

ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS PELOS COMPONENTES DO SOLO DA GRANDE VITÓRIA (ES)¹

Maria de Fátima Fontes Lelis²
Júlia Raquel Peterle Pereira³
Sandra Aparecida Duarte Ferreira⁴
Elza de Abreu Costa⁵

Resumo

Íons metálicos são adsorvidos por diversos constituintes do solo tais como: argilo-minerais, óxidos, hidróxidos, carbonatos e matéria orgânica. O presente trabalho teve como principal objetivo verificar a capacidade máxima de adsorção de cobre, zinco, chumbo e cádmio em amostras de solos da região da Grande Vitória-ES. As amostras foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX) e espectroscopia Mössbauer. Soluções dos metais em várias concentrações foram adicionadas isoladamente às amostras. Após 24 horas sob agitação, foi feita a verificação do pH final e a concentração do íon metálico foi determinada por espectrofotometria de absorção atômica. Os resultados obtidos indicam que a quantidade de íon metálico retida na fase sólida cresce até um determinado ponto e, a seguir torna-se quase nula, onde a adsorção do metal tende a se tornar uma constante, em razão da ocorrência da saturação dos solos com o metal. O chumbo foi o metal que apresentou menor pH de adsorção máxima, seguido pelo cobre, cádmio e o zinco, respectivamente.

Palavras-chave: Solos; Espectroscopia Mössbauer; Adsorção; Metais pesados.

ADSORPTION OF HEAVY METALS FOR THE COMPONENTS OF THE SOIL OF THE VITÓRIA (ES)

Abstract

Metallic ions are adsorbed for several representatives of the soil such as: clay minerals, oxides, hydroxides, carbonates and organic matter. The process is highly dependent of the pH of the middle. The work had as main objective to verify the maximum capacity of copper adsorption, zinc, lead and cadmium for soils in function of the pH in samples of soils of the Vitória. The samples were characterized by X-ray diffractometry, X-ray absorption and Mössbauer spectroscopies. Solutions of the metals in several concentrations were added separately to the samples, the after verification of the final pH the concentration of the metallic ion was certain for atomic absorption spectrometric. The obtained results indicate that in this soil, the amount of metallic ion kept in the solid phase grows until a certain point and, later, he/she becomes slow and even null, where the adsorption of the metal tends becoming a constant, in reason of the occurrence of the saturation of the soils with the metal. The lead was the metal that presented smaller pH of maximum adsorption, following for the copper, cadmium and the zinc, respectively.

Key words: Soils; Mössbauer spectroscopies; Adsorption; Heavy metals

¹ Contribuição técnica ao 62º Congresso Anual da ABM – Internacional, 23 a 27 de julho de 2007, Vitória – ES, Brasil.

² Doutora, Professora do Departamento de Química – CCE/UFES.

³ Estudante de Mestrado, Departamento de Química – CCE/UFES.

⁴ Mestrado, Professora do Departamento de Química – CCE/UFES.

⁵ Companhia Espírito Santense de Saneamento – CESAN - ES

1 INTRODUÇÃO

Em virtude do grande consumismo, a sociedade moderna é geradora de quantidade significativa de resíduos sólidos, os quais vêm sendo acumulados, ao longo dos anos, sobre a superfície terrestre, na maioria das vezes de maneira inadequada. Considerando-se que uma eliminação pura e simples desses resíduos é praticamente inviável, resta a possibilidade de reciclá-los ou integrá-los de maneira harmônica ao meio ambiente.

Resíduos sólidos de grande toxicidade ou aqueles sem possibilidades de reciclagem industrial, necessariamente, devem ser dispostos em aterros sanitários. Porém, para os não perigosos, formas alternativas de utilização têm sido estudadas sendo uma das mais promissoras o aproveitamento agrícola. No caso da disposição em aterros sanitários, bem como no caso do aproveitamento agrícola, os impactos ambientais devem ser detalhadamente estudados a fim de se evitar contaminação da biota e de águas subterrâneas. Entretanto em ambas as técnicas de disposição, uma avaliação da taxa de movimento dos poluentes presentes e da capacidade de adsorção do solo, torna-se indispensável.

Alguns metais ocorrem naturalmente no solo, geralmente em baixas concentrações, como resultado do intemperismo e de outros processos pedogênicos que agem sobre a rocha matriz.^[1] Altas concentrações de metais na camada superficial do solo indicam a adição ao mesmo de restos de resíduos, fertilizantes, bactericidas, fungicidas, lodo de esgoto e outros.

O solo possui uma grande capacidade de adsorção de metais pesados, porém, se essa capacidade é ultrapassada, os metais pesados ficam disponíveis à lixiviação no perfil do solo, principalmente, sob condições ácidas do sistema solo-solução percolante, podendo, após alguns anos, atingir as águas subterrâneas.^[2,3] Uma vez contaminado o aquífero, este pode tornar-se impróprio para qualquer uso da água e, considerando-se que esses mananciais são as reservas de água limpa de que dispõe a humanidade, torna-se vital a sua proteção. Os estudos relativos a metais pesados nos ecossistemas têm indicado concentrações elevadas desses elementos em muitas áreas próximas a complexos urbanos, complexos industriais e de rodovias.^[4] A adsorção constitui o processo mais importante a ser considerado nos estudos da disponibilidade dos metais para as plantas. Experimentos de laboratório permitem verificar a capacidade máxima de adsorção de metais por solos e as influencia que as características químicas dos solos exercem nesses parâmetros de adsorção.^[5-8]

A avaliação das condições de equilíbrio alcançadas por íons metálicos em estudo de adsorção e solubilidade é de particular interesse quando a mobilidade potencial de um cátion poluente ou nutriente é considerada. A análise é útil na avaliação do conteúdo do metal biodisponível e na determinação do impacto que um poluente pode impor ao meio ambiente.

Os metais pesados representam um grupo de poluentes que requer um tratamento especial, pois não são degradados biologicamente ou quimicamente de forma natural, principalmente em ambiente terrestre e em sedimentos aquáticos. Ao contrário, são acumulados e podem tornar-se ainda mais nocivos quando reagem com alguns componentes dos solos e sedimentos.^[9]

A quantidade máxima permissível de metais a ser adicionada em solos de clima tropical, pode ser limitada pelo valor da capacidade de troca catiônica^[10] e pelo valor do pH desses solos no momento da adição. Entretanto um parâmetro para

essa adição de metais poderia ser o conteúdo de argila e de óxido de ferro e alumínio do solo onde o resíduo vai ser descartado.^[11]

Os processos envolvidos na adsorção iônica no sistema solo-solução do solo-planta são complexos. As maiores dificuldades surgem da necessidade de conhecer as naturezas física e química do sistema, sobretudo da fase mineral, onde os parâmetros de adsorção iônica ocorrem. Muitos estudos a respeito da adsorção de metais pesados pelos solos ou por absorventes puros minerais ou orgânicos, em suspensão, têm evidenciado que o pH é a principal variável. A maioria desses estudos trata da relação entre a quantidade adsorvida e o pH, para uma dada quantidade inicial adicionada à suspensão do adsorvente. A adsorção é, então, descrita adequadamente quando as isotermas são lineares.^[12-14]

A fração argila dos solos tropicais é comumente composta de uma mistura de óxidos de ferro e alumínio e de silicatos. Os óxidos de ferro ocorrem com graus variáveis de substituição isomórfica, notadamente por alumínio e titânio, que levam a gradientes de séries substitucionais, nos limites estequiométricos de membros finais, como hematita, goethita etc.^[15,16] Além dos óxidos, esses solos tendem a concentrar aluminossilicatos do tipo 1:1.

Os diversos fatores envolvidos na dinâmica de resíduos industriais (e de outros rejeitos) quando aplicado ao sistema solo, devido à complexidade do meio, dificultam e impedem a generalização de respostas. Por outro lado, o pequeno volume de informação existente sobre métodos de análise e/ou parâmetros classificatórios, torna a avaliação de possíveis efeitos sobre o meio ambiente um campo aberto à investigação e pesquisa.

No presente trabalho foi avaliado o comportamento dos metais Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} adicionados separadamente ao solo sob a forma de uma solução de concentração conhecida. Os metais estudados foram escolhidos pelo potencial de toxicidade no meio ambiente e ocorrência.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Coleta e Preparo das Amostras

As amostras de solos estudados foram coletadas na Região Metropolitana da Grande Vitória – ES, localizadas conforme Tabela 1 e denominadas de SC1, SC2 e SC3.

Tabela 1: Localização dos pontos coletados da Região da Grande Vitória-ES.

Amostra	Localização
SC1	Rodovia do Contorno, Km 281
SC2	Rodovia do Contorno, Km 279
SC3	Rodovia do Contorno, Km 277

Os pontos de amostragem foram escolhidos em função da topografia, cor e textura do solo. As amostras após secagem ao ar foram destorroadas e passadas em peneiradas com diâmetro de 2mm. Após este tratamento, foram denominadas terra fina seca ao ar (TFSA), destinadas às análises físicas e químicas.

2.2 Análise Granulométrica

A análise granulométrica foi realizada, em 10,0 gramas da amostra de TFSA e adição de solução de NH_4OH para dispersão das partículas. A fração areia foi separada passando-se a suspensão em peneira de 0,053mm. A fração argila foi separada por repetidas sifonações em profundidades calculadas de acordo com a lei de Stoke, até que a suspensão apresentasse quase que completamente límpida, utilizando-se o método da pipeta.^[17]

2.3 Determinação da Umidade

Foram pesadas 10,0 gramas de TFSA em placas de Pettri previamente dessecadas e pesadas. O material foi colocado em estufa a 140°C por 24 horas. A seguir foram deixadas em dessecador e finalmente pesado.

2.4 Determinação do pH

Foram pesadas 10,0 g de TFSA em béqueres de 100 mL e adicionado 25 mL de água destilada. Agitou-se por 10 minutos e deixou em repouso por 2 horas. Repetiu-se a operação utilizando uma solução de KCl 1,0 mol/L. Decorrido o tempo de espera, agitou-se novamente e o pH foi determinado por meio de pHmetro.

2.5 Caracterização das Amostras

As amostras foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX; Rigaku Geigerflex) e por espectroscopia Mössbauer à temperatura ambiente (espectrômetro Mössbauer de transmissão com transdutor e gerador de função CMTE, modelo MA250 e fonte de Co^{57}/Rh).

2.6 Análise Química

Uma grama de amostra foi pesada em um béquer de teflon e a seguir adicionou-se 10,0 mL de HNO_3 concentrado, levados para aquecimento em chapa até quase secura. Adicionados $\text{HF}/\text{H}_2\text{SO}_4$ e repetiu-se essa última operação por mais duas vezes, aquecendo-se até quase secura, e finalizando com adição de HCl e H_3BO_3 .^[18] Em seguida, foram transferidas para balão volumétrico de 100,0 mL e aferidas para posterior determinação da concentração de ferro, alumínio, cálcio, manganês, cádmio, cobre, chumbo e zinco por espectrofotometria de absorção atômica.

2.7 Extração de Metais e Outros Elementos Presentes na Solução do Solo

Soluções ácidas foram testadas para verificar a disponibilidade dos metais e de outros elementos presentes na solução do solo. As amostras de TFSA foram pesadas e a seguir, adicionou-se solução de ácido clorídrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ [19], solução de Mehlich-1 ($\text{HCl } 0,05 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,0125 \text{ mol L}^{-1}$), segundo método proposto por KorcaK e Fanning (1978) e solução do Extrator $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ [20].

2.8 Adsorção dos Metais

Porções de 2,5 g de TFSA foram pesadas em erlenmeyer e adicionados isoladamente 25,00 mL das soluções de concentrações variadas do íon metálico. Os ajustes nos valores de pH para 4,0; 5,0; 6,0 e 7,0 foram obtidos com soluções de KOH e HCl 0,1 mol/L. O material foi mantido em agitação por 24 horas em banho Maria à temperatura ambiente. Após verificação do pH final e centrifugação por 10 minutos a 2500 rpm a solução sobrenadante foi filtrada e transferida para balão volumétrico. A concentração final no metal determinada por espectrofotometria de adsorção atômica.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das análises física e química estão apresentados na Tabela 2. Devido ao alto teor de argila, os solos foram classificados predominantemente como argilosos. Os solos estudados (SC1, SC2 e SC3) são muito semelhantes em relação à capacidade de troca catiônica (Tabela 3), a valores de pH e minerais presentes.

Tabela 2: Análise química e granulométrica das amostras de solo.

Amostra	SC1	SC2	SC3
pH H ₂ O	5,1	4,9	5,0
pH KCl	3,9	3,8	3,9
Umidade (%)	0,6	0,4	0,3
Areia (%)	25	24	23
Silte (%)	09	07	06
Argila (%)	60	67	69
Fe ₂ O ₃ %	9,12	10,41	7,86
Al ₂ O ₃ %	14,9	16,3	15,0
MnO ₂ %	0,0049	0,0123	0,0101
Classificação textural	muito argiloso	muito argiloso	muito argiloso

Tabela 3: Resultados de análise química, após adição dos extratores Mehlich, KCl e Ca(OAc)₂.

Amostra	P	K	Al	Ca	Mg	H+Al	SB	CTC	
	mg/dm ³							molc/dm ³	
SC1	1,9	7,0	1,1	0,5	0,3	3,3	0,85	1,95	4,15
SC2	2,6	6,0	1,1	0,5	0,2	3,3	0,74	1,84	4,04
SC3	2,4	5,0	0,8	0,1	0,1	2,4	0,19	0,99	2,59

P e K : Extrator Mehlich-1; Al, Ca e Mg: Extrator KCl ; H+Al : Extrator Ca(OAc)₂

Os valores encontrados para a capacidade de troca catiônica (CTC) foram coerentes com os resultados mostrados na classificação textural. Segundo Lindsay,^[21] a capacidade de troca catiônica do solo é afetada por vários fatores tais como: textura e temperatura, considerando a textura um fator relevante, uma vez que as cargas do solo derivam-se principalmente da fração argila e da matéria orgânica.

As concentrações de ferro, alumínio e manganês apresentam uma correlação direta com as características do solo: idade e distribuição de tamanho de partículas (análise textural). Embora o ferro, alumínio e o manganês estejam presentes em

altas concentrações em muitos dos resíduos aplicados ao solo, pouca atenção foi dada à avaliação de suas disponibilidades em áreas contaminadas e à facilidade com que esses elementos reagem com o solo. Acredita-se que esse fato se deve à essencialidade do ferro, alumínio e manganês às plantas, aos animais e ao homem.

Nos solos, os metais chumbo, cádmio, cobre e zinco geralmente apresentam baixos teores em condições naturais.^[22] Os solos de diversas partes do mundo têm se tornado poluídos com metais, devido principalmente à deposição de lodo de esgoto e outros resíduos de atividade de mineração e de fundição. Os extratores químicos (HCl e Mehlich-1), usados no presente trabalho para a avaliação da disponibilidade dos metais não foram significativos. Portanto, é necessário um estudo mais detalhado sobre a dinâmica de metais no sistema solo-planta, a fim de encontrar extratores mais eficientes em avaliar a disponibilidade desses elementos para as plantas, principalmente em solos ricos em ferro e alumínio.

Os resultados da análise mineralógica dos solos por difração de raios-X (Figura 1) indica a predominância de minerais de argila, como caolinita, gibsita, goethita e hematita, compatíveis com o grau de intemperismo dos solos estudados.

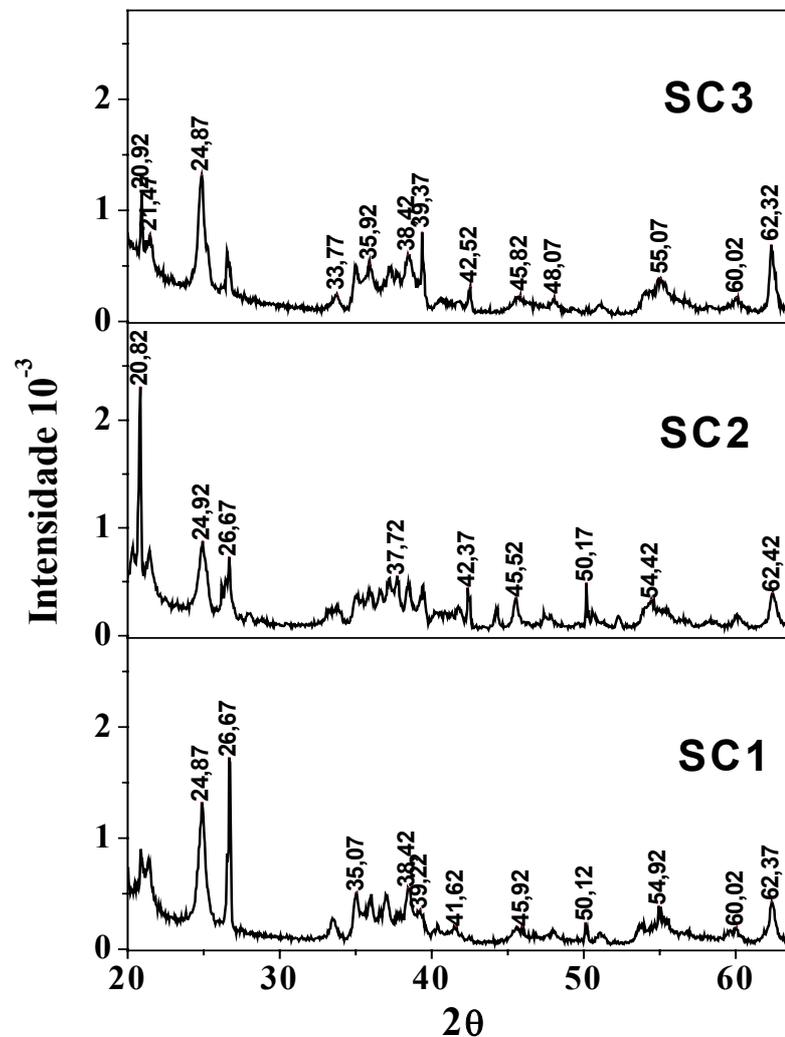


Figura 1. Difratogramas de raios-X das amostras de solo estudados.

A presença de hematita ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) e goethita (FeOOH), foi confirmada pela análise por espectroscopia Mössbauer (Figura 2).

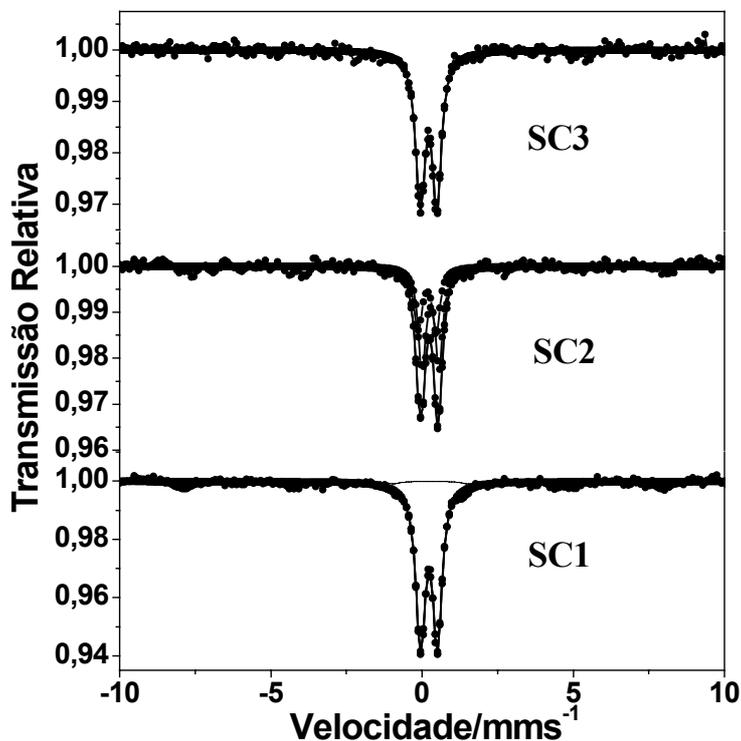


Figura 2. Espectros Mössbauer dos solos estudados.

O pH e a capacidade de troca catiônica dos solos estão dentro das propriedades mais estudadas como sendo as que apresentam melhor correlação com a adsorção dos íons metálicos (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+}) nos solos.^[14,23,24] Os valores de pH mostram que os solos analisados têm caráter ácido. Observa-se também uma competição entre o íon metálico com os íons H_3O^+ pelos sítios de adsorção. Com o aumento de pH esta competição vai diminuindo e os metais ficam mais facilmente retidos. Segundo Lindsay^[21] a mobilidade e disponibilidade de determinado metal são favorecidas em valores de pH mais baixos; nessas condições, os grupamentos ácidos da matéria orgânica apresentam-se protonados, bem como a superfície dos óxidos.

As três amostras em estudos apresentaram o mesmo comportamento com relação aos ensaios de adsorção. As curvas de adsorção dos metais pela amostra SC1, nos diferentes valores de pH e nas diferentes concentrações, são mostradas na Figura 3. Verifica-se que a capacidade de adsorção dos solos aumentou gradativamente com o aumento da quantidade do metal adicionado em todas as amostras e também com o aumento do pH. Verifica-se que a quantidade do metal retida a fase sólida tem crescimento rápido até certo ponto e, posteriormente, lento com crescimento muito pequeno ou até mesmo nulo. Esse tipo de comportamento é típico de situações onde a adsorção do metal tende a se tornar uma constante, em razão da ocorrência da saturação do solo com o metal.

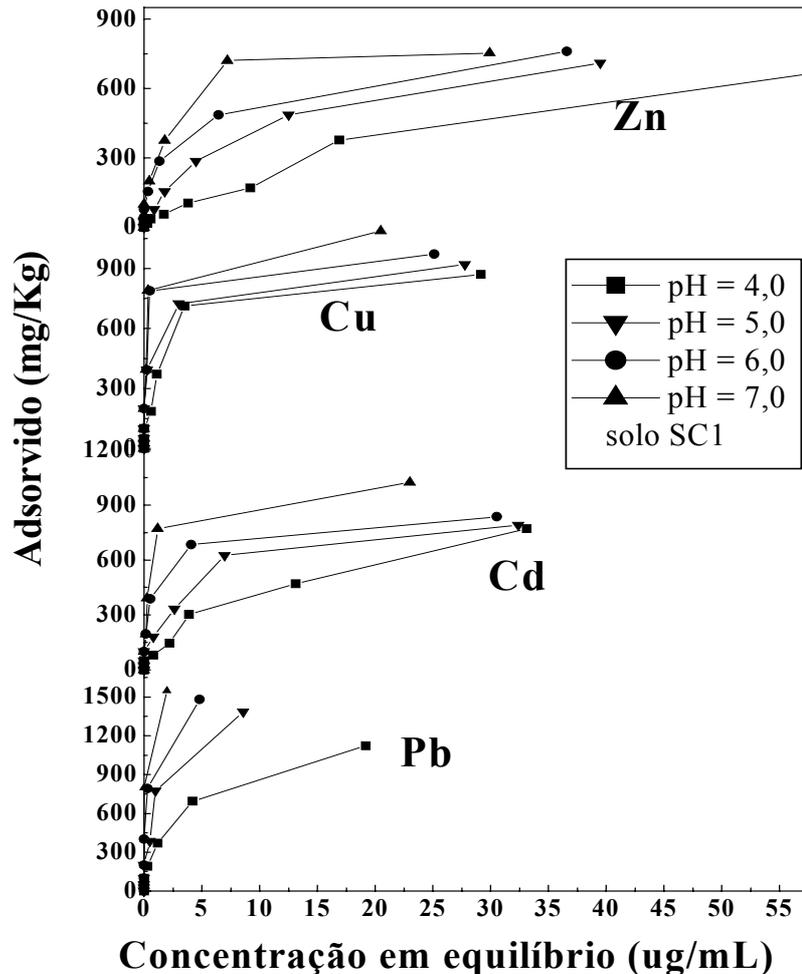


Figura 3. Relação entre o metal adsorvido e sua concentração na solução de equilíbrio da amostra SC1.

O mecanismo, segundo o qual os metais devem ser retidos, ainda é motivo de discussão. Vários mecanismos têm sido propostos para explicar a retenção dos íons metálicos na superfície dos óxidos e das espécies hidroxiladas, por exemplo, MeOH^+ e $\text{Me}(\text{OH})_2$.^[25] Alguns pesquisadores defendem a existência de ligação coordenada entre cátions metálicos divalentes e grupos hidroxilas superficiais, ligações estas que levariam à liberação de íon hidrogênio.^[7] Observando os resultados obtidos neste trabalho, nota-se que os íons metálicos (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+}) foram retidos numa faixa de pH de 4,0 a 7,0, quando os óxidos de ferro e alumínio devem ter, ainda, cargas superficiais positivas. Nesta faixa, o óxido de ferro, alumínio e manganês poderiam contribuir para a imobilização de íons metálicos de solos e sedimentos poluídos. Portanto conclui-se que o mecanismo de retenção deve envolver tanto cargas negativas permanente da estrutura do substrato como das cargas dependente do pH, que surgiu em torno do pH estudado. Quando o pH é muito baixo há uma competição entre o metal e os íons H^+ em solução pelos sítios ativos dos componentes do solo. Com o aumento do pH esta competição vai diminuindo e os metais vão sendo mais facilmente retidos até atingir os níveis de adsorção máximos. Verifica-se que o chumbo foi o metal mais retido, seguido pelo cobre, na faixa de pH estudada. Segundo McLaren et al.^[26] os processos de adsorção do cobre por componentes do solo (óxidos de ferro, alumínio e manganês

e os ácidos húmicos), são irreversíveis ou fracamente reversíveis e requerem uma alta energia de ativação para sua dessorção.

Os valores de pH de equilíbrio foram medidos, no mínimo, após 24 horas de contato entre o solo e o íon metálico. Durante este período o pH do sistema diminuiu alguns décimos, podendo ser esta redução atribuída à interação solo/metal e/ou a hidrólise do metal. Forbes et al.^[7] observaram que adsorção de cobre em goethita foi seguida pela liberação de 2 (dois) moles de H⁺ da interface óxido/metal.

O comportamento de todos os elementos estudados foi semelhante no que diz respeito às interações com os solos, nos diferentes valores de pH. Com o gradativo aumento do pH, os metais vão sendo mais retidos pelos sítios de ligação dos componentes do solo, conseqüentemente suas concentrações em solução vão diminuindo, até um valor de faixa de pH, característico de cada elemento, que foi denominado "pH de adsorção máxima". O chumbo foi o metal que apresentou menor pH de adsorção máxima, seguido pelo cobre, cádmio e o zinco, respectivamente.

Estudo de adsorção de cobre e chumbo revelaram altas correlações entre adsorção do metal com o pH e soma de bases trocáveis. Jordão⁽²⁵⁾ e Harter,⁽²⁷⁾ consideraram-se que a hidrólise dos cátions, formando CuOH⁺ e PbOH⁺, sob valores de pH de solo acima de 6,0, seja o fator de maior importância para a retenção do cobre e chumbo no solo, já que isso possibilitaria, em vista da menor carga iônica, e uma adsorção de maior quantidade dessas espécies no complexo de troca, além da precipitação do metal.

4 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho demonstraram que estudos de adsorção iônica têm aplicações práticas para análise da interação de metais, oriundos de resíduos industriais e domésticos, ricos em metais tóxicos. O solo estudado mostrou ter uma boa capacidade de adsorção com relação aos metais cobre, zinco, chumbo e cádmio. O comportamento dos metais estudados foi semelhante no que diz respeito às interações com os componentes do solo, nos diferentes valores de pH. O chumbo foi o metal que apresentou menor pH de adsorção máxima, seguido pelo cobre, cádmio e o zinco, respectivamente.

Agradecimentos

FAPES/FUNCITEC, CNPq, UFES.

REFERÊNCIAS

- 1 ALLWAY, B. J. **Heavy metals in soils**. London, Blackie Academic & Professional, 1995, 2ed., 368p.
- 2 DAL BOSCO, S. M.; JIMENEZ, R. S.; VIGNADO, C. F.; GERALDO, J. B.; FIGUEIREDO, F. C.; MANDELLI, A. D.; CARVALHO, W. A. Removal of Mn(II) and Cd(II) from wastewaters by natural and modified clays. **Journal of the International Adsorption Society** 12:(1) 133-146, 2006.
- 3 FELLEBERG, G. **Introdução aos problemas da poluição ambiental**. São Paulo. Editora Pedagógica e Universitária Ltda, Ed. da Universidade de São Paulo, 1980. 199p.
- 4 JARDIM, W. F. A contaminação dos recursos hídricos por esgoto doméstico e industrial. **Química Nova**, 15 (2) 144-149, 1992.

- 5 JORDÃO, C. P. Adsorção de Cátions Metálicos em Ácidos Húmicos do Latossolo, **Química Nova**, 16 (6), 5-11, 1993.
- 6 POMBO, L. C. A. ; KLAMT, E. Adsorção de zinco e cobre de dois solos do Estado do Rio Grande do Sul, **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, 10: 191-194, 1986.
- 7 FORBES, E. A.; POSNER, A. M. ; QUIRY, J. P. The specific adsorption of divalent Cd, Co, Cu, Pb and Zn on Goethite. **Journal of the Soil Science**, 27: 154-166, 1976.
- 8 SHUMAN, L. M. The effect of soil properties on zinc adsorption by soils. Proc. **Soil Science Soc. Am.**, Madison, 39: 454-458, 1975.
- 9 KARAGUNDUZ, A.; UNAL, D. New method for evaluation of heavy metal binding to alginate beads using pH and conductivity data. **Journal of the International Adsorption Society**. 12: (1) 175-184, 2006.
- 10 LOGAN, T. J.; CHANEY, R. L. Metals. In: Workshop on utilization of municipal wastewater and sludge on land, Riverside 1983. **Proceedings**. University of California, p. 235-323. 1983.
- 11 MATTIAZZO, M. E. e GLORIA, N. A. Parâmetros para adição a solos de resíduos contendo metais. I: Estudos com soluções. XXV congresso Brasileiro de Ciências do Solo, **Anais...** Viçosa-MG, 1995.
- 12 BROWN Jr., G. E., FOSTER, A.L. ; OSTERGREN, J.D. Mineral surfaces and bioavailability of heavy metals: A molecular-scale perspective, **Proc. Natl. Acad. Sci.**, 49, 3388-3395, 1999.
- 13 MSAKY, J. J. & CALVET, R. Adsorption behavior of copper and zinc in soils: influence of pH on adsorption characteristics. **Soil Science**, 150(2)513-20, 1990.
- 14 CHRISTENSEN, T. N. Cadmium soil sorption at low concentrations. II: Reversibility, effect of changes in solute composition and effect of soil aging. **Water, Air, Soil, Poll**, 21:115-25, 1984.
- 15 GOULART, A. T.; JESUS FILHO, M. F.; FABRIS, J. D. & COEY. J. M. D. Caracterização of a soil ilmenite from basalt. **Hyperfine Interactions**. Basel, 91:771-775, 1994.
- 16 COEY, J. M. D. Magnetic properties of soil iron oxides and clay minerals. In: STUCKI, J. W.; GOODMAN, B.A. & SCHWERTMANN, U., eds. Iron in soils and clay minerals. **Dordrecht**, Reidel Publishing, 1988. p.397-466.
- 17 EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Serviço Nacional de levantamento e conservação de solos. **Manual de Métodos e Análise de Solo**. Rio de Janeiro, SNLCS, 1979.
- 18 JACKSON, M. L. **Soil chemical analysis**; advanced course. Madison, University of Wisconsin, 1959. 991p.
- 19 NELSON, J. L.; BROWN, L. C. & VIETS, F. G. A method for assessing zinc status of soils using acid-extractable zinc and "titratable alkalinity" values. **Soil Science**., 88:275-283, 1959.
- 20 KORCAK, R. F. ; FANNING, D. S. Extractability of cadmium, copper, nickel, and zinc by double acid versus DTPA and plant content at excessive soil levels. **Journal of the Environ. Quality**, 7:506-512, 1978.
- 21 LINDSAY, W. L. **Chemical equilibrium in soils**. New York, John Wiley & Sons, 1979. 449p.
- 22 MATTIGOD, S.V.; PAGE, A. I. **Assessment of metal pollution in soils**. In: THORNTON, I., Ed. Applied environmental geochemistry. London, Academic Press, p. 355-394. 1983.

- 23 TYLER, L. D. & McBRIDE, M. B. Mobility and extractability of cadmium, copper, nickel and zinc in organic and mineral soil columns. **Soil Science** 134(3)198-204, 1982.
- 24 KING, L. D. Retention of metal by several soils of the southeastern United States. **Journal of the Environ. Qual.**, 7:(2),239-46, 1988.
- 25 JORDÃO, C. P.; ALVES, N.M.; PEREIRA, J. L.; BELLATO, C. R. E; ALVAREZ, V. H. Adsorção de íons Cu^{2+} em Latossolo Vermelho-amarelo Húmico. **Química Nova**, 23 (1), 5-11, 2000.
- 26 McLAREN, R. G.; WILLIAMS, J. G. & SWIFT, R. S. Some observations on the desorption and distribution behaviour of copper with soil components. **Journal of the Soil Science**, 34:325-31, 1983.
- 27 HARTER, R. D. Adsorption of copper and lead by A_p and B_2 horizons of several northeastern United States Soils. **Soil Science Society America Journal**, 43:679-83, 1979.