

ADSORÇÃO DE Cu^{2+} E Cd^{2+} EM ÁCIDOS HÚMICOS EXTRAÍDOS DE RESÍDUOS ORGÂNICOS DE ORIGEM URBANA

Cu^{2+} AND Cd^{2+} ADSORPTION BY HUMIC ACIDS EXTRACTED FROM URBAN ORGANIC RESIDUES

Luciano Pasqualoto Canellas¹ Gabriel de Araújo Santos Nelson²
Moura Brasil do Amaral Sobrinho² Anselmo Alpande Moraes³ Victor Marcos Rumjamek³

RESUMO

A adsorção de cobre e cádmio por ácidos húmicos extraídos do composto de resíduo urbano (AH-CRU) e lodo da estação de tratamento de esgoto (AH-LETE) foi estudada através de isotermas de adsorção a pH 5,5. Foi observada grande capacidade das substâncias húmicas em adsorver os íons metálicos. A adsorção de cobre obedeceu ao modelo de Langmuir com a adsorção máxima de 55,5g de $\text{Cu}^{2+}\text{kg}^{-1}$ de AH-LETE e de 45,9g de $\text{Cu}^{2+}\text{kg}^{-1}$ de AH-CRU. A adsorção de Cd^{2+} ajustou-se melhor ao modelo de Freundlich. Através de espectros de infravermelho, foi observada a participação de grupos COO, OH e N-H na adsorção de cobre e cádmio pelos ácidos húmicos.

Palavras-chave: adsorção, metal pesado, composto, lodo de esgoto.

SUMMARY

Copper and cadmium adsorption by humic acids extracted from compost of municipal waste (AH-CRU) and sewage sludge (AH-LETE) was studied by adsorption isotherms at pH 5,5. High adsorption capacity by humic substances was verified and copper adsorption followed the Langmuir's model. The maximum copper adsorption was 55.5g of $\text{Cu}^{2+}\text{kg}^{-1}$ of AH-LETE and 45,9g $\text{Cu}^{2+}\text{kg}^{-1}$ of AH-CRU. The best model for cadmium adsorption was the Freundlich's model, and different sites of adsorption were observed by infrared spectroscopy. The main adsorption sites observed were COO, OH and N-H.

Key words: heavy metals, adsorption, compost, sewage sludge.

INTRODUÇÃO

A deposição de resíduos orgânicos de origem urbana em terras agrícolas vem aumentando nos

últimos anos, principalmente nas regiões produtoras próximas aos centros metropolitanos (CAMERON *et al.*, 1997). A presença de nutrientes e o elevado teor de matéria orgânica presente nesses materiais sugerem que eles possam ser utilizados como condicionadores de solos, aumentando a capacidade de armazenar água e fornecer nutrientes às plantas (MAYS *et al.*, 1973; MAZUR *et al.*, 1983).

Embora ESCOSTEGUY *et al.* (1993) não tenham encontrado bactérias patogênicas em quantidade suficiente para provocar problemas sanitários, os resíduos de origem urbana podem tornar-se importante fonte de contaminação dos solos por metais pesados (ALLOWAY, 1990). A aplicação de resíduos urbanos durante longo período de tempo, observada por BELL *et al.* (1991), aumentou a concentração de metais pesados no solo, especialmente a de cádmio na fração trocável, e, conseqüentemente, o risco de incorporação desse metal na cadeia alimentar.

A capacidade de imobilizar metais em formas insolúveis, através de reações de adsorção específica, precipitação/dissolução, complexação e oxirredução, indica que os solos apresentam capacidade de reduzir os efeitos dos contaminantes (MACIAS, 1996). A aplicação de resíduos siderúrgicos, no horizonte B textural de um Podzólico Vermelho-Amarelo, não aumentou a disponibilidade de metais pesados, mostrando, com o tempo, a passagem dos metais das formas trocáveis para as ligadas a óxidos e à fração residual, não resultando em

¹Engenheiro Agrônomo, Mestre, Estudante do Curso de Pós-graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), Departamento de Solos, Seropédica, RJ. 23851-970. E-mail: canellas@ufrrj.br. Autor para correspondência.

²Engenheiro Agrônomo, Ph.D., Professor Titular, Departamento de Solos, UFRRJ.

³Químico, Ph.D., Professor Adjunto, Departamento de Química, UFRRJ.

contaminação de águas subterrâneas (AMARAL SOBRINHO *et al.*, 1997a). Por outro lado, a contaminação de solos com a adição de fertilizantes foi atribuída, por LORENZ *et al.* (1994), à diminuição do pH provocada pela acidez do adubo, promovendo aumento de cádmio e zinco na forma trocável, devido à dissolução de carbonatos e ação dos mecanismos de troca de íons. Analisando solos tratados com calcário Paracatu e N-P-K + Zn, AMARAL SOBRINHO *et al.* (1997b) observaram a maior distribuição de zinco e chumbo na fração trocável no horizonte superficial, com maior conteúdo de matéria orgânica.

A matéria orgânica, devido à presença de grupamentos funcionais, pode complexar metais presentes na solução do solo (MORTENSEN, 1963), diminuindo a toxicidade de poluentes (SCHNITZER, 1991). Embora a capacidade de adsorção de cobre e cádmio pelos ácidos húmicos seja grande (WANG & STUMM, 1987), a adição de matéria orgânica aumenta a fração disponível desses elementos no solos, principalmente nos mais arenosos (HE & SINGH 1993). O entendimento das reações dos ácidos húmicos com metais é complexo, devido, principalmente, à presença da mistura de ligantes, que ocorre nos diferentes grupamentos funcionais, e à capacidade de dissociação dos grupamentos funcionais em faixas amplas de pH, fazendo com que os ácidos húmicos atuem como polieletrólitos de ácidos fracos. Além disso, os ácidos húmicos podem estar dissolvidos ou não na solução do solo, apresentando flexibilidade estrutural (STEVENSON, 1994).

Para investigar a adsorção de Cu^{2+} e Cd^{2+} pelos ácidos húmicos extraídos do composto de resíduo urbano e do lodo obtido em estação de tratamento de esgoto, foram construídas isotermas de adsorção.

MATERIAL E MÉTODOS

As substâncias húmicas foram obtidas do lodo da estação de tratamento de esgotos (AH-LETE) produzido pela Companhia Estadual de Águas e Esgoto do Rio de Janeiro (CEDAE) e do composto de resíduo urbano (AH-CRU) produzido pela Companhia de Limpeza Urbana do Município do Rio de Janeiro (COMLURB). Na extração, utilizou-se NaOH $0,5\text{mol l}^{-1}$ (1 litro por 100g de resíduo orgânico) sob atmosfera de N_2 por 18 horas com agitação intermitente. A solução escura sobrenadante foi sifonada e acidificada com HCl 6mol l^{-1} até pH 1,0 e mantido em repouso na geladeira por 14 horas. Os ácidos húmicos foram separados por centrifugação a 4500rpm durante 20 minutos e secos a

40°C . A purificação dos ácidos húmicos para reduzir os teores de cinzas foi realizada com 200ml de solução diluída de HCl/HF (preparada usando 5ml de HCl concentrado e 5ml de HF concentrado e volume de solução completado para 1 litro com água deionizada). Após 10 horas de agitação intermitente com a solução de HCl/HF , foi realizada centrifugação a 4500rpm por 20 minutos. O procedimento de purificação foi realizado três vezes. Finalmente, os ácidos húmicos foram secos por liofilização.

Para o estudo da adsorção dos cátions metálicos pelos ácidos húmicos, foram colocados 5mg de AH em tubos de polietileno com 20ml de água destilada e o pH foi ajustado até 5,5 com NaOH $0,5\text{mol L}^{-1}$ e HCl $0,5\text{mol L}^{-1}$. Após 24 horas, foram adicionadas soluções de CuCl_2 e CdCl_2 em quantidades apropriadas para fornecer uma concentração final de 0,5, 5, 20, 80 e 100mg dm^{-3} . Após 14 horas de contato, as fases da solução foram separadas por filtração e as concentrações de Cu^{2+} e Cd^{2+} determinadas por espectrofotometria de absorção atômica, num aparelho Varian. A fase sólida foi liofilizada e analisada por espectroscopia de infravermelho, utilizando-se pastilhas com 1mg de AH em 100mg de KBr , num aparelho Perkin Elmer 1420.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A forma das isotermas de adsorção de Cu^{2+} pelos ácidos húmicos obtidos do lodo da estação de tratamento de esgotos (AH-LETE) e do composto de resíduo urbano (AH-CRU) (Figura 1) se aproximam das curvas do tipo L (SPOSITO, 1989), caracterizadas pela afinidade inicial elevada dos grupamentos funcionais pelo Cu^{2+} . Com o aumento da concentração de Cu^{2+} , ocorreu, provavelmente, a diminuição do número de sítios de ligação nos ácidos húmicos e a porcentagem do Cu^{2+} adsorvido decresceu. As isotermas de adsorção de cobre pelos ácidos húmicos apresentaram bom ajuste ao modelo de Langmuir (Tabela 1). Isso permitiu estimar os valores de adsorção máxima (b) de cobre pelos ácidos húmicos que foi de $55,5\text{g.kg}^{-1}$ para a adsorção em AH-LETE e de $45,3\text{g.kg}^{-1}$ para os AH-CRU. A porcentagem de adsorção obtida para cada ponto da isoterma é mostrada na Tabela 2. O parâmetro relacionado à energia de ligação dos grupamentos funcionais envolvidos na adsorção de Cu^{2+} (k) foi menor para a isoterma do AH-LETE ($-0,74\text{dm}^{-3}\text{g}^{-1}$) do que para a isoterma AH-CRU ($-0,22\text{m}^{-3}\text{g}^{-1}$). Apesar da maior capacidade de adsorção dos AH-LETE, a energia de adsorção é menor.

O modelo de adsorção de Freundlich se ajustou melhor que o de Langmuir aos dados expe-

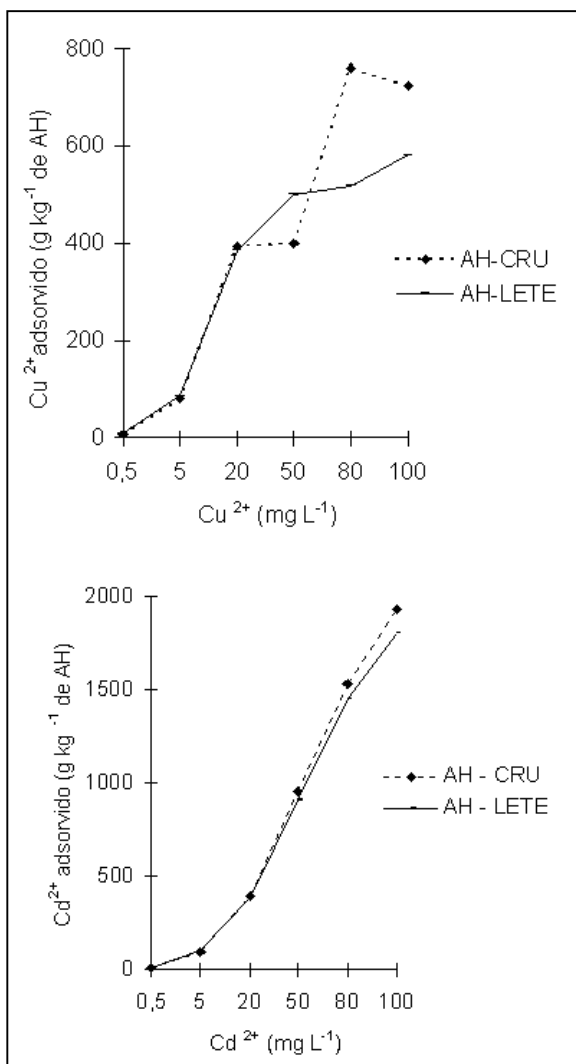


Figura 1 - Isothermas de adsorção de Cu²⁺ e Cd²⁺, a pH 5,5, de ácidos húmicos do composto de resíduo urbano (AH-CRU) e do lodo da estação de tratamento de esgoto (AH-LETE), no Rio de Janeiro, RJ.

rimentais obtidos na adsorção de Cd²⁺ (Tabela 1). Os ácidos húmicos apresentaram grande capacidade de adsorver cádmio, demonstrando alta afinidade inicial pelo íon metálico, possivelmente pela existência de sítios de reação com energia diferente, em função da concentração do metal. Como observado para o Cu²⁺, houve maior adsorção de Cd²⁺ nos AH-CRU, porém as diferenças de capacidade de adsorção entre os dois ácidos húmicos estudados foram menores.

A análise de espectroscopia de infravermelho mostra grande similaridade dos grupamentos funcionais dos ácidos húmicos (Figuras 2 e 3) e os espectros obtidos podem ser classificados como espectros de infravermelho de substâncias húmicas do tipo III, com bandas de absorção pronunciadas na

Tabela 1 - Tabela 1- Modelos de adsorção de Freundlich e Langmuir para Cu²⁺ e Cd²⁺ em ácidos húmicos extraídos de composto de resíduo urbano (AH-CRU) e de Lodo da estação de tratamento de esgoto (AH-LETE), no Rio de Janeiro, RJ.

Humatos de cobre e de cádmio	Modelo de adsorção	r ²
Freundlich		
Cu-AH-CRU	y = 0,5218x + 1,2436	0,58 ^{ns}
Cu-AH-LETE	y = 0,4606x + 1,2305	0,80 [*]
Cd-AH-CRU	y = 1,0739x + 2,49098	0,96 ^{**}
Cd-AH-LETE	y = 0,8039x + 2,1595	0,96 ^{**}
Langmuir		
Cu-AH-CRU	y = 21,748x - 0,2076	0,84 [*]
Cu-AH-LETE	y = 18,007x - 0,0749	0,99 ^{**}
Cd-AH-CRU	y = 3762,9x + 31,72	0,28 ^{ns}
Cd-AH-LETE	y = 6210,9x - 85,305	0,80 [*]

r²: coeficiente de determinação da equação das isothermas; ns: não significativo; *: significativo a p= 5 %; **: significativo a p= 1 %

Tabela 2 - Tabela 2- Porcentagem de Cu²⁺ e Cd²⁺ removida pelos ácidos húmicos extraídos de composto de resíduo urbano (AH-CRU) e lodo da estação de tratamento de esgoto(AH-LETE), para diferentes concentrações iniciais dos metais, no Rio de Janeiro, RJ.

Concentração inicial de Cu ²⁺ e Cd ²⁺	Quantidade de Cu ²⁺ removida	Quantidade de Cd ²⁺ removida
AH-CRU		
----- (mg L ⁻¹) -----	----- (%) -----	
0,5	67	94,7
5	80	91,5
20	98,3	97,1
50	39,9	95,2
80	47,4	95,8
100	36,1	96,5
AH-LETE		
0,5	95,4	95,3
5	85,0	97,4
20	96,2	96,4
50	50,0	90,5
80	32,4	90,7
100	29,0	90,0

região de 2900cm⁻¹ (STEVENSON, 1994). As principais atribuições das bandas de absorção de infravermelho dos AH-CRU e AH-LETE são descritas na Tabela 3 e foram baseadas nas atribuições de SCHNITZER & KHAN (1978), BLOOM & LETENHEER (1989), CERETTA (1995) e STEVENSON (1994).

Com a espectroscopia de infravermelho dos AH-CRU e AH-LETE dos pontos da isoterma

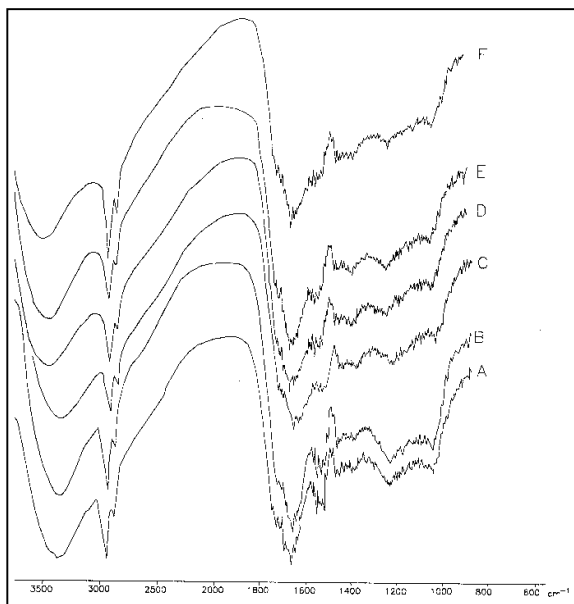


Figura 2 - Espectros de infravermelho de ácidos húmicos extraídos de lodo da estação de tratamento de esgoto (A) e de humatos de cádmio a 20 mg L⁻¹ (B) e 100 mg L⁻¹ (C) e de humatos de cobre a 0,5 mg L⁻¹ (D), 20 mg L⁻¹ (E) e 100 mg L⁻¹ (F).

de adsorção de Cu²⁺ (na Figura 2 e 3 são mostrados alguns espectros obtidos), foi possível observar uma diminuição na banda de absorção de COOH em 1715cm⁻¹ e aumento na banda de absorção do íon carboxilato (COO⁻) em 1656cm⁻¹. A pequena alteração notada nessa região, característica do estiramento assimétrico de COO⁻, indica a formação de complexos relativamente fracos, sugerindo uma interação iônica ou, conforme a denominação de SPOSITO (1989), complexos de esfera externa, ou ligações parcialmente covalentes. Houve um alargamento adicional e deslocamento da banda de absorção centrada em 3412 e 3415cm⁻¹ nos espectros obtidos dos humatos de cobre e cádmio para a região de 3450cm⁻¹. As bandas de absorção nessa região foram atribuídas a estiramentos de O-H, mas N de aminoácidos livres e H de grupos N-H podem ser responsáveis por essa região. A formação de complexos de metais com grupos nitrogenados possui energia maior de ligação do que com grupos oxigenados, caracterizando a formação de ligações covalentes ou nos complexos de esfera interna (SPOSITO, 1989).

Nos espectros de infravermelho de humatos de cádmio, há pequena alteração em relação ao ácido húmico na ausência do metal (figura 3), evidenciando a predominância de interação eletrostática entre os grupamentos funcionais de superfície dos ácidos húmicos e o cádmio.

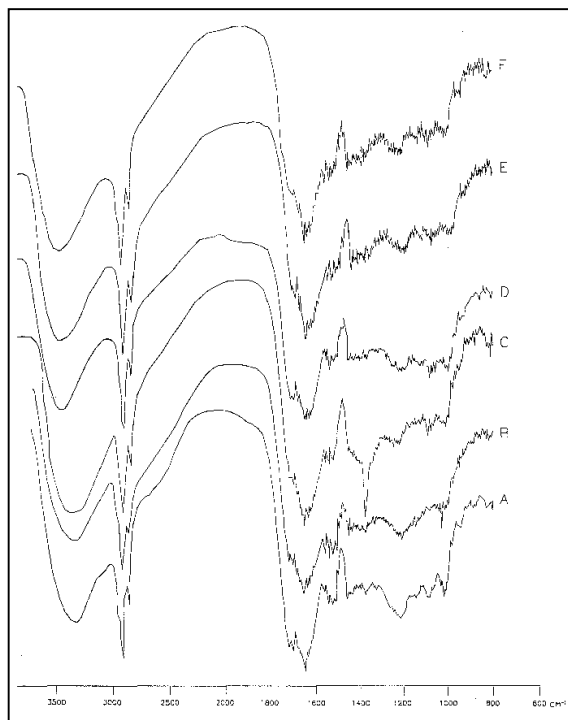


Figura 3 Espectros de infravermelho dos ácidos húmicos extraídos de composto de resíduo urbano (A) e de humatos de cádmio a 20 mg L⁻¹ (B) e 100 mg L⁻¹ (C) e de humatos de cobre a 0,5 mg L⁻¹ (D), 20 mg L⁻¹ (E) e 100 mg L⁻¹ (F). -

SENESI *et al.* (1989) observaram, através da técnica de ESR (ressonância eletrônica de spins), a formação de fortes complexos de coordenação planar com cobre de conformação octaédrica distorcida, envolvendo um ou dois átomos de N e dois ou três átomos de O de ácidos húmicos. Usando esta mesma técnica, MARTIN NETO *et al.* (1991) identificaram dois sítios de ligação de cobre com ácidos húmicos extraídos de solos, o primeiro, de menor energia de ligação, envolvendo átomos de O de grupos funcionais oxigenados, e o segundo envolvendo átomos de N.

As diferenças na adsorção de cobre e cádmio pelos ácidos húmicos obtidas nesse estudo podem ser discutidas em relação à configuração eletrônica dos íons metálicos. O átomo de cobre possui na camada eletrônica mais externa um elétron desemparelhado e na camada logo abaixo 18 elétrons, tornando-se bastante instável e capaz de perder elétrons facilmente. Isso proporciona maior capacidade de compartilhamento de elétrons com grupos funcionais com insuficiência eletrônica presentes nos ácidos húmicos, caracterizando a formação de ligações covalentes ou parcialmente covalentes. Quando ocorre a diminuição do número de

Tabela 3 - Principais atribuições das bandas de absorção (cm⁻¹) do espectro de infravermelho de ácidos húmicos extraídos de composto de resíduo urbano (AH-CRU) e de lodo proveniente da estação de tratamento esgoto (AH-LETE) no Rio de Janeiro, RJ.

AH-CRU	AH-LETE	Atribuição
3415	3412	Estiramento O-H
2924	2925	Estiramento assimétrico de C-H de grupos CH ₃ alifáticos
2854	2861	Estiramento assimétrico de C-H de grupos CH ₂ alifáticos
1715	1715	Estiramento C=O de CO ₂ H
1646	1646	Vibração C=C de aromáticos, estiramentos C=O de amida I, C=O de de quinonas e/ou de cetonas conjugadas
1546	1546	Estiramento assimétrico de COO ⁻ , deformação N-H e estiramento C=N (banda de absorção II de amidas), estiramento C=C de aromáticos
1453	1446	Deformação C-H de grupamentos alifáticos
1230	1230	estiramento C-O e deformação O-H de CO ₂ H, estiramento C-O de éteres aromáticos
1107	-	Estiramento C-O de polissacarídeos
1023	1038	Estiramento C-O de polissacarídeos
630	607	Deformação C-H de aromáticos

grupamentos funcionais com habilidade de compartilhar elétrons, ocorre também a diminuição da adsorção de cobre pelos ácidos húmicos. O átomo de cádmio não apresenta esta instabilidade eletrônica, pois não possui elétrons desemparelhados na última camada eletrônica. Assim, a maior parte das interações do Cádmio com os ácidos húmicos é de caráter eletrostático. Esse comportamento também foi observado por LADONIN & MARGOLINA (1997), que, ao variarem a força iônica da solução, aumentando a presença de cálcio na solução, não verificaram alteração na adsorção de cobre pelos ácidos húmicos, diminuindo a adsorção de cádmio, mostrando que, para cobre, existe adsorção específica e para cádmio, não específica.

A observação de alta afinidade de adsorção de cobre pelos ácidos húmicos permite supor a formação de complexos estáveis em solução. A oxidação dos grupos funcionais oxigenados, que formam interações do tipo iônica ou parcialmente covalentes, pode sugerir a liberação de cobre adsorvido para a solução do solo. Já a adsorção de cádmio, dominada por interações eletrostáticas, está mais sujeita às condições de variações da solução do solo e, embora adsorvido em grande quantidade, pode tornar-se uma fonte de poluição através da ação dos mecanismos de troca iônica, uma vez que os resíduos orgânicos, quando adicionados ao solo, contribuem para a diminuição do pH da solução com o tempo.

CONCLUSÕES

Os ácidos húmicos extraídos do composto de resíduos urbanos (AH-CRU) e do lodo da estação de tratamento de esgoto (AH-LETE) apresentaram grande capacidade de adsorver cobre e cádmio, sendo que os AH-CRU apresentam maior capacidade de adsorção, porém com menor energia. A adsorção de cobre pelos ácidos húmicos obedeceu ao modelo de Langmuir, enquanto que a adsorção de cádmio foi melhor descrita pelo modelo de Freundlich. A espectroscopia do infravermelho permitiu verificar a participação de íons carboxilato (COO⁻) e de NH na adsorção dos cátions.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao professor Paulo Guilherme Mello Berner, Departamento de Matemática da UFRRJ, pela orientação na análise estatística.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLOWAY, B.J. The origins of heavy metals in soils. In: ALLOWAY, B.J. (ed). **Heavy metals in soils**. New York: John Wiley, 1990, p. 29-39.
- AMARAL SOBRINHO, N.M., VELLOSO, A.C.X., OLIVEIRA, C. de. Solubilidade de metais pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 21, p. 9-16, 1997.
- AMARAL SOBRINHO, N.M., GOMES, M. F., VELLOSO, A.C.X., *et al.* Fracionamento de zinco e Chumbo em solos tratados com fertilizantes e corretivos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 21, p. 17-21, 1997.
- BELL, P.F., JAMES, B.R., CHANEY, R.L. Heavy metal extractability in long-term sludged and metal salt - amended soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 20, p. 481-486, 1991.
- BLOOM, P.R., LETENHEER, J.A. Vibrational, electronic, and high-energy spectroscopic methods for characterizing humic substances. In: HAYES, M.H.B., MACCARTHY, P., MALCOLM, R.L., *et al.* (eds). **Humic substances II**. New York: John Wiley, 1989. p. 410-446.
- CAMERON, K.C., DI, H. J., McLAREN, R.G. Is soil an appropriate dumping ground for our wastes? **Australian Journal of Soil Science**, Melbourne, v. 35, n. 5., p. 995-1035, 1997.
- CERETTA, C.A. **Fracionamento de N orgânico, substâncias húmicas e caracterização de ácidos húmicos de solo em sistemas de cultura sob plantio direto**. Porto Alegre, RS, 150 p. Tese (Doutorado em Agronomia) - Curso de Pós-graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995.

- ESCOSTEGUY, P.A. V., PARCHEN, C.A.P., SELBACH, P.A. Bactérias enteropatogênicas em composto de lixo domiciliar, solo e planta. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 17, p. 365-369, 1993.
- HE, Q.B., SINGH, B.R. Effect of organic matter on the distribution, extractability and uptake of cadmium in soils. **Journal of Soil Science**, Oxford, v. 44, p. 641-650, 1993.
- LADONIN, D.V., MARGOLINA, A. Interaction between humic acids and heavy metals. **Eurasian Soil Science**, Moscou, v. 30, n. 7, p. 710-715, 1997.
- LORENZ, S.E., HAMON, R.S., McGRATH, S.P., *et al.* Applications of fertilizer cations affect cadmium and zinc concentrations in soil solution and uptake by plants. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 45, p. 159-165, 1994.
- MACIAS, F. Contaminación de suelos: efectos a corto y largo plazo. In: CONGRESSO LATINO AMERICANO DE CIÊNCIA DO SOLO, 15, Águas de Lindóia, 1996. **Anais...** Águas de Lindóia, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1996. CD-ROOM.
- MARTIN NETO, L., NASCIMENTO, O.R., TALAMONI, J. *et al.* EPR of micronutrients - humic substances complexes extracted from a brasilian soil. **Soil Science**, Baltimore, v. 151, n. 5, p. 369-376, 1991.
- MAZUR, N., SANTOS, G. de A., VELLOSO, A.C.X. Efeito do composto de resíduo urbano na disponibilidade de fósforo em solo ácido. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 7, p. 153-156, 1983.
- MAYS, D.D., TERMANN, G. L., DUGGAN, S.C. Municipal compost: effects on crop yields and soil proprieties. **Journal Environment Quality**, Madison, v. 2, n. 1, p. 89-92, 1973.
- MORTENSEN, J.L. Complexing of metals by soil organic matter. **Soil Science Society Proceedings**, Madison, v. 27, n. 2, p. 179-186, 1963.
- SCHNITZER, M. Soil organic matter - The next 75 years. **Soil Science**, Baltimore, v. 151, n. 1, p. 41-58, 1991.
- SCHNITZER, M., KHAN, S.U. **Soil organic matter**. Amsterdam: Elsevier, 1978, 319 p.
- SENESI, N., SPOSITO, G., HOLTZCLAW, K.M., *et al.* Chemical properties of Metal-Humic acid fractions of a sewage sludge - amended aridisol. **Journal Environment Quality**, Madison, v. 18, p. 186-194, 1989.
- STEVENSON, F.J. **Humus chemistry: genesis, composition, reactions**. New York: John Wiley, 1994, 496 p.
- SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1989, 277 p.
- WANG, Z., STUMM, W. Heavy metal complexation by surfaces and humic acids: A brief discourse on assessment by acidimetric titration. **Netherlands Journal of Agricultural Science**, Amsterdam, v. 35, p. 231-240, 1987.