

Análise de Sorção/Dessorção de Cádmio e Chumbo em Solos da Amazônia Legal

Nicolý Silva Rocha

Univiversidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, nicolysr@gmail.com

Cláudio Fernando Mahler

Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, cfmahler@gmail.com

Daniel Vidal Perez

Universidade Federal Fluminense, Niterói, Brasil, daniel.perez@embrapa.br

RESUMO: Este trabalho objetivou a análise da capacidade sortiva e dessortiva de Cd e Pb em amostras de solo dos estados de Rondônia, Tocantins, Roraima, Mato Grosso, Amapá e Amazonas através de estudos de isothermas de sorção. Foram realizados os ensaios de sorção e dessorção para sistemas competitivos e não competitivos, empregando-se o método de batelada. Os experimentos foram conduzidos com solos em duas condições: (i) com teor natural de matéria orgânica e (ii) com teor residual de matéria orgânica. As soluções foram preparadas com sais de nitrato hidratado de Cd e Pb diluídos em solução de nitrato de cálcio 0,01 M nas concentrações de 0, 50, 100, 200, 400 e 600 mg/L para as soluções de Cd; 0, 200, 400, 800 e 1200 mg/L para as soluções de Pb; e as soluções multielementares foram preparadas a partir da mistura das soluções simples de Cd e Pb na proporção 1:1. Com relação aos ensaios da primeira etapa (i), os resultados revelaram que os dados experimentais apresentaram bons ajustes às isothermas de Langmuir, Freundlich e Linear, o que não foi verificado para os ensaios da etapa (ii). Ainda conforme os ensaios (i), a matéria orgânica mostrou ser o atributo do solo com influência dominante nos mecanismos sortivos. Os parâmetros Q_0 e K_d demonstraram-se adequados para avaliar a adsorção de ambos os metais, principalmente do Cd. Com relação à etapa (ii), verificou-se um aumento expressivo na retenção dos metais, em especial para o elemento Pb nas amostras de Cambissolo Háplico (AM) e Latossolo Vermelho-Amarelo¹ (RO), justificado pela ação combinada de dois fatores principais: (1) aumento da área de superfície da fração mineral, antes encoberta pela matéria orgânica; e (2) aumento do pH do solo. Para os sistemas competitivos, a presença de Pb reduziu a sorção de Cd, justificado pelo aumento do parâmetro Q_0 . O elemento Cd apresentou-se mais biodisponível em relação ao elemento Pb. Tal fato foi confirmado pelos altos valores de dessorção observados para o Cd. As amostras de Cambissolo Háplico e Latossolo Vermelho-Amarelo¹ demonstraram maior capacidade de retenção de Cd e Pb. Em contrapartida, nos demais solos analisados, a retenção destes metais apresentou-se menos expressiva, podendo representar um risco de contaminação em solos e águas subterrâneas em casos de descarte inadequado de resíduos que contenham Cd e Pb.

PALAVRAS-CHAVE: Metais Pesados, Sorção, Dessorção, Isothermas de Sorção, Contaminação Ambiental.

1 INTRODUÇÃO

O solo atua como um meio natural de suporte para as obras de engenharia, bem como para as

plantas e para a produção agrícola, funcionando como um meio regulador de processos químicos, físicos e biológicos. Bolan *et al.* (1999) afirmam que o solo também atua como

um “filtro” para a remoção de contaminantes.

O solo contaminado é a principal causa de deterioração das águas subterrâneas, derivada da aplicação de fertilizantes, pesticidas, lodo de estação de tratamento de esgoto, esterco, ou indiretamente por aerossóis de automóveis e indústrias, pela combustão de carvão, por disposição de resíduos e por incineração de lixo (Boscov, 2008).

Dessa forma, por ser um compartimento do ambiente com capacidade de acumular muitos poluentes, o solo apresenta-se vulnerável à contaminação, uma vez que se o seu poder-tampão for excedido, o solo propriamente dito, as águas subterrâneas e o ambiente passam a ter sérios riscos mediante o transporte destes poluentes no perfil do solo (Sobrinho *et al.*, 2009).

Dentre os poluentes supracitados, destacam-se os metais pesados, pois apresentam-se bastante estáveis na natureza e são passíveis de serem acumulados no solo e no sistema biológico dos seres vivos, além de constituir um potencial risco de contaminação para as águas subterrâneas.

Neste contexto, o estudo dos mecanismos de interação entre o solo e seus constituintes químicos passa a ter especial importância para o controle e avaliação de potenciais impactos ambientais, uma vez que entender a dinâmica deste processo serve como ferramenta essencial na predição da biodisponibilidade e mobilidade dos metais pesados no solo. Tais mecanismos podem ser representados mediante o uso de modelos matemáticos, conhecidos como isothermas de sorção.

Sua modelagem quantitativa torna-se possível devido à existência de parâmetros que funcionam como indicadores ambientais, pois estão relacionados à menor ou maior capacidade de retenção de elementos pelos constituintes sólidos do solo. Sua estimativa é possível através do ajuste entre dados experimentais e a curva isotérmica testada.

A biodisponibilidade dos metais em maior ou menor grau é o resultado de uma combinação de fatores, em especial, a espécie química presente no solo e os atributos químicos, físicos e mineralógicos dos solos, destacando-se a carga de superfície da partícula

sólida, os teores de óxidos de ferro, alumínio, os minerais silicato de argila, a capacidade de troca catiônica (CTC), a matéria orgânica e o potencial hidrogeniônico (pH) (Shaheen, 2009, Antoniadis e Golia, 2015, Shaheen *et al.*, 2013). Estas características variam conforme o tipo de solo e, portanto, sua capacidade sortiva também sofre variação.

Assim, esta pesquisa compreendeu a análise do comportamento sortivo e dessortivo dos metais Cd e Pb em amostras de solos da Amazônia Legal, por meio de isothermas de sorção tanto para sistemas competitivos e não competitivos.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Caracterização dos Atributos Físicos e Químicos das Amostras

Após a coleta do material, as amostras foram secas ao ar livre e submetidas às análises dos atributos físicos e químicos do solo segundo metodologia recomendada pela Embrapa (1997).

2.2 Retirada da Matéria Orgânica

A fim de verificar a interferência do atributo matéria orgânica nos mecanismos sortivos e dessortivos no sistema solo-solução, os ensaios foram feitos a partir da utilização de dois tipos de solo: (i) solos com teor natural de matéria orgânica (solos sem tratamento) e (ii) solos com teor residual de matéria orgânica (solos tratados).

A remoção total ou parcial do material orgânico foi feita por vias oxidativas, com a aplicação de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) 30% em doses graduais sobre as amostras de solo até que não fosse observada quantidade de espuma no sobrenadante.

2.3 Ensaios de Sorção e Dessorção

Para os ensaios de sorção e dessorção foram utilizadas amostras do horizonte A (0-20 cm) de 06 (seis) estados da região da Amazônia Legal: Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA¹) –

Rondônia, Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) – Tocantins, Planossolo Háplico (SX) – Roraima, Neossolo Quartzênico Órtico (RQ) – Mato Grosso, Plintossolo (P) – Amapá e Cambissolo Háplico (CX) – Amazonas.

Os experimentos foram conduzidos pelo método de batelada (método do tipo *batch*), por ser considerado um procedimento amplamente adotado nos estudos sortivos e dessortivos de solos.

Ressalte-se que, muito embora exista um expressivo volume científico de estudos brasileiros nesta área, nota-se claramente a ausência de uma metodologia padrão, sendo ela, portanto, executada sob condições que se diferenciam de pesquisa para pesquisa. Desta maneira, neste trabalho, adotaram-se condições intermediárias àquelas apresentadas para os demais estudos de sorção e dessorção em solos brasileiros.

Inicialmente, 2 g de TFSA (terra fina seca ao ar) de cada amostra foram reservadas em tubos do tipo *falcon* (50 mL). Em seguida, adicionaram-se 40 mL de solução em concentrações crescentes de Cd e Pb, ambos na forma de sais de nitrato hidratado (razão solo/solução: 1/20). As concentrações iniciais (C_i) adotadas para as soluções simples (solução monometal) foram 0, 50, 100, 200, 400 e 600 mg/L para o elemento Cd e 0, 200, 400, 800 e 1200 mg/L para o elemento Pb.

As soluções multielementares (solução bimetal) foram preparadas a partir da mistura das soluções simples de Cd e Pb na proporção 1:1.

A solução eletrolítica suporte utilizada na diluição dos metais foi de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 0,01M, com pH ajustado para 5,5. Segundo Pierangeli *et al.* (2007), a escolha deste valor é justificada por ser adequado para o desenvolvimento de plantas em condições tropicais, além de ser um valor em que a possibilidade de precipitação de metais catiônicos é limitada, seja na forma de óxidos, seja na forma de carbonatos metálicos.

Os sistemas solo-solução foram, então, encaminhados ao agitador horizontal por 72 horas (alternando-se 12 h de agitação e 12 h de repouso a 150 rpm). Após este período, as suspensões foram centrifugadas por 15 minutos a 3000 rpm, a fim de promover a separação do

material sólido e o sobrenadante.

Alíquotas límpidas foram retiradas do sobrenadante e diluídas em solução de ácido nítrico (HNO_3) 25% para os ensaios de sorção e 12,5% para os ensaios de dessorção.

Após a diluição das alíquotas, estas foram recolhidas para determinação das concentrações dos metais na solução de equilíbrio (C_{eq}) por espectrometria de emissão óptica com plasma induzido – ICP OES.

A determinação da quantidade de metal (Cd e Pb) sorvida pelos solos foi calculada segundo a equação:

$$q_e = []_{sorv} = \frac{[Vol_{sol}(C_o - C_{eq})]}{M_{solo}} \quad (1)$$

Onde q_e representa a quantidade de metal sorvido nas partículas do solo (mg/kg); Vol_{sol} indica o volume da solução fonte de metal (L); C_i significa a concentração inicial do metal (mg/L); C_{eq} representa a concentração de metal na solução de equilíbrio (mg/L); e M_{solo} indica a massa do solo (kg).

2.4 Obtenção das Isotermas de Sorção

A construção das isotermas de sorção foi feita a partir da utilização do *software IsoFit (Isotherm Fitting Tool)*, um programa que ajusta os parâmetros isotérmicos dos modelos matemáticos aos dados experimentais produzidos em laboratório. Este ajuste é feito por meio da minimização da soma ponderada do erro quadrático da função objetivo e suporta 10 (dez) tipos de isotermas de sorção (Matott e Rabideau (2008): (i) Brunauer-emmett-teller (BET); (ii) Freundlich; (iii) Freundlich com particionamento linear; (iv) Freundlich-langmuir generalizada; (v) Langmuir; (vi) Langmuir com particionamento linear; (vii) Linear; (viii) Polanyi; (ix) Polanyi com particionamento linear; e (x) Toth.

Dessa forma, após a inserção dos valores de q_e e C_{eq} , o programa forneceu o modelo de isortema com melhor ajuste aos dados experimentais, bem como a estimativa de seus respectivos parâmetros, a exemplo de Q_0 (capacidade máxima de sorção – modelo de Langmuir) e k_d (coeficiente de distribuição – forma linearizada do modelo de Freundlich).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Características Físicas e Químicas dos Solos

As Tabelas 1 e 2 apresentam os resultados obtidos das análises dos constituintes químicos e físicos dos solos estudados.

Tabela 1: Atributos Químicos dos Solos.

Solo	pH (água)	Complexo Sortivo (cmolc/kg)	CTC (cmolc/kg)	Carbono Orgânico (g/kg)	
				Solo N-Tratado	Solo Tratado
LVA ¹	3,8	0,7	5,3	13,4	1,7
LVA	4,5	0,2	2,3	5,5	0,5
SX	5,1	0,1	1,8	2,9	0,6
RQ	4,0	0,3	5,7	9,9	0,6
P	4,8	0,3	2,6	6,9	0,4
CX	4,0	8,1	34,4	78,4	7,7

LVA: Latossolo Vermelho-Amarelo; SX: Planossolo Háplico; RQ: Neossolo Quartzênico Órtico; P: Plintossolo; CX: Cambissolo Háplico

Tabela 2: Atributos Físicos dos Solos.

Solos	Composição Granulométrica			
	Areia Grossa ⁽¹⁾	Areia Fina ⁽²⁾	Silte ⁽³⁾	Argila (<0,002 mm)
LVA ¹	412	85	56	447
LVA	364	555	21	60
SX	485	363	92	60
RQ	428	482	30	60
P	100	458	382	60
CX	6	17	609	368

⁽¹⁾ (2 – 0,2 mm); ⁽²⁾ (0,2 – 0,05 mm); ⁽³⁾ (0,05 – 0,002 mm)

Os dados revelaram que as amostras de LVA¹ (RO) e CX (AM) apresentaram os maiores valores para todos os atributos analisados, com exceção do pH.

A composição granulométrica dos solos indica que a amostra de LVA¹ (RO) apresentou textura argilosa elevada, com 447 g/kg, superando em 79 unidades o CX, com 368 g/kg. Portanto, ambos os solos possuem maior teor de argila em comparação aos demais.

O CX (AM) apresentou elevado valor de CTC, com 34,4 cmolc/kg. O segundo maior valor foi para o LVA (TO), 29 unidades abaixo do anterior. O complexo sortivo para o CX (AM) (soma) foi superior ao valor registrado para o LVA¹ (RO), ambos com os maiores valores em comparação às demais amostras.

O CX (AM) foi o solo com maior teor de

carbono residual, justificado pelo seu alto valor antes da etapa de tratamento. Também pelo mesmo motivo, o solo LVA¹ (RO) apresentou o segundo maior valor de carbono residual.

3.2 Medida de pH do solo

A Tabela 3 apresenta os valores do pH (em água) do solo antes e após a oxidação da matéria orgânica. Com exceção do solo SX (RR), verificou-se aumento de pH do solo.

Embora não tenha sido possível esta verificação para o solo CX (AM) por questões técnicas (*), acredita-se que tenha havido elevação do pH do solo conforme observado para os demais.

Tabela 3: Valores de pH do solo medios antes (pH inicial) e após (pH final) a oxidação da matéria orgânica.

Solos	pH inicial	pH final
LVA ¹	3,8	5,2
LVA	4,5	5,7
SX	5,1	4,7
RQ	4,0	5,5
P	4,8	5,6
CX	4,0	*

Weber *et al.* (2009), ao estudarem a sorção de determinado inseticida nas frações orgânicas e minerais de um Latossolo, verificaram que a remoção da matéria orgânica por peróxido de hidrogênio 30% elevou o pH do solo de 5,43 (solo natural) para 6,51 (solo após oxidação da matéria orgânica).

Stevenson (1994) sugere que, ao oxidar a matéria orgânica, elimina-se grupamentos ácidos complexados a ela, o que provoca uma elevação no pH do solo, corroborando com os resultados encontrados nesta pesquisa.

3.3 Ensaio de Sorção

Os gráficos apresentados na Figura 1 correspondem a plotagem dos dados experimentais provenientes dos ensaios de sorção. Com o intuito de facilitar a comparação dos resultados, os ensaios realizados com solos com teor natural de matéria orgânica estão codificados como (a), ao passo que os ensaios realizados com os solos com teor residual de matéria orgânica estão sinalizados como (b).

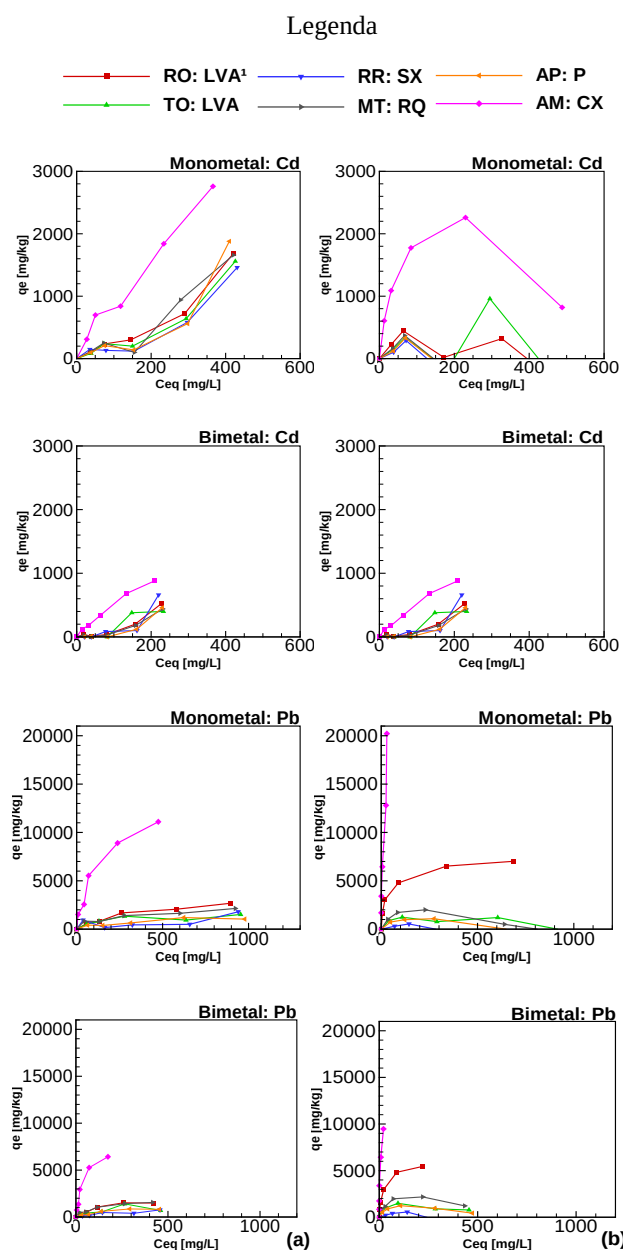


Figura 1: Curvas de Sorção para Cd e Pb em Soluções Monometal e Bimetal para os Solos com Teor Natural de Matéria Orgânica (a) e para os Solos com Teor Residual de Matéria Orgânica (b).

As curvas sortivas encontradas para os solos dos ensaios (a) revelaram que, muito embora as soluções de Cd e Pb tenham sido aplicadas em concentrações diferentes, nota-se que a sorção do Pb foi superior à do Cd em todos os solos, tanto para os sistemas não-competitivos (monometal), quanto para os sistemas competitivos (bimetal).

Pierangeli *et al.* (2007), ao estudarem a sorção de Pb e Cd em Latossolos Vermelhos-Amarelos do estado de Minas Gerais, observaram que nos dois tipos de solos, o Cd

foi menos sorvido que o Pb, indicando que o Pb possui mais afinidade pelos colóides do solo em relação ao Cd em sistemas (mono e bimetal).

Tal fato pode ser atribuído ao elemento Cd ficar retido, principalmente, nos sítios de troca catiônica do solo, sendo prontamente trocável por elementos com maior afinidade pela matriz do solo, como é o caso do Pb (Pierangeli *et al.*, 2007).

O Pb demonstrou ter mais afinidade sortiva pelo CX (AM) e LVA¹ (RO) em relação aos demais solos. Atribui-se tal fato ao alto teor de matéria orgânica que estes solos apresentam, em especial, o CX (AM), com 82,9% de carbono orgânico, seguido por 17% para o solo LVA¹ (RO).

Croué *et al.* (2003) afirmam que as substâncias húmicas possuem influência significativa na complexação de nutrientes e metais devido ao fato destas substâncias gerarem carga elétrica líquida negativa, originada a partir da dissociação de íons H⁺ de certos grupos funcionais orgânicos, a exemplo dos carboxílicos e fenólicos. Campos (2010) afirma que esta dissociação é favorecida em condições de pH acima de 6.

Com relação às curvas sortivas encontradas para os solos dos ensaios (b), notou-se um aumento significativo da sorção dos elementos Cd e Pb, sendo este aumento mais acentuado nas soluções mono e bimetal de Pb.

A curva de sorção da solução mono e bimetal de Cd para o CX (AM) apresentou decréscimo na última dosagem aplicada, sugerindo saturação dos sítios de sorção, provocando uma diminuição na retenção do metal.

Com exceção do CX (AM), as demais curvas apresentaram valores de sorção alternando entre valores positivos e negativos. Estes valores negativos podem ser justificados por erros analíticos durante os ensaios, muito embora apresentem o mesmo padrão de queda.

Diferente do que foi observado para os ensaios (a), a ausência de matéria orgânica aumentou significativamente a sorção dos metais Cd e Pb, principalmente, para as soluções mono e bimetal de Pb. Logo, atribui-se à matéria orgânica, ou melhor, à ausência dela, esta mudança de comportamento nas curvas de sorção.

Weber *et al.* (2009) estudaram a sorção de determinado inseticida nas frações orgânicas e mineral de um Latossolo. Semelhante aos resultados encontrados para esta pesquisa, os autores verificaram que houve aumento na sorção do inseticida pelo solo com teor residual de matéria orgânica comparada ao solo natural. Verificaram também o aumento do pH do solo de 5,43 (solo natural) para 6,51 (solo com matéria orgânica residual).

Stevenson (1994) justifica que isto é derivado da influência da fração mineral do solo sobre o pH, bem como à ausência de grupamentos ácidos da matéria orgânica, que foi oxidada. Com a matéria orgânica oxidada, não há cobertura dos sítios de troca da fração mineral e, portanto, aumenta-se a área de exposição destes sítios sortivos, conforme também concluíram Weber *et al.* (2009).

Desta forma, acredita-se que o aumento da retenção dos metais, especialmente para os solos LVA¹ (RO) e CX (AM) nas soluções mono e bimetálica de Pb, tenha sido resultado de 02 (dois) processos combinados: (i) aumento da área de superfície da fração mineral, antes encoberta por matéria orgânica; e (ii) aumento do pH do solo.

3.4 Ensaios de Dessorção

Os ensaios de dessorção para os solos com teor natural de matéria orgânica revelaram que, de maneira geral, houve maiores percentuais de dessorção para o elemento Cd comparado aos percentuais de dessorção do elemento Pb. Portanto, sugere-se que o Cd esteja sorvido aos colóides do solo por meio de ligações de esfera externa ou não-específicas (ligações menos energéticas) e, portanto, seja mais facilmente desorvido quando comparado ao elemento Pb.

Com relação aos ensaios de dessorção com solos com teor residual de matéria orgânica, observou-se uma diminuição nos percentuais desorvidos de Cd e Pb, sugerindo que a elevação do pH do solo combinado com o aumento da fração mineral disponível (antes encoberta pela matéria orgânica) tenham retido mais fortemente o metal na etapa de sorção, com ligações mais energéticas e, portanto, mais difíceis de serem revertidas, reduzindo sua

dessorção.

3.5 Seleção dos Modelos de Sorção

Com relação aos ensaios com solos com teor natural de matéria orgânica, para a maioria dos solos estudados, a isoterma Linear foi a que apresentou melhor ajuste aos dados experimentais, para ambos os sistemas.

No tocante aos ensaios para o elemento Pb, os modelos de Langmuir, Freundlich e Linear obtiveram bons ajustes, dependendo do tipo de solo. O CX (AM) apresentou maior valor de Q_0 , confirmando ser este o solo com maior capacidade sortiva para ambos os elementos e sistemas.

No que diz respeito aos ensaios dos solos com teor residual de matéria orgânica para o elemento Cd, os dados experimentais não foram bem ajustados a nenhuma das isotermas estudadas. Já para o elemento Pb, observou-se que o solo LVA¹ (RO) obteve bom ajuste para o modelo de Langmuir, seguido do solo CX (AM), com bons ajustes ao modelo Linear, apresentando alto valor para K_d , que confirmou ser este o solo com maior capacidade sortiva.

4 CONCLUSÕES

Como conclusões desta pesquisa, sintetiza-se que:

- Para os solos com teor natural de matéria orgânica, o carbono orgânico foi o atributo com influência dominante nos processos;
- Para os solos com teor residual de matéria orgânica, o aumento da área de superfície da fração mineral foi dominante no processo de retenção dos metais, principalmente para o Pb;
- Observou-se maior dessorção de Cd para os solos com teor natural de matéria orgânica e, portanto, maior mobilidade nos solos e maior risco ambiental;
- Prevalência sortiva do solo pelo elemento Pb, tanto em sistemas competitivos quanto não-competitivos, indicando que este metal pode

apresentar menos risco de contaminação ambiental;

- As isothermas de Langmuir, Freundlich e Linear apresentaram-se mais adequadas para avaliar a adsorção de Cd e Pb, em especial, o modelo Linear;

- A remoção do material orgânico provocou um aumento significativo na retenção dos metais, evidenciando elevada afinidade entre o Cd e Pb pelos óxidos presentes na fração mineral dos solos da Região Norte do país, em especial, da Amazônia Legal.

AGRADECIMENTOS

A primeira autora agradece à CAPES pelo auxílio financeiro. O segundo autor agradece à CAPES, FAPERJ, CNPq e DAAD o constante apoio.

REFERÊNCIAS

- Antoniadis, V., golia, E. E., (2015). Sorption of Cu and Zn in low organic matter-soils as influenced by soil properties and by the degree of soil weathering, *Chemosphere*, Vol. 138, p. 364-369.
- Boskov, M. E. G. (2008) *Geotecnia Ambiental*, 1st ed., Oficina de Textos, Brasília, DF, BR, 248 p.
- Campos, M. C. C. (2010). Atributos dos solos e riscos de lixiviação de metais pesados em solos tropicais, *Ambiência*, Vol. 6, p. 547-565.
- Croué, J. P., Benedetti, M. F., Violleau, D., *et al.* (2003). Characterization and copper binding of humic and non humic organic matter isolated from the South Platte River: Evidence for the presence of nitrogenous binding site, *Environmental Science & Technology*, Vol. 37, p. 328-336.
- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Embrapa, Centro Nacional de Pesquisa de Solos (2006). *Sistema Brasileiro de Classificação de Solos*. 2nd ed., Rio de Janeiro, RJ, BR, 306 p.
- Matott, L. S., Rabideau, A. J. (2008). ISOFIT – A Program for Fitting Sorption Isotherms to Experimental Data, *Environmental Modelling & Software*, Vol. 23, p. 670-676.
- Pierangeli, M. A. P., Guilherme, L. R. G., Curi, N., *et al.* (2007). Comportamento Sortivo, Individual e Competitivo, de Metais Pesados em Latossolos com Mineralogia Contrastante, *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Vol. 31, p. 819-826.
- Shaheen, M. S. (2009). Sorption and libility of cadmium and lead in different soils from Egypt and Greece, *Geoderma*, Vol. 153, p. 61-68.
- Shaheen, S. M., Tsadilas, C. D., Rinklebe, J. (2013). A review of the distribution coefficients of trace elements in soils: Influence of sorption system, element characteristics, and soil colloidal properties, *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 2, p. 43-36.
- Sobrinho, N. M. B. A. Do. (2009). Química dos Metais Pesados no Solo. In: Melo, V.F.de, Alleoni, L.R.F. (eds), *Química e Mineralogia do Solo. Parte II – Aplicações*, 1st ed., capítulo XVI, Viçosa, BR, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo.
- Stevenson, F. J. (1994) *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*, 2nd ed., John Wiley & Sons New York, NY, USA, 496 p.