

ADSORÇÃO DE ÍONS DE COBRE EM ORGANOBENTONITAS NO REFA: REATOR EXPANDIDO DE FLOCOS ADSORVENTES

A. Tejedor De León ¹; D. G. Nunes ²; C. C. dos Santos ² e J. Rubio ²

1 – Universidad Tecnológica de Panamá – CR. Veraguas

2 – Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental – Departamento De Engenharia De Minas – PPGEM
Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul. Av. Osvaldo Aranha 99/512 - 90035-190 - Porto Alegre, RS, Brasil
E-mail: jrubio@ufrgs.br ; H-page: <http://www.lapes.ufrgs.br/Laboratorios/lm/lm.html>

RESUMO

Um novo e compacto reator (REFA) foi desenvolvido no LTM-Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental da UFRGS para a adsorção de metais pesados contidos em efluentes industriais empregando como material adsorvente, flocos de bentonitas nacionais modificadas (organobentonitas). Esta técnica apresenta a vantagem de efetuar, em uma mesma etapa, a adsorção e a separação sólido/líquido do adsorvente carregado com o poluente (> 110 mg Cu/g). Ainda, a adsorção ocorre via transferência rápida dos íons de metais pesados até a superfície dos flocos adsorventes, com taxas de aplicação da ordem de 3mh^{-1} ($\text{m}^3\text{h}^{-1}\text{m}^{-2}$) o que correspondente a um tempo de retenção hidráulica de 3 min. Os flocos são mantidos em suspensão e controlados, no seu tamanho, pela adição extra de floculante. O trabalho descreve as principais características do REFA (“design” e parâmetros operacionais) e da adsorção em flocos de bentonita modificada. Esta denominada de FENAN, contém grupos quelantes intercalados para aumentar a capacidade adsorvente e seu valor agregado. Os resultados são discutidos em termos dos fatores físico-químicos envolvidos e em particular, no relativo ao potencial desta nova técnica na área de adsorção em adsorventes pulverizados floculados.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorventes, adsorção em flocos, organobentonitas, floculação.

1. INTRODUÇÃO

A adsorção em sólidos adsorventes tem despertado enorme interesse na área ambiental, pelo fato que este processo permite remover eficientemente poluentes, orgânicos e inorgânicos, dissolvidos em concentrações baixas em fluxos gasosos e líquidos; sendo que a capacidade de remoção do poluente está vinculada, basicamente, com a área superficial disponível no sólido adsorvente (Féris, 2001).

Dada a alta eficiência atingida na adsorção de elementos traços, por exemplo, este processo de remoção é muito utilizado no final da seqüência do tratamento de efluentes. O carvão ativado, na forma granular ou em pó, tem sido o material adsorvente que, tradicionalmente vem sendo aplicado para o tratamento de efluentes na remoção do odor, sabor e coloração causados pela presença de poluentes (Weber e Morris, 1963; Walker e Weatherley, 1999). Paralelamente, um grande número de aplicações industriais requerem adsorventes que possam reduzir a concentração de impurezas para níveis mínimos em curto tempo; portanto, existe a necessidade de desenvolver materiais adsorventes mais eficientes e de custos menores de modo que tenham, como mínimo, três requisitos (Clarisse *et al.*, 1999): (i) processo de adsorção com ótima cinética, (ii) material de baixo custo, (iii) material com potencialidades de reutilização.

Os resultados advindos dos estudos das propriedades e das características das bentonitas, vêm despertando interesse crescente para sua utilização como materiais adsorventes no tratamento de efluentes industriais. Estes argilominerais têm sido empregados no tratamento de efluentes (Anderson *et al.*, 1999) devido à sua capacidade de troca catiônica (CTC), mas, por sua pouca capacidade de acumulação de íons metálicos, têm limitado sua maior aplicabilidade.

Vários autores (Appleton *et al.*, 1999; Cox *et al.*, 2001, De León *et al.*, 2001), tem reportado que a baixa capacidade de acumulação das bentonitas pode ser superada via homoionização - homogeneização dos cátions superficiais - e posterior intercalação com compostos orgânicos específicos (Mortland *et al.*, 1986; Srinivasah e Fogler, 1990) obtendo-se as organobentonitas que apresentam altas capacidades de adsorção e de acumulação de poluentes (Mickelson, 1988; González Prada *et al.*, 1994; Alther, 2000).

Os processos de adsorção e de separação sólido/líquido contínuos objetivam à remoção dos poluentes carregados nos adsorventes seguido da retirada do sólido do efluente tratado. Os diversos processos existentes diferenciam-se pela forma como o adsorvente é tratado, seja antes da remoção dos poluentes ou durante a adsorção propriamente dita (Féris, 2001). Neste sentido a fluidização é um fenômeno no qual particulados finos são mantidos em suspensão através do contato com um fluido ascendente de velocidade determinada. Na medida em que a vazão do fluido aumenta, o leito se expande e uma queda de pressão essencialmente constante é mantida durante o processo (Serpa, 2000).

Na adsorção em leitos fluidizados, o efluente a ser tratado flui no processo de maneira ascendente e entra em contato com o sólido adsorvente, que se mantém em contínua movimentação devido ao fluxo utilizado; isto permite um máximo de aproveitamento da área superficial do sólido adsorvente. Os leitos fluidizados permitem a utilização de sólidos com uma ampla faixa de granulometria, permitindo inclusive a presença de ultrafinos (Li *et al.*, 1999; Nielsen *et al.*, 1997). Entretanto, tem-se observado que os leitos fluidizados podem apresentar uma desvantagem considerável no que diz a respeito à existência de linhas preferenciais de fluxo, principalmente ao longo das paredes do equipamento, no que se traduz na passagem “*by-pass*” do efluente quando a taxa líquido / sólido é mantida alta. (McConnachie, 1984).

Para resolver o problema da existência de linhas preferencias de fluxos no sistema de leitos fluidizados, diferentes modificações tem sido propostas. Por exemplo, Nakamura *et al.* (1990) sugerem a utilização de leitos fluidizados com a inovação da recirculação do material adsorvente, por meio do efeito cascata conseguido na parte superior de reator. Com o CDBA (“*Circulating Fluidized Bed Adsorber*”) se elimina o efeito “*by-pass*” e são conseguidas velocidades ascendentes no fluxo, segundo os referidos pesquisadores, de até três vezes que as conseguidas nos leitos fluidizados tradicionais. Por outro lado, Rice e Littlefield (1987) e Xi *et al.* (1998) propõem a utilização de defletores internos ao longo do reator e de sistemas aerados, respectivamente, com o objetivo de aumentar a turbulência e agitação. Também sugerem a possibilidade de se utilizar sistemas pneumáticos para se conseguir melhores taxas de transferência de massa.

As modificações anteriormente sugeridas não implicam, necessariamente mudanças da seção transversal do reator. Neste sentido os reatores com formato ovóide, em lugar do formato cilíndrico, com o sem defletores – característicos dos leitos fluidizados convencionais – vêm criando enorme interesse do ponto de vista industrial,

pelas vantagens operacionais que ele oferece, tais como: melhores condições de agitação do leite, menores consumo de energia e menores custos de instalação (Bode e Klauwer, 1999). Os sistemas anteriormente apresentados, operam distribuídos em unidades em série, o qual facilita a substituição das unidades iniciais que ficarem saturadas durante o seu funcionamento.

O presente trabalho descreve as principais características do novo reator de adsorção/separador sólido-líquido e confirma a elevada adsorção de íons de metais pesados (cobre como modelo, neste trabalho) pela bentonita (organo-bentonita) já publicada anteriormente (De León et. al., 2001)

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1. Materiais e métodos

O material adsorvente utilizado nos estudos de adsorção foi uma bentonita tratada com barrilha (carbonato de sódio) - BRASGEL - provinda de Campina Grande, Paraíba e fornecida pela Bentonit União Nordeste S.A., São Paulo. As amostras foram utilizadas na granulometria conforme recebida ($91,6\% < 74\mu\text{m}$).

2.2. Organobentonitas

As organobentonitas foram obtidas em duas etapas (De León, 2002); a primeira chamada de “homoionização” ou tratamento da Brasgel com 3 mEq de cloreto de cálcio por grama. Esta bentonita tratada recebeu o nome de BENTOCAL. A segunda etapa é de intercalação com Ortofenantrolina (Synth) formando a FENAN, a organobentonita quelante.

2.3. Estudos de adsorção em flocos

O teste de jarros foi utilizado nos estudos de floculação da suspensão de bentonita. Em cada ensaio, mantiveram-se fixos a concentração do adsorvente, o pH da suspensão e o tempo de adsorção e se variou a concentração e tipo do agente floculante; a suspensão foi continuamente agitada. Para avaliar a influência da floculação na capacidade de adsorção das organobentonitas, foram realizados ensaios de adsorção em batelada, a partir de solução estoque de cobre de 1000 mgL^{-1} , foram realizados em frascos de 100 mL de capacidade com adição à suspensão, em pH ácido para evitar a precipitação do metal, de uma alíquota desta solução para a concentração de cobre desejada e posterior ajuste às condições de trabalho. O sistema adsorvente/soluto foi continuamente agitado (Agitador de rotação orbital Tipo Wagner-MA 160 MARCONI) por um período de tempo determinado. Após este período, a suspensão foi centrifugada (Centrífuga Sigma 2k15) e as soluções sobrenadantes foram analisadas, via Absorção Atômica (SpectrAA 110 - Varian), em relação à concentração de cobre remanescente.

Os cálculos da remoção e da acumulação do cobre nas bentonitas foram realizados empregando-se as seguintes equações:

$$R = (C_i - C_f) * 100 / C_i \quad (1)$$

$$Ac = (C_i - C_f) / M \quad (2)$$

Onde: R = Remoção, %; C_i = Concentração inicial de metal, mgL^{-1} ; C_f = Concentração final de metal, mgL^{-1} ; Ac = Acumulação de metal, mgg^{-1} ; M = Concentração de material sorvente em suspensão, mgL^{-1} .

Após o período de agitação e sedimentação, uma amostra sobrenadante da suspensão foi retirada para a determinação da turbidez residual. (Turbidímetro Hach – 2100 N) e da concentração residual de cobre. A fração floculada foi determinada em termos dos valores de turbidez remanescente das suspensões para diferentes condições de floculação, utilizando-se a seguinte equação:

$$M_f = (T_i - T_f) * 100 / T_i \quad (3)$$

Onde: M_f = Massa floculada, %; T_i = Turbidez inicial da suspensão, NTU^* ; T_f = Turbidez final da suspensão, NTU.

* NTU = Unidades nefelométricas de turbidez, (siglas em inglês).

2.4 Desenho do reator

O reator experimental utilizado, denominado REFA – *Reator Expandido de Flocos Adsorventes* - foi construído de acrílico transparente e consta de três estruturas de seções geométricas diferentes. Uma estrutura esférica de 20 cm de diâmetro, seguida de um tronco de pirâmide circular de 60° e 13 cm de altura e finalmente uma estrutura cilíndrica de 31 cm de altura. O “overflow” do efluente tratado escoou pela parte superior da seção cilíndrica e sai do reator por uma abertura especialmente desenhada para tal propósito. Na parte inferior da seção esférica foi acoplado um difusor de fluxo de formato cônico (40°) contendo 64 furos de 1 mm de diâmetro distribuídos simetricamente e em zig-zag, conforme pode ser observado na Figura 1. Os parâmetros de construção do REFA são apresentados na Tabela I.

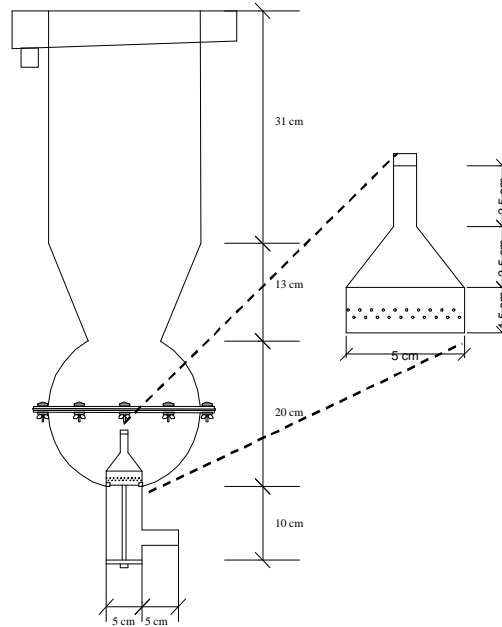


Figura 1 – Desenho e dimensões do REFA, reator expandido de flocos adsorventes. Em destaque o desenho do difusor.

O efluente era introduzido no REFA através de um cano de PCV de 5 cm de diâmetro por meio de uma bomba peristáltica FAMAC, modelo F5C. O difusor cônico de plástico de 5 cm de diâmetro foi colocado a 90° em relação à direção do fluxo do efluente e montado sobre um anel de plástico. Os objetivos do difusor são impedir a entrada direta do efluente no reator e proporcionar uma agitação dos flocos dentro do equipamento por meio da injeção radial e tangencial do fluxo às paredes do reator. Adicionalmente, a forma cônica do difusor impede a acumulação de material sólido na sua superfície.

Tabela I – Critérios de construção do Reator Expandido de Flocos Adsorventes - REFA.

Critério	Observações
Material adsorvente	Sólidos particulados flocoados Leito expandido
Autoagitação	Fluxo do efluente de forma ascendente Dispensar agitação externa mecânica Formato esférico: efeito cascata
Dimensões	Capacidade de acumulação Cinética: tempo de residência Concentração de sólidos Velocidade de sedimentação

Ao longo dos ensaios preliminares as variáveis operacionais foram constantemente ajustadas e os valores finais são sumariados na Tabela II

Tabela II - Variáveis operacionais do REFA

Parâmetro	Características
Fluxo	Ascendente e tangencial à parede do reator.
Volume do reator	15 L
Volume na região de reação	4,5 L
Capacidade do REFA	90 Lh ⁻¹
Tempo de residência	3 min
Fluxo volumétrico	1,5 Lmin ⁻¹
Velocidade superficial do fluxo (na região de adsorção)	6,5x10 ⁻⁴ ms ⁻¹
Gradiente de velocidade	75 s ⁻¹
Taxa de aplicação do fluxo por unidade de área planar do REFA	2,5 m ³ m ⁻² h ⁻¹
Velocidade “jet” localizada	50 cms ⁻¹
Adsorvente	Flocos de organo-bentonitas
	Concentração de sólidos: 5%
	Concentração de floculante: 1 mg/g
Poluente removido	Íons de cobre
	pH básico:
	Concentração: 6.3 mgg ⁻¹ - cobre

As perdas de material adsorvente na forma de microflocos, que eram arrastados pelo fluxo ascendente, foram minimizadas pela colocação de um leito filtrante de 10 cm de espessura, na parte superior do reator. O leito filtrante foi constituído por partículas sólidas de argila expandida de formato esférico de aproximadamente 3 cm de diâmetro. A taxa do fluxo injetada no REFA foi medida por meio de um fluxômetro e o movimento dos flocos na região de adsorção foi registrado via câmara fotográfica digital.

O gradiente de velocidade no REFA – reator contendo fluido com constante movimentação – foi determinada por meio da seguinte equação: (Ityokumbul *et al.*, 1999):

$$G = (V \cdot \rho \cdot g / \nu)^{1/2} \quad (4)$$

Onde: G = Gradiente de velocidade temporal, s⁻¹, V = Velocidade superficial da água, cms⁻¹, ρ = Densidade do fluido, gcm⁻³, ν = Viscosidade dinâmica da água, gcm⁻¹s⁻¹
g = Aceleração da gravidade, 981 cms⁻².

A adição de floculante MAFLOC[®] 440C (1,25 mgg⁻¹) e da solução de soda (0,025 M), foi aplicada diretamente na linha de entrada do efluente por meio de uma bomba MASTERFLEX da Cole-Palmer modelo 7518-12 numa taxa de alimentação de 3 mLmin⁻¹.

No REFA foi determinado o Tempo de Saturação do Adsorvente (TSA) por meio da equação modificada de Poots *et al.*, (1976) dada a seguir:

$$t = (A \cdot M) / (C_i \cdot Q) + k \quad (5)$$

Onde: t = Tempo de serviço no “breakthrough”, min, A = Acumulação, mgg⁻¹, M = Massa do floculante, g, C_i = Concentração inicial do poluente, mgL⁻¹, Q = Taxa volumétrica do efluente, Lmin⁻¹, k = Constante de adsorção.

Todos os estudos foram realizados em duplicata, à temperatura ambiente e os valores médios obtidos são apresentados nos gráficos e tabelas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A melhor remoção alcançada (> 95%) com baixa turbidez residual (6,3 NTU*) foi obtida com o floculante MAFLOC® 440 C para concentração de 1 mgL⁻¹. Os resultados mostraram que o fato do material sorvente entrar no processo de sorção na forma floculada não afeta significativamente sua capacidade de remoção quando comparada com aquela obtida com o sorvente na forma não floculada. A capacidade de acumulação das organo-bentonita floculada – FENANFLOC -foi determinada em função da concentração de floculante. As curvas de adsorção são apresentadas na Figura 2 e as constantes, após linearização do modelo de Langmuir, na Tabela III.

A Figura 2 mostra que para uma concentração de floculante da ordem de 1mgg⁻¹ ocorre uma redução na capacidade de acumulação inicial da FENAN de aproximadamente 30%. Esta diminuição na acumulação pode ser atribuída ao floculante utilizado, devido ao fato de que na formação dos flocos, o floculante ocupa sítios negativos disponíveis na FENAN. No entanto, para concentrações de floculante entre 2 e 5 mgg⁻¹, observa-se que a capacidade de acumulação da FENANFLOC se iguala e inclusive, ultrapassa sensivelmente à capacidade inicial da FENAN.

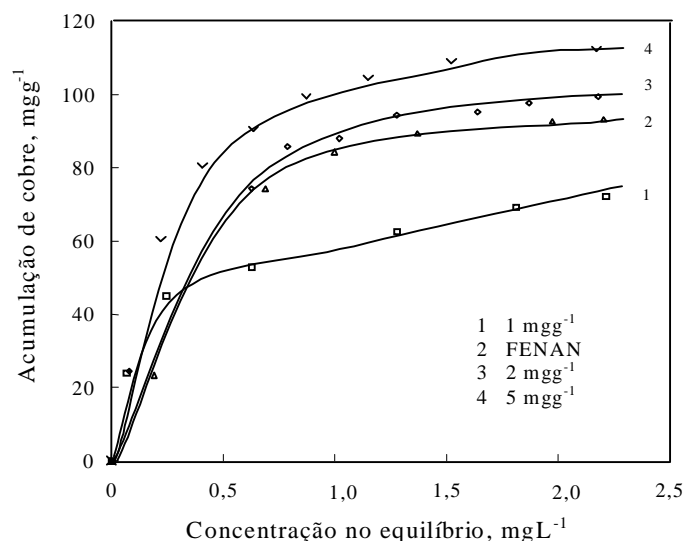


Figura 2 - Curva de acumulação da adsorção de cobre na FENAN e na FENANFLOC. Condições: concentração de adsorvente 1000 mgL⁻¹, pH da solução de 8,0 ± 0,2, floculante catiônico MAFLOC® 440-C e tempo global de adsorção de 30 minutos.

A Tabela III mostra que a constante de equilíbrio b , praticamente não varia entre as amostras da FENAN e as FENANFLOC 2 e 5. Entretanto, observa-se que este valor variou significativamente na FENANFLOC - 1.

* NTU: Unidades Nefelométricas de Turbidez.

Tabela III - Constantes de Langmuir da FENAN e da FENANFLOC em função da concentração de floculante catiônico MAFLOC® 440-C. Adsorção de íons cobre, 6,3 mgL⁻¹, concentração inicial.

Adsorvente	Constantes de Langmuir	
	a mgg ⁻¹	b Lmg ⁻¹
FENAN	110,0	2,8
FENANFLOC - 1 *	75,8	4,9
FENANFLOC - 2	115,0	2,6
FENANFLOC - 5	128,0	2,6

*Refere-se à concentração de floculante catiônico utilizado em mgg⁻¹

Isto evidencia que, para as concentrações de floculante utilizadas, o polímero adicionado contribuiu tanto na formação de flocos, visualmente mais volumosos, como na remoção dos íons cobre. Adicionalmente, os flocos formados, de granulometria entre 1 e 2 mm aproximadamente, foram resistentes à agitação ao longo do período de sorção o que viabiliza a sua utilização em sistemas contínuos de remoção e separação sólido/líquido.

A Figura 3 apresenta os resultados do efeito do tipo de dosagem do floculante na turbidez residual do efluente tratado no REFA. Observa-se que a redução na turbidez residual do efluente tratado se manteve inalterada quando da dosagem em linha ao longo da duração do ensaio.

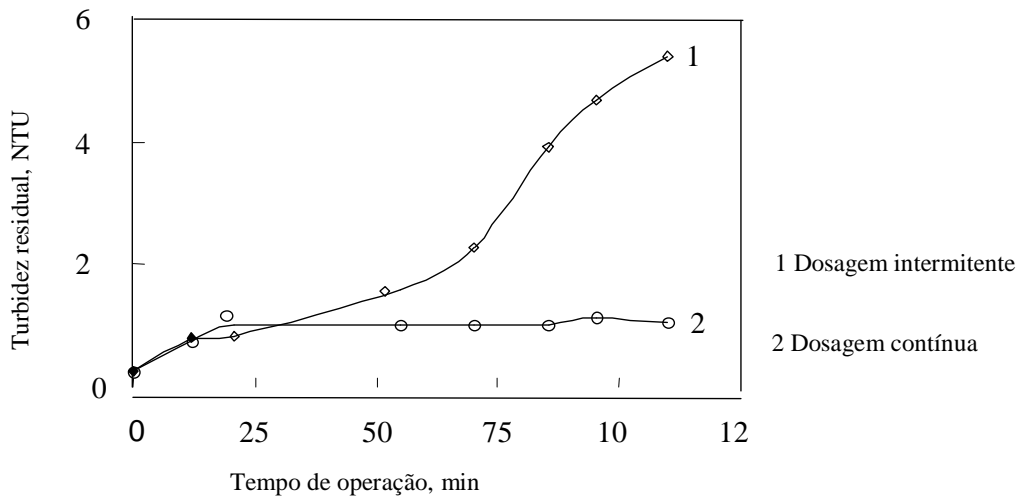


Figura 3 – Efeito do tipo de dosagem do floculante MAFLOC® 440-C na turbidez residual do efluente tratado, em função do tempo. Condições: dosagem intermitente: 30 mL de floculante 1000 mgL⁻¹ de concentração a cada 45 minutos de operação; dosagem contínua: vazão 3 mLmin⁻¹, concentração de floculante de 1,25 mgg⁻¹.

Nos processos de tratamento de efluentes, via floculação, Camp (1955) observou que uma ótima intensidade de agitação para a formação e agregação dos flocos deverá ter um gradiente de velocidade compreendida entre 20 a 80

s⁻¹. Sob as condições de trabalho estabelecidas, o REFA alcança um valor de G de 75 s⁻¹, magnitude compreendida dentro da faixa ótima na formação contínua de flocos.

Mistura do fluxo contínuo tipo cascata. No REFA as partículas sólidas do adsorvente são floculadas e continuamente agitadas, baseadas no princípio da mistura cinemática (i.e. a taxa de mistura, deve-se unicamente ao efeito do movimento do fluido dentro do reator); pois a entrada do fluido age sobre os flocos, formando um vórtice na região central da seção esférica do reator. Este movimento constante proporciona uma eficiente taxa de mistura, tanto para a formação dos flocos, como no aumento das probabilidades de contato entre as partículas do adsorvente e o adsorbato. Durante a realização dos ensaios não foram observados problemas de empacotamento ou de surgimento de linhas preferenciais de fluxo no reator.

A Figura 4 ilustra as curvas de saturação resultantes dos ensaios realizados em escala piloto, com diferentes bentonitas floculadas utilizando o REFA funcionando sob as condições operacionais descritas na Tabela II.

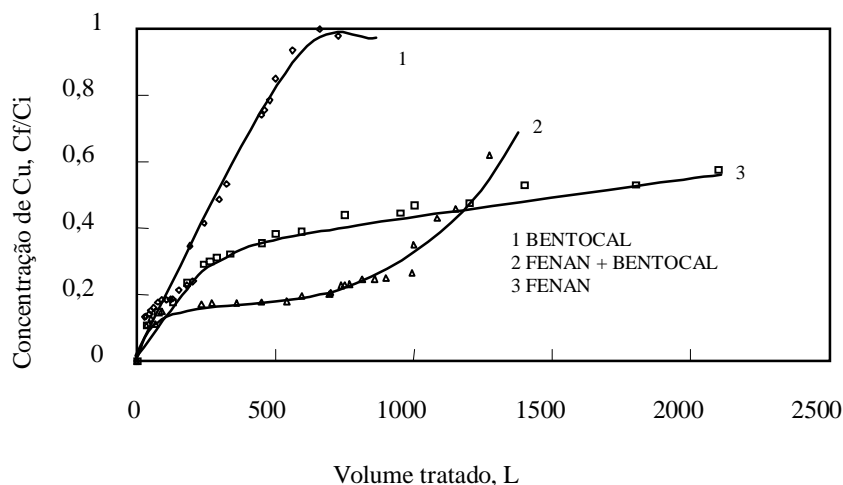


Figura 4 – Curvas “breakthrough” para vários adsorventes na adsorção de íons cobre. Condições: concentração de sólidos: 5%, concentração inicial de Cu 6,3 mgL⁻¹, pH de adsorção 8± 0,5; fluxo do efluente 1,5 Lmin⁻¹.

Os resultados obtidos para a bentonita homoiônica – BENTOCAL - mostram uma acumulação total em torno de 44 g de íons cobre, adsorvendo em média 22 mg de cobre por grama de bentonita. Estes resultados confirmam os obtidos nos ensaios de acumulação em frascos agitados para esta bentonita (De León, 2002). Porém, nos ensaios utilizando flocos da organobentonita FENAN e da mistura 1:1 de FENAN e BENTOCAL; nas condições operacionais estabelecidas, não foi possível chegar à saturação das mesmas. No final do ensaio e após a sua continuação (ensaio de saturação intermitente) observou-se a não continuidade no “comportamento” da saturação, devido à mudança na taxa de adsorção ao início da continuação do ensaio. Isto provavelmente foi devido a uma eventual precipitação dos íons metálicos durante o período de interrupção entre cada ensaio.

Na realização de ensaios de longos (> 8 h contínuas), observou-se a perda de material adsorvente em torno a 1,5 %. Este material sólido, na forma de “micro flocos”, foi arrastado pelo fluxo ascendente do efluente devido à redução de tamanho, causada pela desagregação, produto das condições hidrodinâmicas predominantes dentro da região de adsorção do reator. Com a utilização de um leito filtrante, conforme mencionado na parte experimental, as perdas caíram para aproximadamente 0,2 %.

Na Tabela IV são apresentados os valores dos volumes teóricos e reais tratados pelo REFA durante operação contínua, para diferentes tipos de bentonitas floculadas.

Tabela IV – Volume de efluente sintético, teórico (V_t) e real (V_r), tratado pelo REFA, e tempo de saturação do adsorvente (TSA) para diferentes tipos de bentonitas floculadas. Condições: vazão $1,5 \text{ Lmin}^{-1}$, concentração de sólidos: 5%, concentração inicial de cobre $6,3\text{mg}^{-1}$, e pH de adsorção de $8 \pm 0,5$

Bentonita	$V_t \text{ L}^{(*)}$	TSA min. $^{(*)}$	$V_r \text{ L}$
BENTOCAL	735	490	692
FENAN $^{(**)}$	3500	1460	>2500
FENAN + BENTOCAL	2120	1410	>1500

(*) Calculados segundo a equação 14. (**) Para uma vazão do efluente de $2,4 \text{ Lmin}^{-1}$

4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que a organo-bentonita FENAN apresenta valores de adsorção de íons cobre da ordem de 110 mgg^{-1} , e que a adsorção em flocos poliméricos foi inclusive maior. Isto permitiu a utilização em processos contínuos de adsorção e separação sólido/líquido em uma unidade contínua, o REFA, reator expandido de flocos adsorventes. A unidade desenvolvida apresenta vantagens e um grande potencial no tratamento de efluentes líquidos contendo, entre outros, íons de metais pesados. As principais características são o design, a elevada cinética de remoção, a compacticidade e a taxa de aplicação de tratamento ($3 \text{ m}^3\text{h}^{-1}\text{m}^{-2}$ o que correspondente a um tempo de retenção hidráulica de 3 min).

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem às instituições de fomento á pesquisa no Brasil e no Panamá à Universidad Tecnológica de Panamá. Agradecimentos especiais aos colegas do LTM, à CAPES e ao CNPq, pelo apoio financeiro e à Bentonit União Nordeste S.A. pelas amostras.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alther G. Maximize water cleanup performance: organoclays can be used to improve the efficiency of carbon, lowering treatment costs. Environmental Protection. p. 37 – 40, 2000

Anderson, M.A.; Trouw, F.R.; Tam, C.N. Properties of water in calcium and hexadecyltrimethylammonium exchanged bentonite. Clays and Clay Minerals, 47, p. 28 – 35, 1999

Appleton, Q.; Cox, M.; Rus-Romero, J. The removal of metals from aqueous solution using organic extractants adsorbed into clay minerals. Em: GLOBAL SYMPOSIUM ON RECYCLING, WASTE TREATMENT AND CLEAN TECHNOLOGY, 1999, San Sebastián. Proceedings... San Sebastián: L.Gaballah, J. Hager and R. Solozabal, 1999. p. 2439 – 2448

Bode, H.; Klauwer, E. Advantages and disadvantages of different shapes in digester design. WQI, p. 35 – 40, 1999.

Clarisse, M.D.; Amorin, M.C.V.; Lucas, E.F. Despoluição ambiental: uso de polímeros na remoção de metais pesados. Revista de Química Industrial, 715, p. 16 – 24, 1999.

Cox, M.; Rus-Romero, J.R.; Sheriff, T.S. The application of montmorillonite clays impregnated with organic extractants for the removal of metals from aqueous solution Part I. The preparation of clays impregnated with di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid and their use for the removal of copper (II). Chemical Engineering Journal, 84, p. 107 - 113, 2001.

De León, A.T.; Nunes, D.G.; Rubio J.. Remoção de íons de metais pesados com bentonitas modificadas. In: SOUTHERN HEMISPHERE MEETING ON MINERAL TECHNOLOGY, 6, 2001, Rio de Janeiro. Proceedings... Rio de Janeiro, 2001. p. 464 – 470.

De León, A.T. Modificação estrutural de bentonitas nacionais: Caracterização e estudos de adsorção. Porto Alegre, Escola de Engenharia, 2001, 176 p. Tese de Doutorado – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais, UFRGS, 128 p., Julho 2002.

Féris, L.A. Aproveitamento de subprodutos do beneficiamento de carvão mineral na remoção de poluentes por

adsorção-flotação FAD. Porto Alegre, Escola de Engenharia, 2001, 176 p. Tese de Doutorado – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais, UFRGS

González-Prada, E.; Villafranca Sánchez, M.; Cantón Cruz, F.; Socías Viciana, M.; Fernández Pérez, M. Adsorption of cadmium and zinc from aqueous solution on natural and activated bentonite. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 59, p. 289 - 295, 1994.

Li, H.; Hong, R.; Wang, Z. Fluidizing ultrafine powders with circulating fluidized bed. *Chemical Engineering Science*, 54, p. 5609 – 5615, 1999.

McConnachie, G.L. Flocculation and turbulence from bubble-induced mixing. *Journal of the Institute of Water Engineering Scientists*, 38, p. 337 – 347, 1984.

Mortland, M.M.; Shaobai, S.; Boyd, S.A. Clay – organic complexes as adsorbents for phenol and chlorophenols. *Clays and Clay Minerals*, 34, p. 581–585, 1986.

Mickelson, G.A. Process for acid treating clay for improved filtration. United States Patent N. 4.717.699.
Nakamura, S.; Yoshimuta, S.; Shirakashi, M.; Ito, Y. Development of circulating fluidized bed adsorber. *AIChE Journal*, 36, n. 7, p. 1003 – 1010, 1990.

Nielsen, P.B.; Christensen, T.C.; Vendrup, M. Continuous removal of heavy metals from FGD wastewater in a fluidised bed without sludge generation. *Water Science and Technology*, v. 36, n. 2-3, p. 391 – 397, 1997.

Rice, R.G.; Littlefield, M.A. Dispersion coefficients for ideal bubbly flow in truly bubble columns. *Chemical Engineering Science*, 42, p. 2045 – 2053, 1987.

Serpa, A.L.W. Adsorção de fenol e de azul de metileno em flocos de carvão ativado pulverizado. Porto Alegre, Escola de Engenharia, 2000. 59p.- Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e dos Materiais, UFRGS.

Srinivasan, K.R.; Fogler, H.S. Use of inorgano – organo – clays in the removal of priority pollutants from industrial wastewaters: structural aspects. *Clays and Clay Minerals*, 38, n. 3, p. 277 – 286, 1990.

Walker, G.M.; Weatherley, L.R. Biological activated carbon treatment of industrial wastewater in stirred tank reactors. *Chemical Engineering Journal*, 75, p. 201 – 206, 1999.

Weber, W.J.; Morris, J.C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of Sanitary, Engineering Division of American Society of Civil Engineering*, 89, p. 31 – 59, 1963.