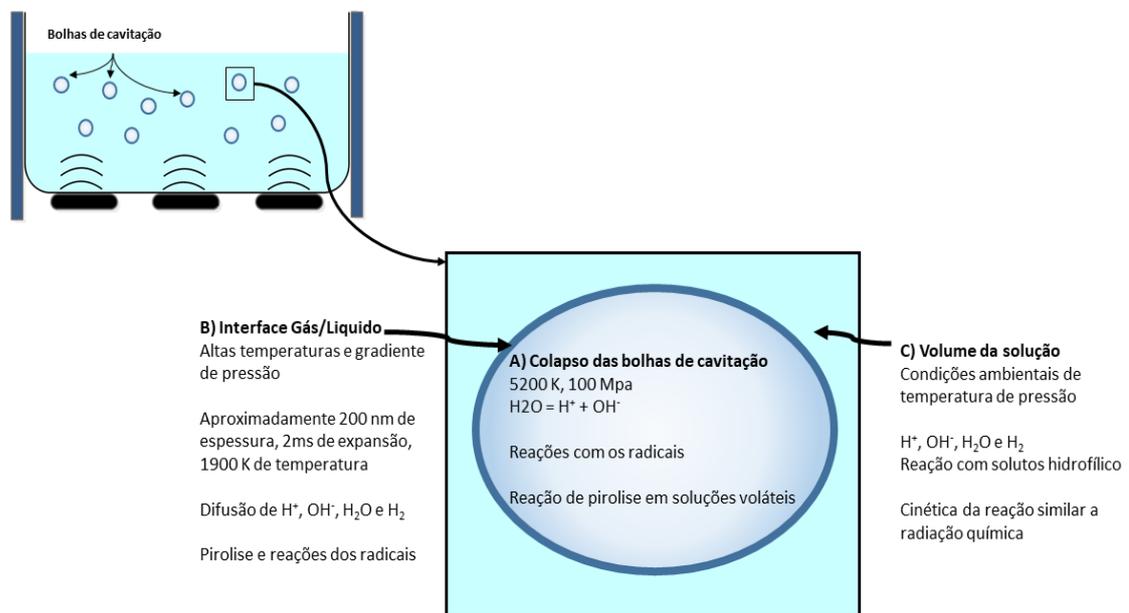
#### **3.6.2.2 Efeitos químicos**

Os efeitos químicos da cavitação ultrassônica são causados pela formação de radicais hidroxila e hidrogênio nas cavidades colapsadas (MAKINO; M. MOSSOBA; RIESZ,

1982). Radicais reagem uns com os outros e com solutos presentes no meio líquido (NADDEO; LANDI; BELGIORNO, 2010).

Reações químicas em um líquido de cavitação ocorrem em três regiões: o gás dentro de uma cavidade, a interface entre uma cavidade de gás e um líquido e o líquido e o sólido (SUSLICK et al., 1991). A Figura 2 mostra um diagrama dessas três regiões em um líquido de cavitação, onde ocorrem reações e processos químicos (NADDEO; LANDI; BELGIORNO, 2010).

Figura 2 - Diagrama esquemático de três regiões da cavitação em líquidos em que as reações acontecem. A) região de colapso das bolhas de cavitação B) Interface Gás/Líquido C) Volume da solução.



Fonte: adaptado de (NADDEO; LANDI; BELGIORNO, 2010)

Altas temperaturas e pressões ocorrem dentro da bolha de gás em colapso, de acordo com a teoria dos 'Hot Spots' (CHOWDHURY; VIRARAGHAVAN, 2009). Ambos causam a dissociação térmica do vapor de água nos radicais hidroxila e hidrogênio. Os radicais hidroxila e hidrogênio nas cavidades de gás reagem com outros radicais que produzem água, peróxido de hidrogênio e gás hidrogênio, como mostrado na Figura 2, ou com outros componentes gasosos como solutos orgânicos voláteis (NADDEO; LANDI; BELGIORNO, 2010; SEHGAL; WANG, 1981).

A segunda região onde ocorrem as reações químicas está na interface entre as cavidades de gás quente e o líquido. Grandes gradientes de temperatura e pressão existem nesta região (RIESZ; BERDAHL; CHRISTMAN, 1985).

### **3.6.3 Equipamentos de Ultrassom**

Qualquer que seja a aplicação de sono química a ser estudada ou desenvolvida, há dois componentes essenciais: um meio no qual o som deve passar e uma fonte de vibrações de alta energia. Em geral, o meio usado será um líquido, porque a sono química é dirigida por cavitação acústica, que só pode ocorrer em líquidos (MASON, T. J.; LORIMER, 2002).

A geração e aplicação de ultrassom em meios aquosos é usualmente feita utilizando duas configurações: num banho ultrassônico, onde, vários elementos transdutores são fixados externamente ao fundo e / ou paredes de um recipiente de metal líquido, tipicamente de forma retangular e aberto no topo; numa haste de metal excitada ultrassonicamente com diâmetro de retração em direção à sua extremidade. A sua ponta oscila submersa diretamente no líquido (METTIN; CAIRÓS, 2006).

#### **3.6.3.1 Transdutores piezelétricos**

Atualmente, o método mais comum empregado na geração e detecção de ultrassom utiliza as propriedades piezelétricas de certos cristais, onde o quartzo é comumente utilizado (MASON, T. J.; LORIMER, 2002). Os piezelétricos produzem dois efeitos em suas configurações.

O efeito direto, que ocorre quando a pressão é aplicada através das grandes superfícies da seção, uma carga é gerada em cada face igual em tamanho, mas de sinal oposto. Essa polaridade é invertida se a tensão for aplicada nas superfícies (MASON, T. J.; LORIMER, 2002).

O efeito inverso, quando uma carga é aplicada a uma face da seção e uma carga igual, porém oposta, à outra face, então toda a seção de cristal expandirá ou contrairá, dependendo da polaridade das cargas aplicadas (MASON, T. J.; LORIMER, 2002).

### 3.6.3.2 Banho de limpeza ultrassônica

Esta é provavelmente a peça mais acessível e mais barata de equipamento ultrassônico disponível e é por essa razão que muitos sono químicos começam seus estudos usando banhos de limpeza (MASON, T. J.; LORIMER, 2002).

A construção de um banho é muito simples, geralmente consiste em um tanque de aço inoxidável com transdutores presos à sua base. O sistema de baixa intensidade utiliza uma densidade de potência na face do transdutor da ordem  $1-2 \text{ W.cm}^{-2}$  para um transdutor piezelétrico moderno. A frequência e a potência de um banho ultrassônico dependem do tipo e número de transdutores utilizados na composição do banho ultrassônico (MASON, T. J.; LORIMER, 2002).

O banho ultrassônico apresenta algumas limitações que as vezes impossibilitam a utilização:

- O controle de temperatura não é fácil, pois a maioria dos banhos de limpeza aquece durante a operação, especialmente durante um período prolongado de uso.
- Os banhos de limpeza não operam todos na mesma frequência e resulta em divergência nos resultados, particularmente quando se tenta reproduzir os relatados na literatura (MASON, T. J.; LORIMER, 2002).

### 3.6.4 Adsorção assistida por Ultrassom

O movimento do fluido aumenta os processos físicos de transferência de massa entre as interfaces sólido-líquido e líquido-gás. Sendo assim, os efeitos sono físicos do ultrassom podem facilitar a mistura, decompor partículas e macromoléculas,

processos de dessorção, extração e limpeza. Durante a aplicação do ultrassom, os efeitos do ultrassom são combinações de efeitos sono químicos e sono físicos. As vantagens do ultrassom incluem potencial de oxidação livre de produtos químicos, termólise e a degradação por cisalhamento e processos de transferência de massa aprimorados (DONG CHEN, 2012).

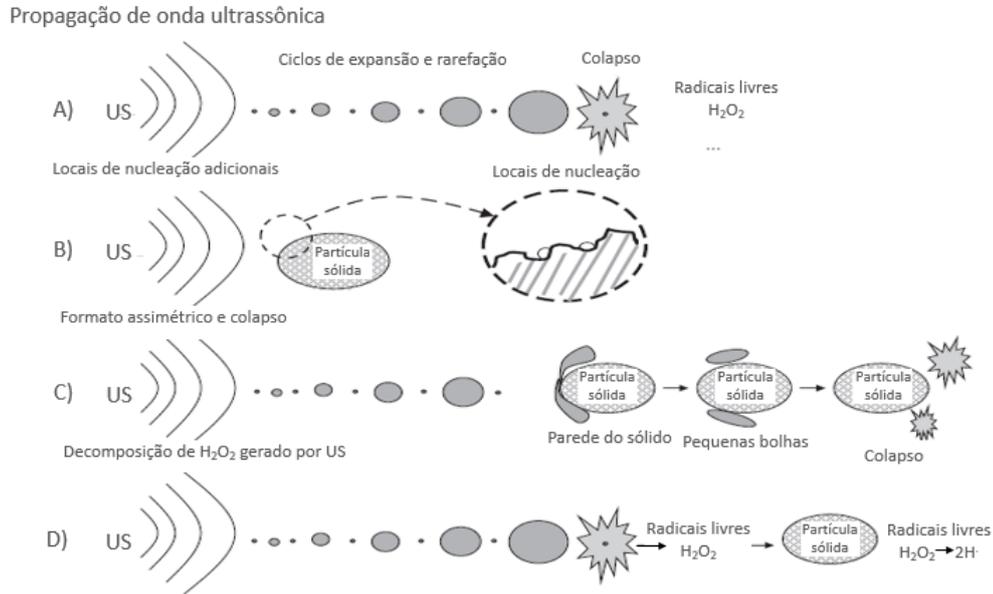
A partir disso, uma estratégia para melhorar a eficiência de degradação de poluentes orgânicos em água é combinar a irradiação de US, com a presença de um catalisador sólido. A presença de partículas sólidas fornece núcleos adicionais para os fenômenos de cavitação, aumentando o número de eventos de cavitação que resultam no aumento da atividade de desempenho de degradação. Da mesma forma, em um meio sólido-líquido bifásico, irradiado pelo poder US, o tamanho de partícula sólido é reduzido, levando a um aumento da área de superfície com a subsequente taxa de aumento de mistura de fase e transferência de massa. No entanto, uma grande quantidade de sólidos pode levar à dispersão das ondas sonoras com a diminuição da energia transferida para o meio de reação (MELERO et al., 2012).

Nesses casos, onde a degradação é controlada por radicais livres dentro da fase líquida, a presença de diferentes oxidantes, como o peróxido de hidrogênio e o ozônio, mostrou amplificar a adsorção. O aumento da remoção de poluentes tem sido atribuído ao crescimento da adsorção de poluentes na superfície sólida, à limpeza contínua e à ativação da superfície do catalisador, bem como à maior taxa de transporte de massa, resultante dos efeitos turbulentos da cavitação (MELERO et al., 2012).

A presença de partículas dispersas na solução líquida durante a sonicação fornece locais de nucleação adicionais para eventos de cavitação sobre a sua superfície, aumentando o número de microbolhas na solução. Além disso, este fato provou ser altamente influenciado pela rugosidade das partículas (Figura 3 - A) (KECK; GILBERT; KÖSTER, 2002). As partículas também podem atuar como uma parede para a transmissão de bolhas, produzindo um colapso assimétrico das bolhas de cavitação e levando à geração de um grande número de pequenas bolhas (Figura 3 - C) (MELERO et al., 2012). Ambos os fenômenos produzem um aumento de micro cavidades que elevam o rendimento da oxidação sono química. O colapso assimétrico de microbolhas sobre a superfície sólida também oferece a degradação adicional de

poluentes adsorvidos pela energia liberada durante a implosão “*in situ*” de cavidades (MELERO et al., 2012).

Figura 3 - Tipos diferentes de efeitos ultrassônicos na presença de partículas sólidas



Fonte: Adaptado de (MELERO et al., 2012)

Alguns componentes das partículas sólidas podem ter uma atividade catalítica para a decomposição do peróxido de hidrogênio gerado com a aplicação de US. É o caso de partículas sólidas contendo ferro ou outras espécies metálicas (DAI et al., 2006) que fornecem  $OH^-$  adicionais a partir da decomposição do peróxido de hidrogênio para a oxidação de poluentes (Figura 3 - D) (MELERO et al., 2012).

Diversos autores investigaram minuciosamente a influência de diferentes íons sólidos na degradação sonoquímica de compostos orgânicos. Particularmente, o  $TiO_2$  tem sido amplamente empregado em diferentes trabalhos com o objetivo principal de explorar futuras combinações entre irradiação ultrassônica e UV-visível (MELERO et al., 2012; PANDIT; GOGATE; MUJUMDAR, 2001).

No entanto,  $TiO_2$  também tem sido utilizado em sistemas assistidos por ultrassom. Vários autores propuseram que o sucesso do sistema US /  $TiO_2$  não é devido apenas à geração de sítios de nucleação para bolhas de cavitação pela presença de partículas de  $TiO_2$ , mas também é resultado do efeito de sonoluminescência (GAITAN et al., 1992; MELERO et al., 2012).

A combinação de US com carvão ativado também tem sido estudada na literatura para a degradação de poluentes orgânicos. Os resultados obtidos mostraram um aumento

na adsorção (BERNARDO et al., 2006). A maior eficiência desse processo, quando comparada à adsorção silenciosa, é atribuída à ruptura de partículas de grafite esfoliada por sonicação, com diminuição do tamanho das partículas e consequente aumento da área de superfície disponível para a adsorção do corante (LI, J.-T. et al., 2007).

O ferro elementar de ferro zero valente (ZVI – ‘*zero valent iron*’) tem sido utilizado para a sonodegradação de poluentes orgânicos como catalisador sólido de baixo custo. Sabe-se que o uso de ZVI, sob condições ácidas, promove sua oxidação a  $Fe^{2+}$ . O  $Fe^{2+}$  formado pelas reações reagem rapidamente com as moléculas de  $H_2O_2$  geradas pelo ultrassom para produzir radicais hidroxila adicionais no meio aquoso, regenerando assim o  $Fe^{3+}$  (MELERO et al., 2012; MESSELE et al., 2015).

O colapso das bolhas de cavitação perto da superfície sólida causa micro jatos que atingem a superfície e produzem ondas de choque assimétricas. Esse fenômeno resulta na conhecida ação de limpeza ultrassônica, que elimina a camada de óxido de ferro e, conseqüentemente, regenera e reativa a superfície do catalisador (LIU, Haining et al., 2007).

### **3.6.5 Parâmetros que afetam o Ultrassom**

Os parâmetros que afetam a cavitação podem ser subdivididos em acústico (frequência, intensidade, pulso), parâmetros do solvente (viscosidade, tensão superficial, pressão de vapor, condutividade térmica, compressibilidade, velocidade do som, matéria dissolvida) e externo (gás borbulhado, temperatura, pressão) (MASON, T.; PETERS, 2002). Os parâmetros mais significativos para este trabalho serão dissertados abaixo.

#### **3.6.5.1 Frequência**

À medida que a frequência de irradiação é elevada, a fase de rarefação reduzida e isto trará três conseqüências. Será necessário aumentar a amplitude (potência) da

irradiação para manter uma quantidade equivalente de cavitação no sistema (MASON, T.; PETERS, 2002). Para baixa frequência, onde existe um longo ciclo acústico, grandes bolhas são criadas. Em alta frequência, o ciclo acústico é curto e, portanto, as bolhas são menores. A consequência de bolhas menores é um colapso de cavitação menos violento (MASON, T.; PETERS, 2002).

#### 3.6.5.2 Intensidade

A intensidade acústica deve exceder um valor limiar para induzir a cavitação. Em baixas frequências, as intensidades requeridas são menores quando se comparado com altas frequências. A formação e a atividade da bolha de pulso podem ser alteradas por ultrassom pulsado, dependendo da largura do pulso (um pequeno número de ciclos), da forma da onda e do intervalo entre os pulsos (MASON, T.; PETERS, 2002).

#### 3.6.5.3 Temperatura

Um aumento na temperatura ambiente diminui a viscosidade e a tensão superficial, bem como aumenta a pressão de vapor do solvente. Assim, o limiar de cavitação se torna menor e uma intensidade menor é necessária para induzir a cavitação. No entanto, o colapso da bolha é menos violento quanto mais vapor pode entrar na mesma. Outra característica que deve ser considerado é que, em temperaturas mais altas, aproximando-se do ponto de ebulição do solvente, um grande número de bolhas de cavitação é gerado simultaneamente. Estes irão atuar como uma barreira para a transmissão de som e amortecer a energia ultrassônica efetiva da fonte que entra no meio líquido (MASON, T.; PETERS, 2002).

#### 3.6.5.4 Pressão externa

O aumento da pressão externa significará que uma maior pressão de rarefação é necessária para iniciar a cavitação. Conseqüentemente, a formação de bolhas sob tais condições exigirá uma intensidade acústica maior do que a requerida sob a pressão atmosférica. Mais importante, elevar a pressão externa dará origem a uma intensidade maior de colapso cavitacional e, conseqüentemente, a um melhor efeito sono químico (MASON, T.; PETERS, 2002).

### 3.7 FLUXO CONTÍNUO COM PRESSÃO ASSISTIDO POR ULTRASSOM

A desvantagem inerente ao reator em batelada é a separação do adsorvente após o tratamento, que pode ser superado através do processo de fluxo contínuo com pressão em um reator. Essa abordagem é benéfica ao fornecer uma área superficial ativa e mais alta do adsorvente para o tratamento, menor tempo de permanência com perda muito desprezível de adsorvente e maior queda de concentração de poluente no reator (MESHRAM et al., 2011).

A adsorção contínua é adequada para o tratamento de grandes volumes de efluentes e é uma etapa fundamental para viabilizar a operação de adsorção (SHEYDAEI et al., 2019). Geralmente, o uso eficiente da energia ultrassônica para aplicar essa tecnologia é um gargalo para introduzi-la na indústria. Portanto, um projeto viável de reator, configuração e disposição de fluxo deve ser considerado para a ampliação do processo sonoquímico (RAHIMI et al., 2019).

Os reatores tradicionais de batelada são comumente usados para a produção de intermediários farmacêuticos ativos e outros processos químicos. Embora tenham sido feitas tentativas para examinar o uso de reatores de fluxo contínuo com pressão para substituir reatores de grandes volumes, a utilização da tecnologia de fluxo contínuo com pressão foi limitada por fatores como entupimento de microcanais e baixa eficiência. A tecnologia de fluxo contínuo (meso-fluxo) oferece várias vantagens sobre um processo em lote; operações simplificadas, tempo de reação reduzido, controle preciso do processo e maior reprodutibilidade. O US têm a capacidade de oferecer um aporte de alta energia para aumentar o rendimento do produto em

processos heterogêneos e homogêneos (TU; HOCHLOWSKI; DJURIC, 2012). De acordo com Bogdan e Sach (2009) e Bogdan e James (2010) demonstraram reações de clique inter e intra-moleculares em um processo de fluxo contínuo com pressão.

O projeto de sistemas contínuos é mais desafiador para implementar e operar, pois as forças decorrentes do fluxo do produto devem ser equilibradas com as forças acústicas durante o processo de adsorção, contudo o rendimento é potencialmente mais alto em comparação com os sistemas em batelada. Enquanto os sistemas de microescala podem implementar dispositivos de divisão de fluxo para colher produtos, sistemas alimentares de larga escala consistem em arranjos multinodais que tornam isso impossível. O material de alta densidade irá se agrupar no fundo do reator e pode ser varrido intermitentemente pela área de subfluxo da câmara. O material de baixa densidade flutua para o topo e, por movimento lento do fluxo, é deslocado para uma área de coleta de excesso de fluxo. Sistemas de controle cuidadosamente projetados devem ser implementados para manter a qualidade do produto. Também deve-se tomar cuidado ao aumentar a entrada de energia, pois isso deve ser equilibrado com o resfriamento para evitar aumento excessivo de temperatura que pode afetar na adsorção (LEONG et al., 2015).

## 4. CONCLUSÃO

---

O protótipo que obteve o melhor desempenho de remoção de ferro, com o menor tempo de residência foi o P-IV, que nas condições otimizadas, removeu 96% (m.v<sup>-1</sup>) de Fe de uma solução de 6 mg.L<sup>-1</sup> de sulfato ferroso, enquanto que o mesmo sistema sem ultrassom, apresentou uma eficiência de remoção de Fe de 71% (m.v<sup>-1</sup>). É importante evidenciar que mesmo na ausência de US o processo de adsorção ocorre, porém com uma eficiência de remoção de Fe inferior.

O protótipo P-IV foi desenvolvido e otimizado por um planejamento de experimentos (delineamento de composto central rotacional (DCCR)). As melhores condições operacionais foram: massa de adsorvente (140g), tempo de US (13 min), pressão (3 Bar), temperatura (40 °C) e vazão (30 mL.min<sup>-1</sup>).

A isoterma de adsorção obtida utilizando os resultados do protótipo é favorável. O modelo de Dubinin-Radushkevich apontou que é a adsorção física que rege as reações do sistema. A modelagem matemática de Temkin e de Dubinin-Radushkevich foram as que melhor descreveram os processos adsorptivos, presumindo que a energia de adsorção de todas as moléculas na camada diminua linearmente com a cobertura devido às interações adsorvente com o adsorbato.

Os resultados obtidos utilizando uma solução contendo diferentes cátions, nas condições otimizadas pelo DCCR, tanto na aplicação indireta de US quanto no teste silencioso, indicaram uma redução de: Fe em 64% com US e 36% sem US; Ni em 15% com US e 21% sem US; Zn em 20% com US e 25% sem US; o Sr não apresentou remoção para o sistema com ultrassom e 19% sem ultrassom. Observou-se que o Fe apresentou uma maior eficiência de remoção na presença de US/pressão e em teste silencioso uma maior adsorção quando comparado com os demais cátions. No níquel e zinco, não houve diferença significativa em ambos os casos (com e sem US). Por fim, no Manganês e Estrôncio, apresentou-se eficiência de remoção apenas em teste silencioso.

O material adsorvente demonstrou alta capacidade adsorptiva, podendo ser utilizado para tratamento de volumes superiores a 18 litros de uma solução 10 mg.L<sup>-1</sup> de sulfato ferroso, com uma massa de apenas 140 g de adsorvente. A eficiência de remoção de

Fe inicial para o sistema foi de 96%, e após o tratamento de 18 litros da solução a eficiência de remoção de Fe foi de 87%.

O Protótipo P-IV, quando utilizado para tratamento de uma amostra de água de poço artesiano, com concentração de Fe inicial de  $2,74 \pm 0,09 \text{ mg.L}^{-1}$ , alcançou uma eficiência de remoção do Fe (36% m.v<sup>-1</sup>), ao passo que o sistema sem US atingiu apenas 8% (m.v<sup>-1</sup>) de remoção de Fe. Os testes em água de poço artesiano apontaram uma remoção de Fe inferior quando comparado aos resultados em solução de sulfato ferroso. possível hipótese para essa redução na eficiência de remoção dos metais, existe a chance dos cátions contidos na solução estejam competindo para encontrar um sítio ativo disponível no adsorvente para que possa ocupar. Isso ocorre devido a uma tendência de competição entre vários metais por sítios ativos de adsorção, sendo que, o número de sites de adsorção ativos na superfície do adsorvente é limitado.

Conclui-se, portanto, que a metodologia empregando fluxo contínuo e adsorção em cerâmica porosa, assistida por aplicação indireta de ultrassom, mostrou-se eficiente para remoção de Fe em solução de sulfato ferroso.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

ADEWUYI, Y. Sonochemistry in Environmental Remediation. 1. Combinative and Hybrid Sonophotocatalytic Oxidation Processes for the Treatment of Pollutants in Water. **Environmental science & technology**, v. 39, p. 3409–3420, 1 jun. 2005.

AHARONI, C.; UNGARISH, M. Kinetics of activated chemisorption. Part 2.— Theoretical models. **J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1**, v. 73, 1 jan. 1977.

ARAVIND, J. et al. Optimization of Chromium(VI) Biosorption Using Gooseberry Seeds by Response Surface Methodology. **Global Journal of Environmental Science and Management**, v. 2, n. 1, p. 61–68, 1 jan. 2016. Disponível em: <[https://www.gjesm.net/article\\_14835.html](https://www.gjesm.net/article_14835.html)>.

ARTHUR I. VOGEL et al. **ANÁLISE QUÍMICA QUANTITATIVA**. 6. ed. São Paulo: LTC, 2002.

ASFARAM, A. et al. Synthesis of magnetic  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based nanomaterial for ultrasonic assisted dyes adsorption: Modeling and optimization. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 32, p. 418–431, 2016. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417716301092>>.

ASNIN, L. D.; FEDOROV, A. A.; CHEKRYSHKIN, Y. S. Thermodynamic parameters of adsorption described by the logarithmic Temkin isotherm. **Russian Chemical Bulletin**, v. 50, n. 2, p. 217–219, 2001. Disponível em: <<https://doi.org/10.1023/A:1009509813738>>.

BAHRAMI, M.; AMIRI, M. J.; BAGHERI, F. Optimization of Crystal Violet Adsorption by Chemically Modified Potato Starch Using Response Surface Methodology. **Pollution**, v. 6, n. 1, p. 159–170, 2020. Disponível em: <[https://jpoll.ut.ac.ir/article\\_74310.html](https://jpoll.ut.ac.ir/article_74310.html)>.

BANDARI, F.; SAFA, F.; SHARIATI, S. Application of Response Surface Method for Optimization of Adsorptive Removal of Eriochrome Black T Using Magnetic Multi-Wall Carbon Nanotube Nanocomposite. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 40, n. 12, p. 3363–3372, 2015. Disponível em:

<<https://doi.org/10.1007/s13369-015-1785-8>>.

BASTOS, A. C. et al. **Monitoramento da Influência da Pluma do Rio Doce após o rompimento da Barragem de Rejeitos em Mariana/MG – Novembro de 2015: Processamento, Interpretação e Consolidação de Dados.** . Vitória, 2017.

BEHERA, B.; DAS, M.; RANA, G. S. Studies on ground water pollution due to iron content and water quality in and around, Jagdalpur, Bastar district, Chattisgarh, India. v. 4, p. 3803–3807, 1 jan. 2012.

BERGER, P. D.; MAURER, R. E.; CELLI, G. B. **Experimental design: With applications in management, engineering, and the sciences: Second edition.** 2. ed. Boston, USA: Springs, 2017.

BERNARDO, E. C. et al. Enhancement of saccharin removal from aqueous solution by activated carbon adsorption with ultrasonic treatment. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 13, n. 1, p. 13–18, 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417705000088>>.

BETHI, B.; SONAWANE, S.; BHANVASE, B. Role of Process Intensification by Ultrasound. In: ASHOKKUMAR, M. et al. (Org.). **Encycl. Color Sci. Technol.** 1. ed. Melbourne: Springs, 2016. p. 849.

BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. Removal of natural organic matter (NOM) and its constituents from water by adsorption – A review. **Chemosphere**, v. 166, p. 497–510, 2017. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653516312991>>.

BOGDAN, A. R.; JAMES, K. Efficient Access to New Chemical Space Through Flow—Construction of Druglike Macrocycles Through Copper-Surface-Catalyzed Azide–Alkyne Cycloaddition Reactions. **Chemistry – A European Journal**, v. 16, n. 48, p. 14506–14512, 27 dez. 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/chem.201002215>>.

BOGDAN, A. R.; SACH, N. W. The Use of Copper Flow Reactor Technology for the Continuous Synthesis of 1,4-Disubstituted 1,2,3-Triazoles. **Advanced Synthesis & Catalysis**, v. 351, n. 6, p. 849–854, 1 abr. 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/adsc.200800758>>.

CHAI, X. et al. ROS-mediated iron overload injures the hematopoiesis of bone marrow by damaging hematopoietic stem/progenitor cells in mice. **Scientific reports**, v. 5, p. 10181, 13 maio 2015.

CHATURVEDI, S.; DAVE, P. N. Removal of iron for safe drinking water.

**Desalination**, v. 303, p. 1–11, 2012. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916412003633>>.

CHOWDHURY, P.; VIRARAGHAVAN, T. Sonochemical degradation of chlorinated organic compounds, phenolic compounds and organic dyes – A review. **Science of The Total Environment**, v. 407, n. 8, p. 2474–2492, 2009. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969708012783>>.

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969708012783>>.

CONAMA. **RESOLUÇÃO No 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005**, 2005

COONEY, D. o. **Adsorption Design of Wastewater treatment**. 1. ed. Florida - USA:

CRC Press, 1999.

CRAVOTTO, G.; CINTAS, P. Introduction to Sonochemistry: A Historical and Conceptual Overview. In: DONG CHEN; SHARMA, sAnjAy K.; MUDHOO, Ack.

(Org.). . **Handb. Appl. UltrAsoUnd Sonochemistry Sustain**. 1. ed. New York -

USA: CRC Press, 2012. p. 23–32.

CUI, W. et al. Adsorption study of selenium ions from aqueous solutions using MgO nanosheets synthesized by ultrasonic method. **Journal of Hazardous Materials**, v. 341, 1 ago. 2017.

DAI, Y. et al. Mechanism of the enhanced degradation of pentachlorophenol by ultrasound in the presence of elemental iron. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 3, p. 1424–1429, 2006. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389406003979>>.

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389406003979>>.

DONG CHEN. Applications of Ultrasound in Water and Wastewater Treatment. In:

DONG CHEN; SHARMA, S. K.; ACKMEZ MUDHOO (Org.). . **Handb. Appl.**

**UltrAsoUnd Sonochemistry Sustain**. 1. ed. New York - USA: CRC Press, 2012. p.

373–399.

DOS SANTOS, D.; MEURER, E.; A. BISSANI, C. Fenômenos de Sorção em Solos.

p. 117–162, 1 jan. 2006.

DUARTE, H. A. FERRO - UM ELEMENTO QUÍMICO ESTRATÉGICO QUE PERMEIA HISTÓRIA, ECONOMIA E SOCIEDADE. **Quimica Nova**, v. 42, n. 10, p. 1146–1153, 2019.

DUBININ, M. M. The Potential Theory of Adsorption of Gases and Vapors for Adsorbents with Energetically Nonuniform Surfaces. **Chemical Reviews**, v. 60, n. 2, p. 235–241, 1 abr. 1960. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr60204a006>>.

FERRARA, K.; POLLARD, R.; BORDEN, M. Ultrasound Microbubble Contrast Agents: Fundamentals and Application to Gene and Drug Delivery. **The Annual Review of Biomedical Engineering**, v. 9, p. 415–447, 2007.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p. 2–10, 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894709006147>>.

FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 3, p. 407–418, 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479710004147>>.

FUNK, W; DAMMANN, V.; DONNEVERT, G. **Quality assurance in analytical chemistry: applications in environmental, food, and materials analysis, biotechnology, and medical engineering**. 2. ed. Gießen - Alemanha: Wiley-VCH, 2007.

FUNK, Werner; DAMMANN, V.; DONNEVERT, G. **Quality Assurance in Analytical Chemistry: Applications in Environmental, Food and Materials Analysis, Biotechnology and Medical Engineering**. ISBN10: 3-527-31114-9. 2. ed. Gießen-Friedberg (Germany): Wiley-VCH, 2006. v. 2.

GAITAN, D. et al. Sonoluminescence and Bubble Dynamics for a Single Stable Cavitation Bubble. **Journal of The Acoustical Society of America - J ACOUST SOC AMER**, v. 91, 1 jun. 1992.

GHOSAL, P. S.; GUPTA, A. K. Development of a generalized adsorption isotherm

model at solid-liquid interface: A novel approach. **Journal of Molecular Liquids**, v. 240, p. 21–24, 2017. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732217302672>>.

GHOSH, D.; SOLANKI, H.; PURKAIT, M. K. Removal of Fe(II) from tap water by electrocoagulation technique. **Journal of Hazardous Materials**, v. 155, n. 1, p. 135–143, 2008. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389407016688>>.

GHOSH, G. C. et al. Removal of Methyl Orange Dye from Aqueous Solution by a Low-Cost Activated Carbon Prepared from Mahagoni (*Swietenia Mahagoni*) Bark. **Pollution**, v. 6, n. 1, p. 171–184, 2020. Disponível em:

<[https://jpoll.ut.ac.ir/article\\_74307.html](https://jpoll.ut.ac.ir/article_74307.html)>.

GOLDBERG, B. B.; LIU, J.-B.; FORSBERG, F. Ultrasound contrast agents: A review. **Ultrasound in Medicine & Biology**, v. 20, n. 4, p. 319–333, 1994. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0301562994900019>>.

GOMES, L. E. de O. et al. The impacts of the Samarco mine tailing spill on the Rio Doce estuary, Eastern Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 120, n. 1, p. 28–36, 2017. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X17303636>>.

GUALTIERI, A. F. et al. Iron from a geochemical viewpoint. Understanding toxicity/pathogenicity mechanisms in iron-bearing minerals with a special attention to mineral fibers. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 133, p. 21–37, 2019.

Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0891584918312991>>.

HAIDER CHRISTIAN. **Electrodes in Potentiometry**: Metron. , 2004

HARTMANN, J. et al. Iron overload impairs proliferation of erythroid progenitors cells (BFU-E) from patients with myelodysplastic syndromes. **Leukemia research**, v. 37, 19 dez. 2012.

JOHNSON, R. D.; ARNOLD, F. H. The temkin isotherm describes heterogeneous protein adsorption. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Protein Structure and Molecular Enzymology**, v. 1247, n. 2, p. 293–297, 1995. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/016748389500006G>>.

KASHAPOVA, R. et al. Ultrasound in the manufacture of medical instruments. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 412, p. 12095, 23 out. 2018.

KECK, A.; GILBERT, E.; KÖSTER, R. Influence of particles on sonochemical reactions in aqueous solutions. **Ultrasonics**, v. 40, n. 1, p. 661–665, 2002.

Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0041624X02001956>>.

KEILMAN, G. Unusual Applications of Ultrasound in Industry. **Physics Procedia**, v. 87, p. 79–84, 31 dez. 2016.

KHATRI, N.; TYAGI, S.; M.E PHD, D. Recent strategies for the removal of iron from water: A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 19, p. 291–304, out. 2017a.

\_\_\_\_\_. Recent strategies for the removal of iron from water: A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 19, p. 291–304, 1 out. 2017b.

KHEIRANDISH, S. et al. Simultaneous removal of Cd(II), Ni(II), Pb(II) and Cu(II) ions via their complexation with HBANSA based on a combined ultrasound-assisted and cloud point adsorption method using CSG-BiPO<sub>4</sub>/FePO<sub>4</sub> as novel adsorbent: FAAS detection and optimization process. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 500, p. 241–252, 2017. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979717303326>>.

KIRAN, B.; KAUSHIK, A. Chromium binding capacity of *Lyngbya putealis* exopolysaccharides. **Biochemical Engineering Journal**, v. 38, n. 1, p. 47–54, 2008.

Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369703X07002367>>.

LANGMUIR, I. THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS. PART I. SOLIDS. **Journal of the American Chemical Society**, v. 38, n. 11, p. 2221–2295, 1 nov. 1916. Disponível em:

<<https://doi.org/10.1021/ja02268a002>>.

- LEE, J. Importance of Sonication and Solution Conditions on the Acoustic Cavitation Activity. **Encycl. Color Sci. Technol.**, 2016. p. 138–145.
- LEIGHTON, T. G. Bubble population phenomena in acoustic cavitation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 2, n. 2, p. S123–S136, 1995. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S135041779500021W>>.
- LEONG, T. et al. Megasonic Separation of Food Droplets and Particles: Design Considerations. **Food Engineering Reviews**, v. 7, n. 3, p. 298–320, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s12393-015-9112-4>>.
- LEONG, T.; ASHOKKUMAR, M.; KENTISH, S. The Growth of Bubbles in an Acoustic Field by Rectified Diffusion. **Encycl. Color Sci. Technol.** [S.l: s.n.], 2016. p. 70–76. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-1-4419-8071-7>>.
- LI, J.-T. et al. Decolorization of azo dye direct scarlet 4BS solution using exfoliated graphite under ultrasonic irradiation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 14, n. 2, p. 241–245, 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417706000484>>.
- LI, X. et al. Studies of heavy metal ion adsorption on Chitosan/Sulfhydryl-functionalized graphene oxide composites. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 448, p. 389–397, 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979715002106>>.
- LI, Z. et al. Combination of hydrous iron oxide precipitation with zeolite filtration to remove arsenic from contaminated water. **Desalination**, v. 280, n. 1, p. 203–207, 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916411006230>>.
- LIU, Hai et al. Removal of cephalexin from aqueous solutions by original and Cu(II)/Fe(III) impregnated activated carbons developed from lotus stalks Kinetics and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, n. 2, p. 1528–1535, 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389410013695>>.
- LIU, Haining et al. Degradation of azo dye Acid Orange 7 in water by Fe<sup>0</sup>/granular activated carbon system in the presence of ultrasound. **Journal of Hazardous**

**Materials**, v. 144, n. 1, p. 180–186, 2007. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389406012015>>.

LUQUE DE CASTRO, M. D.; JIMÉNEZ-CARMONA, M. M. Potential of water for continuous automated sample-leaching. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 17, n. 7, p. 441–447, 1998. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165993698000417>>.

MAHMOUD, M. E. et al. Removal of radioactive cobalt/zinc and some heavy metals from water using diethylenetriamine/2-pyridinecarboxaldehyde supported on NZVI.

**Microchemical Journal**, v. 145, p. 1102–1111, 2019. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026265X1831049X>>.

MAKINO, K.; M. MOSSOBA, M.; RIESZ, P. Chemical effects of ultrasound on aqueous solutions. Evidence for. OH and. H by spin trapping. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 104, 16 jun. 1982.

MASON, T. Ultrasonic intensification of chemical processing and related operations : A review. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 74, p. 511–516, 1 jan. 1996.

MASON, T. J. Large scale sonochemical processing: aspiration and actuality.

**Ultrasonics Sonochemistry**, v. 7, n. 4, p. 145–149, 2000. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417799000413>>.

MASON, T. J.; LORIMER, J. P. An introduction to sonochemistry. **Endeavour**, v. 13, n. 3, p. 123–128, 1989. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0160932789900860>>.

MASON, T. J.; LORIMER, J. P. **Applied Sonochemistry: The uses of power ultrasound in chemistry and processing**. 1. ed. London, UK: Wiley VCH, 2002.

MASON, T.; LORIMER, J. P. **Applied Sonochemistry: The Uses of Power Ultrasound in Chemistry and Processing**. 1. ed. London, UK: Wiley VCH, 2002.

MASON, T.; PETERS, D. **Pract. Sonochemistry Uses Appl. Ultrasound**. 2nd. ed. Cambridge: Woodhead Publishing, 2002.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. Unit Operations of Chemical

Engineering Seventh Edition. **First Break**, v. 34, n. 9, 2005.

MEHTA, D. et al. Synthesis of hydroxyapatite nanorods for application in water defluoridation and optimization of process variables: Advantage of ultrasonication with precipitation method over conventional method. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 37, p. 56–70, 2017. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417716304746>>.

MELERO, J. A. et al. Role of Heterogeneous Catalysis in the Sonocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Wastewater. In: DONG CHE; SANJAY K. SHARMA; ACKMEZ MUDHOO (Org.). . **Handb. Appl. UltrAsoUnd Sonochemistry Sustain.** 1st. ed. Nova York: CRC Press, 2012. p. 419–441.

MESHARAM, S. et al. Continuous flow photocatalytic reactor using ZnO–bentonite nanocomposite for degradation of phenol. **Chemical Engineering Journal**, v. 172, n. 2, p. 1008–1015, 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894711008424>>.

MESSELE, S. A. et al. Effect of activated carbon surface chemistry on the activity of ZVI/AC catalysts for Fenton-like oxidation of phenol. **Catalysis Today**, v. 240, p. 73–79, 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586114002946>>.

METTIN, R.; CAIRÓS, C. Bubble Dynamics and Observations. In: CAVALIERI, F. et al. (Org.). . **Encycl. Color Sci. Technol.** 1. ed. Melbourne: Springs, 2006. p. 4–9.

MICHALAKOS, G. D. et al. Removal of iron from potable water using a trickling filter. **Water Research**, v. 31, n. 5, p. 991–996, 1997. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135496003430>>.

MILLER, J. N.; MILLER, J. C. **Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry.** 5. ed. Harlow - Inglaterra: Pearson, 2005.

MOURAD, B. S. A.; DORRA, J. E.; HAMROUNI, B. Iron removal from brackish water by electrodialysis. **Environmental Technology**, v. 34, n. 17, p. 2521–2529, 1 set. 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/09593330.2013.777081>>.

MUNTER, R.; OJASTE, H.; SUTT, J. Complexed Iron Removal From Ground Water.

**Journal of Environmental Engineering-asce - J ENVIRON ENG-ASCE**, v. 131, p. 1014–1020, 1 jul. 2005.

NADDEO, V.; LANDI, M.; BELGIORNO, V. APPLICATION OF ULTRASOUND FOR WATER DISINFECTION PROCESSES. In: DONG CHEN; SHARMA, S. K.; MUHOO, A. (Org.). . **SONOCHEMISTRY THEORY, React. Synth. Appl.** 1. ed. Nova York: CRC Press, 2010. p. 201–211.

NASCIMENTO, R. F. do et al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. 2014.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL, I. **National Research Council. Iron+**. . Baltimore: University Park Press. , 1979

NEGRIS, L. **Aplicação de ultrassom na remoção de ferro em água por adsorção em cerâmica porosa**. 2018. CEUNES - UFES, 2018.

OLIVEIRA, C. F. P. et al. Photostabilization of polystyrene/montmorillonite nanocomposite. A factorial experimental design 24. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 128, n. 1, p. 188–198, 5 abr. 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/app.38143>>.

PANDIT, A. B.; GOGATE, P. R.; MUJUMDAR, S. Ultrasonic degradation of 2:4:6 trichlorophenol in presence of TiO<sub>2</sub> catalyst. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 8, n. 3, p. 227–231, 2001. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417701000815>>.

PARK, C. M. et al. Potential utility of graphene-based nano spinel ferrites as adsorbent and photocatalyst for removing organic/inorganic contaminants from aqueous solutions: A mini review. **Chemosphere**, v. 221, p. 392–402, 2019. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653519300633>>.

PARNIS, J. M.; OLDHAM, K. B. Beyond the Beer–Lambert law: The dependence of absorbance on time in photochemistry. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 267, p. 6–10, 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603013002608>>.

PEHKONEN, S. Determination of the Oxidation States of Iron in Natural Waters. **Analyst**, v. 120, p. 2655, 1995.

PEREIRA VISTUBA, J. et al. Simultaneous adsorption of iron and manganese from aqueous solutions employing an adsorbent coal. **Environmental technology**, v. 34, p. 275–282, 1 jan. 2012.

PICCIN, J. S. et al. Adsorption Isotherms in Liquid Phase: Experimental, Modeling, and Interpretations. In: BONILLA-PETRICIOLET, A.; MENDOZA-CASTILLO, D. I.; REYNEL-ÁVILA, H. E. (Org.). . **Adsorpt. Process. Water Treat. Purif.** 1. ed. Aguascalientes: Springs, 2017. p. 30–32.

\_\_\_\_\_. Adsorption Isotherms in Liquid Phase: Experimental, Modeling, and Interpretations. In: BONILLA-PETRICIOLET, Adrián; MENDOZA-CASTILLO, D. I.; VILA, H. E. R.-A. (Org.). . **Adsorpt. Process. Water Treat. Purif.** 1. ed. Aguascalientes: Springs, 2018. p. 30–34.

PLAZINSKI, W.; RUDZINSKI, W.; PLAZINSKA, A. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 152, n. 1, p. 2–13, 2009. Disponible em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868609000700>>.

PRIEGO-CAPOTE, F.; CASTRO, M. **Analytical uses of ultrasound - I. Sample preparation.** 1. ed. Córdoba: Elsevier, 2004. v. 26.

QUEIROZ, H. M. et al. The Samarco mine tailing disaster: A possible time-bomb for heavy metals contamination? **Science of The Total Environment**, v. 637–638, p. 498–506, 2018. Disponible em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969718315547>>.

RAHIMI, M. et al. A novel multi-probe continuous flow ultrasound assisted oxidative desulfurization reactor; experimental investigation and simulation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 56, p. 264–273, 2019. Disponible em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417719300069>>.

RASHED, M. N. et al. Adsorption and Leaching Behavior of Copper, Zinc and Lead Ions by Three Different River Nile Sediments at Aswan, Egypt. **Pollution**, v. 5, n. 1, p. 99–114, 1 jan. 2019. Disponible em: <[https://jpoll.ut.ac.ir/article\\_68936.html](https://jpoll.ut.ac.ir/article_68936.html)>.

REPORT OF A JOINT FAO/WHO EXPERT CONSULTATION. Requirements of vitamin A, iron, folate and Vitamin B 12'. 1988, Roma: [s.n.], 1988.

RIBEIRO, F.; FERREIRA, M. Planilha de validação: uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados. **Química Nova - QUIM NOVA**, v. 31, 1 jan. 2008.

RIESZ, P.; BERDAHL, D.; CHRISTMAN, C. L. Free Radical Generation by Ultrasound in Aqueous and Nonaqueous Solutions. **Environmental Health Perspectives**, v. 64, p. 233–252, dez. 1985. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/3007091>>.

SEGURA, F. R. et al. Potential risks of the residue from Samarco's mine dam burst (Bento Rodrigues, Brazil). **Environmental Pollution**, v. 218, p. 813–825, 2016.

SEHGAL, C. M.; WANG, S. Y. **Threshold intensities and kinetics of sonochemical reaction of thymine in aqueous solutions at low ultrasonic intensities**. 1. ed. Nova York: CRC Press, 1981. v. 103.

SHARIFPOUR, E. et al. Synthesis of antimicrobial cationic amphiphile functionalized mesocellular silica foam prepared on hard template/support activated carbon for enhanced simultaneous removal of Cu(II) and Zn(II) ions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 4, p. 4864–4877, 2018. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343718304081>>.

SHEYDAEI, M. et al. Systematic comparison of sono-synthesized Ce-, La- and Ho-doped ZnO nanoparticles and using the optimum catalyst in a visible light assisted continuous sono-photocatalytic membrane reactor. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 56, p. 361–371, 2019. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417719301919>>.

SHIKHA, D.; CHANDRA, S. G.; CHANDRA, S. Y. Optimization of Reclamation of Ni(II)-Rich Solutions by  $\gamma$ -Alumina Nanoparticles. **Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste**, v. 23, n. 3, p. 4019005, 1 jul. 2019. Disponível em: <[https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)HZ.2153-5515.0000400](https://doi.org/10.1061/(ASCE)HZ.2153-5515.0000400)>.

SINGH, J. K.; VERMA, N. Theory, Molecular, Mesoscopic Simulations, and Experimental Techniques of Aqueous Phase Adsorption. In: SINGH, J. K.; VERMA,

N. (Org.). . **Aqueous Phase Adsorpt. Theory, Simulations Exp.** 1. ed. Nova York: CRC Press, 2019a. p. 2–5.

\_\_\_\_\_. Theory, Molecular, Mesoscopic Simulations, and Experimental Techniques of Aqueous Phase Adsorption. **Aqueous Phase Adsorpt. Theory, Simulations Exp.** Nova York: CRC Press, 2019b. p. 3–4.

SOMMERFELD, E. O. **Iron and manganese removal handbook.** 1. ed. Denver: American Water Works Association, 1999.

SUSLICK, K. S. et al. Sonochemical synthesis of amorphous iron. **Nature**, v. 353, p. 414, 1991.

TIEN, C. **Introduction to adsorption: Basics, Analysis, and Applications.** 1. ed. Oxford - UK: Elsevier, 2019.

TU, N. P.; HOCHLOWSKI, J. E.; DJURIC, S. W. Ultrasound-assisted click chemistry in continuous flow. **Molecular Diversity**, v. 16, n. 1, p. 53–58, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11030-011-9331-4>>.

WHO, W. H. O. **Guidelines for Drinking Water Quality.** 2. ed. Geneva: WHO Library, 1996.

WONG, Y. C. et al. Adsorption of acid dyes on chitosan—equilibrium isotherm analyses. **Process Biochemistry**, v. 39, n. 6, p. 695–704, 2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032959203001523>>.

XIAO, K. et al. The oxidative degradation of polystyrene resins on the removal of Cr(VI) from wastewater by anion exchange. **Chemosphere**, v. 156, p. 326–333, 2016. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653516306063>>.

XU, H. et al. The cooperation of FeSn in a MnO<sub>x</sub> complex sorbent used for capturing elemental mercury. **Fuel**, v. 140, p. 803–809, 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236114009922>>.

XU, J. et al. A review of functionalized carbon nanotubes and graphene for heavy metal adsorption from water: Preparation, application, and mechanism. **Chemosphere**, v. 195, p. 351–364, 2018. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653517320313>>.

\_\_\_\_\_. Promotion effect of Fe<sup>2+</sup> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> on nitrate reduction using zero-valent iron. **Desalination**, v. 284, p. 9–13, 2012. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916411007314>>.

YANG, X. et al. Surface functional groups of carbon-based adsorbents and their roles in the removal of heavy metals from aqueous solutions: A critical review. **Chemical Engineering Journal**, v. 366, p. 608–621, 2019. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138589471930350X>>.

YAO, Y.; PAN, Y.; LIU, S. Power Ultrasound and Its Applications: A State-of-the-art Review. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 62, p. 104722, 1 out. 2019.

YAQUBZADEH, A. R. et al. Low-cost preparation of silica aerogel for optimized adsorptive removal of naphthalene from aqueous solution with central composite design (CCD). **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 447, p. 307–314, 2016.

Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309316302381>>.

YOUNG, F. R. Cavitation. **Imperial College Press**, 1999.

ZHANG, L. et al. Phosphate adsorption on lanthanum hydroxide-doped activated carbon fiber. **Chemical Engineering Journal**, v. 185, p. 160–167, 1 mar. 2012.

ZHANG, N. et al. Iron Based Catalysts Used in Water Treatment Assisted by Ultrasound: A Mini Review. **Frontiers in Chemistry**, v. 6, p. 1–6, 2 fev. 2018.

ZHENG, Q.-Q. et al. No Title Iron Overload Promotes Erythroid Apoptosis Through Regulating HIF-1 $\alpha$ /ROS Signaling Pathway in Patients With Myelodysplastic Syndrome. **Leukemia Research**, v. 58, p. 55–62, 2017.