

Maria A. P. Pierangeli<sup>1</sup>Júlio C. A. Nóbrega<sup>2</sup>José M. de Lima<sup>3</sup>Luiz R. G. Guilherme<sup>3</sup>Sayonara A. do C. M. Arantes<sup>4</sup>

# Sorção de cádmio e chumbo em Latossolo Vermelho Distrófico sob efeito de calcário e fosfato

## RESUMO

O objetivo neste trabalho foi avaliar o efeito da calagem e fosfatagem na sorção de Cd e Pb em amostras de um Latossolo Vermelho Distrófico. Amostras do solo foram coletadas na camada de 0-0,20 m, peneiradas e incubadas com calcário e/ou fosfato. Quatro condições de manejo da fertilidade do solo foram avaliadas: controle (sem calcário e sem fosfato), com calcário, com fosfato e com calcário + fosfato. A sorção foi avaliada pelas isotermas de Langmuir e Freundlich. Amostras de solo (1,0 g) sob cada condição foram agitadas por 48 horas com 25 mL de solução de concentração inicial de Cd 0; 0,012; 0,030; 0,070; 0,078 ou 0,275 mmol L<sup>-1</sup> e de Pb 0; 0,021; 0,041; 0,099; 0,160 ou 0,312 mmol L<sup>-1</sup>. Após agitação e centrifugação a 500 g, determinaram-se no sobrenadante as concentrações de Cd e Pb. Calagem e fosfatagem, isoladamente ou em conjunto, aumentam a sorção de Cd e Pb. A seqüência de sorção é: controle < calcário < calcário + fosfato. Independentemente da prática de calagem ou fosfatagem, a sorção de Pb é maior que a de Cd.

**Palavras-chave:** calagem, fosfatagem, metais pesados, poluição do solo

## Sorption of cadmium and lead in a Dystrophic Red Latosol amended with lime and phosphate

## ABSTRACT

The objective of this work was to evaluate the sorption of cadmium and lead in samples of a Dystrophic Red Latosol under the effect of lime and phosphate. The soil was sampled at 0-0.20 m layer, sieved, and incubated with lime and/or phosphate, so that four sample conditions could be compared: control (without lime and without phosphate), with lime, with phosphate, and with lime and phosphate. Sorption was evaluated by the Langmuir and Freundlich isotherms. Soil samples of 1 g of each condition were shaken during 48 hours with 25 ml of solution with 0; 0.012; 0.030; 0.070; 0.078 or 0.275 mmol L<sup>-1</sup> of Cd and 0; 0.021; 0.041; 0.099; 0.160 or 0.312 mmol L<sup>-1</sup> of Pb. After agitation and centrifugation at 500 g, the Cd and Pb supernatant concentrations were determined. Lime and phosphate applied either isolated or together increased both Cd and Pb sorption. Sequence of sorption was: control < lime < phosphate < lime and phosphate. Regardless of the sample condition, sorption of Pb was higher than Cd.

**Key words:** , phosphate, heavy metals, soil pollution

<sup>1</sup> Universidade do Estado de Mato Grosso, (UNEMAT), Caixa Postal 92, CEP 78250-000, Pontes e Lacerda-MT, E-mail: mapp2@terra.com.br. Recebido para publicação em ...

<sup>2</sup> Universidade Federal do Piauí (UFPI), Campus Universitário Prof. Cinobelina Elvas, CPCE/UFPI, BR 135, Km 03, Bom Jesus, PI, CEP 64900-000. E-mail: jnobrega@ufpi.br

<sup>3</sup> Universidade Federal de Lavras (UFLA), Dep. de Ciência do Solo, Caixa postal 37, CEP 37200-000, Lavras-MG, E-mails: jmlima@ufla.br, guilherm@ufla.br, (Bolsista do CNPq)

<sup>4</sup> Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz (USP), Dep. de Ciência do Solo, Caixa Postal 09, CEP 13418-900 Piracicaba-SP. E-mail: sayocm@zipmail.com.br

## INTRODUÇÃO

A retenção de elementos traços como Cd e Pb em solos é importante do ponto de vista de poluição ambiental, pois quando estes elementos excedem a capacidade de sorção do solo podem ficar biodisponíveis ou serem lixiviados, contaminando as águas subterrâneas, além de afetarem, negativamente, a produtividade, biodisponibilidade e sustentabilidade dos ecossistemas, com sérios riscos para a saúde dos seres humanos e animais (Sun et al., 2001).

No geral, o aumento na capacidade de sorção de metais pesados nos solos reduz, além do potencial de lixiviação, a absorção desses elementos pelas plantas. Com isso, o entendimento dos processos ou fatores que controlam a retenção e liberação de metais pesados no solo, a exemplo de Cd e Pb, é importante para o desenvolvimento de técnicas de remediação de baixo custo, ambientalmente seguras e que proporcionem efetiva proteção para a saúde humana e o ambiente.

Entre os materiais utilizados para diminuir a biodisponibilidade de metais em solos, citam-se dolomita, fosfatos, matéria orgânica, óxidos de ferro e manganês e zeólitas sintéticas (Vangronsveld & Ruttens, 1999), que têm como objetivo reduzir a solubilidade ou promover a adsorção dos metais permitindo o desenvolvimento da vegetação e diminuindo o potencial de lixiviação. Carbonato de cálcio (Kuo et al., 1985), fosfatos (Pierangeli et al., 2004), óxidos de Fe e Mn (Kuo & McNeal, 1984; Mench et al., 1998) e matéria orgânica (Shuman, 1999; Ribeiro-Filho et al., 2001; Santos & Rodella, 2007) têm sido relatados na literatura como tratamentos capazes de aumentar a capacidade de retenção de metais pelos solos.

Prováveis mecanismos para o aumento da retenção e/ou a imobilização dos metais, na presença de P, incluem: (a) formação de fosfatos de metais (Crannell et al., 2000); (b) aumento da carga líquida negativa na superfície dos colóides do solo (McBride, 1994); e (c) disponibilização de grupos fosfatos de superfície dos colóides do solo, nos quais os metais podem se ligar formando complexos ternários (Guilherme & Anderson, 1998). Com relação ao calcário, a ação remediadora deve-se, principalmente, à elevação do pH e à conseqüente geração de cargas negativas (McBride, 1994), bem como à precipitação dos metais com carbonatos (Ribeiro-Filho et al., 2001).

A eficiência destes agentes remediadores pode ser avaliada ou estimada por vários métodos, sejam químicos ou biológicos (Vangronsveld & Ruttens, 1999). Entre os métodos químicos, a extração seqüencial e as isoterms de adsorção e dessorção são os mais utilizados. A equação de Langmuir foi desenvolvida originalmente para a adsorção de um gás sobre uma superfície sólida, mas tem sido adaptada para reações entre constituintes do solo e da solução (Veith & Sposito, 1977). Em razão de seus parâmetros considerarem somente a ocorrência do fenômeno de adsorção, deve-se observar na interpretação dos resultados que não somente a adsorção, mas também a precipitação pode ocorrer. Apesar das críticas, as isoterms de adsorção têm sido amplamente usadas para descrever o comportamento de metais em solos (Altin et al., 1998; Bradl, 2004). Segundo Sparks (1995), o termo adsorção é inadequado para nomear a retenção de metais pelos solos,

pois, na maioria das vezes, o mecanismo de retenção não é identificado. Portanto, adotar-se-á o termo sorção, por ser o mais indicado.

Por exercer influência em vários atributos químicos e eletroquímicos do solo, diretamente ligados à sorção de metais pesados em solo, as práticas de calagem e fosfatagem podem contribuir para a maior retenção de Pb e Cd nos solos, o que retarda sua migração e biodisponibilidade. Com isso, este estudo foi desenvolvido com o objetivo de avaliar a influência da calagem e fosfatagem na sorção de Cd e Pb em um Latossolo Vermelho Distrófico (LVd) utilizando-se isoterms de adsorção.

## MATERIAL E MÉTODOS

O solo utilizado foi um Latossolo Vermelho Distrófico (LVd) coletado na profundidade de 0-0,20 m em área sob vegetação nativa (floresta tropical subperenifólia), no campus da Universidade Federal de Lavras, Lavras-MG. Para a caracterização química do solo, foram determinados os teores de cátions do complexo sortivo, pH em água, fósforo disponível, carbono orgânico (Tabela 1) e óxidos ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) (Tabela 2) extraídos pelo ataque sulfúrico (Embrapa, 1997). A granulometria foi determinada segundo Day (1965) e a capacidade máxima de adsorção de fósforo (CMAP) segundo Olsen & Watanabe (1957).

**Tabela 1.** Caracterização química do Latossolo Vermelho Distrófico

**Table 1.** Chemical characterization of the Dystrophic Red Latosol

pH	Al <sup>3+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	P	SB	t	T	V	m	MO
	cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	mg dm <sup>-3</sup>	mg dm <sup>-3</sup>	cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	%	g kg <sup>-1</sup>	g kg <sup>-1</sup>
4,9	0,9	0,2	0,1	20,0	1,0	0,4	1,3	10,2	3,5	71,9	41

**Tabela 2.** Granulometria, teores de óxidos e capacidade máxima de adsorção de fósforo do Latossolo Vermelho Distrófico

**Table 2.** Particle size, oxide amounts and phosphorus adsorption maximum capacity of the Dystrophic Red Latosol

Areia	Silte	Argila	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CMAP
g kg <sup>-1</sup>								mg kg <sup>-1</sup>
240	70	690	129,8	319,1	171,8	22,0	0,93	2.000

Parte das amostras de solo destinada ao estudo de sorção foi incubada com  $\text{CaCO}_3$  em dose suficiente para elevar o pH a valor próximo a 6,5. Após esse período, metade do material com calcário e metade sem calcário recebeu fosfato ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) em quantidade suficiente para atingir metade da CMAP (Tabela 2). Todo o material foi incubado por mais um mês nas mesmas condições de umidade a 60% da capacidade de campo. A incubação resultou nas seguintes condições de amostras: controle (sem calcário e sem fosfato); com calcário; com fosfato; e com calcário + fosfato.

Para o estudo de sorção de Cd e Pb, transferiu-se 1,0 g de amostra de cada tratamento, em triplicata, para frascos de 50

mL, aos quais se adicionaram 25 mL de solução de cada elemento, em concentrações crescentes. As soluções de Cd e Pb foram preparadas a partir dos sais  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  e  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  nas concentrações de 0; 0,012; 0,030; 0,070; 0,078 e 0,275  $\text{mmol L}^{-1}$  para Cd e 0; 0,021; 0,041; 0,099; 0,160 e 0,312  $\text{mmol L}^{-1}$  para Pb. A seguir, as suspensões foram agitadas por 48 horas (alternando-se 12 horas de agitação e 12 horas de repouso). As concentrações dos metais no sobrenadante, nas condições de equilíbrio ( $C_e$ ), foram determinadas por espectrofotometria de absorção atômica e a quantidade sorvida foi calculada por diferença entre a quantidade adicionada ( $C_i$ ) e a concentração de metal na solução de equilíbrio ( $C_e$ ).

Os resultados foram expressos pelas isotermas de sorção, que foram linearizadas de acordo com os modelos de Langmuir e de Freundlich. O modelo de Freundlich linearizado fornece a equação  $\text{Log } S = \text{Log } K_f + 1/n \text{ Log } C_e$ , em que  $S$  é a quantidade do metal sorvida ( $\text{mmol kg}^{-1}$ ),  $C_e$ , a concentração do metal na solução de equilíbrio ( $\text{mmol L}^{-1}$ ),  $K_f$ , a constante de sorção de Freundlich (quando  $1/n$  difere da unidade, a unidade de  $K_f$  é  $\text{mmol}^{1-1/n} \text{ kg}^{-1} \text{ L}^{1/n}$ ); e  $1/n$ , o grau de linearidade da isoterma. O modelo de Langmuir linearizado, de forma simplificada, fornece a equação:  $S = a + bC_e$ , em que  $S$  e  $C_e$  foram definidos anteriormente e  $1/b$  é a capacidade máxima de adsorção do metal.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A sorção de Cd e Pb foi influenciada pelas práticas de calagem e fosfatagem, de modo que esses tratamentos proporcionaram maior retenção dos mesmos nas amostras de solo

(Figura 1) em relação à amostra controle. A quantidade sorvida para os dois metais segue a seqüência: controle < fosfato < calcário < calcário + fosfato. Em amostras de Latossolos tratadas com P, Pierangeli et al. (2004) também observaram aumento na retenção de Pb, Cu e Cd.

Os dados tiveram melhor ajuste pelo modelo de Freundlich, com coeficientes de determinação ( $R^2$ ) entre 0,82 e 0,99 para Cd e entre 0,86 e 0,99 para Pb (Figura 2A). O ajuste pelo modelo de Langmuir revelou coeficientes de determinação abaixo de 0,70 para Cd em todos os tratamentos e Pb nos de calagem e calagem + fosfatagem (Figura 2B). A capacidade máxima de adsorção de chumbo (CMAPb) nos tratamentos controle e fosfato, estimada pelo modelo de Langmuir, foi de  $588,24 \text{ mg kg}^{-1}$  ( $R^2 = 0,92$ ) e  $1.250 \text{ mg kg}^{-1}$  ( $R^2 = 0,88$ ), respectivamente. Embora frequentemente utilizada na avaliação da sorção de metais em solos, a comparação entre tratamentos usando o modelo de Freundlich é ambígua, uma vez que a unidade do  $K_f$  depende do grau de linearidade da equação. Apenas quando este se iguala a 1 é que se torna possível a comparação de diferentes valores de  $K_f$ .

O aumento na sorção de Cd e Pb nas amostras de solo que receberam calagem e fosfatagem, isoladamente ou não, deve-se, entre outros fatores, à elevação do pH nas amostras de solo e à conseqüente disponibilização de sítios de adsorção de metais decorrente também da adsorção de íons fosfatos. O pH é um dos fatores mais importantes que afetam a adsorção de Cd (Filius et al., 1998; Salam & Helmke, 1998) e Pb (Pierangeli et al., 2001), devido principalmente a sua influência na especiação dos metais e em atributos relacionados à adsorção do Cd e Pb, como o balanço de cargas na superfície

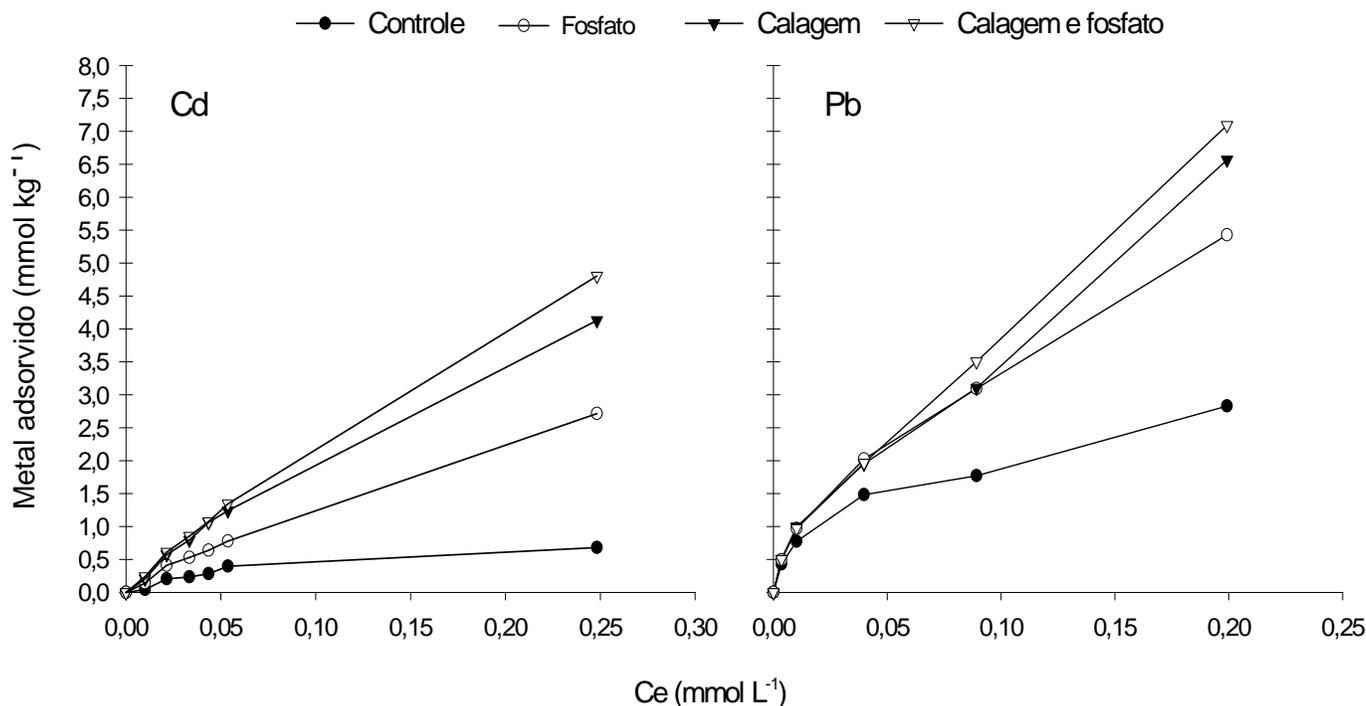
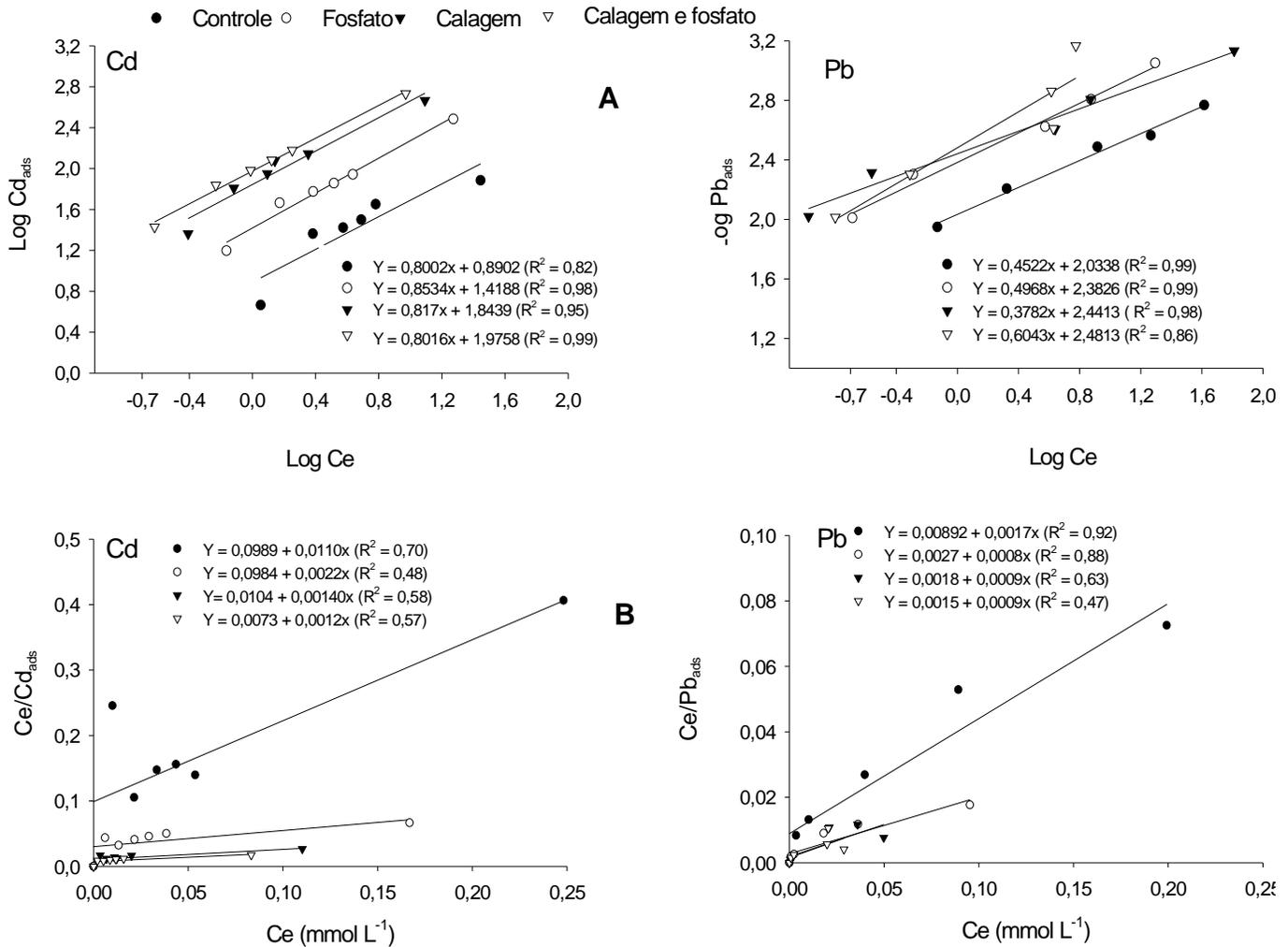


Figura 1 - Isotermas de sorção de Cd e Pb nas amostras do Latossolo Vermelho Distrófico (LVd) sob efeito da calagem e fosfato

Figure 1. Isotherms of Cd and Pb sorption in samples of Dystrophic Red Latosol amended with lime and phosphate



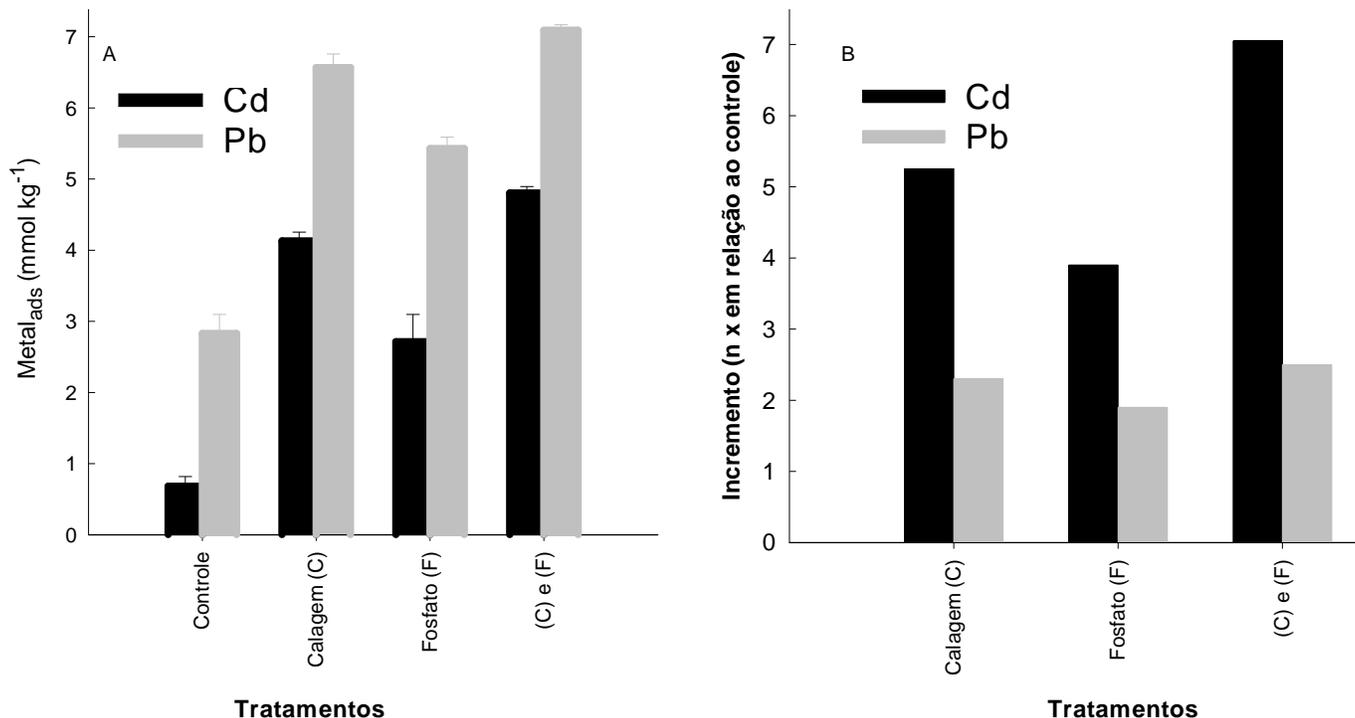
**Figura 2.** Linearização das isothermas de sorção de Cd e Pb, pelos modelos de Freundlich (A) e Langmuir (B), em amostras de um Latossolo Vermelho Distrófico sob efeito da calagem e fosfato

**Figure 2.** Linearization of Cd and Pb sorption isotherms by Freundlich (A) and Langmuir (B) models, in samples of a Dystrophic Red Latosol amended with lime and phosphate

dos colóides do solo. O aumento na capacidade de sorção com o incremento do pH pode ser atribuído à desprotonação das superfícies de troca e à consequente geração de cargas negativas, que ocorrem em valores de pH mais elevados. Isso é válido principalmente para solos ricos em colóides dominados por cargas dependentes do pH (Salam & Helmke, 1998), caso do solo avaliado neste estudo. Houve, possivelmente, reações de coprecipitação com carbonatos. Ribeiro et al. (2001) avaliando diversos tratamentos orgânicos e inorgânicos como amenizantes de metais pesados em solos contaminados verificaram que o tratamento com carbonato aumentou os teores de Cd e Pb na fração carbonato, com consequente redução desses elementos na fração trocável.

Com relação ao fosfato, a literatura relata que, se um ânion é adicionado ao solo antes do metal ( $M = \text{Cd}, \text{Cu}, \text{Pb}, \text{etc.}$ ) – pela adubação fosfatada por exemplo –, este poderá se ligar aos óxidos de Fe ou Al presentes e alterar a carga líquida superficial, de positiva para negativa (Chorover et al., 1997). Efeito da adição de fosfato no balanço de cargas no solo tem sido verificado (Lima et al., 2000) em virtude da adsorção

específica do íon fosfato a sítios de adsorção na superfície das partículas. Isso contribui para a formação de complexos ternários do tipo Óxidos–fosfato– $M_{\text{complexos}}$  (McBride, 1994; Guilherme & Anderson, 1998), com reflexo na disponibilidade do metal no solo. A elevação da adsorção de Cd e Cu por óxidos de Fe e Al, baixa ou moderadamente enriquecidos com fosfato, tem sido relatada (Kuo & Mcneal, 1984; McBride, 1985). Diminuição na quantidade trocável de Zn, Pb, Cu e Cd, em amostras de solos contaminados tratados com hidroxapatita, também tem sido descrita na literatura (Boisson et al., 1999). Segundo Cotter-Howells & Caporn (1996) e Ma (1996), a redução na biodisponibilidade de Pb decorrente da aplicação de fosfatos, em solos contaminados com esse elemento, pode ser atribuída à formação de fosfato de Pb (por exemplo, piromorfita), formas mais insolúveis de P nos solos. Outra provável causa para a maior sorção de metais em solos tratados com fosfatos é o efeito indireto desta prática no aumento do pH do solo, conforme Myers & Thien (1991). Esse comportamento está relacionado ao caráter oxidico do solo, em razão da elevada interação do fosfato com óxidos de ferro e



**Figura 3.** Sorção de Cd e Pb ( $Me_{ads}$ ) em amostras do Latossolo Vermelho Distrófico (LVd) sob efeito da calagem e fosfato (A) e incrementos na sorção de Cd e Pb dos demais tratamentos em relação à amostra controle. Concentração inicial de Cd = 0,275 e de Pb = 0,312 mmol L<sup>-1</sup>

**Figure 3.** Sorption of Cd and Pb ( $Me_{ads}$ ) in samples of the Dystrophic Red Latosol amended with lime and phosphate (A) and increase in the Cd and Pb adsorption of the other treatments in relation to the control sample. Initial concentration of Cd = 0.275 and of Pb = 0.312 mmol L<sup>-1</sup>

alumínio, liberando OH<sup>-</sup> para a solução pela troca de ligantes. A alta CMAP (Tabela 2) verificada no solo avaliado neste estudo corrobora a interação P- óxidos de Fe e Al.

Houve maior sorção de Pb relativamente ao Cd nas amostras, independentemente da condição de manejo da fertilidade do solo (Figura 3A). O comportamento diferenciado de Cd em relação a Pb pode, em parte, ser explicado pela configuração eletrônica destes metais [Pb<sup>2+</sup>: (Xe) 4f<sup>14</sup> 5d<sup>10</sup> 6s<sup>2</sup>; Cd<sup>2+</sup>: (Kr) 4d<sup>8</sup> 5s<sup>2</sup>], em cuja camada externa Pb possui elétrons desemparelhados, facilitando as ligações e o compartilhamento de elétrons. Além disso, os espaços vazios nas orbitais de Pb elemento permitem a formação de complexos, o que não é verificado para o Cd. Segundo McBride (1994), a retenção de Cd ocorre, na sua maior parte, por meio das forças eletrostáticas das partículas negativamente carregadas, enquanto as ligações de Pb, por meio de ligações covalentes, revelando maior afinidade desse elemento com os colóides do solo. Maior facilidade para hidrolizar e maior eletronegatividade do Pb em relação ao Cd também ajudam a explicar o comportamento diferenciado desses dois elementos (McBride, 1994), verificado também por outros pesquisadores (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). Observou-se que, relativamente ao controle, os tratamentos com calagem, fosfato e calagem + fosfato proporcionaram maior incremento na sorção de Cd, quando comparado ao Pb (Figura 3B). Ressalta-se que esta comparação só é possível quando se consideram, para os cálculos, concentrações molares equivalentes dos metais. Neste caso, utilizou-se a última concentração para obtenção das isoter-

mas de sorção (0,275 e 0,312 mmol L<sup>-1</sup> para Cd e Pb, respectivamente).

Aumento na imobilização de metais decorrente de maior sorção à superfície das partículas do solo é desejável, por ser uma forma de reduzir a mobilidade dos mesmos no perfil do solo e seus impactos ambientais. Martins (1984) ao estudar a toxicidade de Cd e Pb em plantas e microrganismos do solo verificou, entre outros aspectos, que a elevação do pH no solo de 4,3 para 5,7 acarretou aumento na adsorção de Cd, fato que reduziu a sua biodisponibilidade e aumentou o rendimento de rabanete. Entretanto, é importante destacar que a imobilização de metais pesados no solo com base apenas na elevação do pH tem sido criticada, uma vez que o metal pode ser desorvido com o decorrer do tempo, devido à mudança, entre outros aspectos, no próprio pH do solo. Este fato exige que repetidas aplicações de calcário sejam feitas objetivando a manutenção do efeito da elevação do pH na imobilização dos metais (Mench et al., 1998). Assim, a aplicação de fosfato em solos ricos em óxidos, como neste estudo (Tabela 2), pode ser mais promissora, apesar do menor efeito, no aumento da retenção dos metais, visto que complexos ternários tendem a manter uma proporção dos metais retidos, dificultando sua desorção (McBride, 1994).

## CONCLUSÕES

Os dados de adsorção têm melhor ajuste pelo modelo de Freundlich comparativamente ao de Langmuir.

A adição de calcário e fosfato, tanto isoladamente quanto em conjunto, aumenta a capacidade de sorção de Cd e Pb em amostras de LVd.

Independentemente das práticas de calagem e fosfatagem, a sorção de Pb é maior que a de Cd nas amostras de LVd.

## LITERATURA CITADA

- Altin, O.; Özbelge, H.Ö.; Dogu, T. Use of general purpose adsorption isotherms for heavy metal-clay mineral interactions. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.198, n.1, p.130–140, 1998.
- Boisson, J.; Ruttens, A.; Mench, M.; Vangronsveld, J. Evaluation of hydroxyapatite as a metal immobilizing soil additive for the remediation of polluted soils. Part 1. Influence of hydroxyapatite on metal exchangeability in soil, plant growth and plant metal accumulation. *Environmental Pollution*, v. 104, n.1, p. 225–233, 1999.
- Bradl, H. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 277, n.1, p.1-18, 2004.
- Chorover, J.; Zhang, J.; Amistadi, M.K.; Buffle, J. Comparison of hematite coagulation by charge screening and phosphate adsorption: Differences in aggregate structure. *Clays and Clay Minerals*, v. 45, n.5, p.690-708, 1997.
- Cotter-Howells, J.; Caporn, S. Remediation of contaminated land by formation of heavy metal phosphates. *Applied Geochemistry*, v.11, n.1-2, p.335–342, 1996.
- Crannell, B.S.; Eighmy, T.T.; Krzanowski, J.E.; Eusden, D.J.Jr; Shaw, E.L.; Francis, C A. Heavy metal stabilization in municipal solid waste combustion bottom ash using soluble phosphate. *Waste Management*, v.20, n.1-2, p.135–148, 2000.
- Day, P.R. Particle fractionation and particle-size analysis. In: Black, C.A. (ed.). *Methods of soil analysis*. Madison: American Society of Agronomy, 1965. v.1, p.545-566.
- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. *Manual de métodos de análises de solo*. 2.ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA-CNPq, 1997. 212p.
- Filius, A.; Streck, T.; Richter, J. Cadmium sorption and desorption in limited topsoils as influenced by pH: isotherm and simulated leaching. *Journal of Environmental Quality*, v.27, n.1, p.12–18, 1998.
- Guilherme, L.R.G.; Anderson, S.J. Copper sorption kinetics and sorption hysteresis in two oxide-rich soils (Oxisols): Effect of phosphate pretreatment. In: Jenne, E.A. (ed.). *Adsorption of metals by geomedial: variables, mechanisms, and model applications*. San Diego: Academic, 1998. p.209–228.
- Kabata-Pendias, A.; Pendias, H. *Trace elements in soils and plants*. 3.ed. Boca Raton: CRC, 2001. 413p.
- Kuo, S.; Jellum, E.J.; Baker, A.S. Effect of soil type, liming, and sludge application on zinc and cadmium availability to Swiss chard. *Soil Science*, v.139, n.2, p.122–130, 1985.
- Kuo, S.; Mcneal, B.L. Effects of pH and phosphate on cadmium sorption by a hydrous ferric oxide. *Soil Science Society of America Journal*, v.48, n.5, p.1040–1044, 1984.
- Lima, J.M.; Anderson, S.J.; Curi, N. Phosphate-induced clay dispersion as related to aggregate size and composition in Hapludoxs. *Soil Science Society of America Journal*, v. 64, n.3, p.892-897, 2000.
- Ma, L.Q. Factors influencing the effectiveness and stability of aqueous lead immobilization by hydroxyapatite. *Journal of Environmental Quality*, v.25, n.6, p.1420-1429, 1996.
- Martins, J.L. *Toxidez de cádmio e chumbo para as plantas e microrganismos do solo*. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1984. 109p. Dissertação de Mestrado.
- McBride, M.B. *Environmental chemistry of soils*. New York: Oxford University, 1994. 406p.
- McBride, M.B. Sorption of copper (II) on aluminum hydroxide as affected by phosphate. *Soil Science Society of America Journal*, v.49, n.4, p.843–846, 1985.
- Mench, M.; Vangronsveld, J.; Lepp, N.W.; Edwards, R. Physicochemical aspects and efficiency of trace element immobilization by soil amendments. In: Vangronsveld, J.; Cunningham, S.D. (ed.). *Metal-contaminated soils: in situ inactivation and phytoremediation*. Berlin: Springer-Verlag, 1998. p.151-181.
- Myers, R.; Thien, S.J. Soil permeability in an ammonium and phosphorus application zone. *Soil Science Society of America Journal*, v.55, n.3, p.866-871, 1991.
- Olsen, S.R.; Watanabe, F.S. A method to determine a phosphorous adsorption maximum of soils as measured by the Langmuir isotherm. *Soil Science Society of America Proceedings*, v.21, n.2, p.144-149, 1957.
- Pierangeli, M.A.P.; Guilherme, L.R.G.; Curi, N.; Silva, M.L.N.; Oliveira, L.R.; Lima, J.M. Efeito do pH na adsorção-dessorção de chumbo em Latossolos brasileiros. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.25, n.2, p.269–277, 2001.
- Pierangeli, M.A.P.; Guilherme, L.R.G.; Curi, N.; Silva, M.L.N.; Oliveira, L.R.; Lima, J.M. Adsorção e dessorção de cádmio, cobre e chumbo por amostras de Latossolos pré-tratadas com fósforo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.28, n.2, p.377–384, 2004.
- Ribeiro-Filho, M.R.; Siqueira, J.O.; Curi, N.; Simão, J.B.P. Fracionamento e biodisponibilidade de metais pesados em solo contaminado, incubado com materiais orgânicos e inorgânicos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.25, n.2, p.495-507, 2001.
- Salam, A.K.; Helmke, P.A. The pH dependence of free ionic activities and total dissolved concentrations of copper and cadmium in soil solution. *Geoderma*, v.83, n.3-4, p.281–291, 1998.
- Santos, G.C.G.; Rodella, A.A. Efeito da adição de fontes de matéria orgânica como amenizantes do efeito tóxico de B, Zn, Cu, Mn e Pb no cultivo de *Brassica juncea*. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.31, n.4, p.793-804, 2007.
- Shuman, L.M. Organic waste amendments effect on zinc fractions of two soils. *Journal Environmental Quality*, v.28, n.5, 1442-1447, 1999.
- Sparks, D.L. *Environmental Soil Chemistry*. San Diego: Academic Press. 1995. 237p.
- Sun, B.; Zhao, F.J.; Lombi, E.; McGrath, S.P. Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA. *Environmental Pollution*, v.113, n.2, p.111-120, 2001.
- Vangronsveld, J.; Ruttens, A. In-situ reclamation techniques for heavy metal contaminated soils. In: Siqueira, J.O.; Moreira, F.M.S.; Lopes, A.S.; Guilherme, L.R.G.; Furtini Neto, A.E.; Faquin, V.; Carvalho, J.G. (ed.). *Inter-relação fertilidade, biologia do solo e nutrição de plantas*. Lavras: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Universidade Federal de Lavras, 1999. p.389-404.
- Veith, J.A.; Sposito, G. On the use of the Langmuir equation in the interpretation of “adsorption” phenomena. *Soil Science Society of America Journal*, v.41, n.4, p.697-702, 1977.