

V CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA
GRANDE



ADSORÇÃO DE CÁDMIO, COBRE E ZINCO EM ARGISSOLOS, PLINTOSSOLOS E CAMBISSOLOS DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO CAMARÁ ESTADO DA PARAÍBA

Ramara Sena de Souza¹, Lúcia Helena Garófalo Chaves²

RESUMO

Os metais pesados podem ser adicionados ao solo por meio do lixo urbano, lodo de esgoto e de uma variedade de tratamentos agrícolas. A disponibilidade dos mesmos para as plantas, mobilidade e persistência no solo são determinadas pela intensidade da adsorção pelas partículas do solo. Objetivou-se com este trabalho obter as relações quantitativas entre Zn, Cu e Cd nas soluções de equilíbrio e aqueles retidos pelos Argissolos, Plintossolos e Cambissolos da bacia hidrográfica Camará, localizada no Estado da Paraíba, utilizando o modelo de Langmuir. Para a determinação das quantidades adsorvidas destes elementos, soluções (20 mL) com diferentes quantidades de Zn (5 - 50 mg L⁻¹), Cu (5 - 80 mg L⁻¹) e Cd (20 - 200 mg L⁻¹), ajustadas ao pH 6, foram adicionadas a 2 g de terra fina seca ao ar, e deixadas em equilíbrio por 24 horas. O estudo mostrou que o modelo de Langmuir conseguiu descrever satisfatoriamente a adsorção do Zn, Cu e Cd para os solos estudados. O Zn foi o elemento mais adsorvido pelos solos. O Cambissolo foi o que apresentou maior capacidade de adsorção metálica.

Palavras-chave: metal pesado, modelo matemático, impacto ambiental

CADMIUM, COPPER AND ZINC ADSORPTION IN ARGISOL, PLINTHOSOLS AND CAMBISOL FROM WATERSHED OF CAMARÁ RIVER OF PARAÍBA STATE, BRAZIL

ABSTRACT

Heavy metal can be added to the soils through disposal of city wastes, sewage sludge and a variety of agricultural treatments. Its availability to plants, persistency and mobility in soils are determined by the extent of its adsorption by soil particles. This study was carried out to obtain quantitative relationship between Zn, Cu and Cd in equilibrium solution and those retained by Argisol, Plinthosols and Cambisol from Camará watershed, Paraíba State, using Langmuir model. In order to quantify these adsorbed elements, 2 g of air-dried soil were equilibrated with 20 mL of solution containing different quantities of Zn (5 - 50 mg L⁻¹), of Cu (5 - 80 mg L⁻¹) and of Cd (20 - 200 mg L⁻¹). The study showed that Langmuir model offered a good fit for Zn, Cu and Cd. Zinc was the most adsorbed by soil. Cambisol sample showed higher adsorption capacity for metal.

Keywords: heavy metal, mathematical model, environmental impact

¹ Aluna de Curso de Engenharia Agrícola, Depto. de Engenharia Agrícola, UFCG, Campina Grande, PB, E-mail: ramarasena2005@yahoo.com.br

² Engenheira Agrônoma, Profa. Doutora Titular, Depto. de Engenharia Agrícola, UFCG, Campina Grande, PB, E-mail: lhgarofalo@hotmail.com

INTRODUÇÃO

Os processos de degradação do solo constituem um grave problema a nível mundial, com conseqüências ambientais, sociais e econômicas significativas. À medida que a população mundial aumenta, a necessidade de proteger o solo como recurso vital, sobretudo para produção alimentar, também aumenta. Uma das principais ameaças sobre o solo é a contaminação por metais pesados provenientes das indústrias, da reciclagem e tratamentos inadequados de águas residuárias e resíduos e também da agricultura, através do uso de insumos agrícolas. Ao longo dos últimos anos, têm sido detectados numerosos casos de contaminação dos solos por metais pesados como o Cádmiio (Cd), o Cobre (Cu) e o Zinco (Zn).

O problema central associado à contaminação dos solos por metais pesados se deve a existências de formas biodisponíveis desses elementos. Os metais encontrados nas formas solúveis e trocáveis são aqueles que apresentam maior biodisponibilidade, sendo, portanto, as formas mais preocupantes. Na forma solúvel, o metal está na forma iônica ou de complexos orgânicos e é facilmente absorvido pelas plantas ou é lixiviado, podendo atingir os corpos d'água subterrâneos.

Os metais pesados são elementos não biodegradáveis e apresentam, geralmente, mais de um estado de oxidação. Esses diferentes estados de oxidação determinam sua mobilidade e biodisponibilidade. O Cd é considerado potencialmente tóxico, ou seja, não essencial e não benéfico aos seres vivos, enquanto que o Cu e o Zn, são essenciais em determinadas concentrações. De modo geral, o tempo de residência de alguns metais pesados em solos é citado por BATJES (1991) como sendo entre 75 e 380 anos para o Cd, e entre os mais fortemente adsorvidos estão o Cu e o Zn que têm tempo de residência de 1000 a 3000 anos. A toxicidade destes elementos no solo está relacionada às suas concentrações e à capacidade dos solos em adsorver tais elementos.

O conhecimento do comportamento adsorptivo de metais pelos solos é de grande importância, pois os efeitos desfavoráveis resultantes de altas concentrações estão relacionados à capacidade do solo em adsorver tais elementos (JORDÃO et al., 2000). Tendo-se em vista a importância do fenômeno da adsorção, é necessário considerar, também, os fatores que o afetam, entre os quais podem ser citados a natureza da fase sólida inorgânica do solo, o pH, os minerais de argila que afetam a adsorção desses elementos através do seu efeito sobre a capacidade de troca catiônica (CTC) dos solos, o teor de matéria orgânica e a presença de outros íons (ALLEONI et al., 2005; APPEL et al., 2008).

BOLLAND et al. (1977) consideram que as duas formas mais comuns para a efetiva avaliação da capacidade de adsorção de íons pelos solos são: a que contempla as curvas ou isotermas de adsorção; e a determinação de propriedades do solo que apresentam íntima e consistente correlação com o fenômeno. Várias são as equações propostas para o ajuste dos dados de adsorção, das quais se destacam as de Langmuir e de Freundlich, pois além de serem simples, descrevem os resultados experimentais em ampla faixa de concentração (SPOSITO, 1989). A equação de Langmuir é freqüentemente preferida, uma vez que seus parâmetros permitem a estimativa da capacidade máxima de adsorção e da afinidade do adsorvente pelo adsorvato (DIAS et al., 2001; FONTES & GOMES, 2003). A equação de Freundlich é a mais antiga das isotermas utilizadas (BARROW, 1993) e caracteriza-se por ser puramente empírica (ANTONLADIS & TSADILAS, 2007).

Em razão do interesse na compreensão do fenômeno de adsorção de Cd, Cu e Zn, os objetivos deste trabalho consistiram em avaliar a retenção desses metais em amostras de solos da Bacia Hidrográfica do Rio Camará, Estado da Paraíba a partir da quantificação dos parâmetros de adsorção do modelo de Langmuir.

MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho foi realizado no Laboratório de Irrigação e Salinidade da Universidade Federal de Campina Grande. Para os ensaios, foram selecionadas sete amostras de solos (Tabela 1) coletadas na área correspondente a Bacia hidrográfica do Rio Camará, Estado da Paraíba, com diferentes propriedades químicas e físicas. Após a coleta, as amostras da camada arável dos solos (0–20 cm) foram destorroadas, secas ao ar e passadas em peneiras de 2 mm de

diâmetro de malha. Em seguida, as amostras foram caracterizadas física e quimicamente de acordo com EMBRAPA (1997), (Tabela 2).

Tabela 1. Identificação e classificação dos solos estudados

Solo	Classificação
1	Argissolo Vermelho Amarelo Distrófico típico - PVAd
2	Plintossolo Argiluvico distrófico - FTd
3	Argissolo Vermelho Distrófico típico - PVd
4	Plintossolo Argiluvico Distrófico - FTd
5	Cambissolo Háplico Ta Distrófico típico - CXvd
6	Cambissolo Háplico Ta Eutrófico típico - CXve
7	Argissolo Vermelho Amarelo Distrófico - PVAd

Tabela 2. Propriedades químicas e teor de argila das amostras de solos utilizadas no estudo de adsorção

Solo	pH	Ca	Mg	K	Na	H	Al	CTC	P	M.O.	Argila	
			-----cmol _c kg ⁻¹ -----							mg/100g	g kg ⁻¹	g kg ⁻¹
1. PVAd	5,83	3,9	1,33	0,07	0,11	7,23	0,16	12,80	0,02	24,1	82	
2. FTd	5,79	2,25	1,53	0,41	0,08	4,09	0,28	8,64	0,29	24,1	239	
3. PVd	4,80	0,93	1,49	0,44	0,22	8,07	0,16	11,31	0,62	37,9	487	
4. FTd	5,50	0,5	0,81	0,07	0,03	1,46	0,20	3,07	0,13	9,0	72	
5. CXvd	6,23	3,02	1,41	0,25	0,04	0,99	0,20	5,91	0,68	16,4	52	
6. CXve	5,95	3,82	2,45	0,38	0,09	1,53	0,96	9,23	0,52	31,2	166	
7. PVAd	5,39	4,60	3,66	0,88	0,08	5,33	0,32	14,87	0,97	49,1	404	

O estudo de adsorção de zinco (Zn) e Cádmiio (Cd) foi realizado utilizando-se as sete amostras de solo, no entanto, o estudo de adsorção do cobre (Cu) só foi possível ser realizado em cinco amostras de solo (amostras de números 2, 3, 4, 5 e 6).

As amostras de solo (2g de TFSA), acondicionadas em tubos de centrifuga de 50 mL, em três repetições, foram agitadas por 1 h a 140 rpm e deixadas em repouso por 24 h à temperatura ambiente (24 ± 2 °C) junto com as soluções de tratamento de Cd (20 mL) de concentrações 20, 30, 50, 100, 150 e 200 mg L⁻¹, de Cu (20 mL) de concentrações 5, 10, 20, 40, 60, 80 mg L⁻¹ e soluções de tratamento de Zn de concentrações 5, 10, 20, 30, 40 e 50 mg L⁻¹. O pH das suspensões solo-solução de tratamento foi ajustado a valores próximos de pH 6,0 ± 0,1, com soluções diluídas de HCl e NaOH. Após o período de repouso, as suspensões foram filtradas e analisadas para Cd e Cu por espectrofotometria de absorção atômica. Para a determinação das concentrações de Cd e Cu adsorvidas foi considerada a diferença entre aquelas inicialmente adicionadas e as remanescentes após o período de equilíbrio.

A partir dos dados obtidos experimentalmente foram construídas isotermas de adsorção para os dois elementos, plotando-se as quantidades de Cd, Cu e Zn adsorvidas, na ordenada e as concentrações nas soluções de equilíbrio na abscissa. Os coeficientes da equação de Langmuir foram obtidos a partir da seguinte equação:

$$a) \text{ Langmuir: } x/m = K_L \cdot C \cdot b_L / 1 + K_L \cdot C$$

em que C = concentração de Zn, Cu e de Cd na solução de equilíbrio em mg L⁻¹, x/m = quantidade de Zn, Cu e de Cd adsorvida em mg g⁻¹ de solo, b_L = adsorção máxima (mg g⁻¹) e K_L = constante relacionada com a energia de ligação (L mg⁻¹) de Zn, Cu e de Cd no solo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 3 são apresentadas as equações de Langmuir para a adsorção de cádmio, cobre e zinco juntamente com seus respectivos coeficientes de correlação (R^2).

Tabela 3 - Equações de Langmuir referentes aos dados de adsorção de Cádmio, Cobre e Zinco nos solos estudados e coeficiente de correlação (R^2)

Solo	Equações das Isotermas de Langmuir	R^2
Cádmio		
1. PVAd	$x/m = (2,1801 \times 0,5105 C)/(1 + 2,1801 C)$	0,9985
2. FTd	$x/m = (3,6164 \times 0,3513 C)/(1 + 3,6164 C)$	0,6999
3. PVd	$x/m = (0,3084 \times 0,3448 C)/(1 + 0,3084 C)$	0,9936
4. FTd	$x/m = (3,4101 \times 0,2715 C)/(1 + 3,4101 C)$	1,0
5. CXvd	$x/m = (0,1713 \times 0,1896 C)/(1 + 0,1713 C)$	0,9818
6. CXve	$x/m = (1,7908 \times 1,0885 C)/(1 + 1,7908 C)$	0,9999
7. PVAd	$x/m = (0,7941 \times 0,6925 \times C)/(1 + 0,7941 C)$	0,9988
Cobre		
2. FTd	$x/m = (5,0624 \times 0,0218 C)/(1 + 5,0624 C)$	0,9832
3. PVd	$x/m = (0,2140 \times 0,0533 C)/(1 + 0,2140 C)$	0,6542
4. FTd	$x/m = (1,2050 \times 0,2275 C)/(1 + 1,2050 C)$	0,9902
5. CXvd	$x/m = (0,9402 \times 0,0303 C)/(1 + 0,9402 C)$	0,9882
6. CXve	$x/m = (2,0638 \times 0,3412 C)/(1 + 2,0638 C)$	0,9395
Zinco		
1. PVAd	$x/m = (6,4059 \times 0,4997 C)/(1 + 6,4059 C)$	0,8928
2. FTd	$x/m = (12,7262 \times 1,0633 C)/(1 + 12,7262 C)$	0,9753
3. PVd	$x/m = (23,5258 \times 0,1151 C)/(1 + 23,5258 C)$	0,9948
4. FTd	$x/m = (2,5355 \times 0,5176 C)/(1 + 2,5355 C)$	0,9972
5. CXvd	$x/m = (1,1297 \times 0,9452 C)/(1 + 1,1297 C)$	0,9729
6. CXve	$x/m = (3,8681 \times 1,1778 C)/(1 + 3,8681 C)$	0,9566
7. PVAd	$x/m = (0,3968 \times 1,5504 C)/(1 + 0,3968 C)$	0,9287

A adequação da equação de Langmuir aos resultados de adsorção dos três metais foi satisfatória e com altos coeficientes de correlação. Inúmeros são os exemplos de bom ajuste de resultados experimentais de adsorção de metais pesados à isoterma de Langmuir para solos brasileiros: Cd (POMBO, 1995; DIAS et al., 2001a,b), Cu (JORDÃO et al., 2000; SODRÉ et al., 2001; SILVEIRA & ALLEONI, 2003; NASCIMENTO & FONTES, 2004) e Zn (MACHADO & PAVAN, 1987).

Para todos os solos, o comportamento da adsorção de cádmio foi semelhante, o que pode ser observado pelas isotermas de Langmuir apresentadas na Figura 1. As quantidades adsorvidas do elemento aumentaram em função da concentração das soluções de tratamento, no entanto, à medida que estas aumentaram, o incremento da adsorção foi menos acentuado permanecendo grande quantidade de cádmio na solução de equilíbrio. Isto ocorre, pois com o aumento na concentração do elemento, mais sítios de superfícies de adsorção do solo são preenchidos e se torna mais difícil encontrar sítios disponíveis.

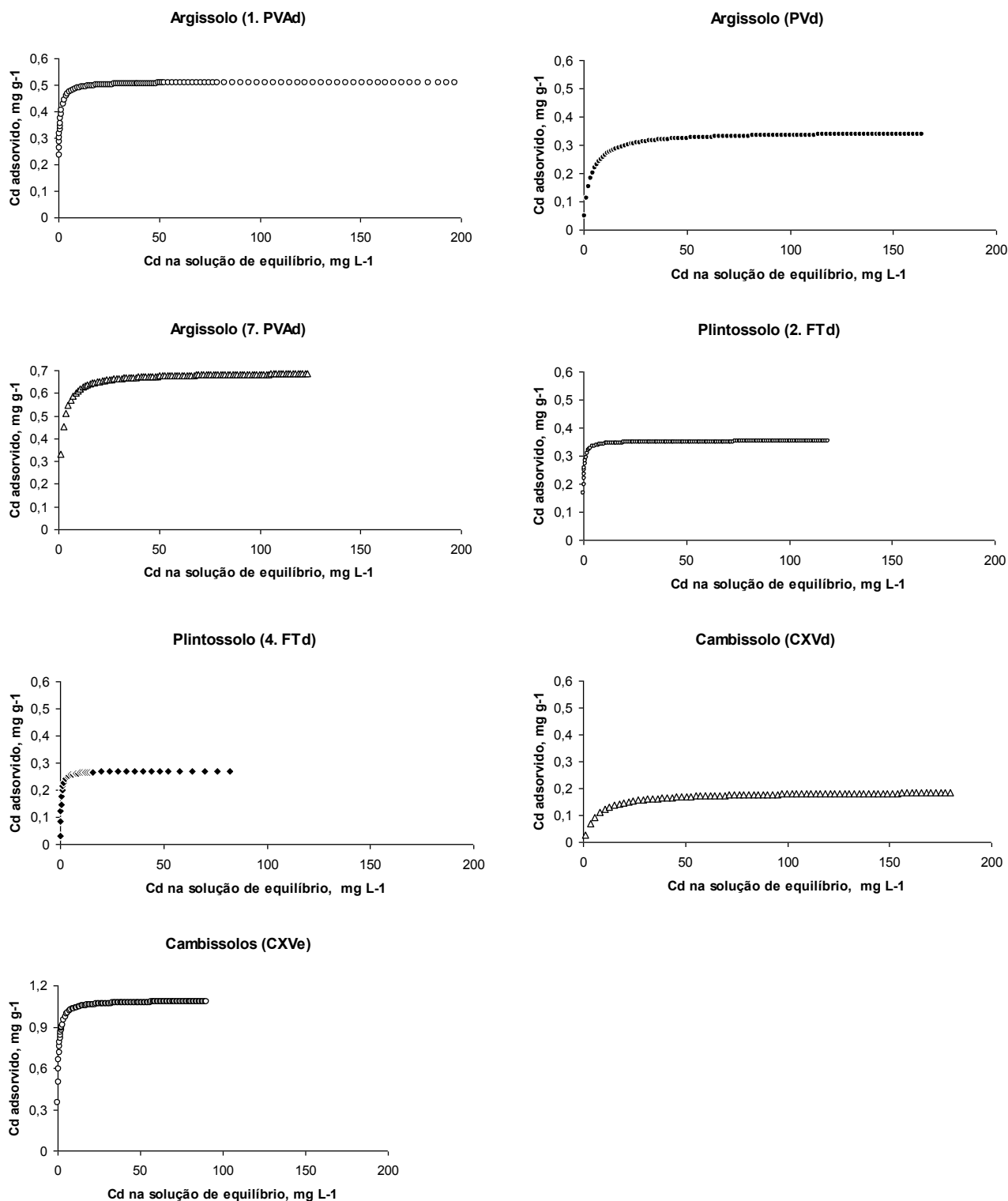


Figura 1. Relação entre os teores de Cd na solução de equilíbrio e os adsorvidos nas amostras de Argissolos, Plintossolos e Cambissolo

As diferentes relações entre os teores de cádmio na solução de equilíbrio e os adsorvidos nos solos, indicam que esses solos são diferentes quanto à afinidade de adsorção do elemento da mesma forma que, dentro de um mesmo grupo de solo, há diferença entre as amostras utilizadas.

Em relação à adsorção de cobre pelas amostras de solo utilizadas, observa-se que o comportamento das isotermas (Figura 2) foi diferente daquelas observadas para o cádmio, ou seja, foram menos inclinadas que as anteriores, as quais demonstram maior incremento na adsorção para as menores concentrações de cádmio utilizadas. Comparando as concentrações adsorvidas dos dois elementos, pode-se observar que as amostras de solo adsorveram mais cádmio do que cobre. Em geral, pode-se dizer que as amostras dos solos Plintossolo (4.FTd) e Cambissolo (CXVe), foram as que adsorveram maior quantidade de cobre, dentre as demais.

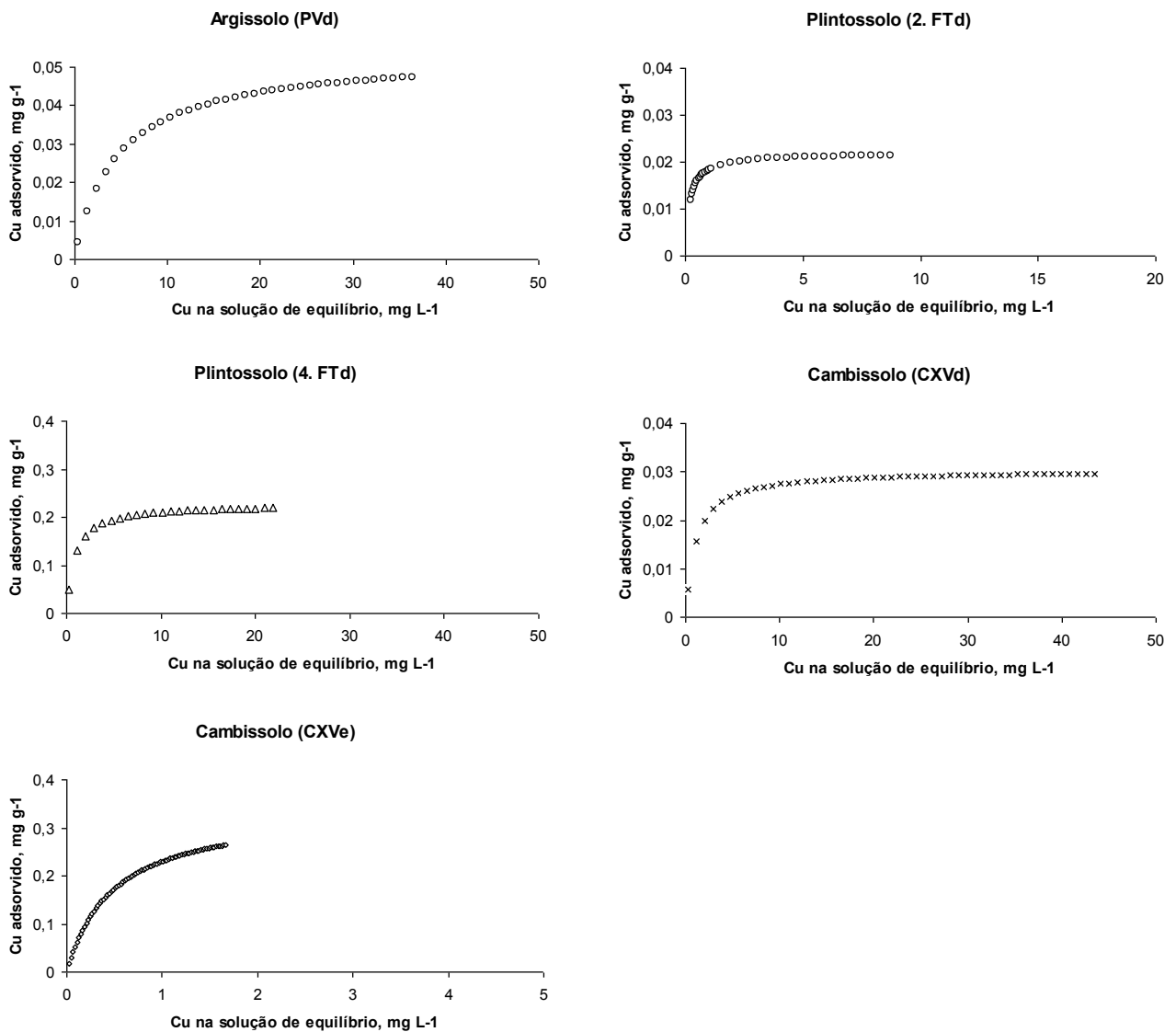


Figura 2. Relação entre os teores de Cu na solução de equilíbrio e os adsorvidos nas amostras de Argissolos, Plintossolos e Cambissolo

Em relação à adsorção de zinco pelas amostras de solo, observa-se na Figura 3 que as isotermas que representam o comportamento da adsorção, foram diferentes para cada amostra indicando que as mesmas são diferentes quanto à afinidade de adsorção do elemento da

mesma forma que, dentro de um mesmo grupo de solo, há diferença entre as amostras utilizadas.

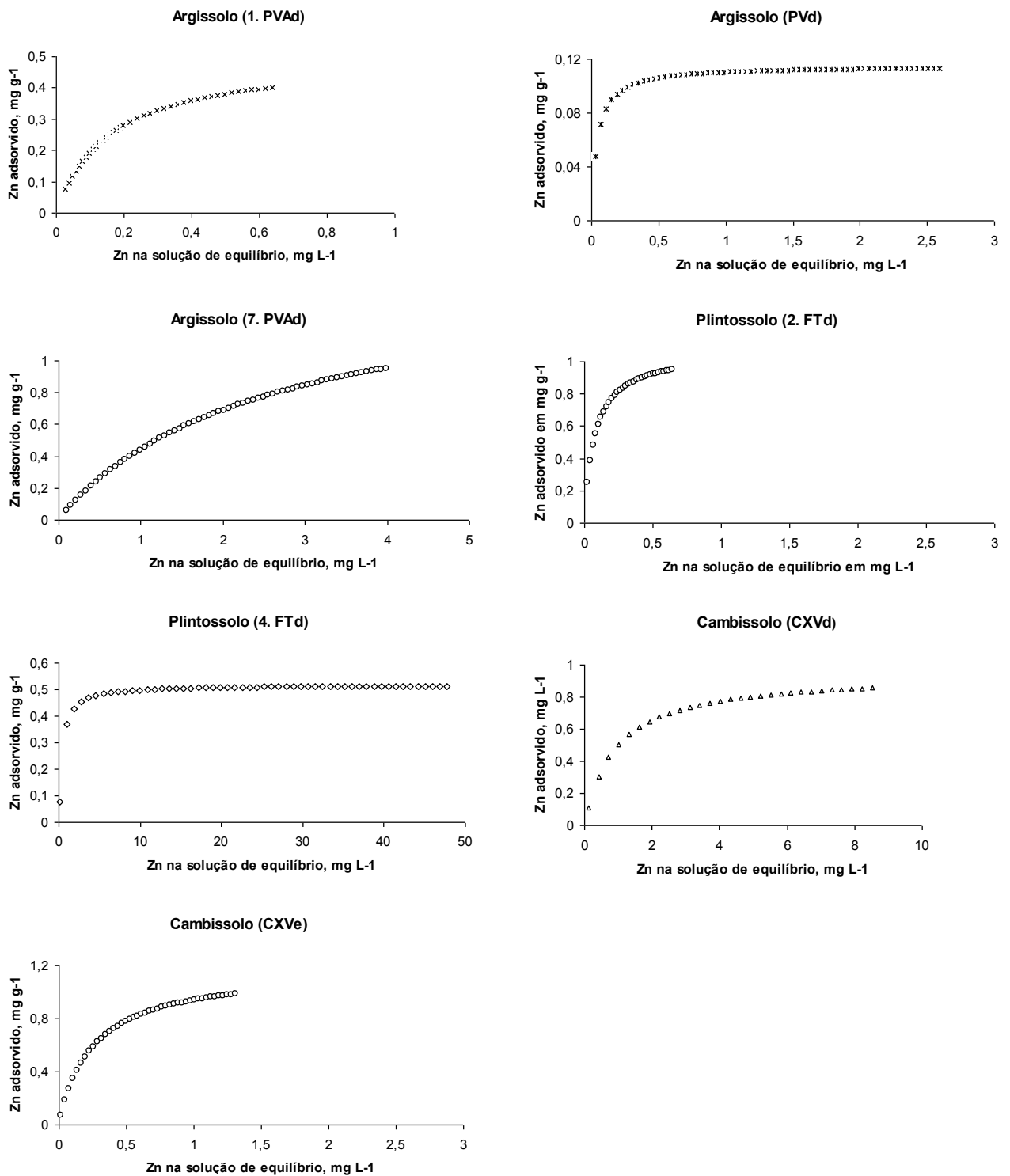


Figura 3. Relação entre os teores de Zn na solução de equilíbrio e os adsorvidos nas amostras de Argissolos, Plintossolos e Cambissolo

Para as amostras de solo 1.PVAd, 7.PVAd, CXVd e CXVe, tem-se isotermas mais parecidas com o tipo “L” o qual se caracteriza por um decréscimo na inclinação da curva, sempre que os sítios disponíveis para a adsorção vão diminuindo; isto ocorre devido ao recobrimento da superfície de adsorção, o que indica, em baixas concentrações, que a superfície tem alta afinidade pela substância adsorvida, sendo que esta afinidade diminui em maiores concentrações (DIAS et al., 2001). Já para as amostras dos solos PVd, 2.FTd e 4.FTd, as isotermas se apresentam do tipo “H” o qual descreve fenômenos de adsorção de alta afinidade, que por sua vez, estão relacionados com os sites altamente energéticos (GILES et al., 1974). Sua inclinação inicial, maior do que a isoterma do tipo L sugere grande afinidade do solo pelos íons, usualmente produzida por mecanismo de adsorção do tipo esfera interna. CASAGRANDE et al. (2008), encontrou para solos intemperizados, isotermas de adsorção de zinco dos tipos “L” e “H”, sendo este último quando o pH estava próximo de 7. MACHADO & PAVAN (1987) estudaram a capacidade de adsorção de Zn por alguns solos do Paraná, e concluíram que os Cambissolos apresentam alta capacidade de adsorção de Zn, cuja energia de retenção aumentou com o aumento de pH.

Os maiores valores da capacidade máxima de adsorção (CMA), estimados pela isoterma de Langmuir para o Cd, foram observados para os solos CXVe e 7. PVAd. No caso do zinco, foram esses mesmos solos mais o 2. FTd; e para o cobre o solo CXVe também apresentou a maior CMA (Tabela 4). Esses solos possuem valores elevados de CTC (capacidade de troca catiônica), matéria orgânica (M.O) e argila (Tabela 3), o que, provavelmente, tenha contribuído para maior capacidade de adsorção dos elementos, o que pode ser constatado, também pelas maiores inclinações de suas isotermas (Figuras 1 a 3).

Tabela 4. Parâmetros de ajuste da equação de Langmuir para dados de adsorção de cádmio, cobre e zinco nos solos estudados

Amostras	Energia de ligação (L mg ⁻¹)			CMA (mg g ⁻¹)		
	Cd	Cu	Zn	Cd	Cu	Zn
1. PVAd	2,1801	-----	6,4059	0,5105	-----	0,4997
2. FTd	3,6164	5,0624	12,7262	0,3513	0,0218	1,0633
3. PVd	0,3084	0,2140	23,5258	0,3448	0,0533	0,1151
4. FTd	3,4101	1,2050	2,5355	0,2715	0,2275	0,5176
5. CXvd	0,1713	0,9402	1,1297	0,1896	0,0303	0,9452
6. CXve	1,7908	2,0638	3,8681	1,0885	0,3412	1,1778
7. PVAd	0,7941	-----	0,3968	0,6925	-----	1,5504

Considerando as medianas dos solos para os valores de CMA, pode-se ordenar a seguinte seqüência de capacidade máxima de adsorção por elemento: Zn > Cd > Cu.

Os valores para o coeficiente de afinidade da equação de Langmuir, que expressam a energia de ligação da adsorção (K_L), variam conforme o metal e o tipo de solo (Tabela 4). Maiores valores de energia de ligação foram obtidos na adsorção do Zn pelo solo PVd e pelo 2.FTd. Para os outros metais os maiores valores obtidos, para o Cd foram nos solos 2.FTd e 4.FTd, e para o Cu nos solos 2.FTd e CXVe.

CONCLUSÕES

- O modelo de Langmuir conseguiu descrever satisfatoriamente a adsorção do zinco, cobre e cádmio para os solos estudados.
- O zinco foi o elemento mais adsorvido pelos solos
- O Cambissolo Háplico Ta Eutrófico típico - CXVe foi o que apresentou maior capacidade de adsorção metálica.

AGRADECIMENTOS

A UFCG e ao CNPq pela bolsa de Iniciação Científica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLEONI, L.R.F.; IGLESIAS, C.S.M.; MELLO, S. de C.; CAMARGO, O.A. de; CASAGRANDE, J.C.; LAVORENTI, N.A. Atributos do solo relacionados à adsorção de cádmio e cobre em solos tropicais. **Acta Scientiarum Agronomy**, v.27, p.729-737, 2005.
- ANTONLADIS, V.; TSADILAS, C.D. Sorption of cadmium, nickel and zinc in mono and multimetal systems. **Applied Geochemistry**, v.22, p.2375-2380, 2007.
- APPEL, C.; MA, L.Q.; RHUE, R.D.; REVE, W. Sequential sorption of lead and cadmium in three tropical soils. **Environmental Pollution**, v.155, p.132-140, 2008.
- BARROW, N.J. Mechanisms of reaction of zinc with soil and soil components. In: ROBSON, A.D. (Ed.). **Zinc in soils and plants**. Dordrecht: Kluwer Academic, 1993. p.15-31.
- BATJES, N. H., BRIDGES, E. M. Mapping of soil and terrain vulnerability to specified chemical compounds in Europe at scale of 1:5 M. Wageningen, Holanda, 1991.
- BOLLAND, M.D.A.; POSNER, A.M.; QUIRK, J.P. Zinc adsorption by goethite in the absence and presence of phosphate. **Australian Journal of Soil Research**, v.15, p.279-286, 1977.
- CASAGRANDE, J.C.; SOARES, M.R.; MOUTA, E.R. Zinc adsorption in highly weathered soils. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.34, n.1, p.131-139, 2008.
- DIAS, N.M.P.; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE, J.C.; CAMARGO, O.A. Isotermas de adsorção de cádmio em solos ácidos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.5, n.2, p.229-234, 2001.
- EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solo**. 2.ed. Rio de Janeiro, 1997. 212p.
- FONTES, M.P.F.; GOMES, P.C. Simultaneous competitive adsorption of heavy metals by the mineral matrix of tropical soils. **Applied Geochemistry**, v.18, p.795-804, 2003.
- GILES, C.H.; SMITH, D.; HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I: Theoretical. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 47, p. 755-765, 1974.
- JORDÃO, C.P.; ALVES, N.M.; PEREIRA, J.L.; BELIATE, C.R. Adsorção de íons Cu²⁺ em Latossolo Vermelho-Amarelo húmico. **Química Nova**, v.23, p.5-11, 2000.
- MACHADO, P.L.O.A.; PAVAN, M.A. Adsorção de zinco por alguns solos do Paraná. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v.11, p. 553-556, 1987.
- NASCIMENTO, C.W.A.; FONTES, R.L.F. Correlação entre as características de Latossolos e parâmetros de equação de adsorção de cobre e zinco. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v.28, p.965-971, 2004.
- POMBO, L.C.A. Sorção de cádmio em solos do estado do Rio Grande de Sul. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v.19, p.19-24, 1995.
- SILVEIRA, M.L.A.; ALLEONI, L.R.F. Copper adsorption in tropical Oxisols. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v.26, p.529-536, 2003.
- SODRÉ, F.F.; LENZI, E.; COSTA, A.C.S. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento de cobre em solos argilosos. **Química Nova**, v.24, n.3, p.324-330, 2001.
- SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York: Oxford University, 1989. 234p.