

AVALIAÇÃO QUIMIOMÉTRICA DA DISTRIBUIÇÃO DE METAIS PESADOS EM COMPOSTO DE LIXO URBANO DOMICILIAR

Fernando Barboza Egreja Filho

Departamento de Química - Universidade Federal de Minas Gerais - 31270-901 - Belo Horizonte - MG

Efraim Lázaro Reis e Cláudio Pereira Jordão

Departamento de Química - Universidade Federal de Viçosa - 36571-000 - Viçosa - MG

João Tinoco Pereira Neto

Departamento de Engenharia Civil - Universidade Federal de Viçosa - 36571-000 - Viçosa - MG

Recebido em 23/3/98; aceito em 19/8/98

CHEMOMETRIC EVALUATION OF THE HEAVY METAL DISTRIBUTION IN COMPOST OF DOMICILIARY URBAN GARBAGE. The main obstacle to the use of compost from urban waste in agriculture is the presence of heavy metals. Once in the soil, their effect is accumulative and they may contaminate crops and water. The present study reports the evaluation of the chemical distributions of Cu, Pb, Mn and Zn in three different sized fractions (unsieved, < 1,18mm and > 1,18mm) of compost, by means of a sequential extraction procedure and a chemometric analysis of the total content of all metals in each fraction. The pattern recognition methods showed significant differences in total heavy metal contents for the different fractions. The finest one was the most contaminated. Meanwhile, this fraction presented lower amounts of metals in available forms. This behavior can be attributed to the presence of metal particles in their elemental states in this fraction.

Keywords: heavy metals; chemical speciation; chemometric methods.

INTRODUÇÃO

A utilização da matéria orgânica como condicionador e fertilizante dos solos é uma prática milenar e muito recomendada, principalmente em solos exauridos, com baixa fertilidade e características físicas desfavoráveis ao plantio, a exemplo de grande parte dos solos brasileiros. Uma vez aplicado ao solo, o fertilizante orgânico atua favoravelmente tanto nas propriedades físicas quanto nas biológicas, contribuindo para o desenvolvimento da microbiota do solo³⁻⁴.

O tratamento da fração orgânica do lixo através da compostagem, visando a utilização do composto produzido como condicionador de solo, apresenta-se como uma combinação perfeita uma vez que soluciona o problema social e ambiental do lixo urbano, além de propiciar uma agricultura de melhor qualidade e baixo custo. Vários são os trabalhos descritos na literatura apontando o sucesso de tais práticas^{3,4,8}. Entretanto, em virtude de processos ineficientes de separação do lixo nas usinas de compostagem, tem-se constatado a presença de metais pesados no produto final de muitas usinas^{2,5,14}. Nos países onde a legislação ambiental é levada a sério e onde existem leis que regulamentam os teores máximos desses metais no composto, o uso desses fertilizantes contaminados tem sido limitado¹⁴.

A maioria dos trabalhos a respeito desse tema têm se limitado a uma avaliação dos teores totais desses metais, o que não dá idéia de sua mobilidade e disponibilidade no ambiente. Assim sendo, uma avaliação criteriosa da forma química e da distribuição dos metais pesados em diversas granulometrias do composto, pode fornecer informações valiosas a respeito do comportamento e das origens dos mesmos no composto, bem como de mecanismos que minimizem a contaminação.

No presente trabalho estudou-se, por meio de métodos quimiométricos, a distribuição das espécies metálicas presentes em diferentes frações granulométricas do composto produzido a partir do lixo urbano, a fim de avaliar as formas de contaminação do mesmo, além do risco ambiental associado ao uso de tais produtos na agricultura.

ORIGEM DOS METAIS PESADOS NO COMPOSTO DE LIXO URBANO

De acordo com Van Roosmalen e colaboradores¹⁴, a matéria-prima básica para ser compostada como restos de alimentos, podas de jardins, entre outras, é relativamente livre de metais pesados, ocorrendo a contaminação através da mistura (durante a estocagem, transporte e compostagem propriamente dita) com materiais não compostáveis, ricos nesses metais.

Segundo os mesmos autores, são dois os mecanismos principais de contaminação da matéria orgânica: a contaminação direta, por adesão de partículas de pequeno diâmetro de óxidos metálicos, cinzas e limalhas à matéria orgânica úmida e a contaminação por lixiviação de íons metálicos da fração inorgânica para a orgânica.

A contaminação direta inicia-se no ato da mistura do material compostável com o resto do lixo. Entretanto, em parte, pode ser evitada por um eficiente processo de separação, já que uma boa parte do material particulado decorre da pulverização de partículas metálicas de diâmetro maior durante a compostagem. Um bom exemplo é a pulverização de cápsulas de garrafas de vinho, feitas de chumbo, tubos de creme dental, pilhas e outros. Porém a contaminação direta só é completamente evitada através da coleta e estocagem diferenciadas para a fração compostável, uma vez que a alta umidade da mesma (em torno de 65%), impossibilita a separação de partículas finas aderidas à matéria orgânica¹². Já a contaminação por lixiviação ocorre principalmente durante a compostagem em si e depende de uma série de fatores regionais, sociais, e sazonais. Em países de clima temperado, nota-se elevações marcantes nos teores de metais pesados do lixo durante o inverno.

Rousseaux e colaboradores¹¹, fizeram uma estimativa das quantidades de metais pesados dispersos no lixo brasileiro, assim como a contribuição de cada componente do lixo para o teor final de metais no composto. Os plásticos aparecem como principal fonte de Cd (67 a 77% do total). O Pb e o Cu se manifestam em quantidades importantes nos metais ferrosos (29

a 50% de Pb e 14 a 50% de Cu). O couro contribui com 35% do Cr e a borracha com 32 a 37% do Zn. O papel aparece como notável fonte de Pb (10 a 14%).

PARTE EXPERIMENTAL

Foram montadas 4 leiras estáticas aeradas (PLTA-22, PLTA-24, PLTA-25, PLTA-26) com composto produzido pela usina de beneficiamento de lixo de Belo Horizonte - MG, que opera pelo sistema Dano e atende a uma área de ocupação predominantemente residencial. Uma vez que o material produzido pelo bio-estabilizador da usina não apresentava estabilização¹⁰, procedeu-se a compostagem do mesmo no laboratório de Engenharia Sanitária e Ambiental (LESA) da Universidade Federal de Viçosa, até total humificação da matéria orgânica e obtenção do composto propriamente dito. Utilizou-se o sistema de compostagem por aeração forçada, descrito por Pereira Neto⁶.

Após o período completo de compostagem, retiraram-se amostras em vários pontos, ao longo de cada leira, em diferentes alturas, obtendo-se amostras compostas de aproximadamente 20 kg que, após quarteamentos sucessivos, foram reduzidas a 2,5 kg para serem conduzidas ao laboratório.

As amostras foram submetidas, após secagem a 65°C, a um peneiramento inicial em peneira de 1,18 mm para obtenção de frações com as seguintes granulometrias: 1 - não peneirada, 2 - diâmetro < 1,18 mm e 3 - diâmetro > 1,18 mm. Estas granulometrias foram escolhidas em função de ser utilizada pela maioria das usinas de compostagem, no preparo das amostras para análises de metais pesados, a peneira de 1,18 mm de abertura de malha. Após o fracionamento granulométrico, cada fração foi triturada em moinho de bola de ágata e peneirada em peneira de 0,177 mm.

Cada uma das frações foi submetida à extração sequencial e à determinação dos teores totais de Cu, Pb, Mn e Zn.

Os teores totais dos metais foram determinados, após digestão nítrico/perclórica, em espectrofotômetro de absorção atômica Carl Zeiss JENA modelo AAS 3, equipado com corretor de radiação de fundo, em chama ar/acetileno.

A extração sequencial foi feita a partir de 1,0000 g de amostra, em tubos de polietileno, para centrífuga, com capacidade de 50 mL, onde foram adicionados 8 mL de solução de MgCl_2 1,0 mol L^{-1} , a pH = 7,0. As amostras foram agitadas em agitador mecânico horizontal Eberbach por 30 minutos, centrifugadas a 1650xg (~3500 rpm) por 15 minutos e filtradas. O filtrado, recolhido em balão volumétrico de 10 mL, foi acidificado a pH = 1,0 para a leitura espectrofotométrica, correspondendo à fração dos metais na forma trocável. O resíduo do tubo de centrífuga foi lavado com duas porções de 10 mL de água deionizada e o sobrenadante descartado.

Na sequência, adicionaram-se 20 mL de ácido etilenodiaminotetracético, na forma sódica (Na_2EDTA), 0,05 mol L^{-1} em cada tubo e agitaram-se as amostras por 2 horas. Após o período de agitação repetiram-se as etapas de centrifugação e filtração em balões volumétricos de 25 mL (fração complexada com a matéria orgânica).

O experimento constituiu-se de um fatorial 4x3 em um delineamento inteiramente casualizado e as médias dos tratamentos foram comparadas pelo teste de Tuckey a 5% de significância.

Os resultados obtidos na digestão total ($\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$) foram classificados através de métodos estatísticos multivariados, utilizando métodos quimiométricos¹.

Foram utilizados os programas SIMCA, KARLOV, SCAL, VARVAR, WEIGHT e KNN, detalhados posteriormente.

O conjunto de dados foi constituído por 4 amostras em 3 granulometrias diferentes, resultando em um total de 12 classes, para as quais foram determinados os teores totais de Zn, Cu, Mn, e Pb. As determinações foram efetuadas em triplicatas perfazendo 36 pontos no conjunto de treinamento e uma matriz de dados de dimensões 36x4. Os dados agrupados formam um

espaço de dimensão 4, onde os teores de Zn, Cu, Mn e Pb definem os eixos do espaço.

Métodos gráficos multivariados foram utilizados para a obtenção de projeções bidimensionais com um mínimo de perda de informação estatística. Utilizou-se, para tal, o método das componentes principais, que determina a direção no espaço de dimensão 4, que explica a maior variância dos dados, ou seja, o maior espalhamento dos pontos no espaço, nesta direção. Cada eixo obtido por este método é chamado de Componente Principal (CP), e cada componente principal é obtida por uma combinação linear de todas as variáveis como se segue:

$$\text{CP}_i = A_{i,\text{Zn}} [\text{Zn}] + A_{i,\text{Cu}} [\text{Cu}] + A_{i,\text{Mn}} [\text{Mn}] + A_{i,\text{Pb}} [\text{Pb}]$$

sendo *i* o índice da *i*-ésima componente principal e *A* o coeficiente que fornece o peso de cada variável na composição da *i*-ésima componente principal.

Utilizaram-se as projeções das componentes principais na identificação de categorias que representassem possíveis diferenças nos teores dos metais estudados nas granulometrias avaliadas. As projeções bidimensionais, utilizando as componentes principais, mostram a distribuição dos pontos, representando as amostras, que são aproximações dessa distribuição dos pontos no espaço original de dimensão 4. Outros métodos, que trabalham no espaço real dos dados, também foram utilizados a fim de confirmar e quantificar a existência das diferentes categorias para o conjunto de dados em estudo⁹.

Os cálculos foram efetuados utilizando o sistema quimiométrico de computação ARTHUR/75, adaptado para microcomputadores¹. O programa KARLOV calcula as componentes principais; o SIMCA utiliza as componentes principais para classificar as diferentes categorias com base na similaridade entre elas; o KNN classifica as amostras com base nas categorias de seus vizinhos mais próximos; e o WEIGHT calcula o "peso" de cada variável na classificação final, de acordo com os índices de variância e de Fischer. Para uma melhor resolução, foi efetuado o auto-escalonamento das variáveis, através do programa SCAL, transformando os valores originais das variáveis de tal forma que suas médias sejam iguais a zero e as variâncias iguais a um. Finalmente, os gráficos bidimensionais foram obtidos através do programa VARVAR.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O estudo quimiométrico, baseado na determinação das componentes principais com o propósito de se fazer o reconhecimento de padrões, dos resultados obtidos pela digestão total das amostras mostrou haver diferenças significativas entre as concentrações totais de Cu, Pb, Mn e Zn nas diferentes frações granulométricas do composto.

Pelo método das componentes principais, observa-se a separação nítida do conjunto original de dados, após o auto-escalonamento das variáveis, em 12 categorias, onde cada amostra subdividiu-se em três categorias bem distintas entre si, uma para cada granulometria em estudo. Este comportamento evidencia a influência do fracionamento granulométrico no teor total dos metais estudados (Figura 1).

Os resultados obtidos, pelo método das componentes principais, foram confirmados através dos programas SIMCA e KNN. O primeiro levou a um percentual de classificação correta de 94,4%, enquanto que o segundo apresentou 83,3% de acerto para o primeiro vizinho mais próximo. Com o programa WEIGHT, constatou-se que na classificação granulométrica, baseada nos teores de Cu, Pb, Mn e Zn, a influência maior foi do Cu, seguida pelo Pb, segundo o índice de variância, com uma discriminação acentuada entre as quatro variáveis (Tabela 1). Considerando-se o índice de Fisher a discriminação é maior entre o par Cu e Pb frente ao par Mn e Zn, sendo pouco acentuada nos metais dos respectivos pares.

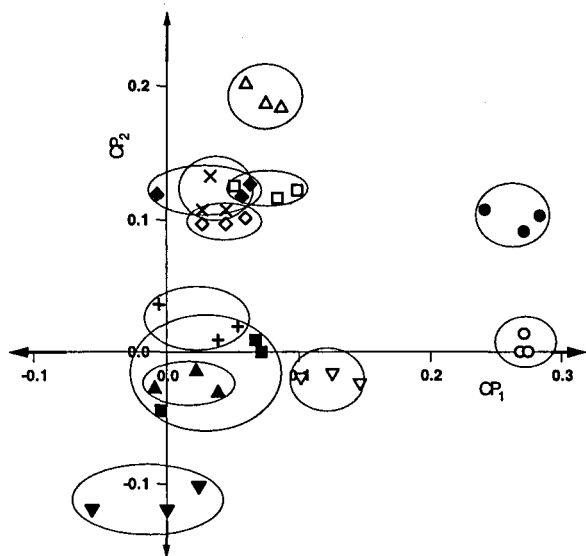


Figura 1. Gráfico dos escores das duas primeiras componentes principais para a classificação das amostras de composto, segundo os teores de Cu, Pb, Mn e Zn. Categorias das amostras: Δ - PLTA22 - 1; $\square$ - PLTA22 - 2; $\circ$ - PLTA22 - 3; $\diamond$ - PLTA24 - 1; $\blacktriangle$ - PLTA24 - 2; $\blacksquare$ - PLTA24 - 3; $\bullet$ - PLTA25 - 1; $\blacklozenge$ - PLTA25 - 2; $\blacktriangledown$ - PLTA25 - 3; $\times$ - PLTA26 - 1; $+$ - PLTA26 - 2 e ∇ - PLTA26 - 3; PLTA: Pilha de Lixo Triturado e Aerada; Granulometria: 1 - Não peneirado; 2 - Diâmetro < 1,18 mm e 3 - Diâmetro > 1,18 mm.

Tabela 1. "Peso" médio de cada variável, para todos os pares de categorias, na discriminação das granulometria das amostras baseado nos índices de variância e de Fisher.

Metal (Variável)	Índice de Variância	Ordem de Importância	Índice de Fisher	Ordem de Importância
Cu	18,50	1	10,69	2
Pb	14,25	2	10,98	1
Mn	7,63	3	5,21	4
Zn	5,95	4	5,98	3

Através do teste de médias (Tabela 2), observou-se que, de maneira geral, a fração com diâmetro < 1,18mm apresentou teores totais de metais superiores aos encontrados na fração com diâmetro > 1,18mm.

Outros autores, Krauss e colaboradores⁵, Petruzzelli e colaboradores⁷, encontraram resultados semelhantes. Segundo os primeiros autores, os maiores teores de metais, encontrados na fração mais fina, seriam atribuídos à partículas metálicas, tais como limalhas e pequenas partículas metálicas originárias da varrição das ruas, além de pequenas partículas de óxidos metálicos. No presente trabalho, procurou-se avaliar tais hipóteses através da especiação química das amostras nas diferentes frações granulométricas, que fornece uma idéia sobre a forma química em que cada metal se encontra nas diferentes frações.

Analisando-se o percentual dos metais extraídos em cada etapa do processo de especiação e o resíduo das extrações, que é a diferença entre o teor total e a soma das frações obtidas pela extração sequencial, nota-se a ocorrência de compostos metálicos diferentes quando se comparam as granulometrias 2 e 3 (Tabela 3). A fração 3, mais grosseira, apresenta maior proporção de metais na forma trocável e associados à matéria orgânica, com exceção do Mn, Cu e Pb na amostra PLTA-25, e todos os metais na amostra PLTA-24.

A menor disponibilidade dos metais na fração granulométrica 2, embora os teores totais sejam maiores nesta fração, pode significar a presença de metais no estado elementar, que não

são alterados pelos extratores utilizados no processo de extração sequencial.

Porém, deve-se tomar cuidado com conclusões simplistas, uma vez que a química destes metais é bastante complexa e não pode ser completamente desvendada através dos processos de especiação química existentes até o presente momento. Por exemplo, o baixo percentual de extração do Mn nas amostras PLTA-22, PLTA-25 e PLTA-26 pode não significar obrigatoriamente,

Tabela 2. Teores totais de Zn, Cu, Mn e Pb nas diferentes granulometrias das amostras PLTA-22, PLTA-24, PLTA-25 e PLTA-26. Granulometria: 1 - Não peneirada; 2 - Diâmetro < 1,18 mm; 3 - Diâmetro > 1,18 mm.

Metal		Granulometria	Médias ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Comparações (*)
P L T A	Zn	1	593,9	A
		2	569,8	A
		3	550,6	A
	Cu	1	259,9	A
		2	154,4	B
		3	106,6	C
	Mn	1	302,8	A
		2	284,5	A
		3	237,0	B
	Pb	1	273,0	A
		2	155,2	B
		3	147,8	B
P L T A	Zn	1	625,3	A
		2	583,0	A B
		3	571,5	B
	Cu	1	216,2	A
		2	209,9	A
		3	166,5	B
	Mn	1	366,9	A
		2	305,7	B
		3	256,3	C
	Pb	1	219,1	A
		2	208,5	A
		3	102,5	B
P L T A	Zn	2	780,8	A
		1	774,9	A
		3	564,3	B
	Cu	2	211,4	A
		3	183,6	B
		1	175,7	B
	Mn	1	305,1	A
		3	270,7	A B
		2	257,7	B
	Pb	1	172,7	A
		2	168,6	A
		3	146,4	A
	Zn	3	646,9	A
		1	593,9	B
		2	580,9	B
	Cu	2	218,8	A
		1	199,9	B
		3	162,1	C
	Mn	2	317,9	A
		1	314,6	A
		3	283,9	A
	Pb	2	381,3	A
		1	358,7	A
		3	203,1	B

(*) As médias seguidas de uma mesma letra, para um mesmo metal nas tres granulometrias estudadas, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Tabela 3. Percentual de metais recuperados no processo de extração sequencial nas diferentes granulometrias. Granulometria: 1 - Não peneirada; 2 - Diâmetro < 1,18 mm; 3 - Diâmetro > 1,18 mm.

Metal		Granulometria	MgCl ₂ (%)	EDTA (%)	Resíduo (%)
P L T A 2 2	Zn	1	0,75	70,00	29,15
		2	0,91	70,28	28,80
		3	1,13	82,91	15,95
	Cu	1	4,10	21,93	73,96
		2	4,74	27,17	68,09
		3	6,01	37,44	56,55
	Mn	1	2,77	27,81	69,42
		2	2,83	31,33	65,84
		3	3,59	46,49	49,92
	Pb	1	0,50	22,10	77,40
		2	2,39	31,16	66,45
		3	2,80	37,87	59,30
P L T A 2 4	Zn	1	0,56	80,15	19,29
		2	0,84	77,74	21,42
		3	0,79	79,95	19,25
	Cu	1	1,94	28,70	69,32
		2	2,73	31,06	66,21
		3	2,27	26,09	71,64
	Mn	1	1,64	49,00	49,36
		2	2,60	74,85	22,55
		3	2,27	52,60	45,13
	Pb	1	1,51	44,64	54,21
		2	4,09	79,85	16,05
		3	1,10	39,79	59,11
P L T A 2 5	Zn	1	0,80	73,48	25,72
		2	0,80	73,75	25,44
		3	0,83	76,24	22,92
	Cu	1	2,74	36,79	60,47
		2	2,34	33,62	64,04
		3	2,47	33,78	63,74
	Mn	1	1,62	51,13	66,47
		2	1,79	50,20	62,39
		3	1,78	42,46	46,70
	Pb	1	3,01	62,68	34,31
		2	2,80	54,50	42,70
		3	2,66	46,10	51,23
P L T A 2 6	Zn	1	1,01	67,87	31,12
		2	1,06	77,65	21,29
		3	1,12	77,06	21,82
	Cu	1	3,25	21,85	75,00
		2	2,89	20,40	76,71
		3	3,39	25,42	71,19
	Mn	1	3,13	32,16	64,71
		2	3,03	35,82	61,15
		3	3,37	51,52	45,71
	Pb	1	1,16	48,24	50,60
		2	1,07	46,04	52,88
		3	2,63	52,40	44,96

que o metal se encontre na forma de Mn^{II}, uma vez que as condições de pH e oxigenação, durante o processo de compostagem, podem favorecer a formação de MnO₂, muito pouco solúvel e inerte aos extratores utilizados. Deve-se ainda lembrar que, possivelmente as maiores fontes desse metal no lixo sejam as pilhas, que já o contém na forma de dióxido de manganês¹¹.

Através da Tabela 3, observa-se que um mesmo metal apresenta comportamentos diferentes de uma amostra para outra. Acredita-se que as características físicas e químicas da fonte que deu origem a este metal, bem como as características químicas do composto, influem no resultado final.

É importante considerar que durante o processo de compostagem alguns metais como o Pb e o Cu pulverizam-se sem serem oxidados¹⁴, podendo contribuir para aumentar os teores metálicos das frações mais finas. Este fato provavelmente explica o comportamento da amostra PLTA-22, onde a fração granulométrica 2 superou a 3 para todos os metais analisados.

Um comportamento inesperado foi observado nas amostras PLTA-22 e PLTA-24, onde a fração não peneirada apresentou maior concentração para quase todos os metais (Tabela 2), embora algumas dessas diferenças não sejam estatisticamente significativas. Atribui-se tal comportamento a falhas no processo de trituração das amostras no moinho de bolas, que para as frações mais grosseiras não era completo. Portanto, as frações não peneiradas ficavam concentradas na fração mais fina, além de receberem a contribuição de material inorgânico mais grosseiro, porventura triturado, durante o pré-tratamento da amostra.

O Zn e o Mn distribuíram-se de forma muito variável, não apresentando um comportamento bem definido, quando comparadas todas as amostras. Acredita-se que isso se deva à grande variedade de fontes desses metais no lixo, podendo haver diferentes mecanismos de contaminação. O Zn mostrou-se fortemente associado aos colóides orgânicos do composto, evidenciado pelo grande percentual extraído pelo EDTA (67 a 82%). Outro metal que se mostrou muito associado à fração orgânica foi o chumbo. O cobre, embora sabidamente apresente elevada afinidade com a matéria orgânica¹³, foi pouco extraído pelo EDTA (em torno de 30% do total) e apresentou resíduos elevados, principalmente na fração mais fina. Este fato pode ser devido à presença de partículas de cobre no estado elementar nas frações granulométricas 1 e 2, e, ou, pela formação de complexos entre o cobre e a matéria orgânica do composto mais estáveis que o complexo Cu-EDTA.

De maneira geral, todos os metais apresentaram baixas concentrações nos extratos obtidos com MgCl₂, encontrando-se valores mais elevados nas frações mais grosseiras (diâmetro > 1,18mm), o que pode reforçar a teoria da presença de metais no estado elementar na fração fina.

CONCLUSÕES

A análise quimiométrica dos teores totais de Cu, Pb, Mn e Zn, mostrou-se uma ferramenta muito precisa e indispensável para evidenciar a distribuição diferenciada dos metais nas granulometrias em estudo.

A fração granulométrica mais fina mostrou-se mais concentrada, e os baixos percentuais de extração dos metais nesta fração reforçam a idéia da presença de partículas metálicas no estado fundamental. Resultados mais precisos a respeito da forma química dos metais e cada fração granulométrica talvez possam ser obtidos por análises microscópicas de cada fração, além de uma separação magnética, visando investigar a presença de partículas metálicas no estado elementar.

Segundo Rousseaux e colaboradores¹², a fração granulométrica ideal, da matéria prima, para se obter um composto livre de metais pesados é a que possui diâmetro entre 25 a 60 µm. Porém esta fração possui apenas 32% do total da matéria orgânica do lixo, o que acarretaria um baixo índice de tratamento do lixo, com uma maior demanda pelas áreas dos aterros sanitários.

REFERÊNCIAS

1. Bruns, R. E. & Scarmínio, I. S. *Sistema computacional Arthur para Microcomputadores. Manual do usuário*. Campinas, Instituto de Química, UNICAMP 1982.
2. Egreja Filho, F. B.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 1993.
3. Epstein, E.; Taylor, M.; Chaney, R. L.; *Journ. Environ. Qual.* 1976, 5, 422.

4. Igue, K. & Pavan, M. A.; Simpósio sobre Fertilizantes Orgânicos na Agricultura Brasileira, Brasília 1984, *Anais*. s.n.t.p. 383.
5. Krauss, P.; Blessing, R.; Korherr, V.; International Symposium in Composting, Process, Quality and Use, Udine 1986.
6. Pereira Neto, J. T.; *Tese de Doutorado*, Universidade de Leeds, Inglaterra 1987.
7. Petruzzelli, G.; Szymura, I.; Lubrano, L.; Pezzarossa, B.; *Environ. Technol. Let.* **1989**, 10, 521.
8. Prado Filho, J. F.; *Dissertação de Mestrado*, Santa Cruz do Sul, Faculdades Integradas de Santa Cruz do Sul 1986, p. 45.
9. Reis, E. L.; Eiras, S. P.; Faria, L. C.; Batista, C. M. e
Bruns, R. E.; *Rev. Ceres* **1992**, 34, 195.
10. Resende, A. A. P.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte 1991.
11. Rousseaux, P. D.; Castilhos, A. B. Jr.; Vermande, P.; Navarro, A.; *Bio* **1989**, 2, 57.
12. Rousseaux, P. D.; Castilhos, A. B. Jr.; Vermande, P.; Veron, J.; *Resources, Conservation & Recycling* **1992**, 6, 217.
13. Stevenson, F. J.; *Humus Chemistry*. New York, John Wiley & Sons 1982.
14. Van Roosemalen, G. R. E. M.; Lustenhouwer, J. W. A.; Oosthoek, J.; Senden, M. M. G.; *Resources & Conservation* **1987**, 14, 321.