

Avaliação de processos de adsorção de metais pesados: Um estudo experimental com propostas de utilização de subprodutos

Francky Roger Araujo da Silva (CETEM / MCT) - froger@cetem.gov.br

Sergio Pinto Amaral (LATEC / UFF) - sergioamaral@predialnet.com.br

RESUMO

Ao longo dos últimos anos, rios e canais vêm recebendo direta e indiretamente efluentes contendo metais pesados. Devido aos inúmeros problemas causados por eles, estudou-se o processo de interação entre diferentes metais pesados por diferentes argilominerais e uma utilização como catalisador de reações químicas de obtenção de iodoidrinas. Para tal, foram utilizados soluções dos metais cromo e cádmio; e dois argilominerais distintos: montmorilonita e caulim. Realizaram-se análises mineralógicas, química, adsorção com metais, medidas de potencial eletrocinético, análise estatística dos resultados por meio de regressão linear múltipla, otimização de adsorção, reações orgânicas e microscopia eletrônica de varredura de amostras do caulim, antes e após adsorção com metal cromo. Pôde-se observar que a montmorilonita apresentou melhor desempenho de adsorção e que metais de maior valência são adsorvidos com maior facilidade. Quanto aos resultados das reações orgânicas, verificou-se que a formação da iodoidrina se tornou viável após adição de metais pesados no seu processo de obtenção, pois os mesmos formam um complexo com o iodo, permitindo o processamento da reação. Pode-se concluir que há possibilidade de remoção de metais pesados por meio de argilas e utilizá-los em reações químicas.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção; Metais Pesados e Argilas.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, um dos problemas mais sérios que afetam o meio ambiente é a poluição química de natureza orgânica ou inorgânica, decorrente dos despejos residenciais e industriais.

Define-se como poluição, qualquer alteração física, química ou biológica que produza modificação no ciclo biológico normal, interferindo na composição da fauna e da flora do meio. A poluição aquática, uma das mais sérias, provoca mudanças nas características físicas, químicas e biológicas das águas, as quais interferem na sua qualidade, impossibilitando o seu uso para o consumo humano.

Os metais pesados estão situados, na tabela periódica, perto da parte inferior, sendo suas densidades altas em comparação a de outros metais comuns e a água. Os metais pesados diferem de outros agentes tóxicos porque não são sintetizados nem destruídos pelo homem. As principais fontes de poluição por metais pesados são provenientes dos efluentes industriais, de mineração e das lavouras.

A toxicidade dos metais pesados depende consideravelmente da forma química do elemento, isto é, de sua especiação. As formas mais devastadoras dos metais são aquelas que causam doenças imediatas ou morte, já que a terapia não pode exercer seus efeitos em um tempo tão curto, e aquelas que podem passar através da membrana protetora do cérebro – a barreira sangue-cérebro – ou da que protege o feto em desenvolvimento. A toxicidade de uma dada concentração de um metal pesado presente em um curso de água natural depende do pH e da

quantidade de carbono dissolvido e em suspensão, já que interações como complexação e adsorção podem remover de forma satisfatória alguns íons metálicos e eliminar sua atividade biológica potencial (BAIRD, 2002).

Do ponto de vista bioquímico, o mecanismo de sua ação tóxica deriva da forte afinidade dos cátions pelo enxofre. Assim, os grupos sulfidríla, -SH, que ocorrem comumente nas enzimas que controlam a velocidade de reações metabólicas de importância crítica no corpo humano, ligam-se rapidamente aos cátions de metais pesados ingeridos ou a moléculas contendo tais metais. Pelo fato de a ligação resultante metal-enxofre afetar a enzima como um todo, ela não pode atuar com normalidade, e, em conseqüência, a saúde humana vê-se afetada de maneira desfavorável, às vezes fatal. A reação de cátions de metais pesados M^{2+} , onde M é Cr ou Cd, com as unidades sulfidríla R-S-H para produzir sistemas estáveis, tais como o R-S-M-S-R é análoga à reação com o composto inorgânico simples H_2S , com o qual produzem a espécie insolúvel MS (BAIRD, 2002).

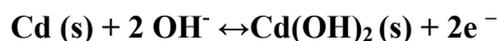
Um tratamento médico comum para o envenenamento agudo causado por metais pesados consiste na administração de um composto que atrai o metal de maneira ainda mais forte do que a enzima; em seguida, o conjugado metal-composto será solubilizado e excretado do organismo. Um composto usado no tratamento de envenenamento por metais pesados é a Antilewista Britânica (BAL); suas moléculas contêm dois grupos -SH, que capturam conjuntamente o metal.

Outro composto também muito utilizado para este propósito é o sal de cálcio do ácido etilenodiaminotetracético (EDTA), um composto bastante conhecido que extrai e solubiliza a maioria dos íons metálicos. No processo, os íons metálicos são complexados pelos dois nitrogênios e pelos oxigênios carregados e formam um quelato, que é excretado subseqüentemente do organismo.

Os Metais Pesados em estudo foram o Cádmio e o Cromo.

O cádmio, afeta o sistema nervoso e os rins. Provoca perda de olfato, formação de um anel amarelo no colo dos dentes, redução na produção de glóbulos vermelhos e remoção de cálcio dos ossos, prurido nasal, rinorréia, epistaxe, que evoluem com ulceração e perfuração de septo nasal; irritação dos olhos com lacrimejamento e irritação de garganta. O câncer pulmonar é, porém, o efeito mais danoso sobre o ser humano (Ministério da Saúde, 2001).

A maior parte do cádmio é produzida como subproduto da fusão do zinco, já que os dois metais ocorrem usualmente juntos. Um uso importante do cádmio é como um dos eletrodos das baterias recarregáveis Ni-Cd (níquel-cádmio) usadas em calculadoras e aparelhos similares. Quando a corrente flui a partir da bateria, o eletrodo sólido de cádmio metálico dissolve-se parcialmente para formar hidróxido de cádmio insolúvel, $Cd(OH)_2$, mediante a incorporação de íons hidróxido presentes no meio no qual se encontra imerso. Quando a bateria está sendo recarregada, o hidróxido sólido, que estava depositado sobre o eletrodo metálico é convertido novamente em cádmio metálico:



Cada bateria contém cerca de 5 gramas de cádmio, sendo grande parte volatilizada e emitida para o ambiente quando as baterias gastas são incineradas como um componente do lixo.

Com o objetivo de evitar a emissão atmosférica de cádmio durante a combustão, algumas prefeituras requerem, atualmente, que as baterias Ni-Cd sejam separadas do restante do lixo. Em algumas regiões, também começou a ser feita a reciclagem dos metais dessas baterias. Contudo, alguns estados americanos e países europeus estão tomando medidas para tornar o uso das baterias Ni-Cd ilegal, devido à possível contaminação ambiental pelo cádmio; fabricantes dessas baterias, hoje em dia, já as substituem por outras que não contem cádmio (ADRIANO, 1986).

O cromo é um carcinógeno humano. A fumaça contendo este elemento químico causa uma variedade de doenças respiratórias, incluindo câncer. O contato da pele com compostos de cromo causa dermatite alérgica e, mais raramente, pode provocar ulcerações na pele formando cicatrizes e até perfurações do septo nasal. Há suspeitas de que este composto químico possa afetar o sistema imunológico de seres humanos (Giannetti *et al*, 2002).

As maiores fontes da contaminação com cromo no ambiente são as névoas ácidas. A exposição acontece principalmente nas galvanoplastias (cromagem); na indústria do cimento; na produção de ligas metálicas; soldagem de aço inoxidável; na produção e utilização de pigmentos na indústria têxtil, de cerâmica, vidro e borracha; na indústria fotográfica e principalmente em curtumes.

Quando se fala em fabricação de couro existem duas preocupações ecológicas importantes: a primeira diz respeito ao processo em si, uma vez que da pele esfolada até o produto acabado podem ocorrer aproximadamente 24 reações químicas. O segundo ponto é o tratamento do resíduo industrial, pois toda gama de substâncias, incluindo a incidência de metais pesados, sendo o principal o cromo, precisa passar por tratamento adequado dentro da planta, antes do despejo em rios e mananciais (ENCONTRO..., 2003).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

As formas em que os metais encontram-se em solução, determinam o tratamento específico a ser escolhido ou a adaptação de um tratamento convencional.

A remoção dos metais pesados presentes em efluentes industriais pode ser feita por meio de diversos processos, tais como o uso de espécies aquáticas, como o aguapé e a salvínia, que apresentam elevada capacidade de absorver e tolerar elevadas quantidades de íons de metais pesados (Muramoto e Oki, 1983 e Outridge e Hutchinson, 1990), a precipitação química, a evaporação, a cementação, a extração com solventes, a flotação, os processos com membranas e os processos de sorção.

Várias pesquisas vêm sendo desenvolvidas com o objetivo de se empregar trocadores iônicos naturais, como por exemplo, os argilominerais, os quais apresentam baixo custo e alta disponibilidade. Estes por meio de substituições isomórficas em suas estruturas, geram intensas cargas negativas, capazes de adsorver os metais pesados.

A Comissão de Novos Minerais e Nomenclatura e Minerais da Associação Mineralógica Internacional (CNMMN/IMA) descreve argilomineral como uma substância sólida, inorgânica e cristalina, com composição química e propriedades físicas bem definidas, resultando de um processo geológico, sem intervenção humana.

A maioria dos solos é composta principalmente por partículas pequenas provenientes das rochas expostas ao intemperismo, que são os silicatos minerais. Tais minerais são formados por estruturas poliméricas nas quais a unidade fundamental é constituída por um átomo de oxigênio; cada um desses oxigênios está ligado por sua vez a um outro silício, e assim por diante, sendo a estrutura resultante um retículo estendido. Existem, nos silicatos, muitas variações estruturais; alguns retículos têm exatamente o dobro de oxigênios

(formalmente O^{2-}) que de silícios (formalmente Si^{4+}), correspondendo a polímeros SiO_2 eletronicamente neutros. Em outras estruturas, alguns vazios tetraédricos estão ocupados por íons alumínio, Al^{3+} ; a carga negativa extra de tais retículos permanece neutralizada pela presença de outros cátions, como H^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} e Fe^{3+} (DANA, 1970).

Porém, um dos grandes questionamentos a estas técnicas de remoção, é a posterior utilização destes metais adsorvidos, uma vez que os metais são apenas concentrados nos argilominerais e não eliminados em definitivo.

Surge então a idéia da utilização de metais pesados adsorvidos em uma matriz inerte de argila como catalisadores de reações orgânicas de difícil obtenção, como as reações de obtenção de haloidrinas, mas especificamente de iodoidrinas.

Haloidrinas são compostos orgânicos que possuem em carbonos vicinais um halogênio e uma hidroxila e são muito utilizados como intermediários para a síntese de muitos produtos naturais com atividade biológica, principalmente na formação do grupo funcional epóxido. Esse grupo é gerado pelo simples tratamento da haloidrina com qualquer base.

Epóxidos são intermediários importantes e versáteis em química orgânica sintética e podem ser facilmente preparados pela ciclização de haloidrinas com bases. Assim, a conversão de alquenos em epóxidos via haloidrinas é sinteticamente interessante. Os epóxidos são usados na fabricação de produtos químicos ou co-esterilizante e fumigante (SOLOMONS, 1996).

Dentre as utilizações dos epóxidos, destaca-se a formação de polímeros. A reação entre epóxidos pode formar poliéteres. Os poliéteres são comercializados sob a forma de *carbowax* estes polímeros têm várias aplicações, que vão das colunas de cromatografia gás-líquido até a formulação de cosméticos (SOLOMONS, 1996).

As Iodoidrinas podem, também, ser utilizadas como substâncias de contraste que são opacas a radiação em técnicas radiográficas comuns. Ao serem ingeridas, injetadas ou inaladas, absorvem o raio-x, aumentando o contraste da imagem, possibilitando a visualização de muitos órgãos e estruturas musculares e esqueléticas antes não vistas, conforme a figura 1:

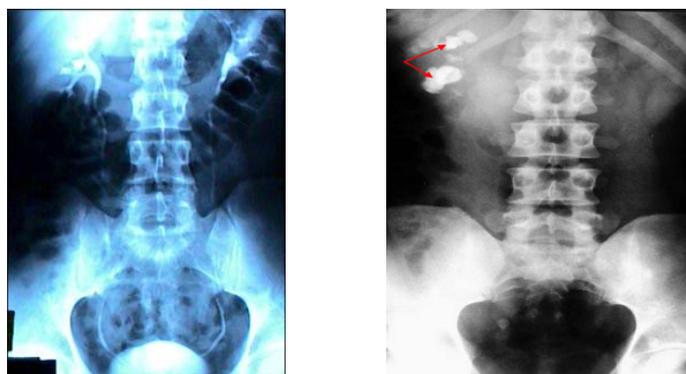


Figura 1 - (a) radiografia sem utilização de contraste contendo iodo. (b) radiografia após adição de iodoidrina.

A justificativa para realização deste trabalho está relacionada com a possibilidade de remoção de metais pesados, especificamente o cromo(III) e cádmio(II), que causam vários problemas ambientais, com argilominerais que apresentam viabilidade técnico-econômica, decorrente do seu potencial de adsorção, que associado à sua disponibilidade abundante as tornam adsorventes de baixo custo. E da posterior utilização dos metais adsorvidos como catalisadores em reações orgânicas de difícil obtenção.

Primeiramente foram realizadas análises química e mineralógica nos argilominerais, a fim de caracterizá-los. A seguir realizou-se um pré-tratamento com sais de sódio e cálcio, a fim de se aumentar as lamelas das argilas e facilitar a remoção de metais. A remoção dos metais pesados foi feita em diferentes valores de pH e tempo, sendo seus resultados posteriormente tratados por meio de estudos de regressão linear múltipla, para saber qual fator que mais influenciou na adsorção. A fim de se verificar o processo de interação, realizaram-se estudos de área superficial e potencial Zeta, este último realizado antes e após adsorção de cromo. Por fim, realizou-se uma adsorção otimizada com a argila adsorvida com Cromo (III), utilizado-a como agente complexante do iodo em uma reação de formação de iodoidrinas. A fins de comparação realizou-se a mesma reação sem argila e outra sem o Cromo (III).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Análise Mineralógica e Química

Os resultados de análise mineralógica indicam que os minerais tratam-se de argilominerais, sendo um da classe das esmectitas, em especial, uma montmorilonita, com camadas de silicatos dioctédricas. Já o outro mineral corresponde a um caulim, constituído essencialmente por caolinita monoclinica em placas diminutas delgadas em hexágono, com camadas de silicatos octaédricas.

Os resultados da análise química da montmorilonita e do caulim estão apresentados na tabela 1. Pôde-se observar para montmorilonita uma razão Si/Al em torno de 2,6, compatível com resultados obtidos por Cerqueira (1999). Já para o caulim, observa-se um valor em torno de 1,2, devido a ausência de uma camada de silício. Verificou-se um alto teor de Ca^{2+} na camada interlamelar.

Tabela 1 : Composição percentual dos argilominerais

Elementos	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	Na_2O	K_2O	CaO	TiO_2
Argila	56,19	27,60	10,82	2,79	0,51	0,68	0,70	0,78
Caulim	49,18	28,11	13,8	4,56	1,23	1,05	1,44	0,6

3.2 Área superficial e Medidas de Potencial Eletrocinético (potencial zeta)

Com relação aos resultados de área superficial, obteve-se o valor de $140,4 \text{ m}^2/\text{g}$ para a montmorilonita e $111,3 \text{ m}^2/\text{g}$ para o caulim. Pôde-se verificar a maior área superficial da montmorilonita, devido, possivelmente, a sua estrutura possuir uma camada de silicatos a menos. Além disso, resultados semelhantes foram obtidos por Bowen et al (1999)

A figura 2 apresenta os resultados interfaciais que mostram as variações que ocorrem na carga superficial antes e após adsorção na superfície do mineral caulim.

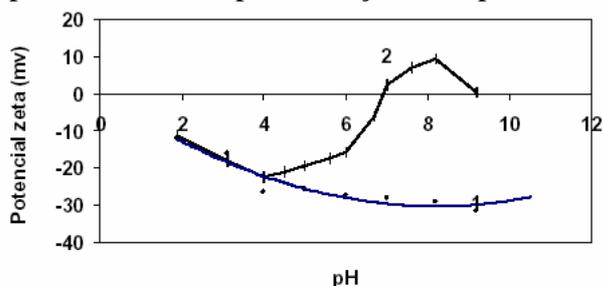


Figura 2: Curvas de potencial zeta vs valores de pH para caulim em presença de $\text{KNO}_3 10^{-3}$ antes e após adsorção de cromo.

Os dados apresentados mostram que o caulim é negativamente carregado em todo o intervalo de pH estudado. As características do sistema caulim/água estão relacionadas com a predominância dos grupos silicatos.

De acordo com a literatura, partículas de silicatos como a caolinita são positivamente carregadas em valores de pH abaixo de 2,2 (ponto de carga zero) e, acima desse valor, essas possuem caráter negativo. Assim, provavelmente a carga negativa do mineral, na ausência de metais, é decorrente da presença de grupos silicatos e de aluminatos (Costa, 1998).

Os dados mostram que o desenvolvimento da carga superficial é diferente quando íons metálicos são adicionados ao sistema. Entre os valores de pH 6,5 e 7 observa-se uma mudança

da carga superficial e o ponto de carga zero é encontrado. Tal fato deve-se provavelmente à adsorção específica de espécies $Me(OH)^+$, mecanismo esse de complexação superficial (Kornicker e Morse, 1971; Fuerstenau e Palmer, 1976; Fuerstenau, D. W. e Fuerstenau, M. C., 1982; Costa, 1998).

Ainda, o mecanismo de precipitação superficial de hidróxidos metálicos na superfície do sólido foi proposto por Zouboulis et al. (1992). Nesse caso, a concentração de íons metálicos adsorvidos pode ser maior do que a obtida pelos produtos de solubilidade (K_{ps}) dos hidróxidos formados, devido à precipitação (co-precipitação) que ocorre na interface sólido-líquido. Baseado nisto, observa-se uma faixa ideal de remoção entre os valores de pH entre 7 e 9,5.

3.3 Medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura.

Foram realizadas análises de composição e imagem de amostras do caulim, antes e após adsorção com metal cromo. Esse procedimento permitiu a obtenção de fotos e imagens digitais da superfície do material e do comportamento dos metais em sua superfície.

A figura 3 apresenta a forma lamelar característica do caulim, formado por finas placas hexagonais, nas quais a superfície da face contém cátions suscetíveis à troca iônica e contém sítios negativamente carregados onde cátions podem ser adsorvidos. Observa-se também o caráter desordenado das lamelas.



Figura 3: MEV do caulim natural.

Na figura 4, mostram “veios” característicos de placas sobrepostas e lamelas onde os íons são adsorvidos interna e externamente. Quanto mais fina a lamela e maior o número de lamelas existentes, maior a área superficial disponível.



Figura 4: MEV do caulim após adsorção com cromo.

3.4 Adsorção de Metais Pesados nos Minerais

Por meio dos resultados obtidos, pôde-se observar que o processo de remoção de metais foi favorecido com o aumento dos valores de pH e tempo de contato.

Pôde-se observar também que a remoção foi mais efetiva por parte da montmorilonita do que pelo caulim, devido, possivelmente, as diferenças estruturais entre elas. Na montmorilonita, observa-se a presença de uma camada de silício a mais que a do caulim, ligada a camada de alumínio, como apresentado por Cerqueira (1999), permitindo com isso uma maior capacidade de troca catiônica e conseqüentemente uma maior eficiência na remoção de metais.

Observou-se que o pré-tratamento dos minerais foi eficiente, uma vez que a remoção de metais por parte dos minerais sódicos e cálcicos foi mais efetiva. Isso foi possível devido ao alinhamento e arrumação entre as camadas dos minerais, permitindo uma maior capacidade de troca. Com isso, os minerais tratados com sódio apresentaram uma capacidade de adsorção maior que a do mineral natural e os tratados por cálcio apresentaram essa capacidade mais pronunciada, devido, possivelmente, ao maior raio atômico do metal cálcio.

Comparando-se o processo de remoção dos dois metais pesados, observa-se uma maior seletividade pelo metal cromo, devido a sua maior valência (+3) se comparado ao outro, cádmio, que apresenta valência +2 e comportamento similar no que tange o processo de remoção. Observa-se então uma seletividade do mineral por metais com maior valência.

3.5 Análise Estatística dos Resultados de adsorção

3.5.1 Regressão Linear Múltipla

Por meio desta análise, obteve-se o diagrama de Pareto, apresentado na Figura 5, onde os valores de maior significância podem ser avaliados. Por meio dele comprova-se que os valores de pH apresentam maior significância na remoção do metal do que o tempo e que ambos não se afetam mutuamente.

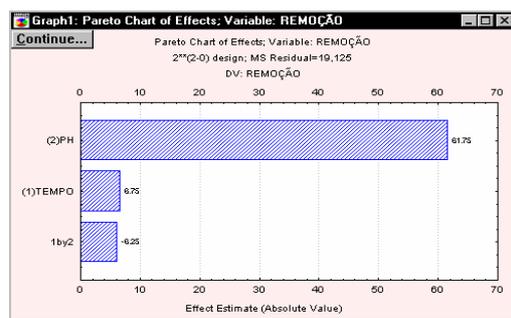


Figura 5: Diagrama de Pareto

3.6 Adsorção otimizada do Metal Pesado com Argilomineral

Procurou-se otimizar o processo de adsorção, para produção do reagente a ser utilizado na reação orgânica, utilizando-se o metal cromo, a argila montmorilonita, o pH fixo em 8 e o tempo em 5 minutos. A fins de comparação utilizou-se metais cromo em solução, em argila na ausência de metais, conforme vemos na tabela 2.

Pôde-se observar que o rendimento da reação, utilizando-se metal cromo em solução chegou a valores próximos a 84%. Na reação em que se utilizou a argila com cromo adsorvido, o rendimento se manteve em torno de 64%. Esses resultados foram possíveis devido,

possivelmente a complexação entre cromo e iodo, permitindo a formação do composto orgânico. O bom rendimento da reação contendo metal em solução foi possível, pois a interação se deu de forma mais efetiva. No caso do metal adsorvido na argila, a superfície de contato é menor, porém, esse processo é mais vantajoso, pois se pode recuperar 98% da argila com metais ao final do processo. Já quando em solução, a recuperação dos metais é extremamente baixa, chegando-se a valores em torno de 12%.

Pôde-se observar também que a reação sem utilização dos metais não se processou, devido, a ausência do agente complexante para o iodeto, como no caso dos metais, onde a reação se processou com bons rendimentos.

Tabela 2 - Rendimento das reações de Formação de Iodidrina

Condições	Rendimento (%)	Recuperação do Metal (%)
Metal em solução	84	12
Metal adsorvido	64	98
Ausência de metal	--	--

4. CONCLUSÕES

Chegou-se a conclusão que a montmorilonita apresenta melhor desempenho de adsorção por apresentar em sua estrutura uma camada de silicatos a mais que a dos caulins. E que a montmorinólita modificada por cálcio se sobressai pela “arrumação” que este faz nos argilominerais.

Conclui-se também que quanto maior a valência do Metal, maior será a adsorção por parte dos argilominerais, uma vez que as adsorções do metal cromo, que apresenta valência (III) foi mais efetiva que a remoção de cádmio, com valência (II). Isso pode estar relacionado com o processo de troca catiônica e a deficiência de cargas dos argilominerais.

Assim, de forma geral, a elevada eficiência de remoção dos metais pesados pelos argilominerais mostra a potencialidade deste material, tanto em um processo contínuo quanto em batelada, podendo dessa forma ser empregado em diversos tipos de rejeitos. Bem como, sua posterior utilização em reações orgânicas.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADRIANO, D.C. **Trace elements in the terrestrial environment**. New York: Springer-Verlag, USA, 1986

BAIRD, C., **Química Ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BOWEN, W. R., HILAL, N., LOVITT, R. W. e WRIGHT, C. J. An atomic force microscopy study of the adhesion of a silica sphere to a silica surface – effects of surface cleaning, *Colloids and Surfaces. Physicochemical and Engineering Aspects*, [s.l.], p. 117-125, USA, 1999.

CERQUEIRA, A.A. **Utilização de argilas na remoção de íons cromo presentes em efluentes industriais**. Monografia (Especialização em Química Ambiental) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1999.

COSTA, C. A. **Adsorção de íons cobre, zinco e níquel com o rejeito do beneficiamento do carvão e outros materiais alternativos**. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Programa de Pós-Graduação

em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 1998.

DANA, J.D. **Manual de Mineralogia..** , Rio de Janeiro: LTC, v. 2 . Brasil, 1970

ENCONTRO TÉCNICO DAS INDÚSTRIAS DE COURO: Curtumes Aderem a Onda Ecológica, 10., 2003. Foz do Iguaçu. **Anais...** Paraná: Associação de indústrias de Curtumes, Brasil, 2003.

FUERSTENAU, D. W. Mineral-water interface and electrical double layer. In: KING, R. P. (ed). **Principles of Flotation**, Chapter 2, Johannesburg, South African IMM, 1982.

FUERSTENAU, M. C. e PALMER, B. R. **Anionic flotation of oxides and silicates**, M. C. (Ed.). American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, Inc. Nova Iorque, 1976.

GIANNETTI, B. F.; ALMEIDA, C.M.V.B.; BONILLA, S.H. E VENDRAMETO O. **Nosso cromó de cada dia: benefícios e riscos**. Laboratório de Físico-Química Teórica e Aplicada. (Pós-Graduação em Química Ambiental) - Instituto de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Paulista, Brasil, 2002.

KORNICKER, W.A. e MORSE, J.W. Interaction of divalent cations with the surface of pyrite. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [s.l.], v.43, n.7, p. 1507-1513, USA, 1971.

LACERDA, R. D., Guerra, H.O. C., Genival B., Cavalcanti, M. L. F. e Barros, A. D. Determinação da condutividade hidráulica de um solo argiloso pelo método do perfil instantâneo. **Revista de Biologia e Ciências da Terra**, Minas Gerais, Brasil, 2005.

MINISTÉRIO DA SAÚDE (Brasil). **Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo**, São Paulo, SP: Secretaria de Políticas de Saúde/ Departamento de Gestão de Políticas Estratégicas/ Coordenação de Saúde do Trabalhador/ Doenças Ocupacionais e Acidentes do Trabalho/ CETESB, Brasil, 2001.

MURAMOTO, S. & OKI, Y. Removal of some heavy metals from polluted water by water hyacinth. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, [s.l.], v. 30, p.170-177, USA, 1983.

OUTRIDGE, P.M.; HUTCHINSON, T.C. Effects of cadmium on integration and resource allocation in the clonal fern *Salvinia molesta*. **Oecologia**, v.84, p.215-223, USA, 1990.

RIBEIRO, R. C. C. **Estudo da atividade de argilas brasileiras: Relatório de atividade técnicas**, Rio de Janeiro: IQ-UERJ, Brasil, 2001.

SOLOMONS, T. W. G., **Química Orgânica 1**. 6. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, Brasil, 1996.

ZOUBOULIS, A. I., KYDROS, K. A. e MATIS, K. A. Adsorbing flotation of copper hydroxo precipitates by pyrite fines. **Separation Science and Technology**, [s.l.], pp. 2143- 2155, USA, 1992.