

FERNANDO BARBOZA EGREJA FILHO

**EXTRAÇÃO SEQUENCIAL DE METAIS PESADOS EM SOLOS
ALTAMENTE INTEMPERIZADOS: UTILIZAÇÃO DE
COMPONENTES-MODELO E PLANEJAMENTOS COM MISTURAS
TERNÁRIAS NA OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2000

A DEUS.

Aos meus pais **Fernando e Sônia.**

Aos meus irmãos **Júlio e Adriana.**

À minha esposa **Cristina.**

AGRADECIMENTO

À Universidade Federal de Viçosa (UFV), em especial ao Departamento de Solos, pela oportunidade de realização deste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), e ao Programa Institucional de Capacitação Docente e Técnica da Universidade Federal de Minas Gerais (PICDT/UFMG), pela concessão da bolsa de estudos.

Ao Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais, pela minha liberação para a realização do Programa, e aos meus colegas do Setor de Química Analítica, por terem assumido minhas aulas, durante o período em que estive fora.

Ao professor Maurício Paulo Ferreira Fontes, pela orientação, pela amizade e pelos ensinamentos tão valiosos.

Aos professores César Reis, Efraim Lázaro Reis e Renildes Lúcio Ferreira Fontes, pelo aconselhamento e pela amizade.

Ao professor Antônio Carlos Ribeiro e ao pesquisador Dr. Otávio de Camargo, pelas sugestões e pelos conselhos na elaboração final desta tese.

À Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Centro Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento de Instrumentação Agropecuária (EMBRAPA –

CNPDIA), na pessoa do Dr. Ladislau Martin Neto, pelo apoio material na realização das análises de ressonância paramagnética eletrônica (EPR).

Ao Etelvino, pela execução das análises de EPR.

Ao professor Carlos Ernesto Schaefer, pelo apoio na obtenção das fotografias com o microscópio eletrônico de varredura.

Ao Departamento de Química da UFV, em especial a José Luíz e Márcio, pela realização das análises de infravermelho (FTIR e DRIFT) e absorção atômica.

Às secretárias de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas Simone e Tânia, pela dedicação e pela amizade.

Aos meus amigos Celsemy, Elis Regina, Clístenes, Lucinha, George, Alessandra, Fábio, Elizabete, Márcio, Kélia, Ecila, Walter, Elbenes, Antônio Augusto, Hedinaldo, Aírton, Eliana, Joselito, Araceli, Fábio, Catherine, Waldir e tantos outros, que foram a parte mais importante no período de 1996 a 2000.

Aos meus amigos Dirceu, Elizete, Dilson, Denizar, João Bosco, Morena, Toninha, Maura, Jacir, Lúcia, Aidê, D. Maria, D. Lalada, João Bragança, Amélia, Ângelo, Maju, Rosário e aos demais companheiros queridos do Camilo Chaves e ACEAK, pelo carinho sincero e pelo apoio espiritual.

Aos funcionários do Departamento de Solos Chico, Carlos Henriques, Carlos, Carlinhos e Geraldinho, pela constante ajuda.

Aos professores do Departamento de Solos, em especial aos professores João Ker, Luíz Fontes, Carlos Ernesto, Hugo Ruíz, Liovando, Eduardo, Elpídio e Jaime, pelos ensinamentos, pela amizade e pelo incentivo.

Ao professor Reinaldo Cantarutti, pelo empenho na viabilização do funcionamento do digestor de microondas.

Aos bolsistas Gustavo e Diego, pela ajuda na condução do trabalho experimental.

Enfim, a todos que, de uma forma ou de outra, contribuíram para a realização deste trabalho.

BIOGRAFIA

FERNANDO BARBOZA EGREJA FILHO, filho de Fernando Barboza Egreja e Sônia Maria Cardoso Egreja, nasceu em 2 de janeiro de 1968, no Rio de Janeiro, RJ.

Em fevereiro de 1985, iniciou o Curso de Bacharelado em Química na Universidade Federal de Viçosa (UFV), graduando-se em outubro de 1989.

Em novembro de 1989, iniciou o Programa de Pós-Graduação, em nível de Mestrado, em Agroquímica na UFV, concluindo-o em novembro de 1992.

Em março de 1993, foi aprovado em concurso público para docente no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), em Belo Horizonte, MG.

Em outubro de 1996, iniciou o Programa de Pós-Graduação, em nível de Doutorado, em Solos e Nutrição de Plantas na UFV, submetendo-se à defesa de tese em setembro de 2000.

ÍNDICE

	Página
RESUMO.....	x
ABSTRACT.....	xi
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1. Aspectos gerais da química de metais pesados em solos.....	4
2.2. Especiação química de metais pesados.....	12
2.2.1. Uso de extratores para a especiação química de metais pesados.....	13
2.3. Experimentos de otimização usando misturas ternárias.....	21
2.3.1. Pseudocomponentes.....	26
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	28
3.1. Solos utilizados.....	28
3.2. Análises físicas.....	29
3.2.1. Análise textural.....	29
3.2.2. Densidade do solo.....	29
3.2.3. Densidade de partículas.....	29
3.2.4. Capacidade de campo.....	31
3.2.5. Superfície específica.....	31

3.3. Análises químicas.....	31
3.3.1. pH.....	31
3.3.2. Carbono orgânico.....	31
3.3.3. Complexo sortivo.....	32
3.3.4. Ataque sulfúrico.....	32
3.3.5. Óxidos de ferro livre.....	32
3.3.6. Determinação da quantidade de grupamentos ácidos e dos valores de pKa.....	33
3.3.7. Determinação do ponto de carga zero por efeito salino (PCZES) e densidade de carga superficial.....	33
3.4. Análises mineralógicas.....	34
3.4.1. Tratamentos prévios.....	35
3.4.1.1. Separação das frações granulométricas.....	35
3.4.1.2. Obtenção de materiais de argila desferrificados.....	35
3.4.1.3. Concentração dos óxidos de ferro.....	36
3.4.2. Difractometria de raios X (DRX).....	36
3.4.3. Análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (TG).....	38
3.5. Análises espectroscópicas.....	38
3.5.1. Espectrofotometria na região do infravermelho.....	39
3.5.2. Espectrofotometria UV/visível.....	39
3.5.3. Ressonância paramagnética eletrônica (EPR).....	40
3.6. Microscopia eletrônica de varredura.....	40
3.7. Obtenção dos componentes-modelo.....	40
3.7.1. Minerais da fração argila.....	40
3.7.2. Matéria orgânica.....	42
3.8. Incubação dos componentes-modelo com os metais de interesse.....	42
3.9. Incubação dos solos selecionados com os metais pesados.....	43
3.10. Determinação das condições ótimas de extração.....	45
3.10.1. Metais adsorvidos especificamente nos minerais do solo.....	48
3.10.2. Metais adsorvidos, co-precipitados e ocluídos nos óxidos de manganês.....	49

3.10.3. Metais ligados à matéria orgânica.....	51
3.10.4. Metais adsorvidos muito fortemente, co-precipitados ou ocluídos nos óxidos de alumínio cristalinos.....	52
3.10.5. Metais adsorvidos muito fortemente, co-precipitados ou ocluídos nos óxidos de ferro amorfos.....	54
3.10.6. Metais adsorvidos muito fortemente, co-precipitados ou ocluídos nos óxidos de ferro cristalinos.....	55
3.10.7. Fração solúvel + trocável.....	57
3.10.8. Fração residual.....	57
3.11. Extração seqüencial dos metais nos solos incubados.....	57
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	58
4.1. Caracterizações física, química e mineralógica dos solos incubados.....	58
4.2. Caracterizações química, física e mineralógica dos componentes-modelo.....	63
4.2.1. Bauxitas e caulinita-modelo (CM).....	63
4.2.2. Óxidos de ferro e manganês.....	65
4.2.3. Ácido húmico-modelo.....	66
4.3. Resultados da incubação dos componentes-modelo com os metais pesados.....	68
4.4. Resultados da incubação dos solos com os metais pesados, com ou sem adição de CaCO ₃	70
4.5. Escolha dos reagentes para montagem da metodologia de extração seqüencial.....	74
4.5.1. Metais adsorvidos especificamente.....	76
4.5.1.1. Metais adsorvidos nos óxidos de ferro cristalinos.....	77
4.5.1.2. Metais adsorvidos nos óxidos de alumínio e na caulinita.....	109
4.5.2. Metais associados aos óxidos de ferro amorfos.....	126
4.5.3. Metais associados aos óxidos de manganês.....	137
4.5.4. Metais associados à matéria orgânica.....	155
4.5.5. Metais adsorvidos fortemente ou ocluídos em óxidos de alumínio.....	161
4.5.6. Metais adsorvidos fortemente ou ocluídos em óxidos de ferro cristalinos.....	184

4.5.6.1. Extração com ditionito/citrato/EDTA.....	185
4.5.6.2. Extração com HCl/ác. ascórbico/citrato.....	197
4.6. Fração residual.....	207
4.7. Metodologia de extração seqüencial proposta.....	209
4.8. Aplicação da metodologia de extração seqüencial proposta nas amostras de solos incubadas com os metais pesados.....	214
4.8.1. Extração do cádmio.....	215
4.8.2. Extração do cobre.....	222
4.8.3. Extração do níquel.....	228
4.8.4. Extração do chumbo.....	234
4.8.5. Extração do zinco.....	238
4.8.6. Avaliação das formas minerais atacadas no processo de extração seqüencial.....	242
5. RESUMO E CONCLUSÕES.....	248
BIBLIOGRAFIA.....	254
APÊNDICE A	270
APÊNDICE B	277

RESUMO

EGREJA FILHO, Fernando Barboza, D.S., Universidade Federal de Viçosa, setembro de 2000. **Extração seqüencial de metais pesados em solos altamente intemperizados: utilização de componentes-modelo e planejamentos com misturas ternárias na otimização do método.** Professor Orientador: Maurício Paulo Ferreira Fontes. Conselheiros: César Reis, Efraim Lázaro Reis e Renildes Lúcio Ferreira Fontes.

A despeito dos muitos métodos de extração seqüencial de metais pesados descritos na literatura, nenhum deles contempla as particularidades dos solos altamente intemperizados, largamente distribuídos nas regiões de climas tropical e subtropical. Esses solos, principalmente latossolos e argissolos, possuem mineralogia dominada por argilas silicatadas 1:1 e por óxidos de ferro e alumínio. Visando desenvolver uma metodologia de extração seqüencial de metais pesados em solos altamente intemperizados, foram obtidos componentes-modelo representativos das variabilidades química e mineralógica desses solos, que foram incubados com os metais Cd, Cu, Ni, Pb e Zn, por uma semana, nas condições ótimas de retenção desses metais. A caulinita-modelo pura foi obtida de uma companhia mineradora de caulim. Goethitas e hematitas naturais foram concentradas a partir de amostras de solos. Foram preparados, ainda, óxidos de

ferro sintéticos puros (goethita, hematita e ferridrita) e substituídos (Al-goethita, Cu-hemathita). Os óxidos de alumínio foram obtidos de bauxita, desferrificada, rica em gibbsita. Como matéria orgânica-modelo, utilizaram-se ácidos húmicos extraídos de um solo orgânico. Após lavados, liofilizados e triturados, os componentes-modelo incubados foram submetidos a uma série de extrações discretas com misturas ternárias de extratores, buscando-se maximizar a recuperação com a mínima interferência em outras frações. Utilizaram-se os programas quimiométricos MIXREG e MIXPLOT para ajuste das equações de regressão e delimitação das regiões de máxima extração. Foi avaliada, ainda, a ocorrência de processos de precipitação e readsorção dos metais extraídos. A partir dos resultados das otimizações e dos ensaios de readsorção, propôs-se uma marcha de extração seqüencial de oito etapas: F1= metal solúvel e trocável (KNO_3); F2 = metal adsorvido especificamente com baixa intensidade (NaH_2PO_4); F3 = metal associado à fração orgânica (NaClO e EDTA); F4 = metal adsorvido especificamente com alta intensidade ($\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{NaF}/\text{EDTA}$); F5 = metal ocluído em óxidos de Fe amorfos ($\text{NH}_2\text{OH.HCl}/\text{HCl}$); F6 = metal ocluído em óxidos de Al ($\text{NaOH}/\text{NaF}/\text{EDTA}$); F7 = metal ocluído em óxidos de Fe cristalinos ($\text{HCl}/\text{ác. ascórbico}/\text{citrato de sódio}$); e F8 = fração residual ($\text{HNO}_3/\text{HClO}_4/\text{HF}$). A marcha proposta foi utilizada em amostras de solos, horizontes A e B, incubadas por seis meses com os metais de interesse, sendo feita a calagem em parte das amostras. Os solos foram escolhidos de forma a cobrir a variabilidade mineralógica mais comum em solos altamente intemperizados. Os resultados das extrações comprovaram a eficiência do método proposto. Verificou-se, ainda, que os diferentes metais apresentam características diversas perante os extratores e que o método adequado deve ser montado em função dos metais de interesse e da matriz mineral do solo.

ABSTRACT

EGREJA FILHO, Fernando Barboza, D.S., Universidade Federal de Viçosa, September 2000. **Sequential extraction of heavy metals in highly intemperized soils: the use of model compounds and ternary mixtures experimental designs on method optimization.** Adviser: Maurício Paulo Ferreira Fontes. Committee Members: César Reis, Efraim Lázaro Reis and Renildes Lúcio Ferreira Fontes.

Although there are several heavy metals sequential extraction in the literature, there is no one that contemplates the particularities of highly weathered soils which are widespread in tropical and subtropical climates. These soils, mainly Oxisols and Ultisols, have their mineralogy dominated by 1:1 silicate clays and iron and aluminum oxides. Therefore, in order to develop a sequential extraction method for heavy metals in highly weathered soils, representative model compounds of these soils mineralogy were incubated for one week with the metals Cd, Cu, Ni, Pb, and Zn. Model compounds consisted of pure kaolinite obtained from a mining company as 1:1 silicate clay. Natural goethite and hematite were obtained by concentration of soil samples. Synthetic iron oxides consisted of pure hematite and goethite, Al-substituted goethite and Cu-substituted hematite. Aluminum oxides were represented by a ground and

iron removed gibbsite rich bauxite. As organic matter model it was utilized the purified humic acids from a peat soil. After washing and freeze-drying, the model compounds were submitted to a series of discrete extractions with ternary mixtures, in different experimental designs, with the aim of maximizing metal recovery and minimizing interference on other fractions. Regression equations were adjusted using the software MIXREG and maximum extraction regions were delimited by the software MIXPLOT. The possible occurrence of precipitation and readsorption of extracted metals were also evaluated. An eight steps sequential extraction procedure was proposed, based on the optimization results and precipitation/readsorption tests. The sequential extraction method is intended to extract the following fractions: F1= soluble and exchangeable metal (KNO_3); F2 = weak intensity specifically adsorbed metal (NaH_2PO_4); F3= metal associated to organic fraction (NaOCl , pH 8,5; EDTA); F4= high intensity specifically adsorbed metal ($\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaF}/\text{EDTA}$, pH 3,65); F5= occluded metal in amorphous iron oxides ($\text{NH}_2\text{OH.HCl}/\text{HCl}$); F6= occluded metal in aluminum oxides ($\text{NaOH}/\text{NaF}/\text{EDTA}$); F7= occluded metal in crystalline iron oxides ($\text{HCl}/\text{ascorbic acid}/\text{sodium citrate}$); and F8= residual fraction ($\text{HNO}_3/\text{HClO}_4/\text{HF}$). The proposed procedure was applied to, A and B horizons of Oxisols and Ultisols which were incubated for 6 months with the target metals in presence and absence of liming. The soil samples were chosen in such way that the most common suite of minerals, usually present in the highly weathered soils, was covered. The extraction results demonstrated the efficiency of method. It was also verified that each metal behaved differently under the influence of the extractants and, therefore, the optimum method must be built considering the target metals and the soil matrix characteristics.

1. INTRODUÇÃO

A incorporação de elementos tóxicos no ambiente, provenientes de atividades antropogênicas diversas, como a agricultura, as atividades industriais e a mineração, dentre outras, tem provocado efeitos danosos aos diversos ecossistemas naturais e à própria vida humana (JARDIM, 1983; TAVARES e CARVALHO, 1992). Tais poluentes freqüentemente contaminam cursos d'água, solos, ar e, por conseqüência, afetam a cadeia alimentar nos seus mais diversos níveis. Nesse particular, metais tóxicos constituem um risco potencial para a vida aquática, os animais, as plantas e os seres humanos (GAMBRELL, 1994; CLARKSON, 1995; DOBROVOL'SKII, 1997).

Uma vez no ambiente, os metais pesados tendem a se acumular, provocando elevação constante de seus níveis. No solo, geralmente fixam-se na camada de 0 - 20 cm de profundidade, que é a mais utilizada para fins agrícolas (SADOVNIKOVA e ZYRIN, 1986). Nos seres vivos, tais elementos reagem com ligantes difusores, macromoléculas e ligantes presentes em membranas, o que, muitas vezes, confere-lhes propriedades de bioacumulação e biomagnificação na cadeia alimentar, provocando

distúrbios nos processos metabólicos em diferentes espécies da biota (TAVARES e CARVALHO, 1992).

De maneira criteriosa, as investigações a respeito da contaminação de ambientes naturais por metais pesados passam necessariamente pelo conhecimento das espécies químicas metálicas presentes, uma vez que é a natureza delas que determina sua toxicidade imediata e potencial (MATTHEWS, 1984; PICKERING, 1981; SPOSITO et al., 1982; LAKE, 1987a).

A influência direta da natureza da espécie metálica na toxicidade pode ser explicada pelo fato de compostos químicos diferentes de um mesmo metal atuarem de maneira diversificada nos sítios metabólicos sensíveis, apresentando, portanto, diferentes graus de toxicidade e acumulação nos tecidos. Como exemplo, pode-se citar o cromo, que apresenta baixa toxicidade na forma trivalente e alta toxicidade na forma hexavalente (BASTOS e NEFUSSI, 1986). De maneira indireta, a forma química em que o metal se apresenta determina sua solubilidade e, em consequência, sua mobilidade no ambiente, afetando diretamente a sua capacidade de translocação e absorção do mesmo por seres vivos. Em razão disso, vários trabalhos têm evidenciado que não há correlação direta entre os teores totais de metais pesados em determinado substrato e os teores absorvidos por plantas cultivadas nesse substrato (SHUMAN, 1986; AHNSTROM e PARKER, 1999; KOT e NAMIESNIK, 2000).

Os solos com elevado grau de intemperismo são de extrema importância para a agricultura brasileira, dada a sua larga distribuição no Território Nacional. Além disso, esses solos ocorrem em áreas planas e são, de maneira geral, profundos, porosos e permeáveis, apresentando características físicas muito desejáveis na exploração agrícola. Contudo, por terem sido sujeitos a um intenso intemperismo, esses solos apresentam, de modo geral, limitações quanto à fertilidade e mineralogia da fração argila composta basicamente de caulinita e óxidos, o que lhes

confere alta capacidade de adsorção de fósforo, baixa CTC e elevada acidez. Esses fatores aumentam o risco potencial de contaminação por metais pesados, dada a elevada necessidade de adubação e de calagem desses solos. Pode ser grande a quantidade de metais pesados adicionados, via corretivos e adubos, em solos altamente intemperizados, cujas argilas têm baixa capacidade de reter cátions metálicos.

Em virtude das características especiais dos solos em estudo, associadas a uma grande escassez de trabalhos detalhados de especiação de metais em solos altamente intemperizados, o presente trabalho objetivou o desenvolvimento de um método de extração seqüencial, com componentes-modelo adequados às características químicas e mineralógicas desses solos, e a otimização de misturas extratoras, para cada fase metálica. Objetivou, também, a avaliação das limitações dos extratores, quanto à seletividade e à readsorção, de forma a propor a melhor seqüência de extratores e condições de extração que minimizem a produção de artefatos, propiciando conhecimento mais seguro da distribuição dos metais nas diversas formas químicas, bem como da evolução dessa distribuição com o tempo e condições físico-químicas do solo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Aspectos gerais da química de metais pesados em solos

O solo é um sistema complexo, em equilíbrio, formado da parte sólida, constituída de partículas minerais e matéria orgânica; da parte líquida (solução do solo); e da parte viva constituída dos organismos do solo, além dos espaços preenchidos por gases. Em razão da complexidade do sistema e da íntima relação entre as fases que o compõem, encontram-se metais pesados distribuídos de diversas maneiras no solo, segundo PICKERING (1981), MATTHEWS (1984) e KABATA-PENDIAS e ADRIANO (1995), a saber:

- a) Na forma de íons ou complexos dissolvidos na solução do solo.
- b) Na forma de íons adsorvidos às cargas negativas do solo (de origem orgânica ou inorgânica), podendo ser trocados por outros íons da solução do solo.
- c) Na forma de íons mais fortemente ligados aos sítios de troca.
- d) Formando quelatos insolúveis com ligantes orgânicos ou organo-minerais.
- e) Oclusos em óxidos de ferro, alumínio ou outros sais insolúveis.
- f) Incorporados aos microrganismos e seus resíduos biológicos.

g) Incorporados à rede cristalina de minerais silicatados, primários ou secundários.

Todo metal pesado adicionado à solução do solo pode ser, portanto, atenuado na fase sólida, através de fenômenos de troca catiônica, adsorção, quelação, oclusão e precipitação. Além disso, em condições específicas, alguns metais podem ser perdidos por volatilização, na forma metálica (Hg) e na forma de compostos organometálicos (Hg, Pb e Cd) (FERGUSSON, 1990). A distribuição nas várias formas depende das propriedades de cada metal, além de um número de propriedades do solo, como: pH, potencial redox, textura, composição das argilas, capacidade de troca catiônica (CTC), quantidade e natureza dos componentes orgânicos da fase sólida e da solução, competição de outros metais pelos sítios de adsorção e quelação, temperatura do solo e atividade microbiana (ALLOWAY, 1990a; McBRIDE, 1994; LAKE, 1987a e b).

Metais pesados ocorrem naturalmente nos solos, em pequenas quantidades, e são provenientes do intemperismo de rochas, no processo de pedogênese (PICKERING, 1981; MATTHEWS, 1984; DOBROVOL'SKII, 1997). Os teores normais desses metais variam muito de solo para solo, em razão da composição do material de origem desses solos (JACKSON, 1979; PICKERING, 1981; FERREIRA e CRUZ, 1991), havendo casos em que os teores naturais de determinados metais se encontram em níveis elevados, sem que isso caracterize algum tipo de poluição. Solos derivados de serpentinitos possuem altas concentrações naturais de Ni, Cr e Co (LAKE, 1987a), já o Mn geralmente aparece em altas concentrações no solo, principalmente pelo intemperismo de rochas ferromagnesianas.

Em virtude da baixa mobilidade da maioria desses metais na solução do solo, freqüentemente eles têm que ser adicionados juntos com a adubação de macronutrientes, uma vez que muitos deles são micronutrientes indispensáveis às plantas. As fontes de micronutrientes usadas em fertilizantes são as mais diversas, abrangendo desde sais ou complexos solúveis até escórias industriais (FERREIRA e CRUZ, 1991). Segundo estes autores, a fumaça e a poeira de indústrias de

galvanoplastia, pigmentos, borrachas e baterias, além de escórias e subprodutos de indústrias metalúrgicas e de fertilizantes, são comumente utilizados como fontes de zinco. Muitos desses produtos são adicionados aos adubos e aplicados no solo sem nenhuma purificação e podem enriquecê-lo com quantidades apreciáveis de Cd, Cr, Ni e Pb, todos metais muito tóxicos.

Vários autores têm evidenciado a presença de altas concentrações de metais pesados, como Cd, Pb, Ni, Cu e Zn, em fertilizantes minerais e corretivos de acidez de solos (FELLEMBERG, 1980; SHUMAN, 1982; JARDIM, 1983; MATTHEWS, 1984; ALLOWAY, 1990b). FELLEMBERG (1980) situou os teores de Cd em adubos fosfatados na faixa de 10 a 100 mg kg⁻¹. Segundo esse mesmo autor, pesquisas realizadas na Suíça e Austrália apontaram tais adubos como os grandes poluidores do solo em relação a vários metais, havendo casos em que o teor de Cd no solo chegava a 91 mg kg⁻¹.

Os fatores que afetam a distribuição química dos metais pesados no solo evidentemente controlam sua solubilidade e mobilidade no ambiente, influenciando diretamente na disponibilidade desses às plantas. Consideram-se prontamente disponíveis para plantas e outros organismos os metais em formas solúveis, dissolvidos na solução do solo, ou na forma trocável, adsorvido às cargas do solo. Os metais precipitados, ocluídos e formando quelatos pouco solúveis com a matéria orgânica não estão disponíveis, mas podem passar para a solução do solo pela mineralização dos ligantes orgânicos ou por mudanças drásticas de pH ou potencial redox. Finalmente, os metais que fazem parte da rede cristalina de silicatos não são disponíveis (PICKERING, 1981; EMMERICH et al., 1982; COKER e MATTHEWS, 1983; ALLOWAY, 1990b).

Essa distribuição das espécies químicas deve sempre ser levada em conta na avaliação da biodisponibilidade e do potencial de contaminação do ambiente por esses metais, o que evidencia que a determinação dos teores totais de metais em um solo ou em qualquer outra matriz não avalia o real risco de exposição a esses metais.

Dentre os fatores que regulam a solubilidade e disponibilidade dos metais pesados no solo, o pH se destaca como o mais importante, uma vez que influi direta ou indiretamente em todos os outros fatores citados (LINDSAY, 1979; XIANG et al., 1995; KABATA-PENDIAS e ADRIANO, 1995).

A maior parte da CTC do solo é devida à desprotonação de grupamentos ácidos da matéria orgânica e da superfície de óxidos hidratados de ferro e alumínio, apresentando valores crescentes com o aumento do pH. Outros equilíbrios envolvendo metais pesados no solo, como a formação de hidróxidos, carbonatos e fosfatos insolúveis e a complexação pela matéria orgânica, também são diretamente afetados pelo pH (LINDSAY, 1979).

De maneira geral, a solubilidade dos metais diminui com o aumento do pH, exceto para o molibdênio, que costuma ocorrer na forma aniônica (KABATA-PENDIAS e ADRIANO, 1995). LINDSAY (1979) afirmou que o decréscimo de uma unidade de pH provoca aumento na concentração de zinco em 100 vezes. A mesma tendência se verifica nos demais metais pesados.

Os complexos formados entre os metais pesados e a fração orgânica do solo podem ser solúveis ou não, e a solubilidade de tais complexos depende da natureza dos ligantes orgânicos. Os complexos metálicos com ácidos fúlvicos, proteínas e aminoácidos livres são, em geral, solúveis, enquanto os formados com ácidos húmicos são insolúveis (STEVENSON, 1994). Este mesmo autor afirmou que a fração solúvel da matéria orgânica pode se tornar insolúvel quando forma complexos organominerais com a argila. Nesse tipo de reação, os íons metálicos funcionam como ponte entre a fração orgânica e a mineral e são imobilizados.

Outro tipo de atenuação de metais pesados no solo é devido à adsorção específica, atribuída a causas não puramente eletrostáticas. Esse tipo de fenômeno caracteriza-se pela forte retenção de metais pesados em argilas silicatadas do tipo 2:1, como montmorilonita e vermiculita, além dos óxidos, apresentando seletividade para determinados metais (PICKERING, 1981; LADONIN, 1997). A adsorção específica de metais em alguns óxidos de ferro,

alumínio e manganês tem sido considerada fator fundamental na retenção de metais pesados em solos, principalmente os oxídicos (SPARK et al., 1995; ZASOSKI e BURAU, 1988; McBRIDE, 1994). A idéia de sítios específicos de adsorção surgiu, uma vez que alguns metais pesados, mesmo em baixíssimas concentrações, eram adsorvidos preferencialmente, mesmo na presença de grande excesso de eletrólitos.

Tem-se postulado que a adsorção específica de metais pesados na superfície de óxidos ocorre com a troca de ligantes -OH da superfície do óxido e do metal hidrolisado ou hidratado, ou pela substituição de um íon H^+ da superfície pelo íon metálico, ocorrendo a acidificação da solução com a adsorção. Em razão do pH de adsorção máxima, tem-se postulado que a espécie mais adsorvida é a espécie hidrolisada $MOH^{(n-1)+}$ (ALLOWAY, 1990a; SPARK et al., 1995; ZASOSKI e BURAU, 1988). ALLOWAY (1990a) argumentou que a prova de que a adsorção específica se dá em função da facilidade do cátion em sofrer hidrólise é demonstrada pela preferência de adsorção coincidente com a seqüência decrescente de pk_1 de hidrólise: $Cd(10,1) < Ni(9,9) < Co(9,7) < Zn(9,0) \ll Cu(7,7) < Pb(7,7) < Hg(3,4)$. QUIRK e POSNER (1975) atribuíram a maior afinidade das espécies hidrolisadas pelo adsorvente à magnitude do ΔG de solvatação e ao tamanho do íon hidratado que está sendo adsorvido. Segundo esses autores, uma vez que é necessário que ocorra dessolvatação parcial (com gasto de energia) antes da adsorção, esta se processa com maior facilidade após a redução da carga e do tamanho do raio hidratado, que ocorrem com a hidrólise do íon M^{n+} . Esses mesmos autores ainda argumentaram que tal efeito se contrapõe à menor atração coulombiana do íon monovalente pelas cargas negativas da superfície adsorvente, ajudado pela menor repulsão deste pelas cargas positivas da mesma superfície.

No caso particular dos óxidos de manganês, admite-se ainda outro mecanismo: a retenção de metais pesados no interior de “túneis” de algumas variedades do MnO_2 . As estruturas em túnel são formadas por cadeias

simples, duplas ou maiores de octaedros de MnO_6 , que se ligam pelo compartilhamento de vértices (McKENZIE, 1989). Alguns dos óxidos de manganês contêm íons estranhos que são trocáveis em diferentes graus, e a diferenciação entre íons adsorvidos na superfície e aqueles em sítios estruturais é freqüentemente difícil. De fato, pode ser que íons inicialmente adsorvidos se tornem incorporados em sítios estruturais (McKENZIE, 1989).

A adsorção de metais pesados em óxidos de manganês tem sido estudada por muitos autores, citados por McKENZIE (1989). Em geral, há trabalhos que têm definido a seguinte ordem de adsorção de íons de metais pesados nesses óxidos: $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Mn} > \text{Co} > \text{Zn} > \text{Ni}$.

De maneira geral, os íons Cu^{2+} e Pb^{2+} são os mais fortemente adsorvidos especificamente em óxidos de ferro e manganês, seguidos do Zn^{2+} . Entretanto, da maneira com que são conduzidos os experimentos, dificilmente se consegue separar o fenômeno de adsorção de outros, como o de precipitação por hidrólise.

ALLOWAY (1990a) afirmou que, além de adsorvidos, os metais pesados podem difundir-se em minerais, como goethita, óxidos de manganês, ilitas, esmectitas e alguns outros minerais, e que a velocidade relativa dessa difusão aumenta com o pH, atingindo o valor máximo quando o $\text{pH} = \text{pK}$, e diminui com o aumento do tamanho do íon. Por fim, o referido autor dividiu a adsorção de metais pesados em goethita, em três etapas: a) adsorção superficial, b) difusão para o interior das partículas de goethita e c) fixação em posições do retículo cristalino do mineral. McBRIDE (1994) comentou a respeito da possibilidade de difusão quando discutiu a co-precipitação. Entretanto, não vinculou tal fenômeno ao pH, sendo importante apenas a existência de falhas na estrutura, por onde se difunde o íon metálico. Gerth e Brümmer (1983), citados por SCHWERTMANN e TAYLOR (1989), encontraram uma relação linear entre a adsorção de Ni^{2+} , Zn^{2+} e Cd^{2+} , em goethita, e a raiz quadrada do tempo, o que indica a existência de um processo de difusão aliado à adsorção. Segundo esses autores, os metais migram para o interior do

crystal por microporos, e a velocidade de migração aumenta com a elevação da temperatura entre 5 e 35 °C. Isso poderia explicar por que, em alguns casos, proporções significantes de metais pesados adsorvidos são dificilmente extraídas, mesmo por ácidos fortes.

McBRIDE (1985) detectou, por ressonância paramagnética eletrônica (EPR), dois tipos de sítios de adsorção de Cu^{2+} em óxidos de alumínio. Esse autor verificou, ainda, que a adsorção do cobre era muito menor na presença de fosfato e atribuiu o fato à competição do ânion pelos grupos AlOH do óxido. Contudo, o autor não descartou a possibilidade de aumento na adsorção de cobre, quando adicionado após a adsorção do fosfato, pela formação de complexos ternários, entre o Al da superfície, o fosfato adsorvido e o Cu^{2+} .

De acordo com McBRIDE (1994), a adsorção específica de metais pesados em óxidos de Fe e Al é muito dependente da existência de grupamentos $-\text{OH}$ com valência parcialmente insatisfeita. Assim, alguns minerais terão maior poder de adsorção do que outros em função do número total de grupos hidroxila com valência não-satisfeita. A gibbsita, por exemplo, não apresenta esses grupos na sua face (001), estando todos os grupos $-\text{OH}$ dessa superfície coordenados a dois íons Al^{3+} , o que satisfaz as suas valências segundo as regras de Pauling. No entanto, minerais não-cristalinos, como a alofana, possuem muitas valências não-satisfeitas, dada a sua desordem estrutural, o que aumenta muito a capacidade de adsorção específica. A preferência por grupos $-\text{OH}$ “mais livres” é atribuída à maior disponibilidade dos pares de elétrons das hidroxilas de coordenação simples, em relação às ligadas em ponte.

SUN e DONER (1996) demonstraram, por técnicas de infravermelho, que tanto o As(V) quanto o As(III) se ligam preferencialmente na goethita por hidroxilas simples. Contudo, esses autores também observaram, em menor proporção, a ligação em oxigênios bi e tricoordenados a íons Fe^{3+} .

ZACHARA et al. (1992), investigando mais profundamente o mecanismo de retenção de Cd^{2+} em diferentes óxidos e filossilicatos, concluíram que a adsorção do metal à caulinita e à gibbsita se dá de forma similar, através do alumínio das bordas.

Em razão da influência das diversas características físico-químicas do solo na mobilidade de metais pesados, tem-se procurado levar alguns desses fatores em consideração na elaboração de normas e limites ambientais de poluição. Segundo SADOVNIKOVA e ZYRIN (1986), um solo é considerado poluído, na Rússia, quando o seu teor de metais pesados atinge níveis três a cinco vezes superiores aos teores originais, para solos cujo teor de húmus está entre 1 e 1,5% e 5 a 20 vezes superiores aos teores originais, quando o teor de húmus está entre 3 e 4%. KABATA-PENDIAS e ADRIANO (1995) comentaram que, na Polônia, as classes de poluição dos solos por metais pesados são definidas em função da textura do solo, do pH e do teor de matéria orgânica (Quadro 1).

Segundo KABATA-PENDIAS e ADRIANO (1995), as classes de poluição são utilizadas na definição do uso do solo, conforme descrito a seguir:

- I. Todos os tipos de culturas, exceto hortaliças, para consumo infantil.
- II. Uso agrícola preferencial para o cultivo de cereais, batatas, beterraba e forrageiras. O cultivo de algumas hortaliças, como alface e espinafre, é proibido.
- III. Esses solos apresentam risco de contaminação de quaisquer culturas. Recomendam-se práticas agrícolas que limitem a absorção de metais pesados pelas plantas e um controle freqüente da qualidade das plantas produzidas; usos preferenciais para plantas ornamentais e jardinagem.
- IV. Não deve ser utilizado para produção de plantas comestíveis. Recomendado para a produção de plantas ornamentais e mudas de jardinagem, madeira para produção de energia, óleo não-comestível e plantas para produção de álcool.
- V. Devem ser totalmente excluídos da atividade agrícola, embora, em

alguns casos, possam ser usados na produção de mudas, como na recuperação de áreas degradadas.

Quadro 1 – Classes de poluição de solos por metais pesados propostas na Polônia, considerando-se a camada de 0-20 cm de profundidade. Os teores dos metais são expressos em mg kg⁻¹

Metal	Tipo de solo*	Classes de Poluição**					
		0	I	II	III	IV	V
Cd	a	0,3	1	2	3	5	>5
	b	0,5	1,5	3	5	10	>10
	c	1	3	5	10	20	>20
Cu	a	15	30	50	80	300	>300
	b	25	50	80	100	500	>500
	c	40	70	100	150	750	>750
Ni	a	10	30	50	100	400	>400
	b	20	50	75	150	600	>600
	c	50	75	100	300	1.000	>1.000
Pb	a	30	70	100	500	2.500	>2.500
	b	50	100	250	1.000	5.000	>5.000
	c	70	200	500	2.000	7.000	>7.000
Zn	a	50	100	300	700	3.000	>3.000
	b	70	200	500	1.500	5.000	>5.000
	c	100	300	1.000	3.000	8.000	>8.000

* Tipo do solo: a) arenoso ou textura média, pH<5,5; b) textura média a argilosa, pH<5,5; e c) argiloso, rico em matéria orgânica e pH entre 5,5 e 6,6.

** Classes de poluição: 0) não-poluído, I) levemente poluído, II) moderadamente poluído, III) consideravelmente poluído, IV) fortemente poluído e V) extremamente poluído.

Fonte: KABATA-PENDIAS e ADRIANO (1995).

2.2. Especificação química de metais pesados

A distribuição química das espécies metálicas no solo é dependente de grande número de suas propriedades, como: pH, potencial redox, teor e composição das argilas, teor e composição da matéria orgânica, dentre outros. A elucidação exata dessa distribuição até então não pode ser obtida, dada a complexidade do sistema. No entanto, métodos alternativos de acesso a tais informações têm sido desenvolvidos e utilizados nos mais diversos tipos de amostras, valendo-se das mais

variadas técnicas de separação e dosagem. Dentre esses métodos, são apresentados diversos deles, como a cromatografia líquida de alta eficiência acoplada ao plasma com detecção por espectrometria de massa, HPLC/ICP/MS (BYRDY e CARUSO, 1995); a cromatografia com fluido supercrítico, cromatografia de exclusão de tamanho e ultrafiltração (DAS et al., 1995); a eletroforese capilar (VOGT e WERNER, 1994); a utilização de resinas de troca iônica (WINISTÖRFER, 1995); e outros. Entretanto, todos os métodos citados se mostram eficientes apenas para separação e dosagem de espécies metálicas em solução.

Têm-se desenvolvido, ainda, programas computacionais que, por meio de cálculos termodinâmicos, elucidam a distribuição das espécies metálicas, em função dos teores totais dos íons presentes, do pH e da força iônica (SPOSITO e MATTIGOD, 1980; HESTERBERG et al., 1993). VAN HERCK et al. (2000) tentaram simular, com o programa MINTEQA2 (ALLISON et al., 1991), a capacidade de lixiviação de metais pesados em cinzas, oriundas da incineração de lixo domiciliar. Esses autores ainda compararam os resultados obtidos pela extração seqüencial com os simulados. Entretanto, o uso de constantes aproximadas, principalmente em relação aos complexos orgânicos, limita muito a utilidade de tais programas.

2.2.1. Uso de extratores para a especiação química de metais pesados

A distribuição das espécies metálicas em solos, sedimentos e outras matrizes sólidas tem sido investigada, na maioria dos casos, por métodos de extrações discretas e seqüenciais de metais, em que se empregam soluções extratoras predefinidas, sendo o método de extração seqüencial mais informativo do que o método de extrações discretas (TESSIER et al., 1979; PICKERING, 1981; TACK e VERLOO, 1995; DAS et al., 1995).

No método de extração seqüencial, uma mesma amostra é submetida a uma série de extrações contínuas, em frações definidas, cujo poder de extração aumenta a cada fração. O extrator atua modificando as propriedades, citadas anteriormente, que influem fortemente na interação do metal com a fase sólida, promovendo a sua solubilização para que possa ser dosado por um método analítico conveniente. Dessa forma, obtêm-se informações a respeito das frações químicas (porção do metal que é extraída por um reagente específico), sendo as fases (espécie química de metal que um reagente deve extrair) inferidas das primeiras. Tais métodos indicam, de acordo com o ambiente, as variações temporais e espaciais das frações, possibilitando a avaliação do potencial tóxico de cada elemento (SPOSITO et al., 1982).

Diversos trabalhos de extração seqüencial têm sido realizados, com base no método desenvolvido por TESSIER et al. (1979), na tentativa de identificação das formas químicas em que os metais pesados ocorrem nos solos (MATOS et al., 1994). A metodologia desenvolvida por TESSIER et al. (1979) separa os metais nas fases trocável e carbonato (as mais solúveis), associados a óxidos de ferro e de manganês e à matéria orgânica (de baixa solubilidade) e residual (a mais estável).

No Quadro 2, sumariza-se uma série de protocolos de extração seqüencial que têm sido propostos para utilização em solos e sedimentos.

Apesar de os métodos de extração seqüencial serem os mais utilizados para caracterizar as diferentes frações metálicas nos solos (ROSS, 1994), os mesmos esbarram em algumas dificuldades que afetam a qualidade das informações obtidas. A maior delas reside na baixa seletividade dos extratores, que atacam mais de uma fase a cada fração, além de interferirem nos equilíbrios das frações subseqüentes, podendo prejudicar seriamente as conclusões (PICKERING, 1981; SPOSITO et al., 1982; MATTHEWS, 1984; TACK e VERLOO, 1995; DAS et al., 1995).

Quadro 2 – Processos de extração seqüencial comumente utilizados para o fracionamento de metais pesados em solos e sedimentos

Autores	Seqüência de Extratores	Frações Extraídas
Gatehouse et al. (1977)*	H ₂ O NH ₄ OAc/HOAc NH ₂ OH.HCl/HOAc H ₂ O ₂ /HNO ₃ N ₂ H ₄ .HCl HClO ₄	Solúvel em água Trocável Óxidos de Fe e Mn Sulfetos e orgânicos Fases de Fe não-silicatadas Residual
TESSIER et al. (1979)	MgCl ₂ NaOAc/HOAc NH ₂ OH.HCl/HOAc H ₂ O ₂ /HNO ₃ / NH ₄ OAc HF/HClO ₄	Trocável Carbonatos Óxidos Ligados à matéria orgânica Residual
SPOSITO et al. (1982)	KNO ₃ NaOH EDTA HNO ₃	Trocável Adsorvido Ligados à matéria orgânica Carbonatos e sulfetos
MILLER e McFEE (1983)	H ₂ O KNO ₃ Na ₄ P ₂ O ₇ EDTA NH ₂ OH.HCl/ HNO ₃ Citrato-Na/NaHCO ₃ /Na ₂ S ₂ O ₄	Solúvel em água Trocável Ligados à matéria orgânica Carbonatos, oclusos em óxidos de Fe amorfos Ocluso em óxidos de Mn Ocluso em óxidos de Fe cristalinos
HNO ₃ HNO ₃ /H ₂ O ₂	Sulfetos Residual	
Psener et al. (1984)*	NaHCO ₃ /Na ₂ S ₂ O ₄ NaOH HCl NaOH quente	Orgânicos e húmicos (parte) Húmicos Carbonatos, hidróxidos de Fe, sulfetos (parte) Caulinita (parte), sulfetos
SHUMAN e HARGROVE (1985)	Mg(NO ₃) ₂ NaClO NH ₂ OH.HCl/NH ₄ OAc (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ Ácido ascórbico/tampão de oxalato	Trocável Ligados à matéria orgânica Óxidos de Mn Óxidos de Fe amorfos Óxidos de Fe cristalinos
HCl/HF/HNO ₃	Residual	

Continua ...

Quadro 2 – Cont.

Kersten e Forstner (1986)*	NH ₄ Oac	Trocável
	NaOAc/HOAc	Carbonatos
	NH ₂ OH.HCl/ HNO ₃	Óxidos de Mn
	Na ₂ C ₂ O ₄ /H ₂ C ₂ O ₄	Óxidos de Fe amorfos
	HNO ₃ /H ₂ O ₂ / NH ₄ OAc	Sulfetos e orgânicos
	HNO ₃	Residual
Zeien e Brümmer (1989)*	NH ₄ NO ₃	Adsorvido inespecificamente
	NH ₄ Oac	Adsorvido especificamente
	NH ₂ OH.HCl/NH ₄ OAc	Óxidos de Mn
	(NH ₄) ₂ EDTA	Ligados à matéria orgânica
	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	Óxidos de Fe amorfos
	Ácido ascórbico/tampão de oxalato	Óxidos de Fe cristalinos
	HF/HClO ₄ /HNO ₃	Residual
Hirner et al. (1990)*	H ₂ O	Solúvel em água
	NH ₄ Oac	Trocável
	C ₆ H ₆ /CH ₃ OH	Orgânicos extraídos c/solvente
	C ₆ H ₆ /CH ₃ OH/KOH	Ácidos húmicos e fúlvicos
	HCl	Matriz mineral mais solúvel
	HF	Matriz mineral insolúvel
	HF/HClO ₄ /HNO ₃	Residual
GOMES et al. (1997)	KCl 0,005 mol L ⁻¹	Solúvel em água
	BaCl ₂ 0,1 mol L ⁻¹	Trocável
	NaClO	Ligados à matéria orgânica
	NaOH 1,25 mol L ⁻¹	Óxidos de Al
	Ácido ascórbico/tampão de oxalato (agitação no escuro)	Óxidos de Fe
	HF/HClO ₄ /HNO ₃	Residual

*Fonte: DAS et al. (1995).

Além disso, tem-se demonstrado que o manuseio da amostra (estocagem e secagem) pode afetar seriamente o resultado obtido no processo de extração seqüencial (RAPIN et al., 1986). Para que os resultados da extração seqüencial se aproximem da realidade, os detalhes operacionais do método, como: i) a escolha do extrator para cada fração, ii) a relação massa de solo/volume de extrator, iii) o tempo de contato solo/extrator, iv) a intensidade e temperatura de agitação e v) principalmente a ordem dos extratores a ser utilizada devem ser bem estabelecidos. Os trabalhos de extração seqüencial descritos na literatura têm apresentado enorme variação nas metodologias empregadas, o que dificulta a comparação dos resultados de diferentes autores.

Artefatos, gerados por fenômenos de readsorção dos metais extraídos, em outras fases, têm sido descritos e considerados dentre os principais escolhos da técnica de extração seqüencial (TIPPING et al., 1985; KHEBOIAN e BAUER, 1987; HOWARD e SHU, 1996; AHNSTROM e PARKER, 1999). KHEBOIAN e BAUER (1987), trabalhando com modelos de sedimentos aquáticos dopados com Pb, Zn, Cu e Ni em cada fase, por precipitação ou adsorção, não conseguiram recuperar nenhum dos metais nas fases esperadas pelo método de TESSIER et al. (1979).

Um dos grandes problemas que têm sido observados em trabalhos de especiação de metais usando essas técnicas reside na falta de critérios, embasados na composição química e mineralógica da matriz em estudo por ocasião da escolha dos extratores e das condições de extração. A maioria das marchas de extração constitui pequenas adaptações de trabalhos anteriores, muitas vezes já adaptados de outros, que foram desenvolvidos para matrizes com composição físico-química diferente daquela das amostras de interesse. Dessa forma, dada a falta de especificidade dos extratores, essas marchas geram resultados mascarados, que podem levar a conclusões completamente equivocadas a

respeito da real distribuição das espécies químicas da amostra. DAS et al. (1995) citaram que marchas desenvolvidas para sedimentos foram utilizadas integralmente até para o fracionamento de metais em material particulado atmosférico. Esses problemas podem ser minimizados, utilizando-se fases puras, definidas como componentes-modelo, na otimização das condições operacionais de extração.

A extração de metais de componentes-modelo, individuais ou mistos, de sedimentos e lodos de esgoto tem sido descrita na literatura (KHEBOIAN e BAUER, 1987; RUDD et al., 1988; COETZEE et al., 1995). Em um dos poucos trabalhos com componentes-modelo para extração em solo (XIAO-QUAN e BIN, 1993), foram utilizados apenas os componentes ilita, ácido húmico e sílica-gel, bem distantes de um solo real, principalmente desenvolvido em condições de clima tropical.

Dadas a falta de seletividade dos reagentes e a desuniformidade dos métodos de extração seqüencial, o Bureau de Referência da Comunidade Européia (BCR) propôs uma marcha com quatro etapas, incluindo a residual, para minimizar os erros acumulados em muitas etapas, que podem chegar a nove (MILLER et al., 1986), e para padronizar o procedimento, possibilitando comparações. Esse método, descrito por URE et al. (1993), é composto pelas seguintes frações: solúvel em ácido (HOAc 0,11 mol L⁻¹, 16 horas), redutível (NH₂OH.HCl 0,1 mol L⁻¹, pH=2, 16 horas), oxidável (H₂O₂) e residual (HCl/HF/HNO₃).

Os problemas de readsorção e de falta de seletividade de extratores podem ser avaliados e otimizados com componentes-modelo do solo em estudo, como tentaram XIAO-QUAN e BIN (1993). Nesse caso, é importante que tais componentes sejam bem escolhidos e que se conheçam os mecanismos de interação dos metais com os modelos.

Componentes-modelo são fases puras, naturais ou sintéticas, escolhidas a partir da composição química e mineralógica provável das matrizes de interesse, aos quais podem ser adicionadas quantidades

conhecidas dos metais investigados. Submetendo-os a extrações discretas e seqüenciais com os vários extratores a serem testados, é possível estabelecer as condições ótimas de extração para cada fração, e a influência de cada extrator em todas as fases puras. Isso possibilita a definição da melhor seqüência de extração e a obtenção de resultados muito próximos da real composição química da amostra. Além disso, o estudo detalhado dos componentes-modelo das argilas e dos compostos orgânicos, presentes na fase sólida do solo, podem fornecer informações valiosas quanto à compreensão da natureza e da intensidade das interações de tais componentes com os diversos metais.

Em se tratando de solos, a literatura é muito carente de trabalhos que investiguem criteriosamente as interações entre metais pesados e componentes-modelo representativos das composições química e mineralógica do solo, bem como de trabalhos que utilizem esse artifício para o estabelecimento da metodologia a ser empregada para extrair seqüencialmente os metais presentes nesses solos.

De acordo com FONTES e WEED (1991) os latossolos e os argissolos com argilas de baixa atividade, que ocupam as maiores áreas do território brasileiro, são solos muito intemperizados, que têm na sua fração argila, além da caulinita, grande quantidade de óxidos de ferro (goethita, hematita) e óxido de alumínio (gibbsita). Assim, uma melhor caracterização das fases óxidos de ferro e de alumínio é de extrema importância nos estudos envolvendo esse tipo de solo.

A utilização de modelos adequados pode ainda ser útil no esclarecimento de dúvidas quanto à eficiência de cada extrator.

Trabalhos desenvolvidos por SHUMAN (1979, 1982 e 1985) evidenciaram que o cloridrato de hidroxilamina dissolve grande parte dos óxidos de manganês com pequeno ataque aos óxidos de ferro; a mistura oxalato de amônio/ácido oxálico é eficiente para óxidos de ferro amorfos e a mistura reagente oxalato de amônio/ácido oxálico/ácido ascórbico para

óxidos de ferro cristalinos, o que foi contestado por GOMES (1996). Aquele autor ressaltou, ainda, que o citrato/ditionito, apesar da maior capacidade de reduzir os óxidos cristalinos, apresenta problemas de contaminação, principalmente com Zn, além da provável precipitação dos metais extraídos na forma de sulfeto.

MANN e RITCHIE (1993), trabalhando com solos da Austrália, utilizaram a seguinte seqüência de extratores: i) $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ KCl (solúvel); ii) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ BaCl₂ (trocável); iii) $0,7 \text{ mol L}^{-1}$ NaClO (orgânica); iv) $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ oxalato de amônio + mol L^{-1} ácido oxálico + $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ácido ascórbico (óxidos de Fe e de Mn); e v) ataque com HNO₃/HClO₄/HF (residual). Trata-se de uma metodologia empregada em estudos de solos mais intemperizados; entretanto, verifica-se que a extração dos óxidos é feita com ácido ascórbico, agente redutor de baixa capacidade, portanto ineficiente para reduzir os óxidos de ferro, principalmente em solos com maior teor de argila. Contudo, outras misturas contendo esse redutor podem ser testadas, visando maximizar o resultado. Por fim, na etapa que utiliza hipoclorito, o elevado pH atingido propicia a precipitação dos metais extraídos, como hidróxidos ou sais básicos, constituindo-se numa séria desvantagem (DAS et al., 1995).

Até então não foi desenvolvido um método adequado para a extração de metais associados mais fortemente aos óxidos de alumínio cristalinos. Slavek e Pickering (1987), citados por TACK e VERLOO (1995), concluíram ser inviável acessar essa fração dada a falta de seletividade dos extratores disponíveis. Em uma tentativa de utilização de NaOH $1,25 \text{ mol L}^{-1}$ na extração de metais da gibbsita, GOMES (1996) não obteve muito sucesso, dada a elevada extensão das reações de precipitação e readsorção dos metais nesse nível de alcalinidade.

Além das características negativas mencionadas, outra desvantagem apresentada pelos processos de extração seqüencial tem sido o longo tempo demandado, chegando, em alguns casos, a vários dias

(DAS et al., 1995). Isso torna o processo laborioso, enfadonho e sujeito a uma série de contaminações, que tem como resultado baixa repetitividade dos resultados. Com o advento dos digestores a microondas, com tubos de alta pressão e adição controlada de reagentes, o tempo das extrações pode ser reduzido de dias para minutos. Além disso, a possibilidade de contaminação é mínima, e a adição de reagentes durante as extrações é homogênea em todas as amostras, evitando interferências de matriz por diferença de viscosidade e força iônica, o que reduz sobremaneira o coeficiente de variação. Alguns trabalhos já vêm sendo realizados, com sucesso, com o objetivo de adaptar metodologias, como a de TESSIER et al. (1979), para fornos de microondas (REAL et al., 1994). Outra alternativa que tem sido testada (PÉREZ-CID et al., 1998 e 1999) consiste na utilização de uma sonda ultrassônica na extração, reduzindo o tempo desta, segundo estes autores, de muitas horas para poucos minutos.

2.3. Experimentos de otimização usando misturas ternárias

A otimização de uma mistura extratora pode ser obtida, utilizando-se planejamentos experimentais que otimizem a resposta (extração) em função das melhores combinações dos componentes da mistura (extratores).

A utilização de mistura com três componentes (ternárias) apresenta a vantagem de poder reunir componentes que propiciem a dissolução/ extração, além de outros que favoreçam a reação e minimizem os processos de readsorção/precipitação. Nos parágrafos subseqüentes, são descritos os conceitos básicos utilizados na montagem e interpretação dos resultados de otimização das misturas extratoras, segundo REIS e ANDRADE (1996) e BARROS NETO et al. (1995).

Um experimento com misturas ternárias é aquele em que três componentes são misturados, em quaisquer proporções, e uma resposta é obtida de cada conjunto de componentes. Como pressuposto, assume-se que a resposta

apenas varia com a composição da mistura e não com a sua quantidade total (BARROS NETO et al., 1995).

O propósito geral dos experimentos com misturas é tornar possível, através de superfícies de resposta, a estimativa das propriedades de um sistema multicomponente, a partir de um número limitado de observações. Essas observações são obtidas de combinações pré-selecionadas dos componentes, na tentativa de determinar quais delas, de alguma maneira, otimizam a resposta (REIS e ANDRADE, 1996).

No experimento com misturas, os componentes representam proporções que devem somar a unidade e, portanto, não são independentes. Tais condições reduzem a representação espacial das misturas, denominada "simplex", para dimensões iguais a $q - 1$, em que q é igual ao número de componentes. Portanto, para $q = 2$, tem-se uma reta; para $q = 3$, um triângulo equilátero; para $q = 4$, um tetraedro; e para ($q > 4$), torna-se impossível representar a figura no espaço tridimensional. Nos "simplex" são montados os planejamentos experimentais que permitem a estimativa de modelos matemáticos que irão representar o comportamento do sistema de misturas em todo o espaço experimental.

O triângulo equilátero que constitui o "simplex" de misturas de três componentes é formado por um plano diagonal contido em um cubo, cuja soma das proporções dos componentes x_1 , x_2 e x_3 , em qualquer ponto do triângulo, é igual a 1, ou 100% (Figura 1). Os pontos situados sobre os vértices do triângulo correspondem aos componentes puros, enquanto os situados sobre os lados correspondem às misturas binárias. As misturas ternárias são obtidas de pontos contidos no interior do triângulo.

As respostas resultantes da atuação das diferentes misturas podem ser representadas por uma superfície acima do triângulo – mais facilmente analisada pela sua projeção no plano – indicadas por linhas de contorno.

Os modelos matemáticos, que descrevem o comportamento do sistema, são ajustados por alguns conjuntos de pontos pré-selecionados, que constituem o planejamento experimental. A seleção dos pontos experimentais é feita de modo que estes cubram toda a região de interesse, permitindo ainda a estimativa

do erro experimental e o teste do modelo quanto ao seu ajuste. Um exemplo de delineamento com essas características pode ser constituído de pontos uniformemente distribuídos sobre o “simplex”, chamado “simplex-lattice”. O delineamento experimental denominado “simplex-centroid” envolve observações em todos os subconjuntos dos q componentes da mistura somente onde as proporções são idênticas.

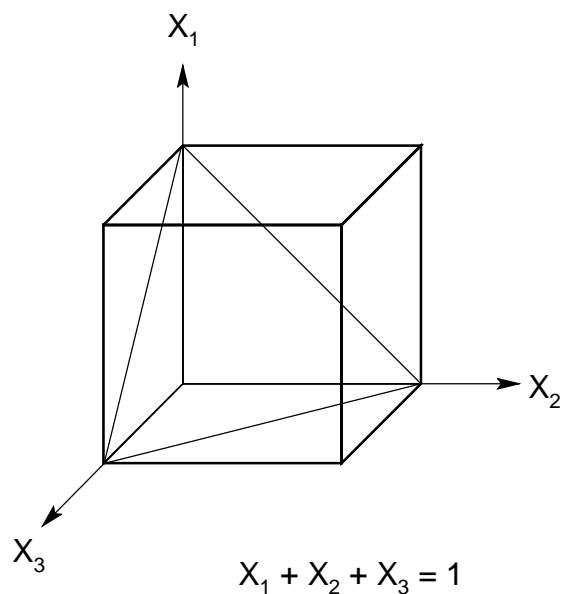


Figura 1 – Representação do espaço experimental, “simplex”, para variáveis independentes X_1 , X_2 e X_3 .

Em qualquer delineamento que se utilize, o número de observações (pontos experimentais) deve ser tal que o número mínimo de ensaios seja igual ao número de coeficientes do modelo matemático que se pretende ajustar. Assim, para se ajustar um modelo quadrático, são necessários seis pontos experimentais, enquanto 10 pontos são requeridos para o modelo cúbico, e assim por diante. Um tipo de modelo cúbico, chamado de cúbico especial, pode ser ajustado com apenas sete pontos experimentais e é obtido da simplificação do modelo cúbico

completo, de forma a manter-se apenas um termo cúbico, que expressa a interação tripla das variáveis. De acordo com BARROS NETO et al. (1995), na maioria das vezes esse modelo é adequado para a descrição da região experimental.

As equações de regressão dos modelos matemáticos que descrevem as misturas têm menos coeficientes a serem estimados que os polinômios comumente utilizados nas análises de superfícies de resposta; em particular, o termo constante b_0 é removido do modelo. Essa simplificação pode ser feita, pelo fato de que a soma $x_1 + x_2 + x_3$ é sempre igual a 1, podendo, por artifícios matemáticos, embutir-se o termo b_0 na estimativa dos demais (BARROS NETO et al., 1995).

As equações dos modelos mais usados na descrição de experimentos com misturas ternárias são as seguintes:

Modelo Linear

$$y = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3$$

Modelo Quadrático

$$y = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3$$

Modelo Cúbico Especial

$$y = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3$$

Modelo Cúbico Completo

$$y = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + d_{12}x_1x_2(x_1 - x_2) + d_{23}x_2x_3(x_2 - x_3) + d_{13}x_1x_3(x_1 - x_3) + b_{123}x_1x_2x_3$$

A estimativa dos coeficientes dos modelos pode ser feita pelo método dos mínimos quadrados, por meio da seguinte equação matricial:

$$B = (X^t.X)^{-1}.X^t.Y$$

em que Y é um vetor-coluna contendo os valores das respostas para cada mistura.

Cada linha da matriz X corresponde a uma mistura e contém a mesma ordem vertical no vetor Y , enquanto B é um vetor-coluna formado pelos coeficientes do modelo.

Para o cálculo do nível de significância dos coeficientes estimados, devem-se determinar os erros envolvidos. Assumindo-se erros independentes e uniformemente distribuídos, podem-se estimar as variâncias dos coeficientes pela multiplicação da diagonal principal da matriz de variância e covariância dos elementos de B , pela variância global obtida das replicatas.

Uma vez ajustados os diferentes modelos, testa-se a significância da regressão, após a análise de variância, pelo teste F . Se o teste F da regressão for significativo, isso significa que pelo menos uma das variáveis está influenciando significativamente a resposta, no nível de probabilidade testado. Contudo, esse teste não indica explicitamente quais dos parâmetros são significativos. Assim, o teste t (de Student) é utilizado para testar a significância de cada coeficiente, eliminando-se da equação final os termos não-significativos.

Quando são introduzidos no planejamento experimental mais pontos do que o necessário para obtenção das equações de regressão, esses pontos, chamados de pontos de verificação, podem ser utilizados para testar a falta de ajuste de determinado modelo. Adiciona-se então, na análise de variância, a soma de quadrados da falta de ajuste, que é obtida da diferença entre a soma de quadrados dos desvios e a soma de quadrados do erro das repetições. O teste F do quadrado médio da falta de ajuste indica se o modelo ajustado é adequado para descrever o comportamento do sistema de misturas. Embora seja uma maneira segura de avaliar a qualidade do ajuste dos modelos, caso o erro entre as replicatas tenha sido muito pequeno, o quadrado médio da falta de ajuste será um valor grande, muitas vezes significativo, mesmo com altos valores de R^2 , o que pode provocar a rejeição de modelos aceitáveis. Além disso, conforme argumentado por REIS e ANDRADE (1996), quando a finalidade do ajuste restringe-se a delimitações de regiões de maximização e não do ponto de máximo, a falta de ajuste não é tão importante na escolha do modelo.

Caso todos os modelos de regressão estimados sejam significativos, a escolha do modelo mais adequado pode ser obtida pelo teste F, comparando-se a redução da soma de quadrados por unidade de parâmetros adicionada com o quadrado médio do modelo que contém o maior número de parâmetros pela seguinte equação:

$$F_{calc.} = \frac{[(SQD_{red} - SQD_{comp})/d]}{QMD_{comp}}$$

em que

d = diferença entre o número de parâmetros dos modelos testados;

SQD_{red} = soma de quadrados dos desvios do modelo de menor número de parâmetros;

SQD_{comp} = soma de quadrados dos desvios do modelo de maior número de parâmetros; e

QMD_{comp} = quadrado médio dos desvios do modelo de maior número de parâmetros.

Caso o valor de F_{calc} exceda o valor de F_{tab} , com d e $N-p$ graus de liberdade, o modelo com maior número de parâmetros (p) é aceito.

2.3.1. Pseudocomponentes

Muitas vezes, a otimização de misturas para atingir determinado objetivo requer a presença de todos os componentes, quando já se sabe que os componentes puros não produzem respostas adequadas. Nesse caso, lança-se mão dos pseudocomponentes, que, ao contrário de componentes puros, são misturas dos três componentes, o que limita o experimento em determinada região do “simplex”, pois as variáveis devem obedecer à desigualdade $0 \leq I_i \leq x_i \leq S_i \leq 1$,

em que **I** e **S** são os limites inferior e superior, respectivamente, e x_i é a proporção de um componente **i** puro.

Os pseudocomponentes x_i' são gerados a partir dos componentes puros, como se segue:

$$x_i' = \frac{x_i - I_i}{1 - \sum_{i=1}^q I_i}$$

Como exemplo, admitindo-se os seguintes limites para os componentes de uma mistura ternária qualquer: $0,30 \leq x_1 \leq 0,80$; $0,25 \leq x_2 \leq 0,67$; e $0,15 \leq x_3 \leq 0,95$, a soma dos limites inferiores é 0,70, de tal sorte que quaisquer pontos do planejamento, com misturas de x_1 , x_2 e x_3 , podem ser calculados pelas seguintes equações:

$$x_1' = \frac{x_1 - 0,30}{0,30}, \quad x_2' = \frac{x_2 - 0,25}{0,30} \quad \text{e} \quad x_3' = \frac{x_3 - 0,15}{0,30}$$

3. MATERIAL E MÉTODOS

A metodologia utilizada no presente trabalho consistiu, resumidamente, nos seguintes tópicos gerais: a) obtenção de componentes-modelo, naturais ou sintéticos, que representassem as diversidades química e mineralógica dos solos de elevado grau de intemperismo; b) incubação dos diferentes componentes-modelo com os metais de interesse (Cu, Pb, Cd, Ni e Zn); c) escolha de solos que representassem a variabilidade mineralógica e a sua incubação com os metais citados; d) definição e otimização de processos de extração discreta dos metais nos componentes-modelo; f) avaliação da eficiência das misturas quanto a extração, seletividade e redistribuição dos metais em outras fases; g) definição da marcha final de extração seqüencial dos metais; e h) utilização das marchas desenvolvidas com os solos previamente incubados.

3.1. Solos utilizados

Foram selecionados quatro solos, sendo três latossolos e um argissolo, horizontes A e B, contendo diferentes quantidades de óxidos. No Quadro 3, encontra-se, em detalhes, a identificação dos solos usados, bem como a localização dos perfis amostrados e a classificação de cada solo, pelos sistemas brasileiro e americano de classificação. A mineralogia foi escolhida de modo a

contemplar solos com a argila dominada por caulinita (7 e 8), goethita (5 e 6), hematita (1 e 2) e gibbsita (3 e 4).

As amostras, posteriormente à coleta e ao devido transporte, foram destorroadas e submetidas à secagem em condições de sombra. Na seqüência, os materiais foram peneirados, obtendo-se a terra fina seca ao ar (TFSA), com diâmetro de partículas menor que 2 mm.

3.2. Análises físicas

3.2.1. Análise textural

As proporções de argila, silte e areia das amostras de solo foram determinadas pelo método da pipeta, com dispersão química em NaOH 0,1 mol L⁻¹ e dispersão mecânica por ultra-som (EMBRAPA, 1997), sendo quantificadas as frações areia, silte e argila.

3.2.2. Densidade do solo

Os valores de densidade dos solos foram obtidos pelo método do anel volumétrico (EMBRAPA, 1997), em condições de campo.

3.2.3. Densidade de partículas

Determinou-se a densidade das partículas dos solos de acordo com o método do balão volumétrico com álcool etílico como líquido penetrante (EMBRAPA, 1997).

Quadro 3 – Material avaliado, com informações locais e a devida classificação brasileira e pela “Soil Taxonomy”

Id.	Hzte	Classificação Brasileira (3ª Aproximação)	Classificação Brasileira (5ª Aproximação)	“Soil Taxonomy”	Local de Coleta	Localização	Uso e Relevô																												
1	A	Latossolo Roxo	LATOSSOLO VERMELHO	“Rhodic Haplustox”	Capinópolis – CEPET (MG)	S 18° 43’ 31’’ W 49° 33’ 20’’	Rotação de culturas (milho, soja, feijão, algodão), relevo suave-ondulado																												
2	B		Distrófico férrico					3	A	Latossolo Pálido	LATOSSOLO AMARELO	“Xantic Haplustox (Kandiustox)”	São Gotardo (MG)	S 19° 21’ 17’’ W 46° 07’ 04’’	Cultura de eucalipto, relevo plano	4	B	Distrófico hipoférrico	5	A	Latossolo Una	LATOSSOLO	“Typic Haplustox”	Viçosa - Canta Galo (MG)	S 20° 34’ 09’’ W 42° 52’ 16’’	Capoeira, topo de morro plano	6	B	VERMELHO-AMARELO Distrófico mesoférrico	7	A	Podzólico Amarelo	ARGISSOLO AMARELO	“Xantic Kandiustult”	Linhares (ES)
3	A	Latossolo Pálido	LATOSSOLO AMARELO	“Xantic Haplustox (Kandiustox)”	São Gotardo (MG)	S 19° 21’ 17’’ W 46° 07’ 04’’	Cultura de eucalipto, relevo plano																												
4	B		Distrófico hipoférrico					5	A	Latossolo Una	LATOSSOLO	“Typic Haplustox”	Viçosa - Canta Galo (MG)	S 20° 34’ 09’’ W 42° 52’ 16’’	Capoeira, topo de morro plano	6	B	VERMELHO-AMARELO Distrófico mesoférrico	7	A	Podzólico Amarelo	ARGISSOLO AMARELO	“Xantic Kandiustult”	Linhares (ES)	S 19° 07’ W 40° 05’	Floresta subperenifólia, relevo plano	8	B	Distrófico hipoférrico						
5	A	Latossolo Una	LATOSSOLO	“Typic Haplustox”	Viçosa - Canta Galo (MG)	S 20° 34’ 09’’ W 42° 52’ 16’’	Capoeira, topo de morro plano																												
6	B		VERMELHO-AMARELO Distrófico mesoférrico					7	A	Podzólico Amarelo	ARGISSOLO AMARELO	“Xantic Kandiustult”	Linhares (ES)	S 19° 07’ W 40° 05’	Floresta subperenifólia, relevo plano	8	B	Distrófico hipoférrico																	
7	A	Podzólico Amarelo	ARGISSOLO AMARELO	“Xantic Kandiustult”	Linhares (ES)	S 19° 07’ W 40° 05’	Floresta subperenifólia, relevo plano																												
8	B		Distrófico hipoférrico																																

CEPET - Centro de Experimentação, Pesquisa e Extensão do Triângulo Mineiro.

3.2.4. Capacidade de campo

A capacidade de campo foi obtida pelo método da coluna transparente, como descrito por FERNANDES (1967).

3.2.5. Superfície específica

A superfície específica foi determinada na fração argila dos solos estudados e nos componentes-modelo, pelo método do etilenoglicol monoetil éter (EGME), que consiste em saturar cerca de 1,0000 g de argila com 5 mL de EGME em uma placa de Petri, pesar o conjunto e evaporar o excesso de EGME em dessecador, com CaCl_2 , submetendo-se as amostras a ciclos de vácuo e equilíbrio até a constância ponderal. Espera-se que reste adsorvida ao sólido apenas uma camada, monomolecular de EGME, que corresponde a $0,000286 \text{ g m}^{-2}$. Dessa forma, descontando da massa final a massa da placa e do sólido, têm-se a massa de EGME adsorvida e, por conseguinte, a superfície específica do sólido (CARTER et al., 1965).

3.3. Análises químicas

3.3.1. pH

Determinou-se o pH de suspensões de solo, na relação 1: 2,5 (m/v), em água e em $\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$, após um minuto de agitação e uma hora de repouso, com potenciômetro equipado com eletrodo combinado de vidro.

3.3.2. Carbono orgânico

O carbono orgânico das amostras de solo e do ácido húmico-modelo foi determinado por dicromatometria indireta, pelo método Walkley-Black, de acordo com EMBRAPA (1997).

3.3.3. Complexo sortivo

Os cátions Ca^{2+} , Mg^{2+} e Al^{3+} (acidez trocável) foram extraídos com KCl 1 mol L⁻¹, K^+ com o extrator Mehlich-1 e H^+ + Al^{3+} (acidez potencial) com solução de acetato de cálcio 1 mol L⁻¹, tamponada com ácido acético a pH 7,0. Os cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} foram dosados por absorção atômica, o K^+ por fotometria de chama, H^+ + Al^{3+} por titulação com NaOH 0,0606 mol L⁻¹ e o alumínio trocável, titulando-se com NaOH 0,025 mol L⁻¹ (EMBRAPA, 1997). Com base nos resultados anteriores, foram calculadas a soma de bases (SB), a capacidade de troca catiônica (valores t e T) e a saturação por bases e por alumínio.

3.3.4. Ataque sulfúrico

Os teores totais de Fe_2O_3 , Al_2O_3 e SiO_2 foram determinados, em amostras de TFSA, conforme EMBRAPA (1997), com posterior cálculo dos índices K_i (relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, pela fórmula $K_i = 1,7 \times [\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3]$) e K_r (relação molar $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)$ pela fórmula $K_r = 1,7 \times \text{SiO}_2/[\text{Al}_2\text{O}_3+(0,64 \times \text{Fe}_2\text{O}_3)]$).

3.3.5. Óxidos de ferro livre

Os óxidos cristalinos foram extraídos com cinco extrações sucessivas, em banho-maria, sob agitação, com citrato/ditionito (COFFIN, 1963) e os óxidos amorfos por oxalato/ácido oxálico 0,2 mol L⁻¹, pH 3,0 (reagente de Tamm), com agitação por duas horas no escuro e centrifugação. A determinação quantitativa do ferro solubilizado foi efetuada por espectrofotometria de absorção atômica.

3.3.6. Determinação da quantidade de grupamentos ácidos e dos valores de pKa

As quantidades (mmol g^{-1}) de diferentes grupamentos ácidos (carboxílicos, fenólicos e amínicos) do ácido húmico-modelo foram determinadas por titulação potenciométrica, em um sistema de titulação automatizado desenvolvido pelo Laboratório de Instrumentação e Quimiometria do Departamento de Química (DEQ/UFV).

Amostras de 150 mg do ácido húmico, com pH ajustado para 2,0, foram tituladas com solução-padrão de NaOH, e o número de pontos de equivalência dos diferentes grupamentos ácidos foi obtido da derivada segunda da curva de titulação. A força iônica foi mantida constante, durante a titulação pelo preparo das soluções (titulante e titulado) em NaCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Curvas de titulações simuladas e os valores das constantes de ionização dos diferentes grupamentos ácidos da macromolécula foram obtidos por um programa de ajuste multiparamétrico, por meio de regressão não-linear, desenvolvido na linguagem QuickBasic, versão 4.5, da Microsoft, por BRIGHENTI (2000).

3.3.7. Determinação do ponto de carga zero por efeito salino (PCZES) e densidade de carga superficial

O PCZES (FONTES, 1996) e a densidade de carga superficial, em função do pH, foram determinados em amostras de goethitas sintéticas (GtS e GtAl), por titulação potenciométrica, modificando-se o método clássico de PARKS e BRUYN (1962).

Suspensões com 500 mg de amostra, em KNO_3 0,001; 0,01; e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, foram acidificadas com HNO_3 até pH próximo de 2,0, sendo tituladas, em seguida, com NaOH padrão, no mesmo aparato de titulação potenciométrica utilizado para os ácidos húmicos.

As curvas de titulação foram derivadas (2ª derivada) com o programa gráfico Microcal Origin, versão 5.0, e determinou-se o ponto de

equivalência devido ao HNO_3 . Após determinado o volume de equivalência (NaOH) para a titulação do ácido forte, este foi descontado nas colunas dos volumes (gerando V_c), sendo as curvas de titulação novamente plotadas. A sobreposição das três curvas corrigidas gerou um ponto de cruzamento, em que $\text{pH} = \text{PCZES}$.

Após a determinação do PCZES, uma nova correção na coluna de volume é feita, de forma que os novos valores (V_{cc}) serão a subtração do volume do PCZES dos volumes corrigidos. Dessa forma, a nova coluna terá valores negativos, que correspondem ao excesso de H^+ , e valores positivos, relativos ao excesso de NaOH. A partir dessa nova coluna, calcula-se a densidade de carga superficial ($\mu\text{mol g}^{-1}$) pela seguinte fórmula:

$$DCS = \frac{(Cb \times V_{cc}) \times 1000}{mA}$$

em que

DCS = densidade de carga superficial ($\mu\text{mol g}^{-1}$);

C_b = concentração do NaOH (mol L^{-1});

$V_{cc} = V_{\text{PCZES}} - V_c$ (mL); e

m_A = massa da amostra titulada (g).

3.4. Análises mineralógicas

As análises mineralógicas foram efetuadas por meio da difratometria de raios X (DRX), da termogravimetria (TG) e da análise térmica diferencial (ATD). Foram analisadas as frações argila, areia e silte dos solos amostrados, bem como os componentes-modelo sintetizados e extraídos de fontes naturais.

3.4.1. Tratamentos prévios

Em função dos objetivos, visando refinar a interpretação e contornar possíveis interferências, as amostras de solo foram submetidas aos tratamentos prévios descritos nos tópicos seguintes.

3.4.1.1. Separação das frações granulométricas

Nas amostras de solo, a análise por difratometria de raios X (DRX) e análise térmica diferencial (ATD) foram efetuadas separadamente nas frações argila, silte e areia. Essas frações foram obtidas por dispersão ultra-sônica das amostras suspensas em solução de Na_2CO_3 $0,11 \text{ g L}^{-1}$, após a remoção da matéria orgânica com hipoclorito de sódio 5% (m/v). A fração areia foi separada por peneiramento (0,53 mm), lavada e secada a $40 \text{ }^\circ\text{C}$. As frações restantes foram transferidas para baldes de 20 L e separadas por decantação e sifonamento, respeitando-se um tempo de sedimentação, segundo a equação de Stokes. Ao final, as frações argila e silte foram liofilizadas.

3.4.1.2. Obtenção de materiais de argila desferrificados

Da fração argila tratada com citrato/ditionito (item 3.3.5.) para a determinação do conteúdo de ferro livre, parte foi saturada com K^+ e parte saturada com Mg^+ , sendo ambas lavadas e centrifugadas. As pastas obtidas foram utilizadas na montagem de lâminas, por esfregação, para a DRX, que, após a análise, ainda sofreram subseqüentes tratamentos (aquecimento a 350 e $550 \text{ }^\circ\text{C}$, para as lâminas saturadas com K^+) e saturação com glicerol (para a lâmina saturada com Mg^{2+}), sendo novamente irradiadas. Esses tratamentos visaram à eliminação de algumas interferências e à confirmação da presença dos diferentes minerais silicatados e óxidos de Fe e Al.

Uma terceira parte da argila desferrificada, não-saturada, foi lavada, centrifugada e liofilizada para a quantificação de caulinita e gibbsita por ATD.

3.4.1.3. Concentração dos óxidos de ferro

A fração argila foi submetida ao tratamento com NaOH 5 mol L⁻¹, segundo a metodologia adaptada por KÄMPF e SCHWERTMANN (1982), sendo o material obtido lavado, centrifugado e liofilizado. Após o tratamento foram montadas lâminas escavadas, com a prensagem do pó, para análise por DRX.

3.4.2. Difractometria de raios X (DRX)

Os difratogramas foram obtidos de aparelho RIGAKU, com radiação de CuK α , operado a 35 kV e 25 mA, e velocidade do goniômetro de 4 °2 θ por minuto. As amostras foram irradiadas em lâminas de vidro (esfregação e escavada), conforme a natureza da amostra. Foram obtidos os difratogramas das diferentes frações granulométricas dos solos, com os diferentes tratamentos citados, nos quais foram identificadas as respectivas composições mineralógicas. Foram ainda irradiadas lâminas dos diferentes componentes-modelo, confirmando sua composição e seu grau de pureza e de cristalinidade. A partir dos difratogramas de alguns solos e componentes-modelo, calculou-se o diâmetro médio dos cristais (DMC), perpendiculares aos planos hkl dos minerais caulinita e gibbsita e os índices de cristalinidade de HINCKLEY (1963) e HUGHES e BROWN (1979), para a caulinita.

Para o cálculo da DMC, utilizou-se a equação de Scherrer (KLUG e ALEXANDER, 1954), utilizando a largura à meia altura dos reflexos (001) para a caulinita e (002) para a gibbsita, conforme a equação

$$DMC_{hkl} = \frac{k \times \lambda \times 57,3}{\beta \times \cos \theta}$$

em que

DMC_{hkl} = DMC na direção perpendicular ao plano hkl (nm);

$K = 0,9$ (constante);

λ = comprimento de onda da radiação utilizada (nm);

θ = ângulo de Bragg;

57,3 = fator que converte graus em radianos (para β); e

β = largura à meia altura corrigida (em $^{\circ}2\theta$).

A largura instrumental (em $^{\circ}2\theta$) foi determinada pela largura à meia altura do reflexo principal do quartzo, em $26,6^{\circ}2\theta$.

Os índices de cristalinidade foram calculados pelas relações das alturas de alguns reflexos da caulinita desorientada, conforme ilustrado na Figura 2.

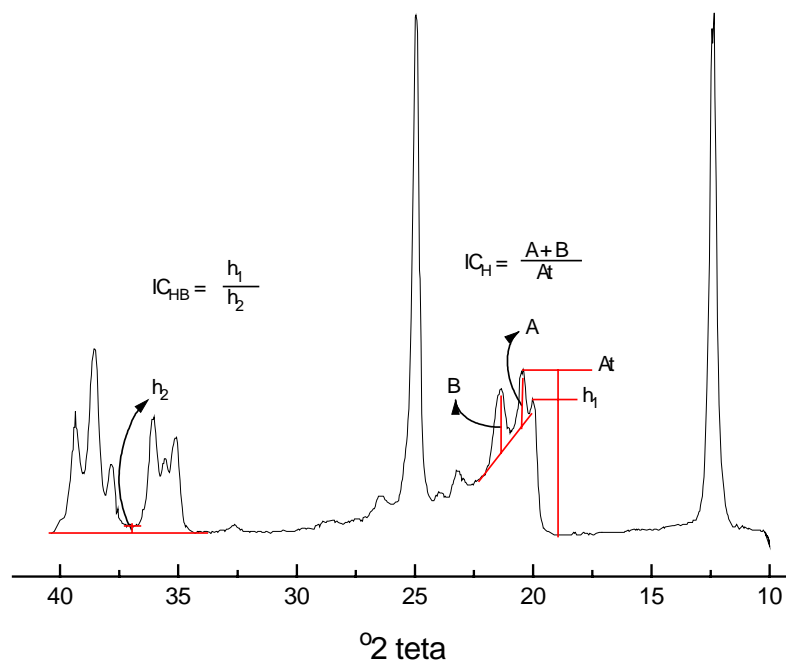


Figura 2 – Esquema ilustrativo do cálculo dos índices de cristalinidade de Hinckley (IC_H) e de Hughes & Brown (IC_{HB}).

3.4.3. Análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (TG)

As análises de ATD e TG foram efetuadas simultaneamente na fração argila desferrificada e livre de matéria orgânica dos materiais de solo e nos diferentes componentes-modelo, em aparelho RIGAKU, modelo PTC-10A, operado com uma taxa de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até a temperatura de $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, em atmosfera ambiente. De posse dos resultados obtidos, promoveu-se a quantificação de caulinita e gibbsita, com base na comparação com padrões das áreas dos picos endotérmicos (ATD) e da diferença de altura em função da perda de peso (TG) encontrados nas amostras. Foram utilizados como padrões uma caulinita de depósito, de boa cristalinidade, da Geórgia - EUA (Ka-Ga1) e a fração argila de uma amostra de bauxita, que recebeu um tratamento prévio para retirada de óxidos de ferro com a mistura citrato/ditionito. Para análise ao TG, foram assumidas perdas de peso de 34,62% e 13,95%, nos intervalos de 150 a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ e de 450 a $690\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente, para gibbsita e caulinita. A contaminação de caulinita na amostra de gibbsita utilizada como padrão foi determinada por sua perda de peso no intervalo de temperatura correspondente, e os valores obtidos da curva desse padrão foram corrigidos, considerando-se a pureza encontrada.

3.5. Análises espectroscópicas

Todas as amostras dos componentes-modelo foram submetidas a análises por espectrofotometria na região do infravermelho, com transformada de Fourier, por transmissão (FTIR) e por reflectância difusa (DRIFT). O ácido húmico-padrão foi ainda submetido às análises de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e espectrofotometria de absorção molecular UV/visível.

3.5.1. Espectrofotometria na região do infravermelho

Para as análises de FTIR, foram preparadas pastilhas de amostras, liofilizadas, com KBr na proporção de 1:100 (m/m).

Nas análises de DRIFT, as amostras, liofilizadas e trituradas, foram colocadas diretamente no acessório apropriado para análise por reflectância difusa, fornecido pelo fabricante do aparelho.

Os espectros de FTIR e DRIFT foram obtidos entre 400 e 4.000 cm^{-1} .

O equipamento utilizado em ambas as análises foi um espectrofotômetro FTIR, marca Perkin Elmer, modelo Spectrum 1.000.

3.5.2. Espectrofotometria UV/visível

Os espectros de absorção de amostras do ácido húmico-modelo foram obtidos, em cubetas de quartzo de 10 mm de percurso ótico, de 200 a 750 nm, em um espectrofotômetro Hitachi, modelo U-2000.

As soluções do ácido húmico foram preparadas em solução de NaHCO_3 0,05 mol L^{-1} , livre de O_2 , com diferentes concentrações de ácido húmico.

Todo o sistema é gerenciado, e os dados espectrofotométricos foram adquiridos sob o controle de um programa desenvolvido, no Laboratório de Instrumentação e Quimiometria do DEQ/UFV (BRIGHENTI, 2000), em ambiente Windows, na linguagem Visual Basic, versão 5.0, da Microsoft. Os espectros foram preparados no programa gráfico Microcal Origin, versão 5.0.

Os espectros obtidos foram utilizados no cálculo da relação E_4/E_6 obtida pela divisão das absorvâncias em 465 e 665 nm (CHEN et al., 1977) e na determinação da absortividade em 254 nm, que pode ser utilizada na estimativa da aromaticidade, segundo AHNSTROM e PARKER (1999).

3.5.3. Ressonância paramagnética eletrônica (EPR)

Espectros de EPR em amostras sólidas do ácido húmico-modelo e do mesmo material incubado com os diferentes metais foram obtidos em banda X (9 GHz), com um aparelho Varian E-109 Century, da EMBRAPA-CNPDIA. Foram obtidos espectros para o Cu^{2+} em baixa temperatura ($-160\text{ }^{\circ}\text{C}$) e linhas de interação super-hiperfinas com átomos de nitrogênio. Os detalhes da metodologia encontram-se no trabalho de MARTIN NETO et al. (1991).

3.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Amostras de caulinita-modelo e das frações argila dos solos LR_B (2) e LP_B (4) foram fotografadas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL 840, antes e depois dos diferentes tratamentos para remoção de metais ocluídos nos óxidos de alumínio, visando avaliar o desgaste da caulinita pelos extratores.

As amostras foram montadas em discos de alumínio e recobertas com um filme de ouro, para formar a superfície condutiva.

As fotografias foram feitas em filme Kodak, Verichrome pan, VP 120, ISO 125.

3.7. Obtenção dos componentes-modelo

Foram obtidos componentes-modelo, que correspondem a fases puras de todos os constituintes da parte sólida do solo (argilas silicatadas, óxidos e matéria orgânica).

3.7.1. Minerais da fração argila

A caulinita, obtida como fase pura, foi fornecida desferrificada e em granulometria fina pela Mineração Caolinita Ltda., localizada no município de Ubá, MG.

Os óxidos de ferro cristalinos foram obtidos por concentração dos óxidos de ferro, após tratamento com NaOH 5 mol L⁻¹, de acordo com KÄMPF e SCHWERTMANN (1982), das amostras 2 e 6, com altos teores de hematita e goethita (codificados por LR_c e LU_c, respectivamente). Esses teores foram modelos naturais com altos teores dos minerais citados. Uma amostra de argila (horizonte B) de um Latossolo Ferrífero (Latosolo Vermelho perférico) e calcinada a 600 °C foi utilizada para obter uma hematita-modelo natural, livre de goethita (LF_c). Foram ainda sintetizados, segundo SCHWERTMANN e CORNELL (1991), os seguintes óxidos de ferro: hematita (HmS) e goethita (GtS) puras, goethita com 12 mol% de Al substituindo o Fe (GtAl) e hematita com 9 mol% de Cu substituindo o Fe (Cu-HmS).

O óxido de ferro amorfo (ferridrita) foi sintetizado em laboratório, através da precipitação dos íons Fe³⁺, em meio alcalino (SCHWERTMANN e CORNELL, 1991).

Como representante dos óxidos de alumínio, utilizou-se uma amostra de bauxita triturada, peneirada (0,177 mm) e desferrificada. No tratamento com o ditionito, formaram-se uma fração fina e outra de granulometria grosseira, que foi separada por peneiramento (0,53 mm). O material retido, denominado bauxita grossa (BG), era composto, na maior parte, de gibbsita, com pouca caulinita e o material passante, chamado de bauxita fina (BF), com predominância de caulinita sobre gibbsita.

Como óxidos de manganês-modelo foram utilizadas amostras de concreção natural de MnO₂ (MnO₂ nat.), moída e peneirada (< 0,177 mm), e um reagente p.a. (MnO₂ sint.). O primeiro possuía 28,7% de MnO₂ e 25,07% de Fe₂O₃ e já continha 573,7 µg g⁻¹ de Zn, 180,7 µg g⁻¹ de Pb, 48,3 µg g⁻¹ de Ni e 1.032 µg g⁻¹ de Cu.

3.7.2. Matéria orgânica

Utilizou-se como componente-modelo a fração de ácidos húmicos, extraídos de um solo orgânico (turfa), pela técnica recomendada pela “International Humic Substances Society”, descrita por HAYES et al. (1989). A fração ácidos fúlvicos não pode ser utilizada, dada a sua elevada solubilidade.

3.8. Incubação dos componentes-modelo com os metais de interesse

Cada componente-modelo foi incubado com soluções 10^{-4} mol L⁻¹ de cada metal, em separado, por uma semana (BARROW et al., 1989; SPARK et al., 1995 e 1997), sob agitação constante, com o pH mantido em patamares ótimos, de acordo com o Quadro 4. A força iônica foi mantida por uma solução de NaCl 10^{-3} mol L⁻¹, e a massa de componente-modelo incubada foi de tal forma que a relação metal/fase sólida fosse de 10 μmol g⁻¹. Com exceção do cobre, na forma de cloreto, todas as soluções dos metais pesados foram preparadas a partir dos respectivos nitratos, sendo todos os reagentes utilizados de grau analítico.

Os valores ótimos de pH foram determinados por pesquisa na literatura (McBRIDE, 1978; McKENZIE, 1980; KINNIBURGH e JACKSON, 1982; BRÜMMER et al., 1988; BARROW et al., 1989; CAO et al., 1995; SPARK et al., 1995), de modo a favorecer o máximo de adsorção de cada metal, em cada substrato, com o mínimo de precipitação dos hidróxidos e sais básicos. Cada incubação foi feita de forma isolada, para propiciar valores de pH diferentes de retenção em um mesmo substrato, bem como para eliminar a competição de diferentes metais pelos mesmos sítios de adsorção. Dessa forma, buscou-se favorecer as melhores condições de retenção dos metais.

Após o período de incubação, o material foi lavado com água deionizada, centrifugado (3.000 g, 15 min.) e liofilizado. Para os ensaios de extração, o material foi triturado e peneirado (< 0,177 mm).

Efetuuou-se uma digestão total de cada componente-modelo com posterior determinação dos teores dos metais retidos, por espectrofotometria de absorção atômica.

Quadro 4 – Valores de pH usados na incubação dos diversos componentes-modelo e valor de pH para iniciar a precipitação do hidróxido

Componente-modelo	Cu	Zn	Ni	Cd	Pb
Hematitas	6,0	7,0	7,0	7,0	6,0
Goethitas	6,0	7,0	7,0	8,5	6,0
Ferridrita	6,0	7,0	7,0	7,0	6,0
Bauxitas	6,0	8,0	7,0	8,5	6,0
Caulinita	6,0	8,0	7,0	8,5	6,0
MnO ₂	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Ác. húmico	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
pH p/ M(OH) ₂ *	6,34	8,24	8,39	8,83	6,2

* pH em que se inicia a precipitação dos hidróxidos metálicos, na condição do estudo: [M] = 10⁻⁴ mol L⁻¹ e [NaCl] = 10⁻³ mol L⁻¹, calculado pelo programa MINTEQA2.

3.9. Incubação dos solos selecionados com os metais pesados

Os solos selecionados (Quadro 3) foram incubados com coquetéis contendo todos os metais em estudo. A concentração dos coquetéis foi definida a partir dos resultados de GOMES et al. (1997) e está sumarizada no Quadro 5. Os horizontes superficiais receberam o dobro da quantidade de metais dos horizontes subsuperficiais, dada a elevada capacidade de retenção pela matéria orgânica.

A incubação foi feita por seis meses, à temperatura ambiente, com umidade mantida em 80% da capacidade de campo. Foram incubados 200 g de cada amostra em vasos plásticos, e o coquetel de metais

adicionado a cada amostra teve o pH corrigido para o mesmo valor do pH em água da amostra, determinado conforme o item 3.3.1.

Quadro 5 – Quantidade de metais pesados ($\mu\text{g g}^{-1}$) utilizados na incubação dos solos

Solos	Metais Pesados ($\mu\text{g g}^{-1}$)				
	Cu	Cd	Ni	Pb	Zn
1,3,5,7	250	10	150	300	100
2,4,6,8	125	5	75	150	50

Após os seis meses de incubação, adicionou-se CaCO_3 (p.a.) a 50 g de cada solo incubado com os metais e procedeu-se à nova incubação, por mais 15 dias, à capacidade de campo. As quantidades de CaCO_3 aplicadas foram calculadas com base na soma de bases e na saturação por alumínio, cálcio e magnésio, de acordo com as recomendações para uso de corretivos e fertilizantes no Estado de Minas Gerais (COMISSÃO DE FERTILIDADE DO SOLO DO ESTADO DE MINAS GERAIS, 1989). Para cada solo, a quantidade de CaCO_3 adicionada foi a maior das duas calculadas, para que o efeito de elevação de pH fosse maximizado (Quadro 6).

Após a incubação, os solos foram secados em estufa a $60\text{ }^\circ\text{C}$, triturados e peneirados em peneira de 0,177 mm (80 mesh). A extração seqüencial foi efetuada no solo triturado e peneirado. O teor total dos metais retidos foi determinado por absorção atômica, após digestão, assistida por microondas, com $\text{HCl}/\text{HNO}_3/\text{HF}$.

O pH das amostras de solo incubadas antes e depois da calagem, porém não trituradas, foi determinado na TFSA, conforme descrito anteriormente (item 3.3.1.).

Quadro 6 – Quantidades de CaCO₃ (NC) utilizadas na incubação das amostras de solo

Solo	Método da Saturação por Bases ¹ (V2 = 60%)		Método do Al e Ca+Mg ¹	
	t/ha	g/50 g	t/ha	G/50 g
1	1,340	0,0335	0,400	0,0100
2	1,836	0,0459	3,200	0,0800
3	4,256	0,1064	3,600	0,0900
4	1,760	0,0440	1,800	0,0450
5	8,673	0,2168	10,800	0,2700
6	1,122	0,0280	1,8000	0,0450
7	1,872	0,0468	2,1000	0,0525
8	1,632	0,0408	4,7000	0,1175

1 - COMISSÃO DE FERTILIDADE DO SOLO DO ESTADO DE MINAS GERAIS (1989).

3.10. Determinação das condições ótimas de extração

Neste tópico foi estudada a capacidade de liberação dos metais, associados a cada componente-modelo, pelos extratores, descritos na literatura como adequados para remoção de metais naquelas frações, bem como o ataque destes a outras frações que não deveriam ser atacadas.

Para tal, foram efetuadas extrações discretas dos componentes-modelo incubados com misturas ternárias de extratores em planejamentos de otimização do tipo “simplex-centroid” e hexagonal, dependendo da fase avaliada. Os planejamentos tipo “simplex-centroid” foram utilizados na otimização das fases de metais adsorvidos especificamente, na dissolução da gibbsita e na extração de Cu orgânico por misturas de agentes complexantes. Nesse tipo de planejamento, além das misturas ternárias e binárias, existem pontos onde os componentes da mistura são utilizados puros. Isso foi possível nessas fases, uma vez que os três componentes de cada mistura já apresentavam, isoladamente, capacidade de reação apreciável com a fase sólida, ou com o Cu orgânico. Esses planejamentos foram compostos de 10 ensaios dispostos, no espaço experimental, de acordo com a Figura 3(a), sendo A, B e C os

componentes da mistura extratora. Os eixos dos triângulos definem a proporção de cada componente na mistura, em cada ponto experimental.

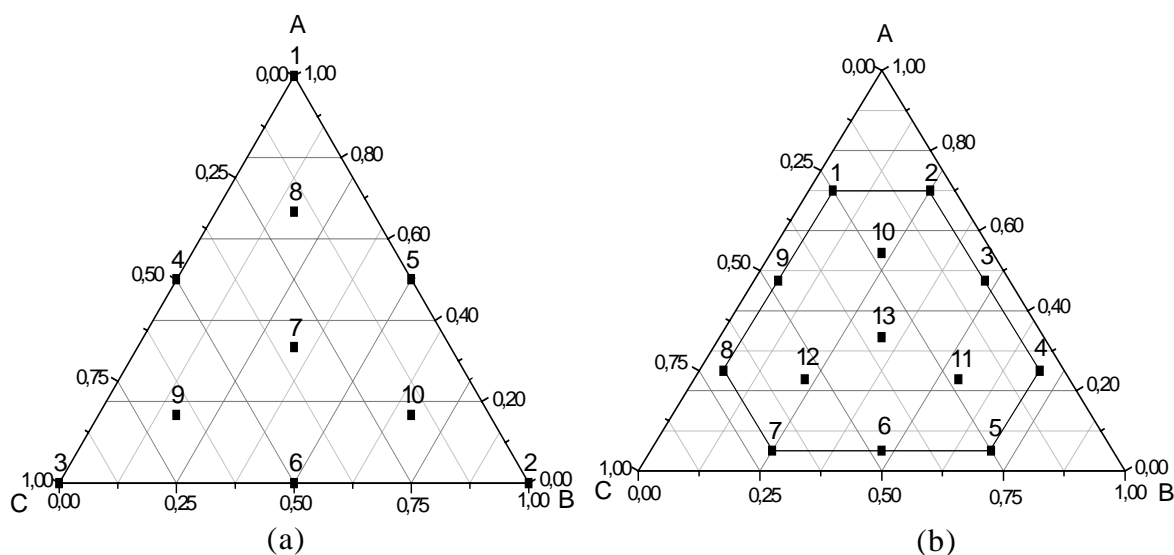


Figura 3 – Planejamentos utilizados na otimização das misturas ternárias: (a) simplex-centroid e (b) hexagonal.

Nas fases em que foi utilizado o planejamento hexagonal, com pseudocomponentes, em todos os ensaios existiam misturas ternárias dos três componentes da mistura extratora. A finalidade foi adicionar, além do reagente tido como principal responsável pela dissolução da fase sólida ou para recuperação dos metais, outros que fossem capazes de manter o metal extraído em solução, evitando-se a precipitação ou a adsorção posterior. Os limites inferior e superior, para determinação dos pontos do experimento, foram iguais para todos os planejamentos hexagonais, com os valores de 0,05 e 0,7, respectivamente.

Nos planejamentos foram adicionados, a cada mistura, agentes complexantes, tamponantes e, ou, redutores, com as finalidades de atuar diretamente da fase sólida, por efeitos sinérgicos e, ou, catalíticos, e manter condições de pH favoráveis, ou quelatando os metais extraídos.

Esse tipo de planejamento foi utilizado na dissolução de óxidos cristalinos de ferro e óxidos de manganês. A Figura 3(b) representa o espaço experimental, que foi composto de 13 ensaios.

A região experimental (concentrações dos reagentes), avaliada nos planejamentos experimentais, foi delimitada em função dos melhores resultados descritos na literatura, com o objetivo de melhorar a eficiência. O cálculo para estabelecimento dos pontos experimentais do planejamento com pseudocomponentes foi feito de acordo com BARROS NETO et al. (1995).

Os modelos que descrevem os resultados de recuperação de metais pelas diferentes misturas foram obtidos por regressão não-linear, utilizando-se o programa MIXREG, do pacote quimiométrico ARTHUR 75 (BRUNS e SCARMÍNIO, 1982). Os diagramas ternários com as projeções das superfícies de resposta dos modelos foram obtidos pelo programa MIXPLOT, do mesmo pacote estatístico. Ambos os programas foram descritos, com detalhes, por BARROS NETO et al. (1995).

Todas as determinações foram efetuadas em delineamentos inteiramente casualizados, com duas repetições, sendo todos os experimentos repetidos uma vez mais. Os resultados médios são apresentados com os desvios-padrão, para avaliação de confiabilidade.

As extrações com aquecimento foram conduzidas em banho-maria com agitação horizontal de 250 vezes por minuto, e a temperatura foi mantida com variação máxima de $\pm 0,2$ °C durante as extrações.

Nos tópicos subseqüentes serão descritos, de forma mais detalhada, alguns dos procedimentos empregados nos experimentos de otimização.

3.10.1. Metais adsorvidos especificamente nos minerais do solo

A definição dos extratores desta fase foi feita com base nos diversos trabalhos que descrevem o fenômeno de adsorção específica de metais pesados no solo, como um processo que envolve a substituição de ligantes, na superfície e formação de complexos mono e binucleares, de forma análoga à adsorção de fosfato (SPARK et al., 1995). Assim, propôs-se a utilização do fosfato e do fluoreto, que são os ânions mais adsorvidos nessas fases, como competidores pelos sítios de adsorção de forma a liberar os metais da superfície, sem necessariamente dissolver o óxido. Para que a competição fosse otimizada, utilizaram-se concentrações elevadas dos componentes puros e os valores de pH ajustados nos valores de máxima adsorção desses componentes em óxidos de ferro e alumínio (SCHWERTMANN e TAYLOR, 1989; HSU, 1989). A utilização dos dois ânions foi feita visando cobrir a maior gama de sítios de adsorção e fases adsorventes possíveis, podendo haver, ainda, efeitos de sinergismo.

Um terceiro componente da mistura, o EDTA, foi adicionado para garantir que o metal extraído fosse mantido em solução, evitando-se que este fosse precipitado ou readsorvido em outra fase, como comentado por tantos autores (HOWARD e SHU, 1996). Uma vez que esse é um reagente de muito pouca seletividade, podendo extrair metais de outras fases, limitou-se a sua concentração em valores bem baixos.

O detalhamento do planejamento experimental, tipo “simplex-centroid”, é apresentado no Quadro 7.

Quadro 7 – Planejamento utilizado para a extração de metais adsorvidos especificamente. Modelos utilizados: hematitas, goethitas, bauxitas e caulinita. Componentes: A = H_2PO_4^- 0,25 mol L⁻¹; pH 4,37 B = NaF 0,22 mol L⁻¹; pH 3,17 C = EDTA 0,05 mol L⁻¹; pH = 4,3; volume total: 25 mL; e massa de amostra: 0,1 g. Tempo de extração: 30 min. e temperatura de 70 °C

Ensaio	Vol. A (mL)	[H ₂ PO ₄ ⁻] (mol L ⁻¹)	Vol. B (mL)	[NaF] (mol L ⁻¹)	Vol. C (mL)	[EDTA] (mol L ⁻¹)	pH
1	25	0,25	0	0	0	0	4,37
2	0	0	25	0,22	0	0	3,17
3	0	0	0	0	25	0,05	4,60
4	12,5	0,125	0	0	12,5	0,025	4,50
5	12,5	0,125	12,5	0,11	0	0	3,26
6	0	0	12,5	0,11	12,5	0,025	3,37
7	8,33	0,0833	8,33	0,0733	8,33	0,0166	3,52
8	16,67	0,1666	4,17	0,0366	4,17	0,0083	3,64
9	4,17	0,0417	4,17	0,0366	16,67	0,0333	3,68
10	4,17	0,0417	16,67	0,1466	4,17	0,0083	3,37

3.10.2. Metais adsorvidos, co-precipitados e ocluídos nos óxidos de manganês

Embora os óxidos de manganês não sejam minerais muito comumente descritos nos latossolos, dada a grande importância desses componentes na retenção de metais pesados (McKENZIE, 1980 e 1989; ZAZOSKI e BURAU, 1988), procurou-se otimizar o método proposto por CHAO (1972), que é o mais usado na dissolução desta fase. Esse método consiste na redução do MnO₂, a frio, por uma mistura de NH₂OH.HCl 0,1 mol L⁻¹ e HNO₃ 0,01 mol L⁻¹. Segundo ele e reforçado por SHUMAN (1982), o método apresenta boa seletividade em relação aos óxidos de ferro, com dissoluções menores que 1% dos óxidos cristalinos e cerca de 10% dos amorfos.

Utilizando o método de Chao, para extração de metais de materiais ricos em óxidos de ferro e manganês, TIPPING et al. (1985) perceberam que, embora a extração do manganês fosse total, havia redistribuição dos metais, falseando o resultado final do fracionamento. Utilizando microscopia eletrônica, equipada

com microsonda, esses autores perceberam que o Ca, originalmente ligado aos óxidos de ferro, era totalmente extraído com hidroxilamina, enquanto 67% do Pb ligado aos óxidos de manganês só era extraído na fase seguinte, com oxalato. Aqueles autores atribuíram esses problemas à acidez, que era elevada suficientemente para dessorção do Ca dos óxidos de ferro, porém era baixa para evitar que o Pb, liberado pela destruição do MnO_2 , fosse readsorvido nos óxidos de ferro remanescentes.

Conforme o exposto, a otimização proposta visa adicionar glicina, com dupla função, no tamponamento do pH e na complexação dos metais extraídos, buscando minimizar processos de precipitação/readsorção. Além disso, a utilização do planejamento de misturas ternárias possibilitaria a otimização das concentrações dos três componentes, resultando em combinações que forneceriam o máximo de recuperação e que poderiam ser escolhidas conforme as características dos solos e das marchas a serem utilizadas. Para tal, utilizou-se um planejamento hexagonal, com pseudocomponentes, visando obter uma concentração mínima de cada reagente na mistura, já que não se esperava que qualquer um deles isoladamente, com exceção da hidroxilamina, tivesse capacidade de dissolução de MnO_2 (Quadro 8).

Foram utilizados nas extrações uma amostra de concreção natural de MnO_2 (MnO_2 nat.), moída e peneirada ($< 0,177$ mm), e um reagente p.a. (MnO_2 sint.). A amostra natural possuía 28,7% de MnO_2 e 25,07% de Fe_2O_3 e já continha $573,7 \mu\text{g g}^{-1}$ de Zn, $180,7 \mu\text{g g}^{-1}$ de Pb, $48,3 \mu\text{g g}^{-1}$ de Ni e $1.032 \mu\text{g g}^{-1}$ de Cu. Ambas as amostras ainda foram incubadas com os metais de interesse, visando atingir um teor final de $10 \mu\text{mol g}^{-1}$ de cada metal.

Quadro 8 – Planejamento utilizado para extração de metais ocluídos ou fortemente adsorvidos em óxidos de manganês. Modelos utilizados: MnO₂ natural e sintético. Componentes: A = NH₂OH.HCl 0,3 mol L⁻¹; B = HNO₃ 0,1 mol L⁻¹; C = glicina 0,1 mol L⁻¹; volume total: 25 mL; e massa de amostra: 0,1 g. Tempo de extração: 30 min. e temperatura ambiente

Ensaio	Vol. A (mL)	[NH ₂ OH.HCl] (mol L ⁻¹)	Vol. B (mL)	[HNO ₃] (mol L ⁻¹)	Vol. C (mL)	[Glicina] (mol L ⁻¹)
1	17,5	0,210	1,25	0,005	6,25	0,025
2	17,5	0,210	6,25	0,025	1,25	0,005
3	11,875	0,1425	11,875	0,0475	1,25	0,005
4	6,25	0,075	17,5	0,07	1,25	0,005
5	1,25	0,015	17,5	0,07	6,25	0,025
6	1,25	0,015	11,875	0,0475	11,875	0,0475
7	1,25	0,015	6,25	0,025	17,5	0,07
8	6,25	0,075	1,25	0,005	17,5	0,07
9	11,875	0,1425	1,25	0,005	11,875	0,0475
10	13,575	0,1629	5,7	0,0228	5,7	0,0228
11	5,7	0,0684	13,575	0,0543	5,7	0,0228
12	5,7	0,015	5,7	0,0228	13,575	0,0543
13	8,325	0,0999	8,325	0,0333	8,325	0,0333

3.10.3. Metais ligados à matéria orgânica

Para esta fase foram testados dois tipos de misturas extratoras, uma delas usando uma mistura de agentes quelantes, descritos na literatura como eficientes na remoção de metais ligados à fração orgânica (PICKERING, 1981), outra solução extratora oxidante, adaptada de SHUMAN (1982).

A mistura ternária de agentes complexantes foi composta de EDTA (sal dissódico), DTPA (sal trissódico) e Na₄P₂O₇, sendo a concentração dos três componentes puros iguais entre si a 0,1 mol L⁻¹. O planejamento utilizado foi o “simplex-centroid” (Quadro 9); como amostra, utilizou-se o ácido húmico-modelo incubado com cobre, uma vez que se admite ser este o metal mais fortemente retido nos compostos orgânicos do solo (STEVENSON, 1994).

Quadro 9 – Planejamento utilizado para extração de metais complexados com a matéria orgânica. Modelo utilizado: ácido húmico-modelo incubado com Cu^{2+} . Componentes: A = EDTA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; B = DTPA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; C = $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; volume total: 25 mL; e massa de amostra: 0,1 g. Tempo de extração: 30 min. e temperatura: ambiente

Ensaio	Vol. A (mL)	[EDTA] (mol L^{-1})	Vol. B (mL)	[DTPA] (mol L^{-1})	Vol. C (mL)	$[\text{P}_2\text{O}_7^{4-}]$ (mol L^{-1})	pH
1	25	0,1	0	0	0	0	4,32
2	0	0	25	0,1	0	0	5,90
3	0	0	0	0	25	0,1	10,15
4	12,5	0,05	0	0	12,5	0,05	7,34
5	12,5	0,05	12,5	0,05	0	0	5,12
6	0	0	12,5	0,05	12,5	0,05	8,55
7	8,33	0,033	8,33	0,033	8,33	0,033	7,29
8	16,67	0,667	4,17	0,166	4,17	0,166	6,02
9	4,17	0,166	4,17	0,166	16,67	0,667	8,59
10	4,17	0,166	16,67	0,667	4,17	0,166	7,04

Utilizou-se ainda, para a fração orgânica, o método proposto por SHUMAN (1983), que emprega NaOCl $0,7 \text{ mol L}^{-1}$, pH 8,5, para oxidação dos compostos orgânicos. Contudo, como se observou, a precipitação de PbO_2 e Ni(OH)_3 , pela oxidação dos metais Pb^{2+} e Ni^{2+} pelo hipoclorito e, visando reduzir problemas de readsorção dos demais metais, incluiu-se uma extração final com EDTA, visando à minimização dos problemas citados. Nesse sentido, várias concentrações de EDTA e outros complexantes (DTPA e $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$), bem como o momento de adição destes (antes ou depois do hipoclorito), foram testados.

Como amostras, foi utilizado o ácido húmico-modelo incubado com todos os metais pesados em estudo.

3.10.4. Metais adsorvidos muito fortemente, co-precipitados ou ocluídos nos óxidos de alumínio cristalinos

Com base no tratamento com NaOH $1,25 \text{ mol L}^{-1}$, em banho-maria, por uma hora, a $75 \text{ }^\circ\text{C}$ (KÄMPF e SCHWERTMANN, 1982), que

se mostrou ineficiente. Em testes prévios, propôs-se a mistura ternária composta por NaOH, NaF e EDTA. A função dos dois primeiros seria solubilizar o $\text{Al}(\text{OH})_3$ pela formação de complexos solúveis (HSU, 1989; LINDSAY, 1979), enquanto o EDTA, além de poder complexar Al^{3+} , tem a função principal de evitar que os metais extraídos se precipitem nos elevadíssimos valores de pH atingidos ou sejam reabsorvidos em outras fases.

O planejamento experimental foi do tipo “simplex-centroid”, com os detalhes descritos no Quadro 10.

A eficiência da dissolução de gibbsita, bem como um possível ataque à caulinita, foi avaliada por DRX, ATD e MEV e pelos teores de Al e Si extraídos. Avaliaram-se ainda os ataques aos óxidos de ferro, pelos teores de Fe extraídos, analisados por absorção atômica. As análises foram feitas em chama de $\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_2$ para Al e Si e $\text{Ar}/\text{C}_2\text{H}_2$ para o Fe.

Quadro 10 – Planejamento utilizado para extração de metais ocluídos ou fortemente adsorvidos em óxidos de alumínio cristalinos. Modelos utilizados: bauxitas e solos gibsíticos (n^o 2 e 4). Componentes: A = NaOH 2,0 mol L⁻¹; B = NaF 0,2 mol L⁻¹; C = EDTA 0,1 mol L⁻¹; volume total: 25 mL; e massa de amostra: 0,1 g. Tempo de extração: até uma hora e temperatura de 75 °C

Ensaio	Vol. A (mL)	[NaOH] (mol L ⁻¹)	Vol. B (mL)	[NaF] (mol L ⁻¹)	Vol. C (mL)	[EDTA] (mol L ⁻¹)	pH
1	25	2,0	0	0	0	0	14,31
2	0	0	25	0,2	0	0	9,01
3	0	0	0	0	25	0,1	4,35
4	12,5	1,0	0	0	12,5	0,05	13,32
5	12,5	1,0	12,5	0,1	0	0	13,38
6	0	0	12,5	0,1	12,5	0,1	5,05
7	8,33	0,667	8,33	0,0667	8,33	0,0333	13,23
8	16,67	1,334	4,17	0,0336	4,17	0,0168	13,41
9	4,17	0,336	4,17	0,0336	16,67	0,0667	13,50
10	4,17	0,336	16,67	0,1334	4,17	0,0168	13,50

3.10.5. Metais adsorvidos muito fortemente, co-precipitados ou ocluídos nos óxidos de ferro amorfos

Para a fração de metais ligada a óxidos de ferro amorfos, foi elaborado um fatorial $3^2 \times 2$, com base no procedimento proposto por CHAO e ZHOU (1983). Foram testadas misturas dos reagentes ($\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ e HCl) em três níveis (0,1; 0,25; e 0,4 mol L^{-1}), com duas temperaturas (50 e 70 °C).

O planejamento experimental, para cada temperatura, está descrito no Quadro 11. Foi utilizado como amostra a ferridrita sintética, incubada com os metais em estudo, e analisou-se, além dos referidos metais, o Fe solubilizado.

Quadro 11 – Planejamento utilizado para extração de metais ocluídos ou fortemente adsorvidos em óxidos de ferro amorfos com misturas de $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ e HCl . Modelo utilizado: ferridrita sintética. Volume total: 20 mL; e massa de amostra: 0,1 g. Tempo de extração: 25 min. e temperatura de 50 °C e 70 °C

Ensaio	$[\text{NH}_2\text{OH.HCl}]$ (mol L^{-1})	$[\text{HCl}]$ (mol L^{-1})
1	0,1	0,1
2	0,25	0,1
3	0,4	0,1
4	0,1	0,25
5	0,25	0,25
6	0,4	0,25
7	0,1	0,4
8	0,25	0,4
9	0,4	0,4

3.10.6. Metais adsorvidos muito fortemente, co-precipitados ou ocluídos nos óxidos de ferro cristalinos

Foram testadas duas misturas extratoras redutoras. A primeira, alcalina, foi composta de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, citrato de sódio e EDTA. O primeiro reagente, com a função de reduzir o Fe (III) do óxido, provocando o colapso da estrutura cristalina. O citrato e o EDTA são agentes complexantes que visam evitar a precipitação e a readsorção dos metais extraídos (EDTA, principalmente) e complexar o Fe, auxiliando na sua remoção da superfície do óxido e manutenção em solução (citrato, principalmente).

As concentrações dos componentes puros foram estabelecidas com base em pesquisas bibliográficas de uma série de métodos, como AGUILERA e JACKSON (1956), MEHRA e JACKSON (1960) e HOLMGREN (1967). O pH ótimo dos componentes foi estabelecido, em torno de 7,3, que, segundo AGUILERA e JACKSON (1956), propicia maior poder de redução dos óxidos de ferro e menor possibilidade de formação de sulfetos. O planejamento experimental utilizado foi um hexagonal, com pseudocomponentes, conforme mostrado no Quadro 12. A temperatura utilizada, segundo esses autores, não deve ultrapassar 45 °C, para evitar a decomposição do ditionito.

Com base em RUEDA et al. (1992), definiram-se as faixas de concentração de citrato e EDTA a serem testadas e, em função delas, as concentrações dos componentes puros.

Outro planejamento com misturas redutoras (Quadro 13) baseou-se no trabalho de PARIDA et al. (1997) e foi montado, com pseudocomponentes, utilizando HCl, ácido ascórbico e citrato como componentes puros.

Para fins de comparação, utilizaram-se mais dois métodos na solubilização de Fe dos componentes-modelo, o de SHUMAN (1982) e o de AGUILERA e JACKSON (1956).

Quadro 12 – Planejamento utilizado para extração de metais ocluídos ou fortemente adsorvidos em óxidos de ferro cristalinos. Modelos utilizados: hematitas e goethitas, naturais e sintéticas. Componentes: A = $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 0,5 mol L⁻¹; pH 7,5 B = EDTA 0,1 mol L⁻¹; pH 6,0 C = citrato de sódio 0,6 mol L⁻¹; pH 7,3; volume total: 25 mL; e massa de amostra: 0,1 g. Tempo de extração: 120 min. e temperatura de 40 °C

Ensaio	Vol. A (mL)	[Na ₂ S ₂ O ₄] (mol L ⁻¹)	Vol. B (mL)	[EDTA] (mol L ⁻¹)	Vol. C (mL)	[Citrato] (mol L ⁻¹)
1	17,5	0,350	1,25	0,005	6,25	0,150
2	17,5	0,350	6,25	0,025	1,25	0,030
3	11,875	0,238	11,875	0,048	1,25	0,030
4	6,25	0,125	17,5	0,070	1,25	0,030
5	1,25	0,025	17,5	0,070	6,25	0,150
6	1,25	0,025	11,875	0,048	11,875	0,285
7	1,25	0,025	6,25	0,025	17,5	0,420
8	6,25	0,125	1,25	0,005	17,5	0,420
9	11,875	0,238	1,25	0,005	11,875	0,285
10	13,575	0,272	5,7	0,023	5,7	0,137
11	5,7	0,114	13,575	0,054	5,7	0,137
12	5,7	0,114	5,7	0,023	13,575	0,326
13	8,325	0,166	8,325	0,033	8,325	0,200

Quadro 13 – Planejamento utilizado para extração de metais ocluídos ou fortemente adsorvidos em óxidos de ferro cristalinos. Modelos utilizados: hematitas e goethitas, naturais e sintéticas. Componentes: A = HCl 6 mol L⁻¹; B = ácido ascórbico (ác. asc.) 0,15 mol L⁻¹; C = citrato de sódio 0,2 mol L⁻¹; pH 4,7; volume total: 25 mL; e massa de amostra: 0,1 g. Tempo de extração: até 45 min. e temperatura de 70 °C

Ensaio	Vol. A (mL)	[HCl] (mol L ⁻¹)	Vol. B (mL)	[Ác. asc.] (mol L ⁻¹)	Vol. C (mL)	[Citrato] (mol L ⁻¹)
1	17,5	4,200	1,25	0,0075	6,25	0,050
2	17,5	4,200	6,25	0,0375	1,25	0,010
3	11,875	2,850	11,875	0,0713	1,25	0,010
4	6,25	1,500	17,5	0,1050	1,25	0,010
5	1,25	0,300	17,5	0,1050	6,25	0,050
6	1,25	0,300	11,875	0,0713	11,875	0,095
7	1,25	0,300	6,25	0,0375	17,5	0,140
8	6,25	1,500	1,25	0,0075	17,5	0,140
9	11,875	2,850	1,25	0,0075	11,875	0,095
10	13,575	3,258	5,7	0,0342	5,7	0,046
11	5,7	1,360	13,575	0,08146	5,7	0,046
12	5,7	1,360	5,7	0,0342	13,575	0,109
13	8,325	2,000	8,325	0,0500	8,325	0,067

3.10.7. Fração solúvel + trocável

Para a fração solúvel + trocável, utilizou-se KNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, a frio, com agitação por 30 minutos (condições determinadas em experimentos preliminares).

3.10.8. Fração residual

Finalmente, a fração residual foi obtida por digestão em forno de microondas QWAVE 3000 (QUESTRON), em tubos herméticos de “teflon” de 200 psi (1,4 MPa), com uma mistura de $\text{HCl}/\text{HNO}_3/\text{HF}$ e posterior eliminação do fluoreto com ácido bórico. Foram testadas diferentes condições (pressão, temperatura, tempo e composição da mistura) até que não fosse detectado nenhum resíduo para todos os solos testados.

3.11. Extração seqüencial dos metais nos solos incubados

Após a otimização das regiões de máxima extração de metais pesados, para cada planejamento experimental, foram realizados testes das mesmas misturas, em outras fases, para avaliar o grau de interferência nessas últimas. A avaliação da ocorrência de readsorção foi efetuada pela comparação da quantidade de metal extraída, por uma mistura otimizada, de uma determinada fase incubada, com a extração dos metais da mesma fase, em mistura com uma segunda fase não-incubada.

Após a ponderação dos resultados de máximas extrações, com mínimos ataques indesejados, definiu-se um método que foi utilizado na extração seqüencial dos metais pesados nos solos incubados. O método, com os argumentos para sua montagem, encontra-se na seção Resultados e Discussão.

Todos os reagentes utilizados nas extrações e no preparo de quaisquer soluções foram de grau analítico, e a água utilizada foi destilada e deionizada.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterizações física, química e mineralógica dos solos incubados

Nos Quadros 14, 15 e 16, encontram-se as características físicas e químicas dos solos selecionados para os experimentos de incubação com os metais e para o teste da marcha de extração seqüencial em desenvolvimento. Observou-se, pelas características texturais dos solos (Quadro 14), que todos apresentavam relação silte/argila do horizonte B menor do que 0,6, de acordo com um dos critérios para inclusão na classe dos latossolos, e que o gradiente textural do solo PA o caracteriza como um argissolo (EMBRAPA, 1999). Ainda de acordo com os valores do Quadro 14, podem-se incluir os solos nas seguintes classes texturais: muito argiloso (LP, LU), argiloso (LR), textura média (PA); São solos com elevados teores de argila e, em conseqüência, altas superfícies de contato. Essas características são de importância capital no entendimento dos equilíbrios sólido-solução, envolvendo metais pesados e os solos, uma vez que a magnitude dos fenômenos de sorção desses metais no solo aumenta com a área de contato e que eles se dão principalmente com os minerais da fração argila, que são quimicamente mais ativos.

Todos os solos citados apresentaram valores de pH em água na região ácida e valores de pH em KCl ainda menores que os primeiros (Quadro 15). A

elevada acidez é típica de solos muito intemperizados, e os menores valores de pH em KCl indicaram uma possível predominância de carga negativa. Contudo, a baixa CTC evidencia que a quantidade das cargas negativas é baixa, o que permite que sejam classificados como latossolos, $CTC < 17 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ (EMBRAPA, 1999). Os valores baixos de pH, associados à baixa capacidade de troca catiônica dos solos, podem ser responsáveis pela maior mobilidade dos metais pesados nesses solos (PICKERING, 1981).

Quadro 14 – Textura, superfície específica, densidade do solo e densidade de partículas dos solos utilizados

		Textura			Superfície. Específica (EGME)		Densidade	
		Areia	Silte	Argila	Da Argila	da TFSA	Solo	Partículas
		g kg ⁻¹			m ² g ⁻¹		g cm ⁻³	
LR	1	520	130	350	238,29	83,40	1,40	2,85
	2	400	130	470	111,38	52,35	1,04	2,81
LP	3	40	70	890	264,84	235,71	0,96	2,53
	4	50	90	860	279,84	240,66	1,11	2,46
LU	5	320	70	610	277,36	169,19	0,81	2,53
	6	270	60	670	214,68	143,84	1,28	2,70
PA	7	830	0	170	320,11	54,42	1,32	2,53
	8	660	0	340	173,44	58,96	1,51	2,63

Quadro 15 – Caracterização química dos materiais de solo avaliados

		pH		C.O.	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H+Al	SB	CTC (t)	CTC (T)	V	m
		H ₂ O	KCl											
		g kg ⁻¹												
LR	1	5,4	4,4	14,6	0,2	1,7	0,8	0,3	4,0	2,7	3,0	6,7	40	10
	2	5,0	4,3	4,0	0,0	0,2	0,1	0,5	3,3	0,3	0,8	3,6	9	60
LP	3	4,9	4,2	25,4	0,1	0,1	0,1	0,6	7,3	0,3	0,9	7,6	4	69
	4	5,2	5,0	10,8	0,0	0,2	0,0	0,0	3,0	0,2	0,2	3,2	5	0
LU	5	3,7	3,6	44,5	0,0	0,2	0,0	3,0	14,5	0,2	3,2	14,7	1	93
	6	4,5	4,6	5,7	0,0	0,2	0,0	0,0	2,0	0,2	0,2	2,2	9	0
PA	7	4,8	4,2	9,8	0,1	0,8	0,3	0,4	4,0	1,2	1,6	5,2	24	25
	8	4,6	4,0	4,8	0,1	0,2	0,1	1,0	3,0	0,4	1,4	3,4	12	72

Quadro 16 – Teores de caulinita e gibbsita na fração argila, calculados através da análise térmica diferencial (ATD) nas amostras de solos estudadas

Solos		Caulinita	Gibbsita
		-----g kg ⁻¹ -----	
LR	1	479,4	137,3
	2	483,8	188,6
LP	3	197,2	573,2
	4	220,3	684,7
LU	5	510,8	64,7
	6	464,5	46,1
PA	7	788,3	Nd
	8	758,7	Nd

nd Não detectado.

Os dados das análises químicas dos solos no extrato obtido pelo ataque sulfúrico e as relações K_i e K_r (dados não mostrados) permitiram a sua classificação mineralógica, segundo EMBRAPA (1999), da seguinte forma: LR – caulínítico – hematítico ($K_i > 0,75$ e $K_r < 0,75$); LP – gibbsítico ($K_i < 0,75$ e $K_r \leq 0,75$ e %Gb > 40 , pelo ATD); LU - caulínítico – oxídico ($K_i > 0,75$ e $K_r \leq 0,75$); e PA – caulínítico ($K_i < 0,75$ e $K_r > 0,75$). Os resultados obtidos pelas análises mineralógicas por ATD (Quadro 16) e difração de raios X (Quadro 17) confirmaram essa classificação.

Os teores de caulinita e gibbsita das frações argila das amostras dos solos (Quadro 16) confirmaram a presença de elevadas quantidades de caulinita, com ausência de gibbsita, no PA. Pôde-se observar, ainda, que cerca de 50% da massa da argila do LU é composta de caulinita, com pouca gibbsita (4,6 e 6,5%), e que o LP apresenta cerca do triplo de gibbsita (57–68%) em relação à caulinita. Já no LR, embora mais caulínítico do que gibbsítico, os teores dos dois minerais são os mais próximos entre si, dentre todos os solos. No Quadro 17, pode-se confirmar, de forma qualitativa, a ocorrência dos principais minerais presentes nas diferentes frações granulométricas dos solos em questão.

Quadro 17 – Resultados da difração de raios X realizadas nas frações das amostras de solos estudadas

Solos	Areia	Silte	Argila	Argila Desferrificada
1	Quartzo	Quartzo Hematita Maghemita	Caulinita Hematita Gibbsita Goethita Anatásio Maghemita	Caulinita Gibbsita
2	Quartzo Ilmenita	Quartzo Hematita Goethita Ilmenita Anatásio Maghemita	Caulinita Gibbsita Hematita Goethita Anatásio Mica	Caulinita Gibbsita
3	Quartzo Gibbsita	Gibbsita Anatásio Caulinita Goethita	Caulinita Gibbsita Goethita	Caulinita Gibbsita Anatásio
4	Quartzo Gibbsita Anatásio Caulinita	Gibbsita Anatásio Quartzo Caulinita Goethita	Gibbsita Anatásio Caulinita Goethita Rutilo	Gibbsita Caulinita Anatásio
5	Quartzo Mica Feldspato	Quartzo Mica Caulinita Gibbsita Rutilo Goethita	Caulinita Goethita Gibbsita	Caulinita Gibbsita
6	Quartzo	Caulinita Mica Gibbsita Goethita	Caulinita Goethita Gibbsita	Caulinita Gibbsita
7	Quartzo Feldspato	----	Caulinita Gibbsita Goethita	Caulinita Gibbsita
8	Quartzo Feldspato	----	Caulinita Gibbsita Goethita	Caulinita Gibbsita

A ordem de colocação dos minerais no Quadro 17 obedeceu a uma avaliação semiquantitativa, pelo DRX, sendo os primeiros a aparecer os que apresentaram os picos de maior intensidade nos difratogramas. Verificou-se ainda, pelos resultados da análise por DRX, a ausência de minerais 2:1 na fração argila e de minerais primários na fração areia na maioria das amostras (1, 2, 3, 4, 6) e pequenas quantidades de mica e feldspato em outras (5, 7 e 8), o que, mais uma vez, atesta o avançado estágio de intemperismo dos solos.

Os teores totais de óxidos de ferro (extraído por ditionito) e de óxidos de ferro amorfos (extraído por oxalato) demonstram ser os solos LR (1 e 2) e LU (5 e 6) os mais ricos nesses óxidos (Quadro 18). A relação Fe_{Ox}/Fe_{Dit} muito baixa evidenciou que, em todos os solos, a maior parte dos óxidos de ferro encontra-se em formas bem cristalizadas. As maiores proporções de óxidos de ferro amorfo, 5% do total, foram encontradas no Argissolo Amarelo (7 e 8), enquanto no horizonte B do LU se registrou a menor proporção (1%). Os maiores teores de óxidos de menor cristalinidade, no horizonte A em relação ao B (3 e 5), provavelmente estejam associados à influência da matéria orgânica na cristalização dos óxidos de ferro, bem como à extração, pelo oxalato, de Fe^{3+} complexado pelos componentes húmicos. Os teores bem mais elevados de carbono orgânico nos horizontes superficiais dos referidos solos (Quadro 15) corroboraram tal afirmativa.

Quadro 18 – Resultados de ferro extraído pelo ditionito e pelo oxalato e relação Fe_{Ox}/Fe_{Dit} das amostras de solos estudadas (fração argila)

Solos	Ditionito	Oxalato	Fe_{Ox}/Fe_{Dit}
	-----g kg ⁻¹ -----		
1	125,9	3,22	0,03
2	126,5	3,47	0,03
3	27,3	1,22	0,04
4	28,8	0,51	0,02
5	72,6	3,78	0,05
6	81,6	0,92	0,01
7	25,8	1,27	0,05
8	29,0	1,44	0,05

4.2. Caracterizações química, física e mineralógica dos componentes-modelo

4.2.1. Bauxitas e caulinita-modelo (CM)

As análises de DRX das amostras de bauxita revelaram que a amostra de bauxita fina (BF) apresenta basicamente caulinita e gibbsita, na sua composição mineralógica, sendo a caulinita o principal mineral. A análise quantitativa, por ATD, da amostra BF confirmou a predominância da caulinita (69%) sobre a gibbsita (23,3%). Já a bauxita grossa (BG) possui baixo teor de caulinita (12,6% pelo ATD), enquanto o seu teor de gibbsita é de 78% pela TG.

A caulinita-modelo (CM) não apresentou quantidades apreciáveis de nenhum outro mineral, sendo detectadas somente pequenas quantidades de mica.

A análise térmica diferencial das amostras de bauxita e de caulinita-modelo revelou picos endotérmicos, de perda de água com mínimos em torno de 310 e 335 °C para a gibbsita e em cerca de 530 a 570 °C para a caulinita. A curva de ATD, bem como de DRX, evidenciaram a pureza da caulinita-modelo, em termos de contaminação com gibbsita. A análise quantitativa da caulinita-modelo por TG e ATD resultou em 95 e 101% de caulinita, respectivamente.

A DMC (001) da caulinita e a DMC (002) da gibbsita dos componentes-modelo e dos solos, além dos índices de cristalinidade da caulinita destes, estão apresentadas no Quadro 19.

Observou-se que as caulinitas presentes nos modelos (BF e CM) apresentaram DMC (001) semelhantes entre si e dentro da faixa apresentada pelos solos utilizados. Em relação ao IC_{HB} , as caulinitas dos modelos apresentaram graus semelhantes de cristalinidade, embora menores do que os dos solos. Notou-se que, em relação à caulinita-padrão, todas as demais apresentaram baixa cristalinidade pelo IC_{HB} . Já utilizando o índice de Hinckley (não calculado para os solos), observou-se diferença marcante de cristalinidade entre a caulinita CM e a da BF, com a primeira se aproximando mais da caulinita da Geórgia.

Quadro 19 – Valores de dimensão média dos cristais (DMC) perpendiculares aos planos hkl dos minerais e índices de cristalinidade da caulinita dos solos em estudo e de alguns componentes-modelo

Amostra	DMC (nm)		IC _{HB} (Ct)	IC _H (Ct)	
	Ct (001)	Gb (002)			
LR	1	17,9	71,2	9,7	-
	2	19,5	19,5	9,4	-
LP	3	-	60,2	-	-
	4	-	61,0	-	-
LU	5	44,1	75,2	13,2	-
	6	26,4	78,3	13,8	-
PA	7	35,5	-	11,0	-
	8	34,7	-	12,6	-
BG	-	68,3	-	-	-
BF	23,0	68,2	8,3	8,3	0,37
Caulinita-modelo (CM)	21,6	-	8,9	8,9	0,69
Caulinita-padrão da Geórgia	67,8	-	20,0	20,0	0,73

Em relação à gibbsita, pode-se observar que, embora o mineral tenha se concentrado mais na fração grosseira da bauxita BG, não há diferenciação no tamanho do cristal, quando comparado com a BF. Isso pode indicar que a massa era homogênea em termos de tamanho e, durante o processo de remoção dos óxidos de ferro com ditionito/citrato, tenha ocorrido a floculação da maior parte da gibbsita, em tamanho maior do que o de grãos de areia, de forma a ficar retida na peneira de 0,53 mm. De fato, anteriormente ao tratamento com ditionito/citrato, a amostra de bauxita havia sido triturada e peneirada em peneira de 0,177 mm. Isso, contudo, permitiu a obtenção de um componente-modelo rico em gibbsita e com muito pouca caulinita (BG).

Pôde-se observar, ainda, que o DMC (002) da gibbsita das amostras de bauxitas-modelo encontra-se na faixa englobada pelos solos estudados, podendo representar bem a realidade destes em termos de superfície de contato, para a reação com os metais pesados e com os extratores.

4.2.2. Óxidos de ferro e manganês

Como componentes-modelo para a fração óxidos de ferro, sintetizaram-se uma ferridrita (óxido amorfo), uma goethita pura, uma goethita com 12% de substituição por alumínio, uma hematita pura e uma hematita contendo 9% de cobre na estrutura, substituindo o ferro. Como modelos naturais, utilizou-se a fração argila dos horizontes B dos solos LU e LR, que, após tratadas com NaOH 5 mol L⁻¹, apresentaram, quase que exclusivamente, goethita e hematita, respectivamente, no DRX. Os difratogramas dos modelos sintéticos idicam muito boa cristalinidade, com exceção da ferridrita, que não apresentou nenhum pico definido. Um último modelo dessa classe, obtido pela calcinação a 600 °C da fração argila de um Latossolo Ferrífero, apresentou apenas hematita na sua constituição mineralógica. Os modelos com substituição isomórfica foram sintetizados para avaliar a resistência perante extratores e a capacidade e adsorção de metais pesados, conferida pela nova estrutura, uma vez que esses cátions estranhos, que substituem o ferro na estrutura, quando incluídos, afetam o tamanho e a forma do cristal, alterando a superfície exposta. A hematita contendo cobre na estrutura serviu ainda para avaliar a extração de metais ocluídos e, ou, co-precipitados, de maneira que este componente-modelo foi o único dos óxidos de ferro que não foi incubado com os metais pesados.

A inclusão do Cu²⁺ na estrutura da hematita não provocou o aparecimento de nenhum pico novo, referente à outra fase que não fosse Fe₂O₃. No entanto, todo o difratograma foi deslocado para ângulos 2θ menores, o que corresponde a cristais com maiores espaçamentos entre os átomos, provocados, provavelmente, pela acomodação dos íons Cu²⁺, mais volumosos do que os íons Fe³⁺.

A superfície específica, medida por EGME, não variou muito, ficando na faixa de 165 a 169 m² g⁻¹ para as hematitas, 280 a 294 m² g⁻¹ para as goethitas e 320 m² g⁻¹ para a ferridrita.

Os teores de ferro, alumínio e cobre foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica, comprovando a composição dos modelos sintéticos.

O MnO₂ sintético apresentou a maior superfície específica de todos (430 m² g⁻¹), e mostrou-se completamente amorfo aos raios X, não sendo possível a identificação de nenhum pico característico dos minerais dessa família.

A análise por DRX da amostra de MnO₂ natural evidenciou a presença dos minerais pirolusita (Pr) e litioforita (Lf), que correspondem a óxidos de manganês IV, além da presença de quartzo (Qz), feldspatos (Fd) e traços de caulinita (Ct). Não foi identificado nenhum óxido de ferro cristalino por esse método. No entanto, conforme argumentaram TOKASHIKI et al. (1986), minerais como a birnessita apresentam os principais picos coincidentes com os da caulinita e outros minerais, sendo muito difícil a sua identificação.

4.2.3. Ácido húmico-modelo

O ácido húmico-modelo foi caracterizado por titulações potenciométricas e espectroscopicamente nas regiões do infravermelho e do UV/visível. A formação de complexos com os metais pesados foi investigada por EPR.

A análise química (Walkley-Black) evidenciou um teor de carbono orgânico de $551,21 \pm 7,96$ g kg⁻¹, enquanto o teor de cinza (calcinação) foi de $4,97 \pm 1,37$ %, mostrando elevado grau de pureza.

Os espectros de FTIR das amostras de ácido húmico-modelo, puro e incubado com os diferentes metais pesados, foram idênticos, não sendo viável nenhuma inferência a respeito da formação de complexos por essa técnica, como observado por THOMPSON e CHESTERS (1970), TAN (1978) e PICCOLO e STEVENSON (1982). Provavelmente, as baixas concentrações utilizadas nas incubações não foram suficientes para provocar modificações na absorção de nenhuma das bandas do espectro. As bandas observadas nos espectros de FTIR

foram em 3.412 cm^{-1} , atribuída ao estiramento axial da ligação O–H de álcoois, fenóis e ácidos carboxílicos; em 2.920 e 2.848 cm^{-1} , atribuídas a grupos alifáticos ($-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}_3$); em 1.708 cm^{-1} , relativa a grupos carbonila de ácidos carboxílicos e cetonas; em 1.612 e 1.384 cm^{-1} , correspondendo aos estiramentos assimétrico e simétrico de grupos carboxilato; e em 1.252 cm^{-1} , que, segundo SPARK et al. (1997), pode ser atribuída a grupamentos fenólicos.

Os espectros de EPR, apenas sensíveis ao Cu^{2+} , evidenciaram a formação de dois complexos de esfera interna com o metal, cujos parâmetros obtidos por simulação foram os seguintes:

Espécie I: $g// = 2,326$ e $A// = 14,7\text{ mT}$; e

Espécie II: $g// = 2,285$ e $A// = 16,8\text{ mT}$.

Os dados espectroscópicos da espécie I são compatíveis com o Cu (II) coordenado a quatro oxigênios no plano equatorial, enquanto a espécie II corresponde à coordenação do Cu (II) a três oxigênios e um nitrogênio, no plano equatorial. A subtração dos espectros de uma amostra incubada apenas com o Cu de outra incubada simultaneamente com todos os metais indicou que há uma forte competição de um ou de todos os demais metais pelo sítio de complexação II.

A titulação potenciométrica com solução de NaOH e posterior tratamento dos dados aponta para a ocorrência de cinco grupamentos ácidos, cujos valores de pKa e conteúdo, em mmol g^{-1} , são apresentados no Quadro 20.

Quadro 20 – Valores de pKa e quantidades (mmol g^{-1}) dos diferentes grupamentos ácidos do ácido húmico-modelo

Grupamentos Ácidos	pKa	mmol g^{-1}
HA ₁	3,72	1,16
HA ₂	5,23	1,22
HA ₃	6,50	0,89
HA ₄	8,25	0,63
HA ₅	9,93	1,84
TOTAL		5,74

A capacidade de absorção de luz na região ultravioleta apresentou absorvidade grande em 254 nm (g L^{-1}) de 38,09, que corresponde à ocorrência de grupamentos contendo anéis benzênicos. Na região visível, calculou-se a relação E_4/E_6 , que se relaciona com diversas propriedades da molécula húmica, como tamanho da partícula, ou massa molar, concentração de radicais contendo O e CO_2H , dentre outras propriedades, não evidenciando relação direta com a concentração de anéis aromáticos condensados (CHEN et al., 1977). O valor encontrado para a relação E_4/E_6 foi 4,0 que é mais baixo do que os valores encontrados por Shnitzer e Khan (1978), citados por MARTIN NETO et al. (1991), para ácidos húmicos de solos tropicais (entre 5,0 e 5,8).

4.3. Resultados da incubação dos componentes-modelo com os metais pesados

Após incubados, lavados com água deionizada e liofilizados, os diferentes componentes-modelo foram submetidos a uma digestão total e determinação dos teores de metais pesados, originalmente presentes e retidos pela incubação, por espectrofotometria de absorção atômica. Os resultados da porcentagem de retenção de cada metal estão detalhados no Quadro 21. Observe-se, nesse quadro, que a retenção dos metais em todos os componentes-modelo foi elevada, conforme esperado, uma vez que as condições de incubação foram otimizadas.

Em alguns casos, como o Pb na amostra BG, a retenção não foi tão alta, por ter sido usado um valor de pH mais baixo do que o de retenção máxima do metal na gibbsita. Contudo, valores mais altos poderiam provocar a precipitação do $\text{Pb}(\text{OH})_2$, o que é indesejado. Comparando esse resultado com o da caulinita e da bauxita fina, pode-se inferir que a gibbsita presente nesta bauxita possui baixa capacidade de adsorção de Pb, sendo ainda menor do que a da caulinita. Desta forma, a maior retenção da bauxita fina é devida ao seu maior teor de caulinita. Acredita-se que, por ter-se efetuado a incubação do Pb na BG em pH 6,5, valor bem mais baixo do que o ponto de carga zero (PCZ) normal dos óxidos de

alumínio (~ 9,0), a grande quantidade de cargas positivas da superfície tenha dificultado a aproximação e adsorção do Pb^{2+} . Contudo, uma adsorção de mais de 50%, nessas condições, demonstra a ocorrência do fenômeno de adsorção específica na gibbsita, conforme discutido por McBRIDE (1994).

Esses componentes-modelo incubados foram utilizados para testar os extratores e para avaliar processos de readsorção e a interferência do extrator de uma determinada fase em outra.

Quadro 21 – Percentagem de retenção dos metais pesados incubados, em relação às quantidades adicionadas, em alguns dos componentes-modelo

Componente Modelo	Retenção de cada Metal nos Componentes-Modelo (%)				
	Cu	Cd	Pb	Zn	Ni
Bauxita grossa	85,7	78,5	53,7	112,0	96,2
Bauxita fina	93,8	87,0	80,0	100,0	86,3
Caulinita	94,6	88,4	94,2	120,0	95,3
Hematita sint.	95,6	54,6	79,3	95,3	102
Goethita sint.	100,2	96,8	89,7	101,3	100
Goethita – Al	100,5	52,0	92,7	87,0	100
Gt nat. ¹	117,37	54,59	68,97	52,66	125,7
Hm nat. ²	119,33	50,79	52,12	49,38	108,6
Ferridrita	96,0	70,0	85,0	100,0	98,5
MnO ₂ sint.	98,5	97,3	88,1	100,0	89,61
MnO ₂ nat.	200,6	88,83	92,55	87,74	78,55
Ácidos húmicos	99,3	60,0	95,0	90,0	81,0

1 – Obtido pelo tratamento da fração argila do solo 6 (LU_B) com NaOH 5 mol L⁻¹ (KÄMPF e SCHWERTMANN, 1982). 2 – Obtido pelo tratamento da fração argila do solo 2 (LR_B) com NaOH 5 mol L⁻¹ (KÄMPF e SCHWERTMANN, 1982).

4.4. Resultados da incubação dos solos com os metais pesados, com ou sem adição de CaCO₃

Os teores totais ($\mu\text{g g}^{-1}$) dos metais pesados adicionados aos solos, bem como a porcentagem de retenção de cada um, estão apresentados no Quadro 22. No cálculo do percentual retido, levou-se em consideração a massa total adicionada via solução. Valores superiores a 100% podem significar que o metal já existia no solo antes da incubação, em qualquer uma das fases existentes.

O solo 2 (LR_B) foi o que apresentou maior percentual de retenção de todos os metais, exceto Pb. Para todos os demais metais, o percentual retido ultrapassou em muito os 100%. Como esse é um solo de uso agrícola muito intenso, as concentrações originais mais elevadas podem ser explicadas pela aplicação de fertilizantes e defensivos, ao longo dos anos de utilização. A mesma tendência se observou no horizonte A do referido solo (1). O fato de os percentuais serem menores não inviabiliza a hipótese de aporte de metais pesados via insumos, nem significa que as culturas estão retirando intensamente esses metais, uma vez que o percentual retido é calculado em função dos teores adicionados, que são duas vezes maiores no horizonte A. Dessa forma, teores originais da mesma magnitude representam percentuais diferentes nos dois horizontes. Por tratar-se de um solo originário de rochas máficas contendo teores naturais mais elevados de metais-traço (OLIVEIRA et al., 2000), parte dos teores originais pode ser herdada do material de origem. Outro solo que apresentou teores originais elevados foi o LU (5 e 6). Em relação ao Cd, as amostras de horizontes B apresentaram teores em torno de $7 \mu\text{g g}^{-1}$, em vez de $5 \mu\text{g g}^{-1}$, como seria esperado. Isso pode ter sido ocasionado por um erro sistemático na incubação. Em outras palavras, a solução utilizada na incubação dos horizontes B poderia estar mais concentrada do que deveria.

Quadro 22 – Teores totais e percentuais de retenção dos metais pesados nos solos incubados

Amostra		Cd		Cu		Ni		Pb		Zn	
		$\mu\text{g g}^{-1}$	% retida	$\mu\text{g g}^{-1}$	% retida	$\mu\text{g g}^{-1}$	% retida	$\mu\text{g g}^{-1}$	% retida	$\mu\text{g g}^{-1}$	% retida
1	LR _A	10,26 ± 0,60	102,60 ± 6,00	304,71 ± 5,90	121,88 ± 2,36	177,12 ± 6,40	118,08 ± 4,27	289,80 ± 10,95	96,60 ± 3,65	131,26 ± 6,18	131,26 ± 6,18
2	LR _B	7,20 ± 0,44	144,00 ± 8,8	213,60 ± 1,66	170,88 ± 0,66	138,43 ± 8,20	184,57 ± 10,9	148,49 ± 8,72	98,99 ± 5,81	112,30 ± 40,55	224,6 ± 81,10
3	LP _A	11,88 ± 0,26	118,80 ± 2,60	252,34 ± 0,88	100,94 ± 0,35	163,69 ± 5,71	109,13 ± 3,81	281,71 ± 7,06	93,90 ± 2,35	97,58 ± 1,35	97,58 ± 1,35
4	LP _B	7,60 ± 0,28	152,00 ± 5,6	123,98 ± 1,09	99,19 ± 0,44	108,70 ± 5,87	144,94 ± 7,82	124,77 ± 4,28	83,18 ± 2,85	55,12 ± 4,82	110,24 ± 1,54
5	LU _A	10,45 ± 0,23	104,5 ± 2,30	232,13 ± 4,25	92,85 ± 1,70	184,00 ± 0,82	122,67 ± 0,55	379,45 ± 21,20	126,48 ± 7,07	95,66 ± 1,93	95,66 ± 1,93
6	LU _B	7,46 ± 0,29	149,20 ± 5,8	153,93 ± 4,18	123,15 ± 1,67	107,22 ± 4,65	142,96 ± 6,20	184,22 ± 1,89	122,81 ± 1,26	90,71 ± 3,54	181,40 ± 7,08
7	PA _A	8,43 ± 0,24	84,30 ± 2,40	176,60 ± 2,58	70,64 ± 1,03	150,03 ± 3,80	100,02 ± 2,53	229,61 ± 11,27	76,54 ± 3,76	81,50 ± 7,58	81,50 ± 7,58
8	PA _B	6,40 ± 0,52	128,00 ± 10,40	114,33 ± 0,27	91,47 ± 0,11	74,91 ± 2,31	99,88 ± 3,08	171,38 ± 0,59	114,25 ± 0,39	54,01 ± 3,43	108,02 ± 6,86

Os valores de pH dos solos após a incubação, com e sem calagem, estão apresentados no Quadro 23 . Observou-se que, após a incubação com os metais, o pH em água de todos os solos diminuiu entre 0,05 e 1,74 unidades. Esse fato está de acordo com a ocorrência de reações de adsorção específica dos metais na superfície de óxidos e ácidos orgânicos, que, segundo muitos autores (SPARK et al., 1995; McKENZIE, 1980; BARROW et al., 1989; BRÜMMER et al., 1988; KINNIBURGH e JACKSON, 1982; McBRIDE, 1994), se dá com a retirada de íons H^+ da superfície sólida, reduzindo o pH. De fato, com exceção do LU (4 e 5) e do LP (2 e 3), os horizontes superficiais, que receberam maiores quantidades de metais, apresentaram reduções de pH mais pronunciadas. Como os coquetéis de metais tiveram os valores de pH ajustados previamente para os mesmos dos solos, não é possível atribuir a redução maior no horizonte A a uma hidrólise mais acentuada dos metais e sim à adsorção mais acentuada. As menores variações de pH nos horizontes superficiais dos solos LP e LU poderiam ser atribuídas aos teores mais elevados de matéria orgânica (Quadro 15) desses solos, que propiciariam maior efeito tamponante de pH, além de competir com os óxidos pela complexação dos metais, reduzindo a desprotonação das superfícies oxídicas. Além dos fatores mencionados, o pH inicial, o teor de argila, a superfície específica e a natureza dos componentes minerais e orgânicos contribuem para a ocorrência em maior ou menor extensão de reações envolvendo a liberação de H^+ . Dessa forma, por exemplo, o LU_A, que apresentava o menor pH inicial e o maior teor de matéria orgânica, teve o pH menos afetado pela incubação não só pelos compostos orgânicos, mas também pelo baixo pH inicial, que dificulta as reações de adsorção.

Os valores negativos de ΔpH ($pH_{KCl} - pH_{H_2O}$) diminuíram com a incubação, chegando, para a metade das amostras, a atingir valores positivos (Quadro 23). Esse resultado também é consistente com o modelo de adsorção específica que acrescenta carga positiva do metal (MOH^+) à superfície. Dessa forma, a superfície vai se tornando menos negativa, podendo haver reversão de carga, com a elevação do PCZ. De fato, essa elevação pode ser observada e eleva-se ainda mesmo após a calagem, que restitui a predominância de carga

negativa à superfície; contudo, favorece a adsorção mais forte dos metais mais fracamente retidos. Com a incubação, a correlação entre a variação do ΔpH e a variação do pH em água com a incubação foi altamente significativa, com um valor de 0,98***, indicando que a redução do pH pela incubação com os metais está intimamente ligada à produção de carga positiva na superfície. Observou-se que o único solo que praticamente não teve o valor de ΔpH alterado foi o LU_A (5), sendo também o único que não havia apresentado variação significativa do pH em água, com a incubação. Provavelmente, o baixo pH inicial dessa amostra tenha dificultado a adsorção dos metais na sua fase mineral. Pode ser, ainda, que essa interação tenha sido influenciada pela elevada quantidade de carbono dessa amostra. No caso de a primeira hipótese ser a mais importante no resultado observado, fica clara a importância do controle do pH de incubação das amostras com metais pesados para valores adequados, de preferência iguais aos valores de pH originais, uma vez que a elevada acidez pode falsear a distribuição dos metais, com favorecimento das formas mais disponíveis.

Após a calagem, com a exceção do solo 1, os valores de pH em água foram superiores aos originais (Quadro 23), tendo atingido valores bem elevados nos PA (7 e 8). Os valores de ΔpH voltaram a ficar negativos, evidenciando predominância de carga negativa superficial, contudo foram menores, em módulo, do que os valores iniciais. Como já discutido, isso evidencia a inclusão de carga positiva à superfície pela adsorção dos metais pesados. Provavelmente, após a elevação do pH, mais íons metálicos foram adsorvidos, compensando o efeito da criação de carga negativa. Isso pode ser facilmente verificado com os resultados da extração seqüencial pela redistribuição das formas mais lábeis, favorecendo as mais fortemente retidas (resultados apresentados no item posterior). No caso do LU_B (6), o ΔpH , que já era positivo, aumentou ainda mais após a incubação, embora o pH em água tenha aumentado uma unidade.

Quadro 23 – Valores de pH, ΔpH e PCZ dos solos nas amostras originais, incubadas com coquetel de metais e após incubação e calagem

		Original				Após Incubação				Incubação e Calagem			
		PH		ΔpH ¹	PCZ ²	pH		ΔpH ¹	PCZ ²	pH		ΔpH ¹	PCZ ²
		H ₂ O	KCl			H ₂ O	KCl			H ₂ O	KCl		
LR	1	5,81	4,76	-1,05	3,71	4,84	4,54	-0,30	4,24	5,44	5,14	-0,30	4,84
	2	6,31	5,84	-0,47	5,37	5,80	5,53	-0,33	5,26	6,55	6,10	-0,45	5,65
LP	3	5,30	4,09	-0,94	2,89	4,34	4,20	-0,14	4,06	6,07	5,29	-0,78	4,51
	4	5,83	5,30	-0,53	4,76	4,09	5,13	1,04	6,17	6,72	6,56	-0,16	6,40
LU	5	4,24	3,75	-0,49	3,26	4,19	3,71	-0,48	3,23	5,46	4,76	-0,70	4,06
	6	5,03	4,93	-0,1	4,84	4,20	4,60	0,40	5,00	5,23	5,71	0,48	6,19
PA	7	5,58	4,30	-1,28	3,01	4,19	4,20	0,01	4,21	7,94	6,51	-1,43	5,08
	8	5,01	4,12	-0,89	3,22	3,84	3,97	0,13	4,10	7,90	7,52	-0,38	7,14

1 - ΔpH = pH_{KCl} - pH_{H₂O}.

2 - PCZ = 2pH_{KCl} - pH_{H₂O}.

4.5. Escolha dos reagentes para montagem da metodologia de extração seqüencial

A otimização das soluções extratoras inicia-se pela delimitação prévia das fases possíveis de serem fontes de metais pesados nos solos utilizados. Em função das análises mineralógicas, do pH dos solos e do conhecimento sobre o processo de gênese desses solos, acredita-se que as fases sólidas mais importantes sejam os minerais silicatados 1:1, representados pela caulinita; os óxidos de ferro de boa cristalinidade, como hematita e goethita; os óxidos de ferro de baixa cristalinidade, representados pela ferridrita; óxidos cristalinos de alumínio, como a gibbsita; e os componentes orgânicos, representados pelos ácidos húmicos.

Escolhidas as fases sólidas, delimitam-se os tipos de interações possíveis, entre os metais e essas fases. Segundo os dados de outros trabalhos, os óxidos de Fe, Al e Mn associam-se aos metais por adsorção específica, oclusão e co-precipitação (SPARK et al., 1995; McKENZIE, 1980; BARROW et al., 1989; BRÜMMER et al., 1988; KINNIBURGH e JACKSON, 1982; McBRIDE, 1994). Os compostos orgânicos podem formar complexos solúveis e pouco solúveis com os metais, além da possibilidade de retenção puramente eletrostática (CHAO e ZHOU, 1983; STEVENSON, 1994; LADONIN e MARGOLINA, 1997; LOGAN et al., 1997); e os minerais de argila 1:1 adsorvem os metais específica ou

eletrostaticamente, sendo a adsorção eletrostática o principal processo (ALLOWAY, 1990a; McBRIDE, 1994).

Os resultados das extrações dos metais, pelas misturas dos planejamentos experimentais definidas anteriormente nos Quadros 7 a 13, estão apresentados graficamente, evidenciando-se o percentual recuperado de cada metal pesado, bem como o grau de ataque à fase sólida, inferido das concentrações de Fe, Mn, Al e Si. São apresentados gráficos com os resultados experimentais, bem como os diagramas ternários com as projeções das superfícies de resposta, geradas pelas equações de regressão da modelagem dos percentuais dos metais recuperados.

Os teores de metais extraídos por KNO_3 1 mol L^{-1} (trocáveis), de cada componente-modelo, são apresentados no Quadro 24. Esses valores dão idéia do percentual dos metais, em cada componente-modelo, retido por interações mais fortes do que as puramente eletrostáticas. Dessa forma, descontando o percentual trocável, pode-se avaliar mais seguramente a eficiência dos extratores em recuperar metais mais fortemente retidos.

Quadro 24 – Metais extraídos por KNO_3 1 mol L^{-1} dos diversos componentes-modelo

Componentes-Modelo	Cd		Cu		Ni		Pb		Zn	
	$\mu\text{g g}^{-1}$	%	$\mu\text{g g}^{-1}$	%	$\mu\text{g g}^{-1}$	%	$\mu\text{g g}^{-1}$	%	$\mu\text{g g}^{-1}$	%
Ferridrita	0,28	7,48	34,85	9,82	16,49	12,51	nd	0	6,52	4,22
Hematita sint.	19,42	21,17	46,50	21,49	7,81	2,40	nd	0	3,37	1,66
Goethita sint.	16,40	8,8	44,27	15,56	9,28	2,53	nd	0	nd	0
Al-goet. sint.	65,93	11,27	44,83	5,58	17,69	2,81	nd	0	nd	0
BG	73,68	49,78	57,31	22,90	12,02	5,14	50,31	21,54	22,13	11,12
BF	318,06	79,48	123,10	16,31	65,84	12,99	573,31	33,68	160,81	35,25
Caulinita	125,64	63,26	81,68	67,93	62,16	30,71	16,80	4,30	65,93	39,47
MnO_2 nat.	128,06	28,88	91,26	8,84	35,22	1,79	nd	0	69,98	6,26
MnO_2 sint.	86,29	7,97	53,26	8,51	51,81	9,89	nd	0	72,92	6,37
Ác. Húmico	574,05	54,07	52,11	9,56	510,19	53,63	187,58	9,58	570,88	42,57
Goethita nat. ¹	nd	0	45,81	6,14	28,21	3,82	nd	0	1,87	0,54
Hematita nat. ²	nd	0	47,51	8,32	24,63	3,86	nd	0	0,14	0,04

1 – Obtido pelo tratamento da fração argila do solo 6 (LU_B) com NaOH 5 mol L^{-1} (KÄMPF e SCHWERTMANN, 1982). 2 – Obtido pelo tratamento da fração argila do solo 2 (LR_B) com NaOH 5 mol L^{-1} (KÄMPF e SCHWERTMANN, 1982). 3 – nd = não detectado.

4.5.1. Metais adsorvidos especificamente

Foram extraídos, com o procedimento especificado no Quadro 7, os metais adsorvidos nos óxidos de Fe cristalinos (HmS, GtS, GtAl), nos óxidos de alumínio (BG e BF) e na caulinita-modelo (Ct). Para maior clareza na discussão, os óxidos de ferro foram agrupados separadamente dos demais modelos.

O objetivo da mistura extratora dessa fase é a extração dos metais pesados adsorvidos especificamente na superfície dos óxidos de ferro e de alumínio e na caulinita sem, contudo, promover dissolução apreciável das fases sólidas. Dessa forma, além dos percentuais de recuperação dos metais pesados de interesse, serão apresentados os percentuais de dissolução das fases sólidas, avaliados pela percentagem de Fe, Al e Si extraída, em comparação com a dissolução total.

4.5.1.1. Metais adsorvidos nos óxidos de ferro cristalinos

As projeções das superfícies de resposta dos percentuais de dissolução dos óxidos de ferro, na região experimental, são apresentadas nas Figuras 4 e 5.

Observou-se que o grau de dissolução das fases sólidas não ultrapassou 1,2% na hematita sintética (HmS), 0,5% na goethita sintética pura (GtS) e 0,15% na goethita sintética com 12% (em mol) de Al^{3+} (GtAl). Uma vez que o objetivo é extrair apenas os metais ligados à superfície, é interessante que a dissolução dos óxidos seja mínima.

Dos três óxidos, a HmS é a mais atacada, enquanto a GtAl é a mais resistente. Tanto para a HmS quanto para a GtAl, o ponto 2 é o de maior dissolução, sendo o ponto 10 tão agressivo para a amostra HmS quanto o 2. Na amostra de GtS, contudo, os pontos 5 e 8 apresentaram ataques mais pronunciados, contudo sem ultrapassar 0,5% de dissolução. De forma geral, as misturas mais agressivas às fases sólidas são as que contêm maiores proporções de fluoreto e os mais baixos valores de pH (Quadro 7).

De maneira geral, as regiões de menor ataque aos óxidos de ferro são as próximas do fosfato puro e do 3 EDTA puro; contudo, a recuperação dos metais é muito baixa nesses pontos. Observou-se, pelo formato das linhas de contorno, que os três óxidos apresentam suscetibilidades diferentes às misturas extratoras, no que diz respeito aos percentuais de ferro dissolvidos. Embora, em todos os casos, a tendência de dissolução aumente com a elevação da concentração de fluoreto, no caso da GtS o fluoreto puro ($0,22 \text{ mol L}^{-1}$) não se encontra em região de máxima dissolução, sendo esta limitada pela mistura ternária com 10% de fosfato ($0,025 \text{ mol L}^{-1}$), 82% de NaF ($0,18 \text{ mol L}^{-1}$) e 8% de EDTA ($0,004 \text{ mol L}^{-1}$).

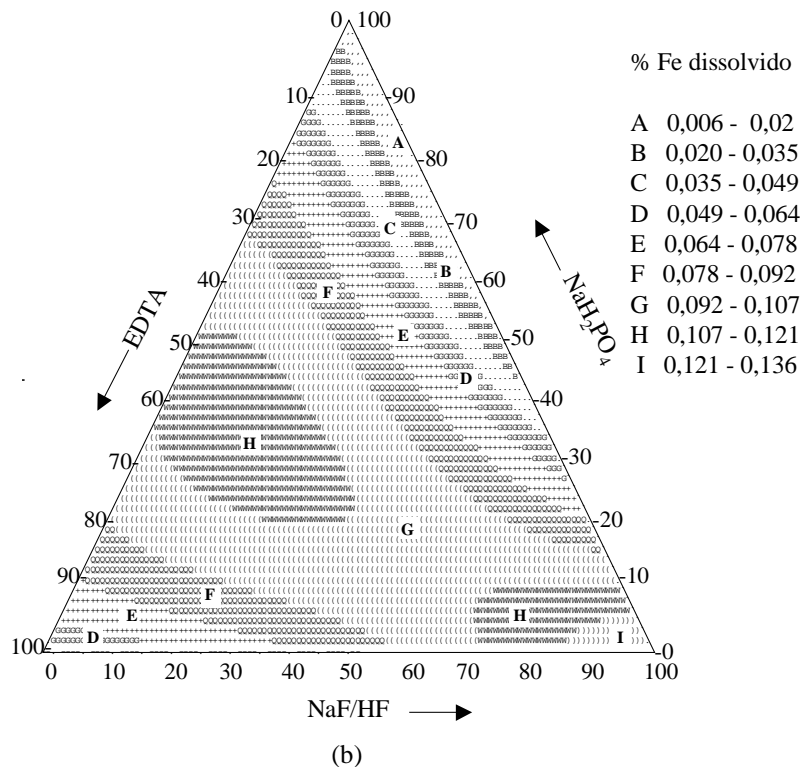
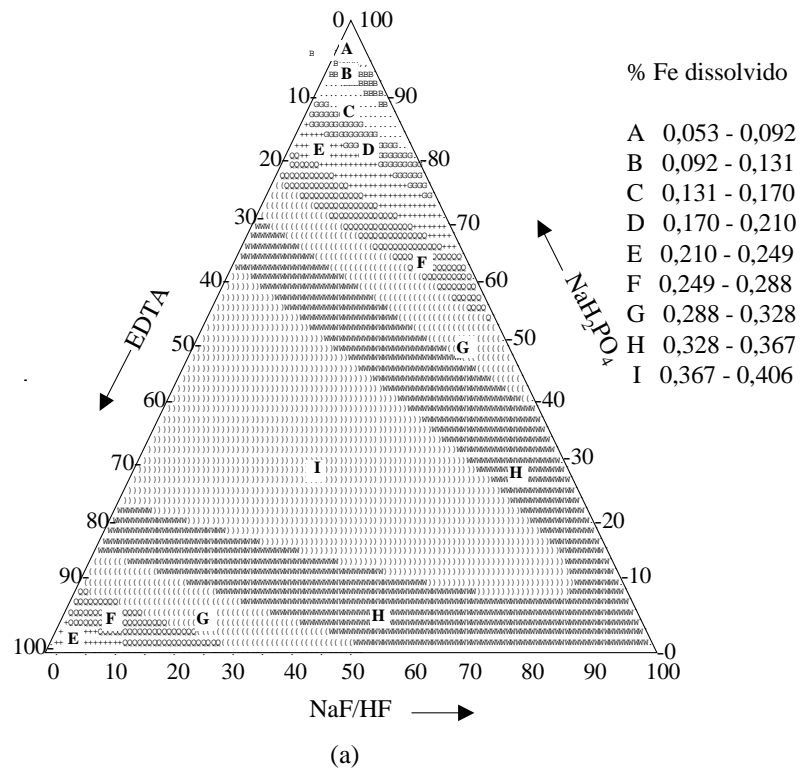


Figura 4 – Projeções das superfícies de resposta da dissolução percentual de Fe das superfícies dos modelos GtS (a) e GtAl (b) na região experimental do modelo de extração de metal adsorvido especificamente.

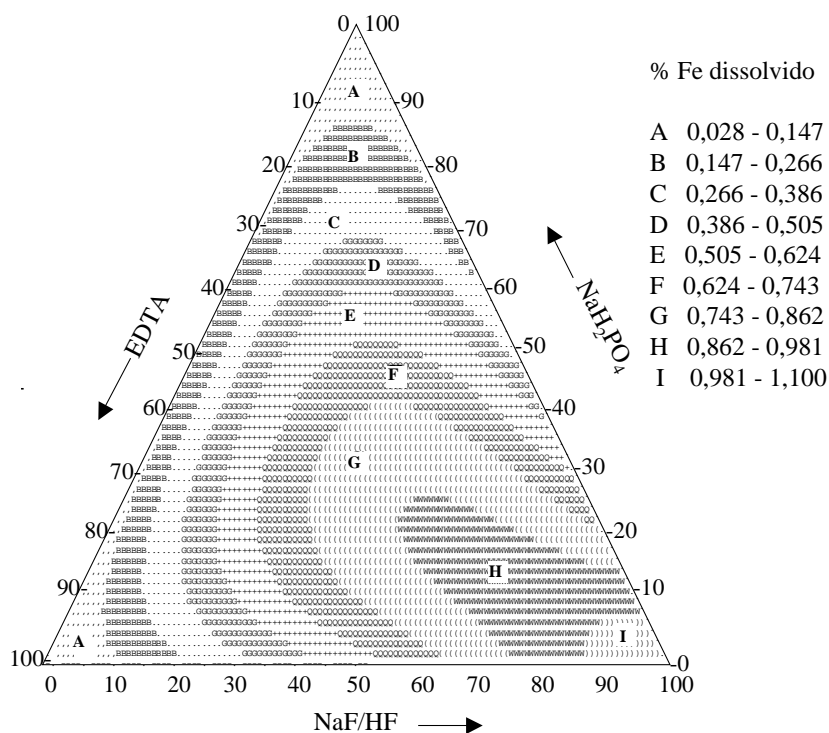


Figura 5 – Projeção da superfície de resposta da dissolução percentual de Fe das superfícies do modelo HmS na região experimental do modelo de extração de metal adsorvido especificamente.

Na amostra GtS, misturas binárias de NaH_2PO_4 e EDTA, entre 84 e 23% do primeiro componente, atingem a região de dissolução máxima, simbolizada por I (Figuras 4(a) e 4(b)). Nas demais amostras, apenas as misturas ternárias mais ricas em fluoreto formaram a região de máximo. A HmS foi a mais sensível ao ataque do F^- , o que pode ser verificado pelas curvas que se afunilam no sentido das maiores proporções desse componente (Figura 5), dissolvendo até 1,2% da amostra.

A despeito das diferenças, frente à dissolução, apresentadas pelas diversas amostras, a baixa dissolução permite a utilização das misturas extratoras com certa seletividade pelos metais adsorvidos às superfícies em relação ao ocluído e ao estrutural. A dissolução foi particularmente pequena na região compreendida entre o fosfato puro e todas as misturas, binárias e ternárias, e a reta que liga os pontos (40% de fosfato e 30% de EDTA). Essas regiões

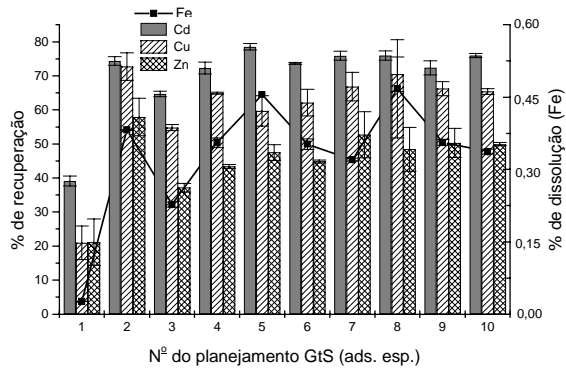
compreendem os pontos 1, 8 e 5 do planejamento experimental (Figura 3).

Os resultados experimentais da extração dos metais pesados estudados e da dissolução do Fe são apresentados nas Figuras 6 e 7.

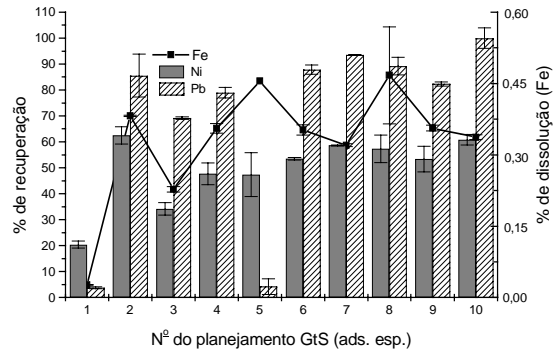
A recuperação dos metais pesados, em geral, atinge os valores máximos, para os óxidos de ferro, a partir do ponto 6 do planejamento experimental (Figuras 6 e 7). O ponto 2 apresenta também, de forma geral, alta recuperação dos metais. Contudo, essa recuperação não é maior do que as dos pontos 7 e 8, com o agravante de que o ponto 2 ($\text{NaF } 0,22 \text{ mol L}^{-1}$) é muito agressivo aos óxidos de ferro e a outras fases minerais, conforme discutido posteriormente.

A despeito das tendências gerais, alguns metais apresentaram algumas particularidades perante as misturas extratoras, diferindo ainda em relação à natureza do óxido em questão.

O Cd foi o metal mais facilmente extraído na amostra de hematita (HmS), atingindo 100% de extração nos pontos 5 a 10 e no ponto 2. Apenas o fosfato puro (ponto 1), o EDTA puro (ponto 3) e a mistura binária dos dois (ponto 4) não alcançaram os 100% de recuperação. Entretanto, mesmo no ponto 1, pior desses pontos, o percentual recuperado (~ 42%) foi o dobro do extraído por KNO_3 (21,2%), o que evidenciou a ocorrência de interações mais fortes com a fase sólida do que uma simples atração eletrostática e que mesmo o fosfato puro consegue romper, parcialmente, essas interações. Muitas das misturas foram eficientes na recuperação de todo o Cd, com pouca dissolução do óxido de ferro. Já nas amostras de goethita (GtS e GtAl), nenhuma das misturas recuperou 100% do Cd, situando-se os máximos em torno de 70 a 78%. Os próprios percentuais de Cd trocável (Quadro 24), em torno de 50% dos da hematita, evidenciaram haver retenção mais forte do metal nas amostras de goethita. Contudo, como o pH de incubação do Cd nas goethitas foi muito próximo do pH em que se inicia a precipitação do $\text{Cd}(\text{OH})_2$ (Quadro 4), as adições sucessivas de NaOH, durante a incubação, para a manutenção do pH em 8,5, podem ter gerado algum precipitado, favorecido pelo próprio óxido como “semente” para a nucleação heterogênea. Assim, a precipitação parcial do $\text{Cd}(\text{OH})_2$ explicaria os baixos teores recuperados pelos extratores.



(a)



(b)



(c)

(d)

Figura 6 – Percentuais de recuperação de Cd, Cu, Ni, Pb, Zn e Fe dos modelos de óxidos de ferro cristalinos pelas misturas do planejamento para a extração de metais adsorvidos especificamente na superfície das amostras GtS e GtAl.

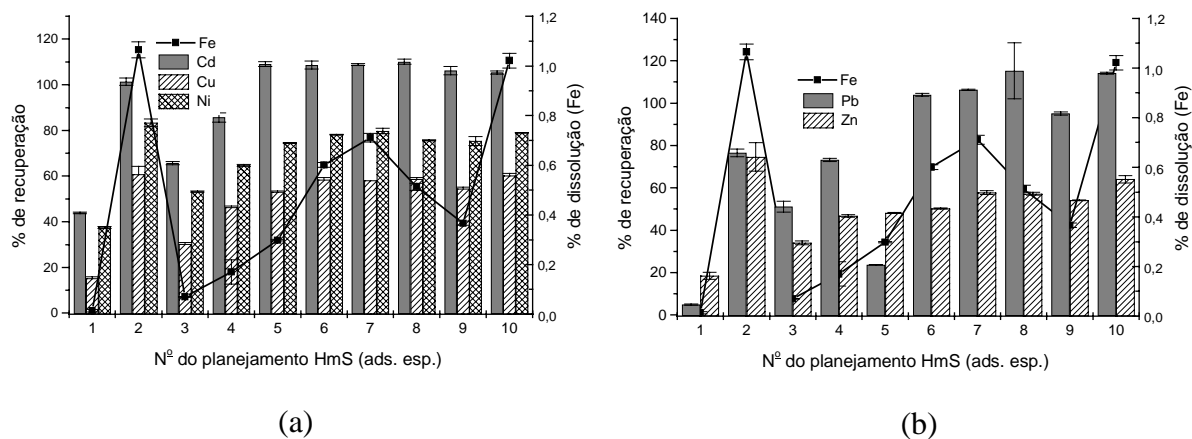


Figura 7 – Percentuais de recuperação de Cd, Cu, Ni, Pb, Zn e Fe dos modelos de óxidos de ferro cristalinos pelas misturas do planejamento para a extração de metais adsorvidos especificamente na superfície da amostra HmS.

As projeções das superfície de resposta da recuperação do Cd apresentaram desenhos semelhantes para as amostras de goethita e uma tendência diferenciada na amostra de hematita (Figuras 8 e 9). Em todas as amostras, a região delimitada como a mais eficiente (I) é composta de misturas binárias $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{NaF}$, com até cerca de 50% de NaH_2PO_4 , e misturas ternárias entre o vértice direito e o centro do simplex, abrangendo os pontos 7 e 10 do planejamento. Apenas na amostra GtAl, o ponto 2 (NaF $0,22 \text{ mol L}^{-1}$) foi incluído na região de máxima recuperação. Esse resultado é condizente com a baixa recuperação do Cd, nessa amostra, que aumentaria com a dissolução da fase sólida, ou de um precipitado do metal. A simulação da dissolução de um possível precipitado de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ pelo NaF $0,22 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3,17, usando o programa MINTEQA2, acusou 100% de dissolução, sendo as seguintes espécies formadas, principalmente: de Cd^{2+} (75%), CdF^+ (22,5%) e CdF_2 (2,5%).

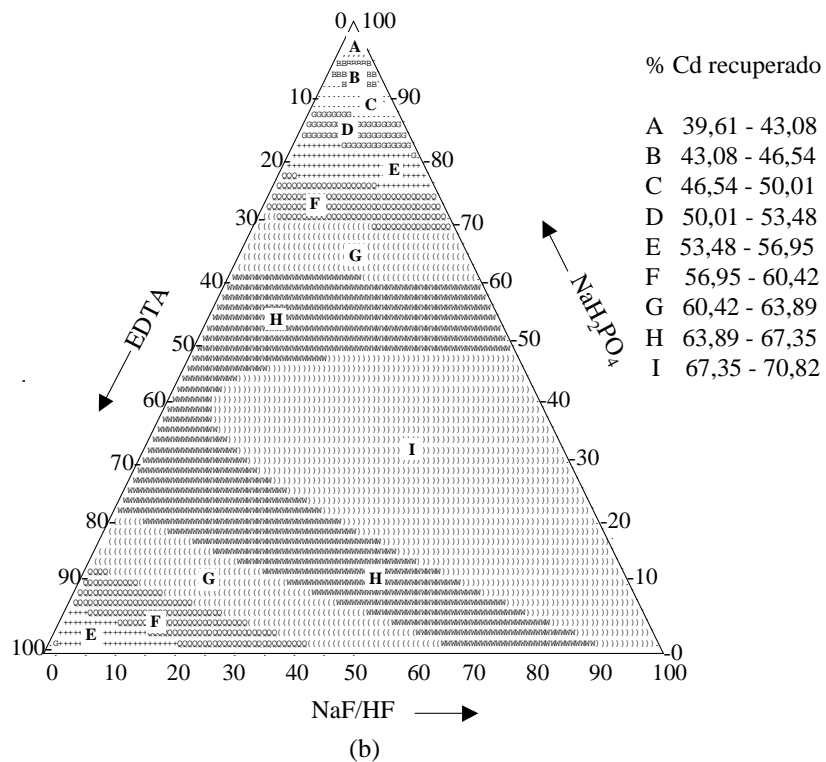
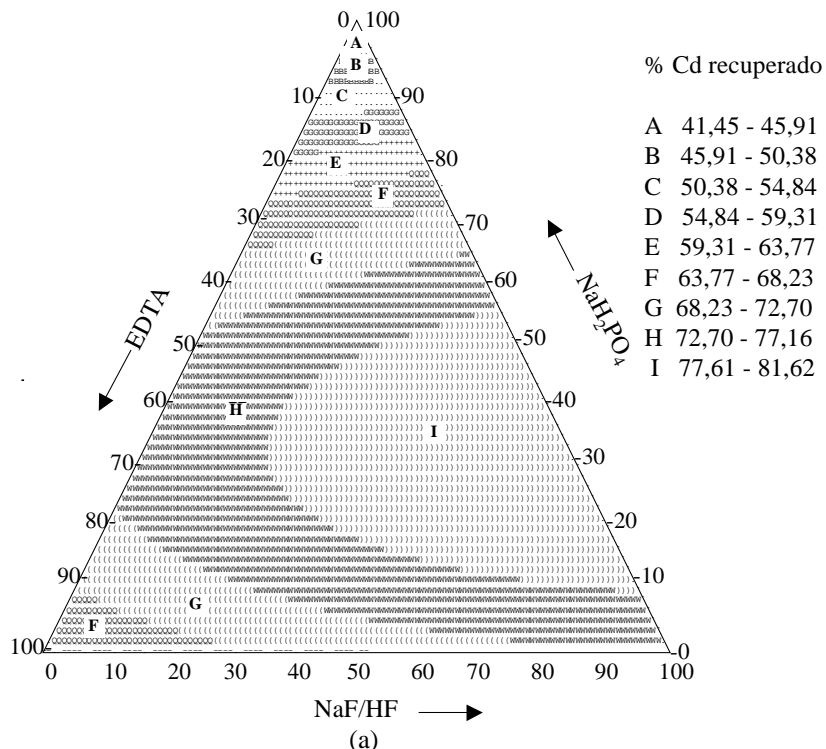


Figura 8 – Projeção da superfície de resposta da recuperação percentual de Cd das superfícies dos modelos GtS (a) e GtAl (b) na região experimental do modelo de extração de metal adsorvido especificamente.

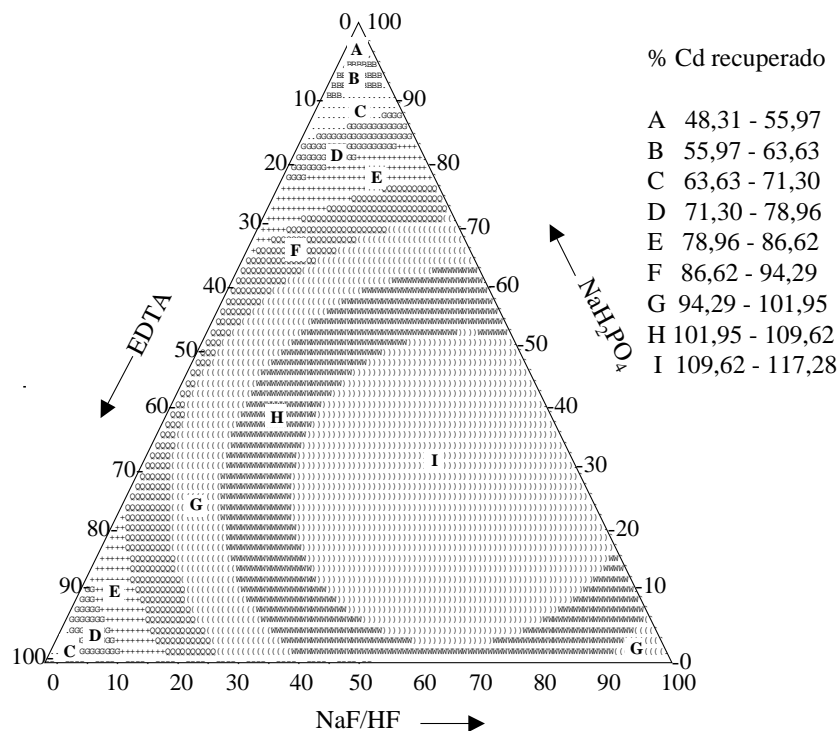


Figura 9 – Projeção da superfície de resposta da recuperação percentual de Cd das superfícies do modelo HmS na região experimental do modelo de extração de metal adsorvido especificamente.

O cobre apresentou recuperações máximas a partir do ponto 6, na HmS (em torno de 60%), e nos pontos 7 a 10 nas goethitas, com 70 a 90% de recuperação. Esse resultado pode evidenciar uma difusão sólida do metal para poros e imperfeições nos cristais, formando ligações mais estáveis com o óxido, conforme observado por KINNIBURGH e JACKSON (1982), SCHWERTMANN et al. (1985) e BRÜMMER et al. (1988). Contudo, pode ser que ocorra, preferencialmente na hematita, a inclusão do Cu^{2+} na estrutura do cristal, no processo dinâmico de dissolução/reprecipitação que ocorre na superfície dos sólidos, em contato com a solução do íon metálico. SCHWERTMANN e CORNELL (1991) demonstraram ser possível a síntese de hematitas com até 9% (em mol) de Cu^{2+} substituindo o Fe^{3+} estrutural; contudo, não comentaram sobre a possibilidade de tal substituição na goethita, o que pode ser indício de uma maior facilidade de “acomodação” dos íons Cu^{2+} na hematita.

Os maiores percentuais de recuperação de Ni foram na hematita ($\pm 80\%$), a partir do ponto 6. Nas goethitas, os máximos atingidos situaram-se em torno de 60 e 75% para as amostras GtS e GtAl, respectivamente. Mais uma vez, podem estar ocorrendo fenômenos de difusão sólida ou inclusão isomórfica do metal no sólido. Segundo BRÜMMER et al. (1988), a difusão sólida na goethita ocorreria preferencialmente em falhas, ou espaços, entre os diferentes domínios formados na superfície do cristal. Em outras palavras, haveria uma descontinuidade na superfície, separada por espaços onde haveria retenção mais forte do metal. SCHWERTMANN e CORNELL (1991) argumentam que essa descontinuidade na superfície da goethita, ou formação de diferentes domínios, reduz com o aumento da substituição de Fe^{3+} por Al^{3+} . Isso poderia explicar a recuperação mais fácil do Ni na GtAl, em comparação com a goethita pura (GtS). Como nos latossolos é comum a ocorrência de goethitas com até 30% de Al, provavelmente a difusão do Ni seria muito reduzida, sendo bem extraído pelas misturas citadas.

Explicaram SCHWERTMANN et al. (1985) que, após alojados nos poros e nas falhas dos cristais de goethita, os íons metálicos podem ser “cimentados” pela reprecipitação dos íons Fe^{3+} , em equilíbrio com a fase sólida, que tende a selar os microporos. Isso se dá, segundo os autores, em função da maior solubilidade do cristal nas arestas que separam os “domínios”, de forma que vai ocorrendo um arredondamento do cristal. Essa teoria é defendida por Lee e Kittrick (1984), citados por BRÜMMER et al. (1988). A recuperação mais alta no ponto 2 corrobora essa possibilidade, uma vez que é o ponto que promove maior dissolução da fase sólida, podendo retirar as camadas mais frescas dos óxidos recém-precipitados.

O fenômeno de difusão sólida dos metais nos óxidos de ferro foi averiguado pelo grau de retenção e de redução da extração com o tempo de incubação em amostras de hematita e goethita, e os resultados serão discutidos mais tarde. As projeções das superfícies de resposta dos teores de Ni evidenciaram a mesma tendência, tanto nas goethitas quanto nas hematitas, com elevação dos teores extraídos no sentido do fluoreto (Figuras 10 e 11).

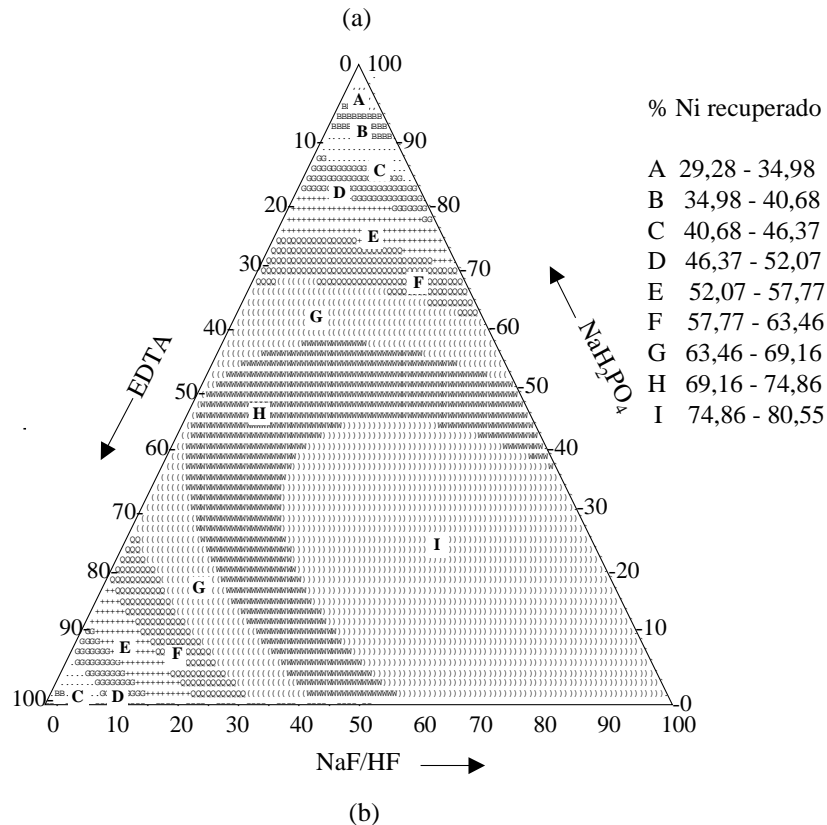
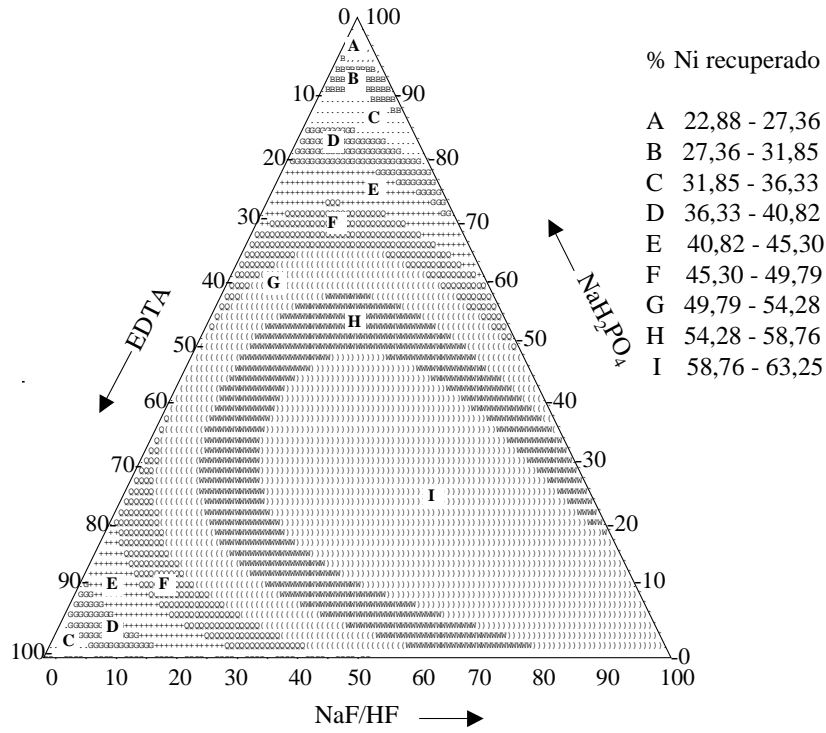


Figura 10 – Projeção da superfície de resposta da recuperação percentual de Ni das superfícies dos modelos GtS (a) e GtAl (b) na região experimental do modelo de extração de metal adsorvido especificamente.

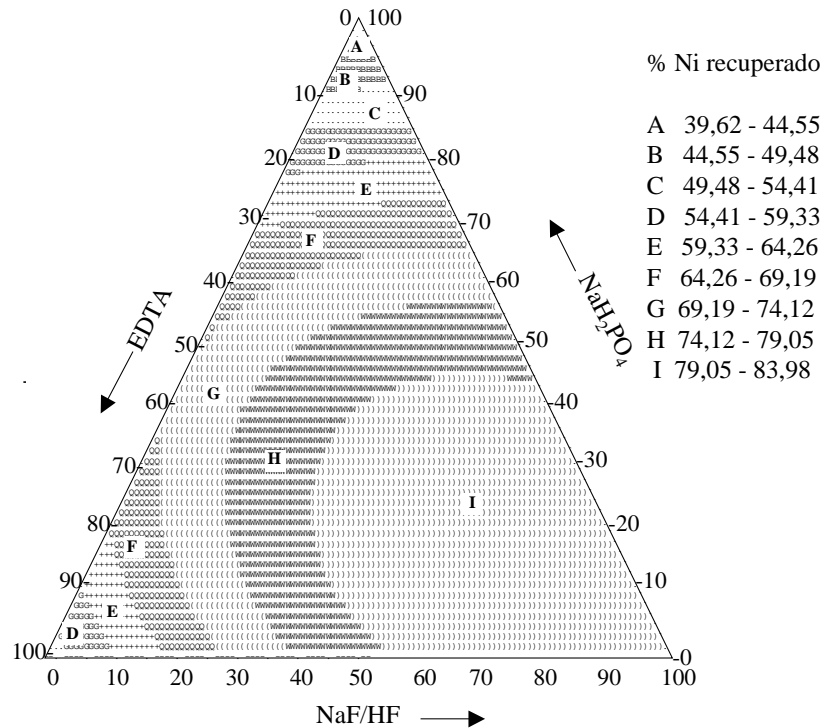


Figura 11 – Projeção da superfície de resposta da recuperação percentual de Ni das superfícies do modelo HmS na região experimental do modelo de extração de metal adsorvido especificamente.

As maiores semelhanças são verificadas nos gráficos da HmS e da GtAl. Em ambos os casos, os pontos de máxima extração (região I) se dão a partir de misturas binárias com proporções aproximadamente iguais de NaH_2PO_4 e NaF e EDTA e NaF. Além disso, misturas ternárias com mais de 26% de NaF e menos de 45% de fosfato também formam a região de máxima extração, abrangendo os pontos 2, 7 e 10 do planejamento. Na amostra GtS, embora existam semelhanças com os demais, observou-se que o máximo só é atingido, nas misturas binárias, quando a concentração de fluoreto é mais alta, nas regiões de maior dissolução do óxido. Essa tendência é concordante com a possibilidade da existência de mais falhas (entre os domínios) na amostra GtS, em relação às demais.

Os perfis de extração do Cu nas amostras de goethita foram semelhantes, com máximos de extração envolvendo misturas binárias de NaH_2PO_4 e NaF e EDTA e NaH_2PO_4 , além de misturas ternárias, englobando os pontos 4, 7 e 10.

Além desses, a amostra GtS incluiu o ponto 2 ($\text{NaF } 0,22 \text{ mol L}^{-1}$) na região de máximo.

Tanto o Cu quanto o Ni da amostra HmS geraram gráficos de superfície de resposta muito semelhantes, a despeito de o modelo ajustado para o Cu ter sido quadrático e de o Ni ter sido cúbico especial. Segundo ALOWAY (1990a), além dos valores de pK_1 de hidrólise dos metais e da natureza da superfície adsorvente, dentre outros, o raio iônico é de extrema importância no processo de difusão sólida de íons metálicos. Assim, Ni ($0,69 \text{ \AA}$) e Cu ($0,72 \text{ \AA}$) apresentariam comportamentos semelhantes nesse ponto.

As projeções das superfícies de resposta da extração de Cu nos óxidos de ferro são apresentadas nas Figuras 12 e 13.

Embora o Zn tenha apresentado também forte retenção nos óxidos, de forma a não atingir 100% de recuperação, em nenhum dos casos a tendência nas goethitas foi inversa à mostrada pelo Ni. Mais uma vez, a extração do ponto 2 superou as demais, indicando retenção mais forte no sólido, que aumenta com a dissolução parcial. Contudo, na GtAl, a recuperação foi muito baixa, mesmo nesse ponto, Figura 6(d), e menor do que na GtS. Nesse caso, os espaços entre os domínios não explicaram o resultado e, possivelmente, tenha ocorrido algum outro tipo de difusão, que pode envolver a inclusão do metal na superfície do óxido. Como pode ser observado nas Figuras 6 e 7, essas retenções mais fortes ocorreram apenas nos metais do mesmo período do ferro na tabela periódica, portanto com raios iônicos semelhantes. Os íons maiores (Pb^{2+} e Cd^{2+}) atingiram extrações próximas a 100%, o que reforça a tese da difusão sólida.

Ao contrário da maioria dos casos, o máximo de extração para o Zn na HmS não se estendeu até o ponto 2, sendo atingido em faixas estreitas de misturas binárias de NaH_2PO_4 e NaF e EDTA e NaH_2PO_4 , além de misturas ternárias, Figura 14(a). Na amostra GtS, contudo, o ponto 2 volta a fazer parte do máximo e alarga-se a faixa de misturas binárias de NaH_2PO_4 e NaF, que resultam em extrações maximizadas, Figura 14(b). Não foi possível o ajuste de nenhuma equação de regressão para a GtAl, de forma que a superfície de resposta não será apresentada.

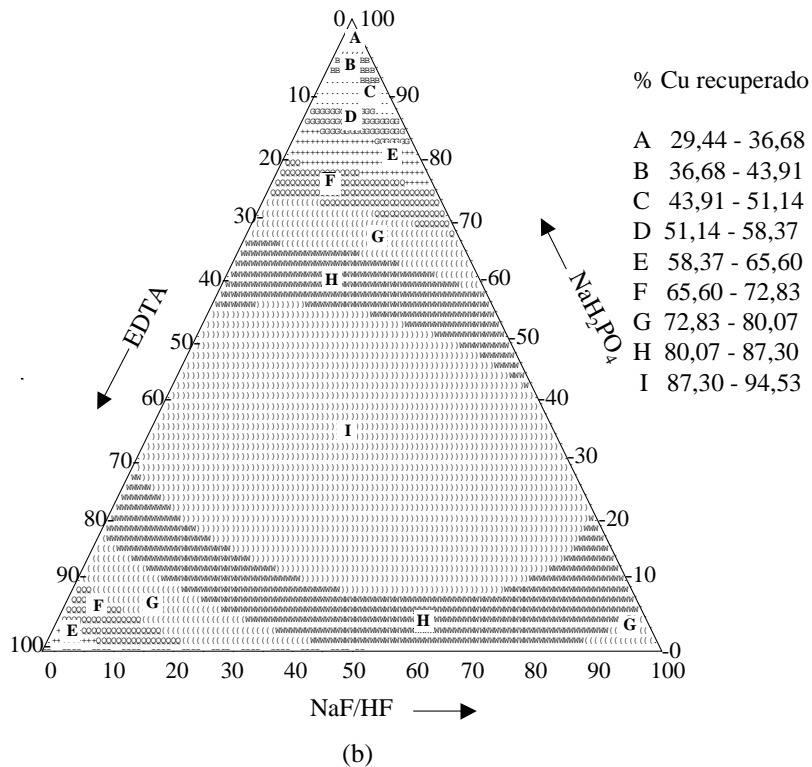
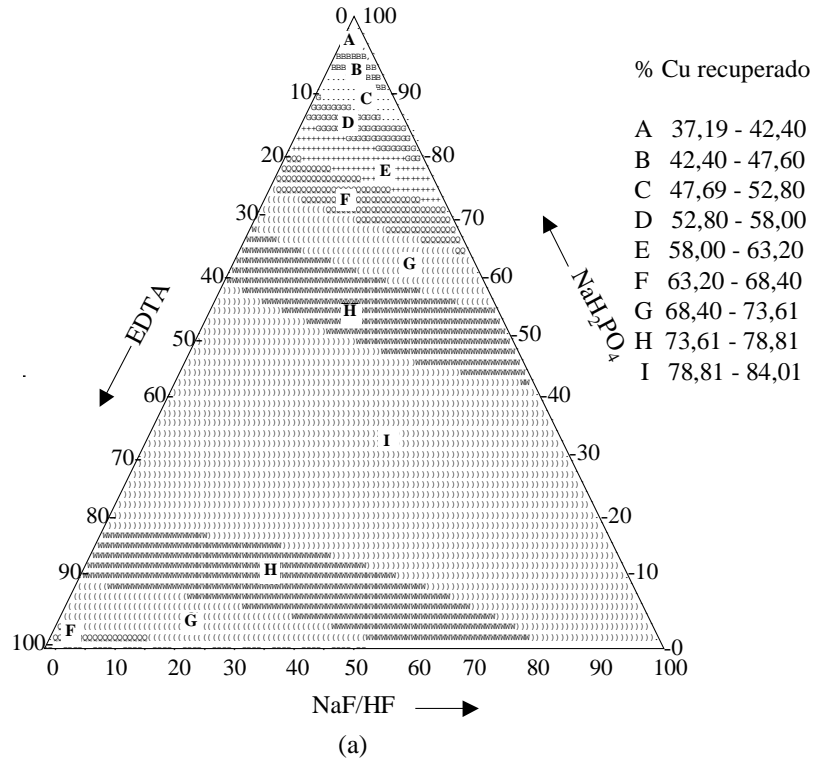


Figura 12 – Projeção da superfície de resposta da recuperação percentual de Cu das superfícies dos modelos GtS (a) e GtAl (b) na região experimental do modelo de extração de metal adsorvido especificamente.

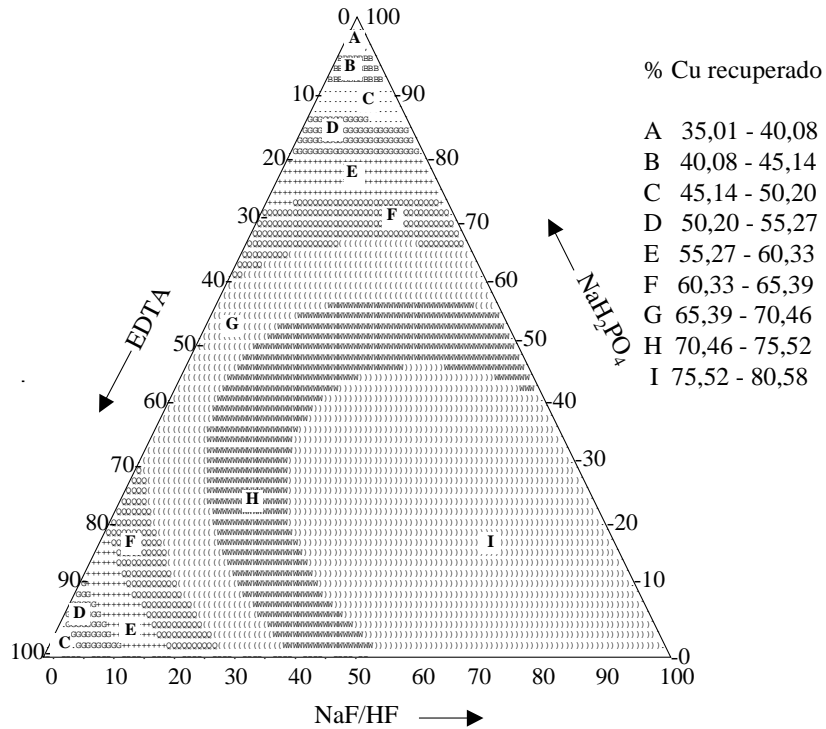


Figura 13 – Projeção da superfície de resposta da recuperação percentual de Cu das superfícies do modelo HmS na região experimental do modelo de extração de metal adsorvido especificamente.

O fosfato puro foi muito pouco eficiente na recuperação de todos os metais pesados retidos nos óxidos de ferro. Nos diagramas ternários com as projeções das superfícies de resposta dos metais Cd, Cu, Ni e Zn, o mínimo de extração coincidiu na mesma região (A), limitada pelas proporções de NaH_2PO_4 e EDTA de 96% e 4%, respectivamente. No caso do Pb, uma particularidade a mais foi observada, no que diz respeito à quantidade extraída pelo fosfato puro. Em todos os casos, a recuperação foi muito baixa, chegando a ser menor do que na extração com KNO_3 , nos modelos BF e BG, como mostrado posteriormente. Possivelmente, deve estar ocorrendo a precipitação do chumbo, como $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, ou outras formas, dada a elevada concentração de fosfato, como proposto por SANTILLAN-MEDRANO e JURINAK (1975).

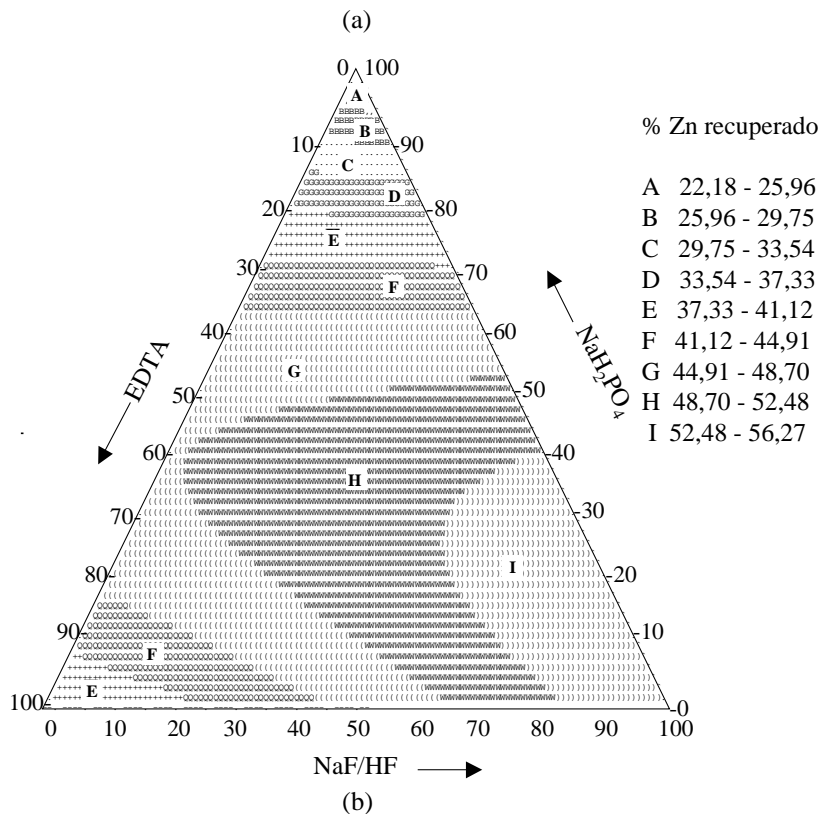
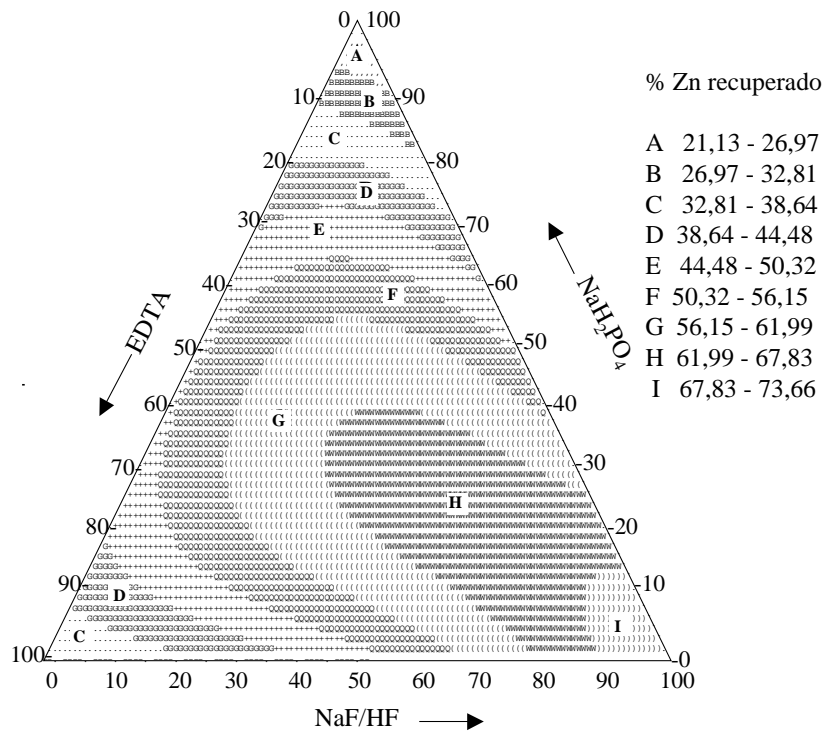


Figura 14 – Projeção da superfície de resposta da recuperação percentual de Zn das superfícies do modelo HmS (a) e GtS (b) na região experimental do modelo de extração de metal adsorvido especificamente.

A adição de EDTA à mistura extratora, mesmo em pequenas quantidades em relação ao fosfato (ponto 8), impede a precipitação do chumbo extraído, propiciando elevadas recuperações do metal. A função do EDTA é de complexar fortemente o Pb^{2+} e os demais metais extraídos, evitando que sejam readsorvidos, ou que precipitem de alguma forma. O papel do EDTA, impedindo a precipitação do Pb, garante a manutenção do limite inferior do Pb em relação ao EDTA em 4% ($0,002 \text{ mol L}^{-1}$), enquanto no lado do fluoreto a região de mínimo é muito estendida. A simulação da especiação dos íons Pb^{2+} nas soluções extratoras, dos 10 pontos do planejamento de extração, mostrou haver precipitação do Pb, como $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, apenas na solução de fosfato puro. Utilizando o programa MINTEQA2, verificou-se que 99,9% do Pb precipita, em uma solução de NaH_2PO_4 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$, restando na solução o correspondente a $3 \mu\text{g g}^{-1}$. Na prática, os teores recuperados foram mais altos que aquele valor, porém ainda muito baixos para representar o Pb adsorvido, sendo em alguns casos, como já comentado, menores que os teores trocáveis. Esses resultados levam a descartar uma segunda possibilidade, relativa a uma interferência do fosfato na dosagem do Pb por absorção atômica, mesmo que a extração fosse elevada. Por fim, a adição de EDTA aos extratos, anteriormente à leitura, não resultou em mudanças significativas dos resultados, confirmando a precipitação.

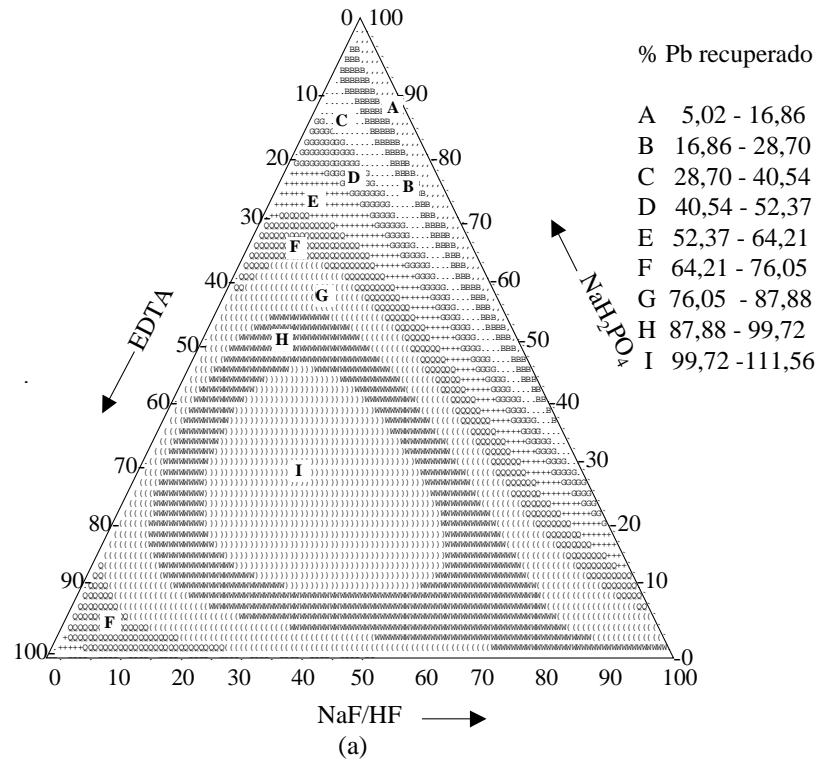
Ao contrário da maioria dos demais metais, nos diagramas do Pb, a região de máximo não se encontra deslocada para o fluoreto e sim para o EDTA, na amostra GtAl, Figura 15(b). Contudo, em uma pequena faixa englobando o fluoreto puro, também a extração é máxima. Nas demais, Figuras 15(a) e 16, o máximo encontra-se restrito no interior do simplex e é obtido apenas com misturas ternárias.

Na amostra GtAl, misturas binárias de fosfato/EDTA, com mais de 50% ($0,025 \text{ mol L}^{-1}$) de EDTA até um máximo de 86%, também apresentam eficiência máxima. Observou-se aí a importância capital não só do EDTA, mas também dos demais componentes da mistura. Da mesma forma que o fosfato puro não recupera o Pb, por precipitá-lo, o EDTA puro, ou em mistura com pouco fosfato,

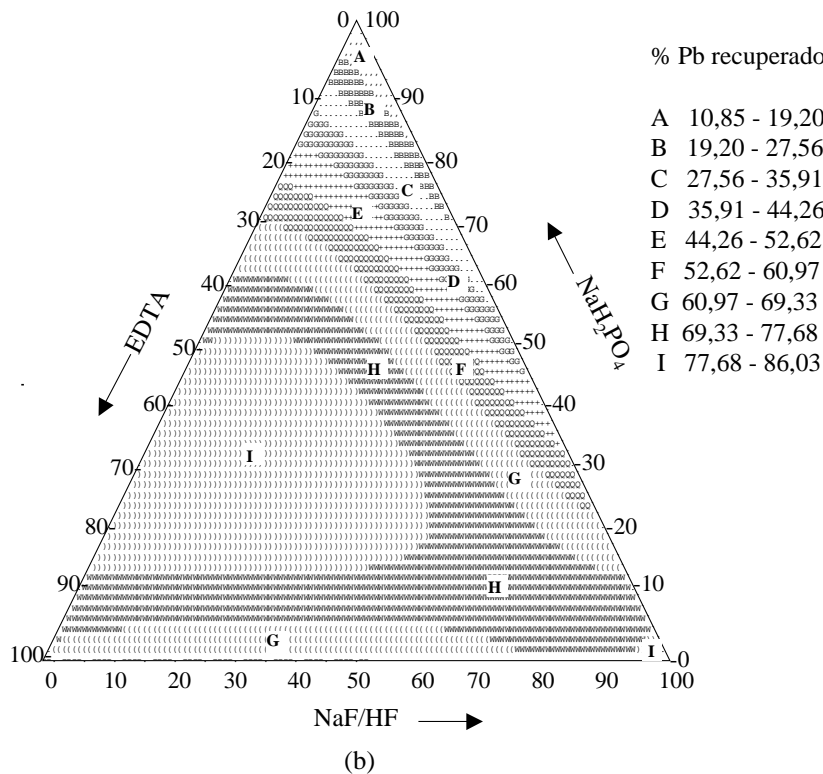
não atinge o máximo, uma vez que é o fosfato o responsável pelo deslocamento dos metais da superfície dos óxidos. O fluoreto, além da mesma capacidade de competir pelos sítios de adsorção da superfície dos óxidos, ainda possui certa capacidade de complexar alguns metais, entre eles o Pb. A simulação da especiação do Pb nos pontos 2 e 5 do planejamento resulta em distribuição de cerca de 50% do Pb solúvel na forma dos diferentes fluoro-complexos. Nos demais pontos, 100% do metal encontra-se na forma de Pb-EDTA.

Nos Quadros 25, 26 e 27, apresentam-se os coeficientes das equações de regressão não-linear obtidas, pelo programa MIXREG, a partir dos percentuais dos metais extraídos. Resultados positivos e significativos indicaram efeitos sinérgicos na recuperação dos metais, enquanto os valores negativos denotaram efeitos antagonísticos.

Para o Pb, em função das importâncias dos reagentes NaH_2PO_4 e EDTA, conforme discutido anteriormente, os efeitos principais são positivos, bem como a sua interação. Já o fluoreto, embora apresente efeito principal significativo, tem interação negativa com o fosfato; só significativa, contudo, na amostra GtS. Dentre os demais metais, apenas o Zn não apresenta interação significativa entre fluoreto e fosfato e, nos casos em que essas interações são significativas, também são positivas. Esses resultados reforçam a teoria do mecanismo de extração, em que é necessária a competição pelo sítio da adsorção e a formação de complexos metálicos estáveis que impeçam a precipitação e, ou, a readsorção do metal extraído em outras fases. Como os complexos com fluoreto não são tão estáveis quanto os complexos com EDTA, ocorre redução da extração do Pb, embora nas misturas fluoreto/fosfato se tenham as melhores condições de competição e deslocamento dos metais adsorvidos.



- A 5,02 - 16,86
- B 16,86 - 28,70
- C 28,70 - 40,54
- D 40,54 - 52,37
- E 52,37 - 64,21
- F 64,21 - 76,05
- G 76,05 - 87,88
- H 87,88 - 99,72
- I 99,72 - 111,56



- A 10,85 - 19,20
- B 19,20 - 27,56
- C 27,56 - 35,91
- D 35,91 - 44,26
- E 44,26 - 52,62
- F 52,62 - 60,97
- G 60,97 - 69,33
- H 69,33 - 77,68
- I 77,68 - 86,03

Figura 15 – Projeção da superfície de resposta da recuperação percentual de Pb das superfícies dos modelos GtS (a) e GtAl (b) na região experimental do modelo de extração de metal adsorvido especificamente.

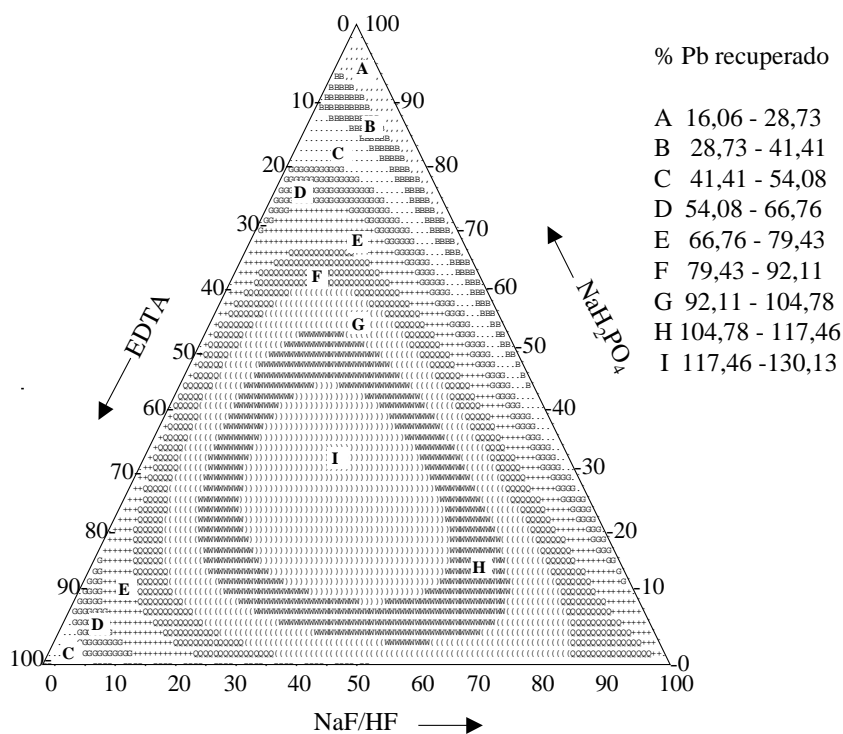


Figura 16 – Projeção da superfície de resposta da recuperação percentual de Pb das superfícies do modelo HmS na região experimental do modelo de extração de metal adsorvido especificamente.

Quadro 25 – Coeficientes de modelagem do planejamento de adsorção específica no modelo GtS para as percentagens de recuperação de Fe, Cd, Cu, Ni, Pb e Zn. Fórmula genérica $Y = b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3$, em que $X_1 = \text{NaH}_2\text{PO}_4$ 0,25 mol L⁻¹; $X_2 = \text{NaF}/\text{HF}$ 0,22 mol L⁻¹ e pH 3,17; e $X_3 = \text{EDTA}$ 0,05 mol L⁻¹

Metal	Modelo	Coeficientes da Modelagem ± Desvio-Padrão							R ²
		b ₁	b ₂	b ₃	b ₁₂	b ₁₃	b ₂₃	b ₁₂₃	
Fe	Quadrático	0,053 ^{ns} (± 0,066)	0,362 ^{0,1*} (± 0,066)	0,218 ^{1*} (± 0,066)	0,359 ^{ns} (± 0,306)	1,056 ^{1*} (± 0,306)	0,146 ^{ns} (± 0,306)	---	0,522
Cd	Quadrático	41,451 ^{0,1*} (± 1,226)	73,409 ^{0,1*} (± 1,226)	64,181 ^{0,1*} (± 1,226)	84,731 ^{0,1*} (± 5,651)	80,101 ^{0,1*} (± 5,651)	8,311 ^{ns} (± 5,651)	---	0,918
Cu	Quadrático	24,633 ^{0,1*} (± 3,404)	70,542 ^{0,1*} (± 3,404)	54,068 ^{0,1*} (± 3,404)	60,753 ^{0,5*} (± 15,689)	119,958 ^{0,1*} (± 15,689)	-6,169 ^{ns} (± 15,689)	---	0,820
Ni	Cúbico especial	22,877 ^{0,1*} (± 1,409)	61,630 ^{0,1*} (± 1,409)	33,784 ^{0,1*} (± 1,409)	26,924 ^{0,5*} (± 7,093)	86,086 ^{0,1*} (± 7,093)	18,191 ^{5*} (± 7,093)	228,380 ^{0,1*} (± 46,765)	0,916
Pb	Cúbico especial	12,092 ^{0,5*} (± 3,258)	88,561 ^{0,1*} (± 3,258)	62,059 ^{0,1*} (± 3,258)	-139,254 ^{0,1*} (± 16,398)	172,465 ^{0,1*} (± 16,398)	33,692 ^{ns} (± 16,398)	1200,979 ^{0,1*} (± 108,111)	0,836
Zn	Quadrático	22,176 ^{0,1*} (± 4,204)	55,877 ^{0,1*} (± 4,204)	37,515 ^{0,1*} (± 4,204)	41,847 ^{ns} (± 19,376)	71,659 ^{0,5*} (± 19,376)	-2,191 ^{ns} (± 19,376)	---	0,751

* Nível de significância pelo teste t e ns não-significativo pelo teste t a 5% de probabilidade.

Quadro 26 – Coeficientes de modelagem do planejamento de adsorção específica no componente-modelo GtAl para as percentagens de recuperação de Fe, Cd, Cu, Ni, Pb e Zn. Fórmula genérica: $Y = b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3$, em que $X_1 = \text{NaH}_2\text{PO}_4$ 0,25 mol L⁻¹; $X_2 = \text{NaF}/\text{HF}$ 0,22 mol L⁻¹ e pH 3,17; e $X_3 = \text{EDTA}$ 0,05 mol L⁻¹

Metal	Modelo	Coeficientes da Modelagem ± Desvio-Padrão							R ²
		b ₁	b ₂	b ₃	b ₁₂	b ₁₃	b ₂₃	b ₁₂₃	
Fe**	Cúbico especial	0,144 ^{5*} (± 0,053)	1,356 ^{0,1*} (± 0,053)	0,561 ^{0,1*} (± 0,053)	-2,049 ^{0,1*} (± 0,267)	2,872 ^{0,1} (± 0,267)	-0,333 ^{ns} (± 0,267)	8,105 ^{0,5*} (± 1,759)	0,874
Cd	Quadrático	39,608 ^{0,1*} (± 3,369)	68,505 ^{0,1*} (± 3,369)	53,332 ^{0,1*} (± 3,369)	50,542 ^{1*} (± 15,528)	79,896 ^{0,1*} (± 15,528)	3,063 ^{ns} (± 15,528)	---	0,781
Cu	Quadrático	29,444 ^{1*} (± 8,482)	76,825 ^{0,1*} (± 8,482)	61,054 ^{0,1*} (± 8,482)	123,536 ^{2*} (± 39,091)	174,501 ^{0,5*} (± 39,091)	50,125 ^{ns} (± 39,091)	---	0,745
Ni	Quadrático	29,283 ^{0,1*} (± 3,556)	78,156 ^{0,1*} (± 3,556)	39,812 ^{0,1*} (± 3,556)	62,127 ^{0,5*} (± 16,387)	137,421 ^{0,1*} (± 16,387)	55,258 ^{1*} (± 16,387)	---	0,824
Pb**	Cúbico especial	10,847 ^{5*} (± 3,870)	79,862 ^{0,1*} (± 3,870)	67,913 ^{0,1*} (± 3,870)	-22,943 ^{ns} (± 19,478)	151,836 ^{0,1*} (± 19,478)	-42,859 ^{ns} (± 19,478)	521,670 ^{0,5} (± 128,416)	0,841

* Nível de significância pelo teste t e ns não-significativo pelo teste t a 5% de probabilidade.

** Embora o modelo quadrático tenha sido escolhido pelo teste F, o termo cúbico mostrou-se altamente significativo, e o modelo cúbico especial descreveu melhor os resultados experimentais.

Quadro 27 – Coeficientes de modelagem do planejamento de adsorção específica no componente-modelo HmS para as percentagens de recuperação de Fe, Cd, Cu, Ni, Pb e Zn. Fórmula genérica: $Y = b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3$, em que $X_1 = \text{NaH}_2\text{PO}_4$ 0,25 mol L⁻¹; $X_2 = \text{NaF}/\text{HF}$ 0,22 mol L⁻¹ e pH 3,17; e $X_3 = \text{EDTA}$ 0,05 mol L⁻¹

Metal	Modelo	Coeficientes da Modelagem ± Desvio-Padrão							R ²
		b ₁	b ₂	b ₃	b ₁₂	b ₁₃	b ₂₃	b ₁₂₃	
Fe	Cúbico especial	0,0451 ^{ns} (± 0,022)	1,100 ^{0,1*} (± 0,022)	0,028 ^{ns} (± 0,022)	-0,831 ^{0,1*} (± 0,109)	0,494 ^{0,5*} (± 0,109)	0,122 ^{ns} (± 0,109)	11,323 ^{0,1*} (± 0,716)	0,951
Cd	Quadrático	48,307 ^{0,1*} (± 1,237)	97,174 ^{0,1*} (± 1,237)	67,107 ^{0,1*} (± 1,237)	149,641 ^{0,1*} (± 5,700)	138,581 ^{0,1*} (± 5,700)	98,216 ^{0,1*} (± 5,700)	---	0,887
Cu	Quadrático	18,185 ^{0,1*} (± 1,240)	58,878 ^{0,1*} (± 1,240)	30,119 ^{0,1*} (± 1,240)	67,584 ^{0,1*} (± 5,716)	105,409 ^{0,1*} (± 5,716)	53,373 ^{0,1*} (± 5,716)	---	0,906
Ni	Quadrático	39,619 ^{0,1*} (± 0,895)	80,974 ^{0,1*} (± 0,895)	53,460 ^{0,1*} (± 0,895)	64,126 ^{0,1*} (± 4,127)	90,583 ^{0,1*} (± 4,127)	43,464 ^{0,1*} (± 4,127)	---	0,922
Pb	Cúbico especial	16,058 ^{0,5*} (± 4,173)	78,025 ^{0,1*} (± 4,173)	45,307 ^{0,1*} (± 4,173)	-42,980 ^{ns} (± 21,008)	190,986 ^{0,1*} (± 21,008)	151,337 ^{0,1*} (± 21,008)	1261,825 ^{0,1*} (± 138,501)	0,795
Zn	Cúbico especial	21,131 ^{0,1*} (± 2,237)	73,663 ^{0,1*} (± 2,237)	34,223 ^{0,1*} (± 2,237)	9,479 ^{ns} (± 11,263)	87,413 ^{0,1*} (± 11,263)	-17,933 ^{ns} (± 11,263)	300,543 ^{0,5*} (± 74,251)	0,914

* Nível de significância pelo teste t e ns não-significativo pelo teste t a 5% de probabilidade.

A interação NaF/EDTA foi significativa e positiva para Cd, Cu, Ni e Pb na amostra HmS. Nas goethitas, por sua vez, apenas foi significativa para o Ni. Isso se deu pelas elevadas extrações de quase todos os metais, exceto o Ni, pelo fluoreto, nas amostras de goethita. Dessa forma, mesmo com as elevadas recuperações apresentadas pela mistura NaF/EDTA (ponto 6), a média das extrações dos componentes puros ainda superou tal resultado (Figura 6). Na amostra de hematita (Figura 7), no entanto, as respostas da mistura NaF/EDTA (ponto 6) foram superiores às obtidas pelos pontos 2 e 3. Isso pode gerar algumas hipóteses: a) o fluoreto é mais eficiente no deslocamento dos metais adsorvidos à superfície da goethita, por formar complexos mais estáveis com este óxido; e b) os metais se encontravam, à exceção do Ni, ligados mais fracamente nas amostras de goethita.

Embora as equações de regressão e suas projeções descrevam bem a maior parte da região do simplex, em todos os casos houve grandes erros na modelagem dos percentuais extraídos nas proximidades do ponto 8 (NaH_2PO_4 0,17 mol L⁻¹; NaF 0,04 mol L⁻¹; e EDTA 0,0083 mol L⁻¹). Em razão desse fato, a maioria dos modelos ajustados, a despeito dos altos valores de R², apresentou falta de ajuste. Isso se agrava, uma vez que os pontos 8, 9 e 10 foram adicionados para testar o modelo. Na verdade, a falha dava-se pelo fato de o referido ponto (8) encontrar-se muito próximo do fosfato, que é o ponto de mínimo. Dessa forma, a superfície de resposta necessitaria fazer curvas muito acentuadas, de regiões de mínimo para regiões de máximo em espaços muito curtos. Isso acarretaria a necessidade de equações complicadas de graus elevados para a modelagem, o que não é permitido, uma vez que a montagem do experimento, com 10 ensaios, só oferecia graus de liberdade suficientes para o ajuste do modelo cúbico especial. Outros planejamentos com mais pontos e, ou, montados com pseudocomponentes em região mais próxima desse ponto poderia melhorar a modelagem e, conseqüentemente, o ajuste dos modelos.

Os resultados apresentados no Quadro 28 evidenciam as variações dos percentuais retidos e recuperados dos diferentes metais com o aumento do tempo

de incubação de uma hora a uma semana. O objetivo foi verificar se o maior tempo de incubação favorecia uma possível difusão sólida, reduzindo a capacidade de extração dos metais.

Na amostra de GtAl, em todos os tempos, a ordem de retenção preferencial dos metais, em termos percentuais, foi $Cd < Ni < Zn < Pb < Cu$. As exceções se verificaram no ponto de uma hora com $Cd \cong Ni$ e $Zn \cong Pb$ e após 24 horas de incubação com a seguinte seqüência: $Ni \leq Zn < Cd < Pb < Cu$. Após 48 horas de adsorção, aumentaram-se as diferenças entre as percentagens de retenção de todos os metais, com o Cu atingindo $\cong 100\%$ de retenção, enquanto os demais metais não passaram de 55% de retenção. Após uma semana de incubação, Cu e Pb atingiram $\cong 100\%$ de retenção, o Zn chegou a 87%, enquanto Ni e Cd apenas atingiram cerca de 50% de retenção, em relação à quantidade originalmente adicionada.

Na amostra de hematita, a ordem preferencial de retenção foi quase a mesma, com uma inversão em relação às posições dos metais Pb e Zn, da seguinte maneira: $Cd < Ni < Pb < Zn < Cu$, sendo, com uma hora de contato, os percentuais de retenção de Zn e Pb os mesmos. Diferentemente do caso anterior, notou-se maior diferenciação quanto ao grau de retenção dos metais, em todos os tempos de contato, o que pode representar maiores discrepâncias entre as afinidades dos metais pelos sítios de adsorção da hematita em relação à goethita.

Mesmo com elevado desvio-padrão, o Zn pareceu ser o primeiro metal a atingir cerca de 100% de retenção com 48 horas de incubação, enquanto, após sete dias, também o Cu atingiu 100%, ao passo que o Pb se manteve em torno dos 50% e o Ni e o Cd se mantiveram em torno de 18% e 10%, respectivamente.

Quadro 28 – Percentuais de metais retidos e extraídos pela mistura NaH_2PO_4 0,0833 mol L⁻¹/NaF 0,0733 mol L⁻¹/EDTA 0,0166 mol L⁻¹ (ponto 7), após diferentes períodos de tempos de incubação, dos modelos GtAl e HmS com os metais pesados

Amostra	Cd		Cu		Ni		Pb		Zn	
	% ret.	% recup.	% ret.	% recup.	% ret.	% recup.	% ret.	% recup.	% ret.	% recup.
GTAI 1H	32,95±0,72 ^A	88,07±0,93 ^C	75,41±9,82 ^A	110,74±0,95 ^C	34,18±0,36 ^A	101,97±1,79 ^D	47,97±1,42 ^A	102,96±3,31 ^B	49,70±4,66 ^B	135,45±26,43 ^C
GTAI 24H	41,78±0,03 ^C	85,84±0,64 ^B	70,33±0,35 ^A	113,47±0,16 ^C	35,95±1,34 ^A	83,63±3,76 ^B	47,99±0,01 ^A	111,76±1,04 ^C	37,89±0,83 ^A	82,56±8,54 ^B
GTAI 48H	35,88±0,56 ^B	89,37±1,31 ^C	98,36±0,56 ^B	92,89±2,80 ^B	43,76±1,12 ^B	96,35±0,41 ^C	54,01±1,01 ^B	114,63±2,32 ^C	51,16±0,17 ^B	119,09±10,19 ^C
GTAI 1Sem	50,82±0,45 ^D	63,76±0,63 ^A	100,20±4,25 ^B	82,75±0,01 ^A	53,45±4,38 ^C	75,42±0,87 ^A	98,52±1,49 ^C	90,62±1,32 ^A	87,25±2,69 ^C	16,73±1,54 ^A
HmS 1H	3,53±0,06 ^A	91,22±3,40 ^A	82,87±0,30 ^A	99,93±0,92 ^C	8,22±0,56 ^A	48,99±1,15 ^A	45,61±0,84 ^B	88,75±0,90 ^B	47,31±1,84 ^A	34,73±0,83 ^A
HmS 24H	10,15±0,03 ^B	114,93±1,73 ^B	92,56±0,001 ^B	86,14±4,19 ^B	29,14±0,32 ^C	76,75±2,23 ^C	43,55±0,59 ^A	89,71±1,71 ^B	108,55±4,87 ^B	81,46±17,10 ^C
HmS 48H	10,63±0,02 ^C	112,43±1,71 ^B	106,69±0,31 ^C	75,45±0,49 ^A	18,29±0,16 ^B	65,89±0,89 ^B	50,09±0,69 ^C	82,52±0,07 ^A	100,39±11,32 ^B	49,78±4,36 ^B

As médias seguidas de uma mesma letra não diferem entre si pelo teste t a 5% de probabilidade.

A recuperação de todos os metais na amostra de goethita apresentou decréscimo com o tempo de incubação. Com exceção do Cd (com 88% recuperado), todos os demais metais foram completamente recuperados pelo extrator nas amostras incubadas por uma hora. O Cu ainda foi completamente recuperado mesmo após 24 horas de incubação, e o Pb o foi até 48 horas de incubação. Embora o Cu e o Pb tenham sido os metais mais retidos, também foram os que apresentaram maiores taxas de recuperação após uma semana de incubação: 83% para o Cu e 91% para o Pb. O Ni e o Cd, embora tenham apresentado as menores taxas de retenção, tiveram redução de 25% na porcentagem extraída após uma semana, o que indica haver ligações mais fortes ou em sítios de maior energia. Contudo, a redução mais drástica da taxa de recuperação após sete dias de incubação se deu com o Zn. Apenas 16,7% deste metal foi recuperado após uma semana de contato.

A recuperação dos metais adsorvidos na amostra de hematita ocorreu de forma inversa para o Cd, com taxas muito elevadas de recuperação em todos os pontos e tendência crescente, atingindo o máximo após 24 horas de incubação. Para o Cu e o Pb, a tendência de queda de recuperação com o tempo de incubação foi mantida, e os decréscimos nas taxas de recuperação atingiram cerca de 25% para o Cu e apenas 6% para o Pb. Dentre os cinco metais, apenas o Cu apresentou 100% de recuperação, com uma hora de incubação. A recuperação máxima do Pb foi de cerca de 88%, e, com exceção do Cd, observaram-se menores recuperações após 48 horas de incubação.

Esses resultados estão de acordo com os observados anteriormente (Figuras 4 e 5) e evidenciam que existe um processo, posterior à adsorção inicial do metal, que pode ser de difusão sólida ou co-precipitação, o qual provoca incremento muito significativo na força de retenção dos metais na fase sólida, reduzindo os teores extraídos. Dadas as elevadas recuperações dos metais incubados por períodos mais curtos, fica demonstrada a eficiência do extrator na dessorção desses metais, com razoável seletividade, de forma que os metais co-precipitados e, ou, difundidos para o interior do sólido seriam recuperados em

uma etapa de dissolução dos óxidos de ferro, mais no final da marcha de extração seqüencial.

Vários autores (BRÜMMER et al., 1988; BARROW et al., 1989; SCHWERTMANN e TAYLOR, 1989; ALLOWAY, 1990a; AXE e ANDERSON, 1997; McLAREN et al., 1998) comentaram sobre a existência do fenômeno de difusão sólida de metais pesados, em óxidos de ferro e outros, sólidos, reduzindo a taxa de dessorção, com o passar do tempo. Segundo BRÜMMER et al. (1988), a retenção de metais em amostras de goethita ocorre em três etapas, a saber: a) adsorção dos metais na superfície externa, b) difusão dos metais para sítios de ligação no interior do sólido e c) fixação dos metais no interior das partículas de goethita. De acordo com estes autores, a primeira etapa é rápida, enquanto as demais são lentas e dependem de diferentes fatores, como temperatura, pH, pK_1 e raio iônico do metal.

Os resultados de BRÜMMER et al. (1988) demonstraram haver grande afinidade do Zn^{2+} pela superfície da goethita e que a difusão desse metal para o interior do sólido foi muito mais pronunciada, em comparação com as difusões de Cd^{2+} e Ni^{2+} . Esses resultados são semelhantes aos obtidos no presente trabalho, e os autores justificaram a maior facilidade do Zn em difundir-se pelo menor pK_1 (8,96), apresentando ainda baixo raio iônico (0,74 Å). O Ni^{2+} , que é o segundo mais adsorvido, situa-se em posição intermediária, em relação ao pK_1 (9,86), embora seja o menor dos três íons (0,69 Å) e o mais semelhante ao Fe^{3+} (0,67 Å). Já o Cd^{2+} com pK_1 muito elevado (10,08) e elevado raio iônico (1,03 Å) é muito pouco difundido. Em razão disso, reforça-se a hipótese de a precipitação do $Cd(OH)_2$ ter reduzido a recuperação do metal. IYENGAR et al. (1981) comentaram que a adsorção de fosfato em óxidos de ferro provoca forte redução na disponibilidade do Zn e que, em goethita, as formas de Zn adsorvidas transformam-se em formas indisponíveis, mesmo na ausência de fosfato. Apesar de apresentarem as maiores afinidades pelas superfícies dos óxidos de ferro, Pb e Cu são muito pouco difundidos para o interior dos óxidos. Segundo BRÜMMER et al. (1988), a velocidade de difusão sólida de metais diminui drasticamente com

a elevação do pH, havendo um valor ótimo, que para Pb e Cu são 3,7 e 4,0, respectivamente. Uma vez que as incubações foram feitas em valores de pH muito mais elevados do que esses valores, a alta afinidade dos metais pela superfície impede a sua penetração. Particularmente, o Pb^{2+} ainda apresenta o outro inconveniente do elevado raio iônico (1,32 Å), o que explica suas altas retenções, com altas recuperações.

Pode-se inferir daí que, com o tempo, a biodisponibilidade dos metais adsorvidos a essas fases sólidas, no solo, reduz-se drasticamente. Isso reforça a importância desses óxidos no controle da poluição por metais pesados, em especial nos latossolos, onde os teores de óxidos são elevados e praticamente inexistem minerais 2:1, com grande capacidade de sorção.

A fim de melhorar a compreensão dos mecanismos de adsorção e extração dos metais nos óxidos de ferro, foram obtidos os espectros de reflectância difusa na região do infravermelho (DRIFT) dos componentes-modelo GtS e HmS, puros e incubados com os metais pesados. Obtiveram-se, ainda, os espectros de transmissão na região do infravermelho (FTIR), dos modelos incubados antes e depois da extração, com a mistura extratora escolhida.

Os espectros de DRIFT do componente-modelo GtS puro e incubado com os metais pesados são mostrados na Figura 17. No espectro de reflectância difusa, embora as bandas mais típicas da goethita (640 cm^{-1} , 798 cm^{-1} e 890 cm^{-1}) não sejam resolvidas, pequenas diferenças na superfície podem ser detectadas. Uma vez que a quantidade dos metais pesados, em relação aos demais íons do sólido, é desprezível, nenhuma diferença foi notada na técnica por transmissão (FTIR), cujo feixe de infravermelho atravessa toda a massa da amostra.

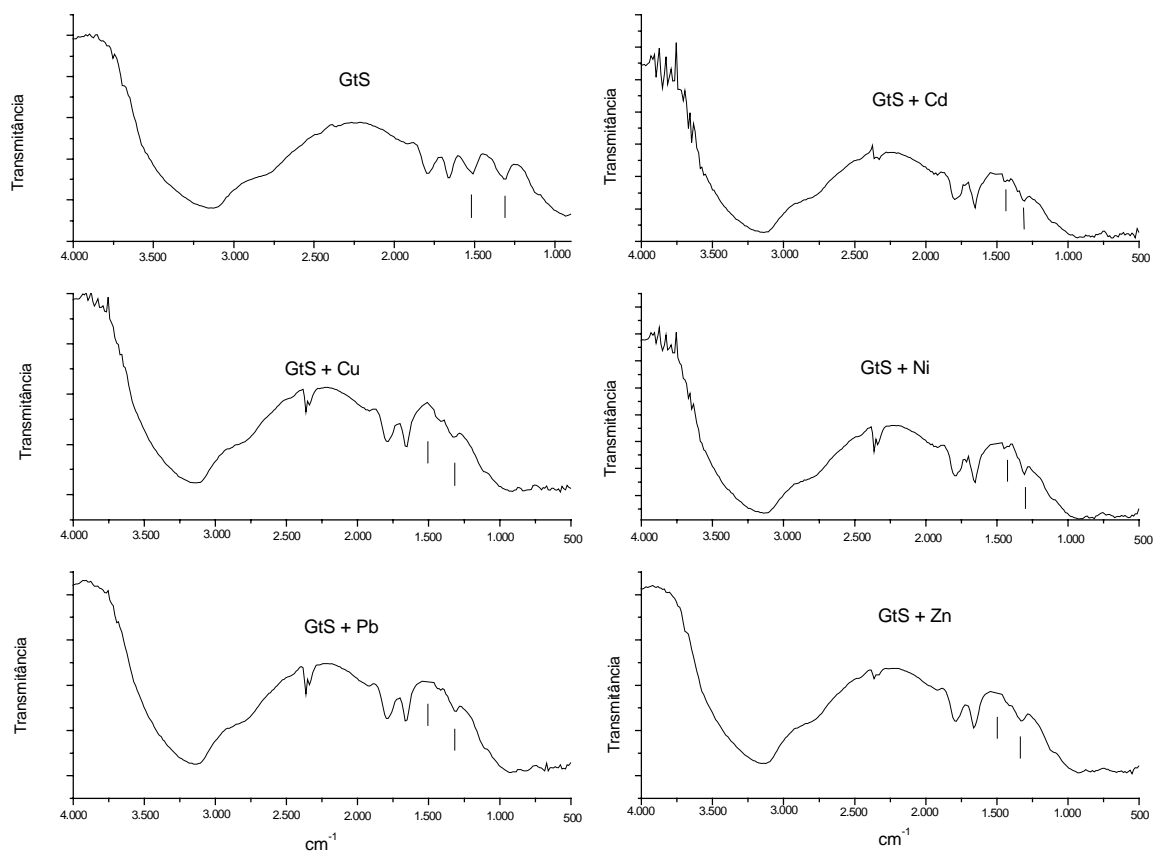


Figura 17 – Espectro de reflectância difusa na região do infravermelho (DRIFT) do componente-modelo GtS puro e incubado com os metais pesados.

Observa-se claramente, na Figura 17, que a adsorção dos metais na superfície do sólido provocou redução nas intensidades de duas bandas, em 1.510 cm^{-1} e 1.330 cm^{-1} , em comparação com a amostra não-incubada. Contudo, as bandas típicas da goethita, segundo ATKINSON et al. (1974), em 3.150 cm^{-1} , 1.793 cm^{-1} e 1.654 cm^{-1} , não foram afetadas com a incubação. NAGANO et al. (1992) atribuíram as bandas em 1.510 cm^{-1} e 1.330 cm^{-1} ao íon carbonato, coordenado ou adsorvido à superfície do óxido, provavelmente, durante o processo de síntese, muito alcalino. Portanto, fica claro que a incubação promove a dessorção ou a descomplexação do carbonato ligado à superfície, o que pode ser atribuído à competição que os metais exercem pelos sítios superficiais. Observou-se que a redução das bandas citadas não foi uniforme e depende do metal que estava sendo adsorvido. As maiores reduções foram observadas para Cu, Zn e Pb, com total desaparecimento da banda em 1.510 cm^{-1} , enquanto na incubação com Ni a redução da área da banda foi de 47% e, na incubação com Cd, de apenas 27%. Já a redução da banda em 1.330 cm^{-1} foi semelhante em todos os casos e situou-se em torno dos 60%.

Uma vez que as incubações foram conduzidas em valores diferentes de pH, em função do metal (Quadro 4), aventou-se a possibilidade de a dessorção diferenciada do carbonato ser função apenas dos valores mais baixos de pH, para alguns metais. Essa possibilidade foi descartada, uma vez que uma amostra de GtS pura, mantida em suspensão por uma semana, em pH 6,0, não apresentou reduções significativas em nenhuma das bandas citadas.

Pôde-se concluir, portanto, que a adsorção de todos os metais na superfície da goethita se deu, principalmente, por ligações mais fortes do que simples interações eletrostáticas, em que grupos $-\text{Fe}-\text{O}-\text{H}$ seriam substituídos por $-\text{Fe}-\text{O}-\text{M}$. As bandas relativas a esses grupos, contudo, não puderam ser identificadas no espectro de DRIFT, por se situarem em regiões de alta absorção e baixa resolução (abaixo de 700 cm^{-1}). No entanto, as interações puramente eletrostáticas são muito pouco prováveis, dada à predominância de carga positiva na superfície dos óxidos, nos valores de pH das incubações (Figura 18).

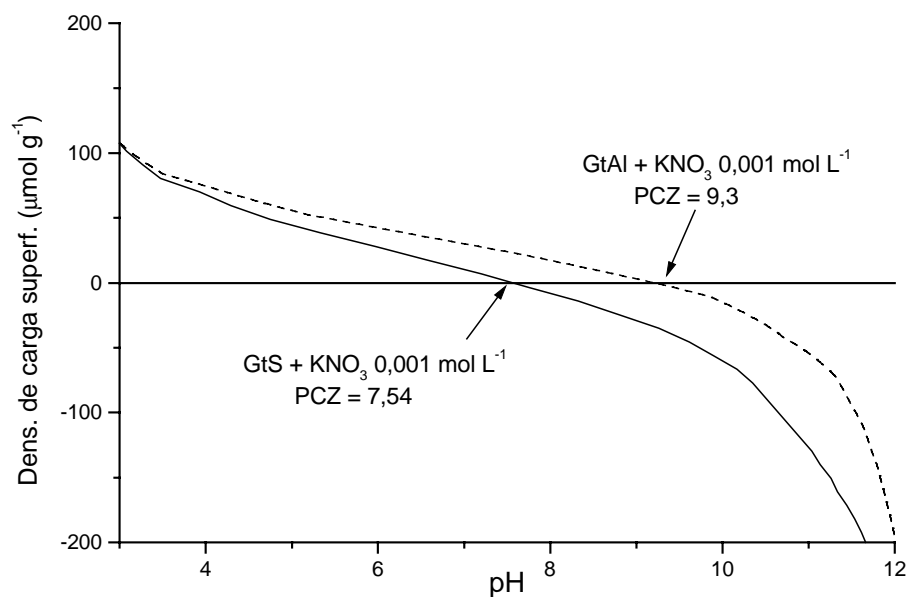


Figura 18 – Densidade de carga superficial em função do pH, determinada por titulação potenciométrica: (-----) GtAl e (—) GtS.

As diferenças na redução das bandas de carbonato pelos diferentes metais estariam relacionadas com o grau de afinidade de cada metal pela superfície do óxido e estão de pleno acordo com os resultados descritos na literatura (ALLOWAY, 1990a; SPARK et al., 1995).

Os espectros de transmissão, na região do infravermelho, das amostras GtS e HmS, após terem sido submetidas à extração com a mistura extratora 8 (NaH_2PO_4 $0,17 \text{ mol L}^{-1}$; NaF $0,04 \text{ mol L}^{-1}$; e EDTA $0,0083 \text{ mol L}^{-1}$), são apresentados na Figura 19.

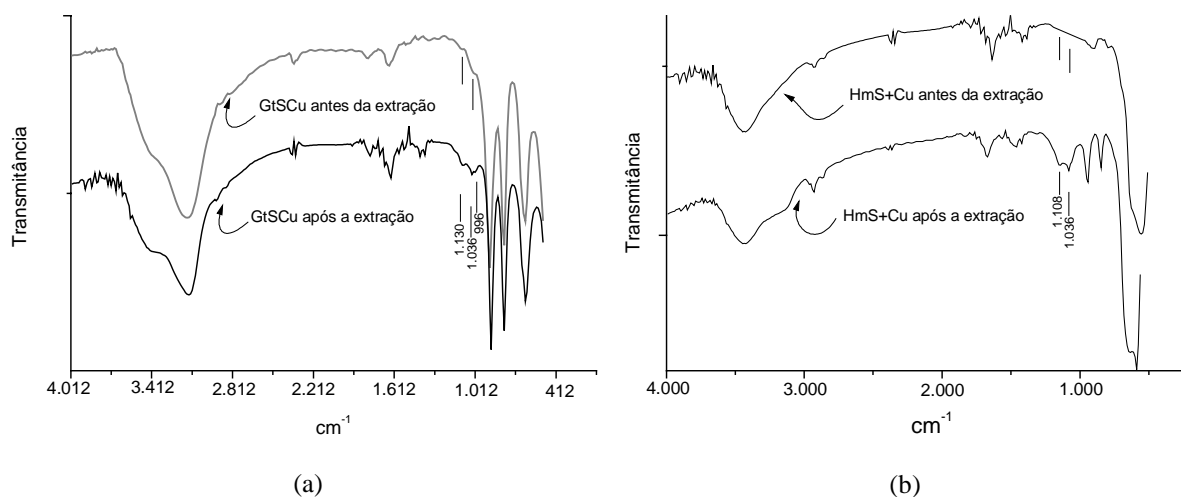


Figura 19 – Espectro de transmissão na região do infravermelho (FTIR) dos componentes-modelo GtS (a) e HmS (b) incubados com Cu^{2+} antes e depois da extração com a mistura extratora 8 (NaH_2PO_4 0,17 mol L^{-1} ; NaF 0,04 mol L^{-1} ; e EDTA 0,0083 mol L^{-1}).

Na amostra GtS, Figura 19(a), observa-se o surgimento de três bandas fracas em 1.130 cm^{-1} , 1.036 cm^{-1} e 996 cm^{-1} após a extração. A primeira e a última, segundo PARFITT et al. (1975), são características de complexos binucleares do fosfato com íons Fe^{3+} ligados a hidroxilas monodentadas (tipo A), deslocadas para frequências mais baixas por formação de ligação de hidrogênio com moléculas de água, adsorvidas à superfície. A banda em 1.036 cm^{-1} , segundo LUMSDON et al. (1984), é atribuída à deformação angular da ligação P-O-H (δ_{POH}) das hidroxilas livres da molécula de fosfato. Na amostra HmS, Figura 19(b), observa-se o surgimento das bandas em 1.108 cm^{-1} e 1.036 cm^{-1} , atribuídas a vibrações do fosfato de estiramento ($\nu_{\text{P=O}}$) e deformação angular (δ_{POH}), respectivamente.

Ficou claro que existe a ligação do fosfato à fase sólida, o que seria um dos mecanismos principais de extração dos metais adsorvidos à superfície dos óxidos de ferro.

4.5.1.2. Metais adsorvidos nos óxidos de alumínio e na caulinita

Os resultados percentuais de recuperação dos metais incubados nas amostras de caulinita e bauxitas são mostrados nas Figuras 20 e 21, nas quais se observa que os metais Cd, Cu e Ni apresentaram elevados percentuais de recuperação nas amostras CM e BF. Os teores trocáveis desses metais nas mesmas amostras foram muito altos (Quadro 24), o que evidencia interações fracas dos metais com as fases sólidas, apesar do elevado grau de retenção (Quadro 21). Mesmo os demais metais, com exceção do Pb na caulinita, apresentaram teores trocáveis, nessas duas amostras, acima de 30%. Na amostra BF, os valores mais baixos de metais na forma trocável foram obtidos para o Cu (16,31%) e para o Ni (12,02%). Provavelmente, a gibbsita presente nessa amostra seja a responsável pela maior afinidade por esses metais, o que se reflete nas percentagens extraídas, em comparação com as extraídas da caulinita. Os baixos teores trocáveis e o baixo percentual de Cu e Ni recuperados da amostra BG reforçam a hipótese de que a gibbsita atua com forte retenção desses metais, como reportado em diversos trabalhos (McBRIDE, 1978; HSU, 1989; McBRIDE, 1994). O Cd e o Pb foram totalmente extraídos da amostra BF, a partir do ponto 7.

Em todas as amostras, o chumbo foi altamente recuperado pelas misturas de maior eficiência. O Zn, contudo, situou-se entre 80 e 90% nos pontos de maior extração, na amostra BG.

Assim como observado nos óxidos de ferro, o Pb foi muito pouco recuperado pelas misturas que não continham EDTA (1 e 5), sendo os percentuais de recuperação, em alguns casos, menores do que os teores trocáveis no ponto 1, Figuras 20(b e d) e 21(b).

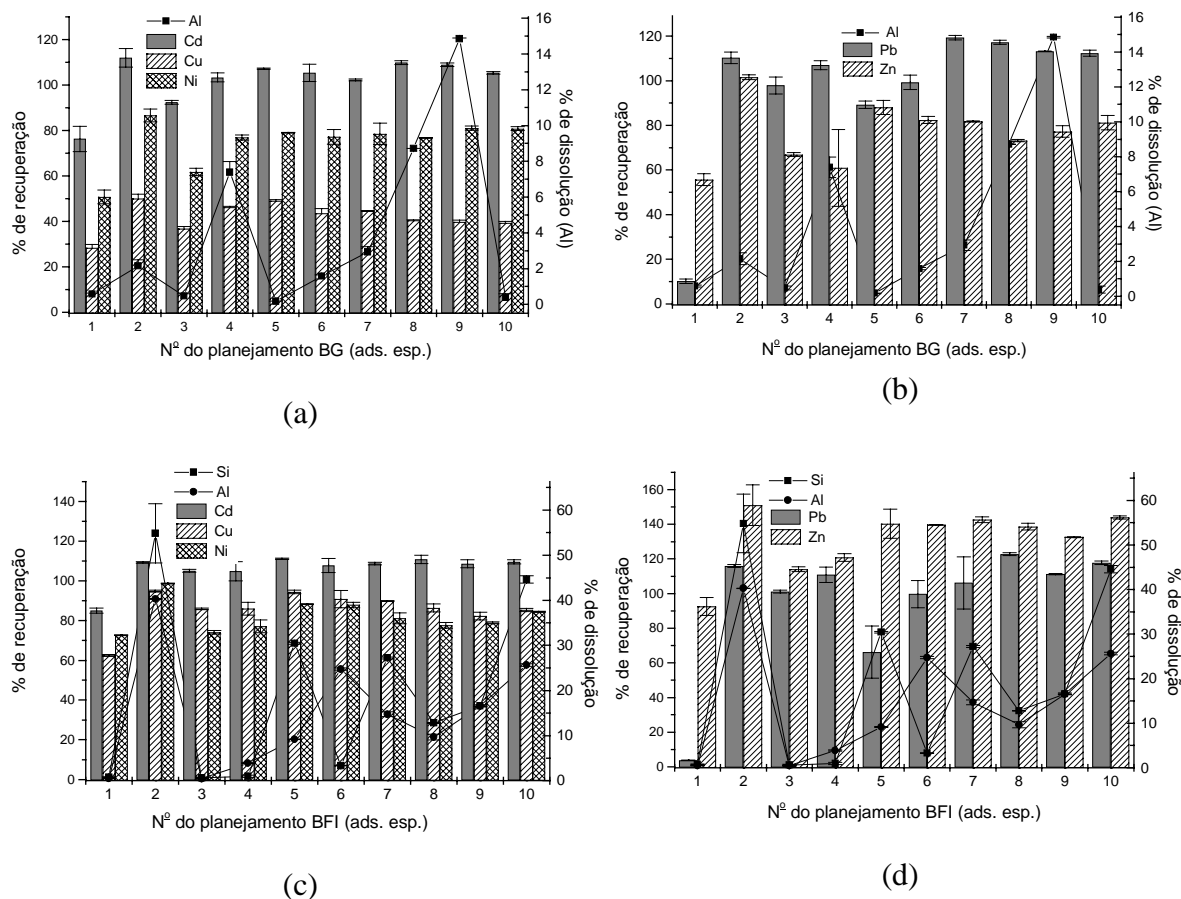


Figura 20 – Percentuais de recuperação de Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Al e Si dos óxidos de alumínio: BG (a e b) e BF (c e d) pelas misturas do planejamento para a extração de metais adsorvidos especificamente na superfície dos sólidos.

De maneira geral, ao contrário do que se observou nos óxidos de ferro, o fosfato puro extraiu quantidades apreciáveis da maioria dos metais, com exceção do Pb em todas as amostras e do Cu e Ni nas bauxitas. Como se pode observar na Figura 21, grande parte de todos os metais associados à caulinita é extraída pelo fosfato puro. O EDTA puro (ponto 3) também se mostrou muito eficiente, com a vantagem de serem esses os pontos de menor dissolução das fases sólidas, avaliados pelos teores de Al e Si. Contudo, dada a elevada capacidade de complexação desse reagente, a seletividade fica muito prejudicada.

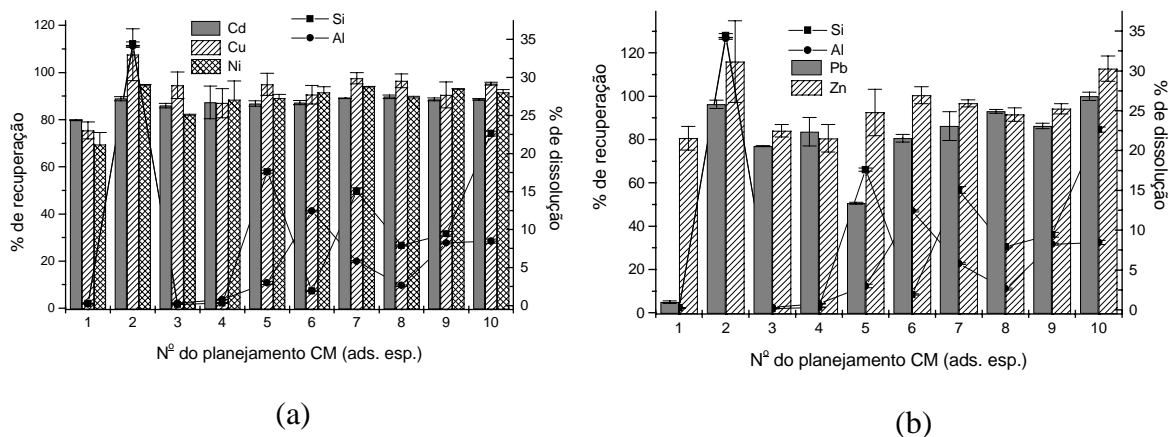


Figura 21 – Percentuais de recuperação de Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Al e Si da caulinita-modelo incubada, pelas misturas do planejamento para a extração de metais adsorvidos especificamente na superfície dos sólidos.

A dissolução das amostras BF e CM foi mais pronunciada nos pontos mais ricos em HF/F^- (2, 5, 7 e 10), enquanto a gibbsita da amostra BG foi mais atacada nas misturas 4 e 9, ricas em EDTA.

As projeções das superfícies de resposta de dissolução das amostras BF e CM são apresentadas nas Figuras 22 e 23. As figuras formadas pelos contornos das superfícies de resposta da dissolução de silício de ambas as amostras são praticamente idênticas, indicando que a fonte de silício de ambas as amostras é a mesma (a caulinita) e que o grau de ataque a esse mineral foi o mesmo. Pelo índice de cristalinidade de Huges & Brown, 8,3 para a caulinita da amostra BF e 8,9 para a CM, poder-se-ia esperar que o comportamento fosse semelhante. O mesmo em relação à dimensão média do cristalito perpendicular ao plano (001) da caulinita, que foram 23 nm e 21,6 nm para a BF e CM, respectivamente.

O principal responsável pela dissolução da caulinita, em ambas as amostras, é o fluoreto, como evidenciam os coeficientes das equações de regressão de ambos os modelos (Quadros 29 e 30).

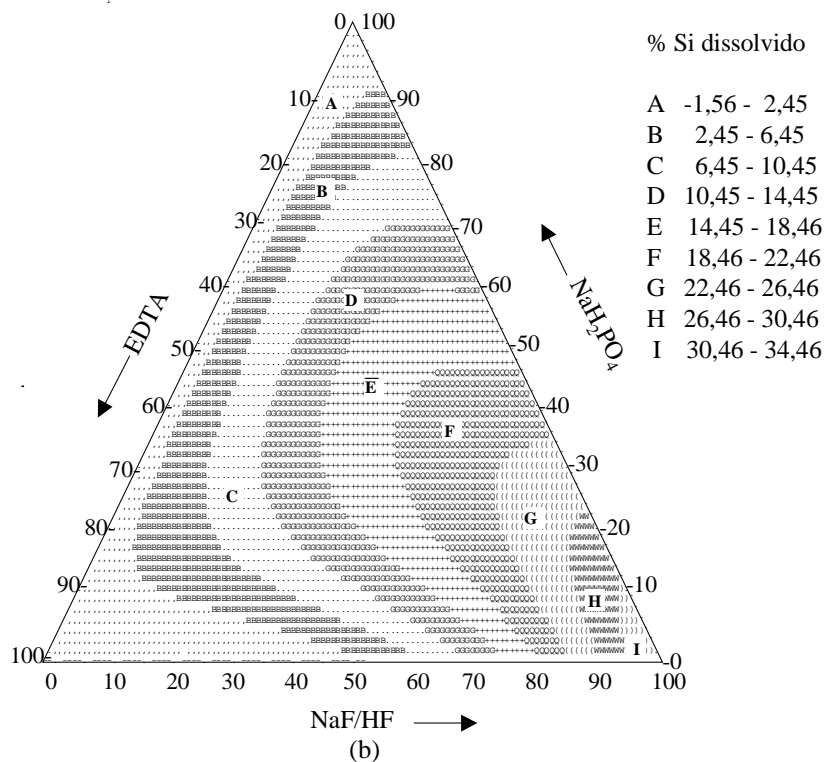
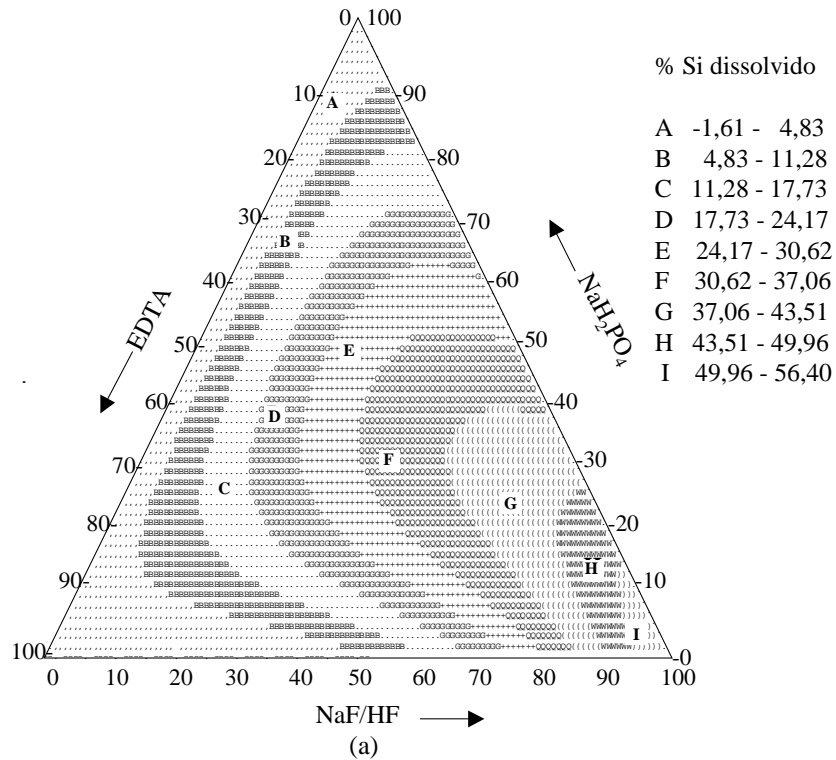


Figura 22 – Projeção das superfícies de resposta da dissolução percentual de Si das amostras BF (a) e CM (b) na região experimental do planejamento de extração de metal adsorvido especificamente.

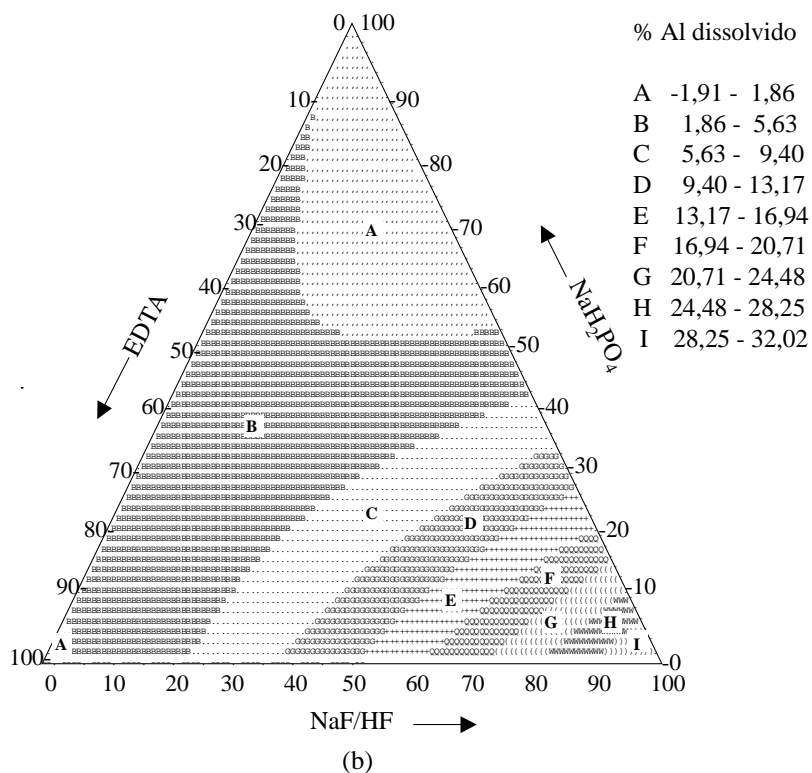
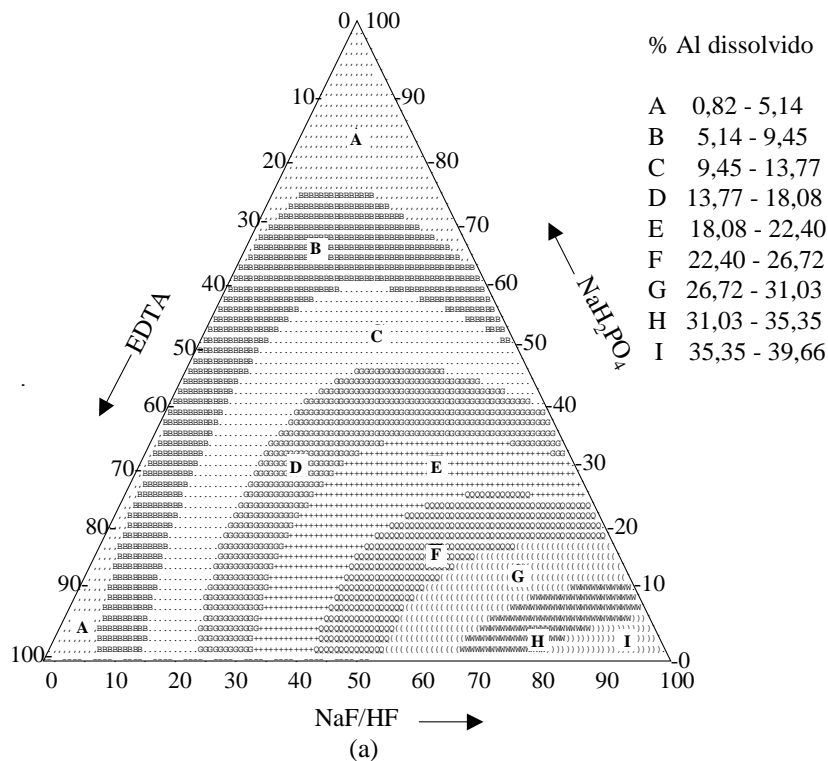


Figura 23 – Projeção das superfícies de resposta da dissolução percentual de Al das amostras BF (a) e CM (b) na região experimental do planejamento de extração de metal adsorvido especificamente.

Quadro 29 – Coeficientes de modelagem do planejamento de adsorção específica no modelo caulinita para as percentagens de recuperação de Al, Si, Cd, Cu, Ni, Pb e Zn. Fórmula genérica: $Y = b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3$, em que $X_1 = \text{NaH}_2\text{PO}_4$ 0,25 mol L⁻¹; $X_2 = \text{NaF}/\text{HF}$ 0,22 mol L⁻¹, pH 3,17; e $X_3 = \text{EDTA}$ 0,05 mol L⁻¹

Metal	Modelo	Coeficientes da Modelagem ± Desvio-Padrão							R ²
		b ₁	b ₂	b ₃	b ₁₂	b ₁₃	b ₂₃	b ₁₂₃	
Al	Quadrático	0,709 ^{0,1*} (± 0,132)	32,021 ^{0,1*} (± 0,132)	1,443 ^{0,1*} (± 0,132)	-55,414 ^{0,1*} (± 0,611)	9,729 ^{0,1*} (± 0,611)	-16,437 ^{0,1*} (± 0,611)	---	0,927
Si	Cúbico especial	-0,440 ^{ns} (± 0,217)	34,464 ^{0,1*} (± 0,217)	1,275 ^{0,1*} (± 0,217)	-0,401 ^{ns} (± 1,092)	1,261 ^{ns} (± 1,092)	-59,046 ^{0,1*} (± 1,092)	298,633 ^{0,1*} (± 7,203)	0,980
Cu	Quadrático	77,177 ^{0,1*} (± 5,149)	105,702 ^{0,1*} (± 5,149)	93,309 ^{0,1*} (± 5,149)	27,001 ^{ns} (± 23,730)	22,336 ^{ns} (± 23,730)	-34,778 ^{ns} (± 23,730)	---	0,553
Ni	Quadrático	80,585 ^{0,1*} (± 3,348)	107,153 ^{0,1*} (± 3,348)	94,748 ^{0,1*} (± 3,348)	36,362 ^{5*} (± 15,430)	65,431 ^{0,5*} (± 15,430)	17,375 ^{ns} (± 15,430)	---	0,802
Pb**	Cúbico especial	15,270 ^{0,5*} (± 3,895)	123,165 ^{0,1*} (± 3,895)	92,463 ^{0,1*} (± 3,895)	21,167 ^{ns} (± 19,605)	224,135 ^{0,1*} (± 19,605)	-37,657 ^{ns} (± 19,605)	682,936 ^{0,1*} (± 129,252)	0,837
Zn	Quadrático	80,357 ^{0,1*} (± 7,569)	116,506 ^{0,1*} (± 7,569)	83,554 ^{0,1*} (± 7,569)	-4,558 ^{ns} (± 34,883)	9,026 ^{ns} (± 34,883)	19,700 ^{ns} (± 34,883)	---	0,629

* Nível de significância pelo teste t e ns não-significativo pelo teste t a 5% de probabilidade.

** Embora o modelo quadrático tenha sido escolhido pelo teste F, o termo cúbico mostrou-se altamente significativo, e o modelo cúbico especial descreveu melhor os resultados experimentais.

Quadro 30 – Coeficientes de modelagem do planejamento de adsorção específica no modelo bauxita fina para as percentagens de recuperação de Al, Si, Cd, Cu, Ni, Pb e Zn. Fórmula genérica: $Y = b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3$, em que $X_1 = \text{NaH}_2\text{PO}_4$ 0,25 mol L⁻¹; $X_2 = \text{NaF}/\text{HF}$ 0,22 mol L⁻¹, pH 3,17; e $X_3 = \text{EDTA}$ 0,05 mol L⁻¹

Metal	Modelo	Coeficientes da Modelagem ± Desvio-Padrão							R ²
		b ₁	b ₂	b ₃	b ₁₂	b ₁₃	b ₂₃	b ₁₂₃	
Al	Cúbico especial	1,048 ^{1*} (± 0,295)	39,663 ^{0,1*} (± 0,295)	1,447 ^{0,1*} (± 0,295)	-45,023 ^{0,1*} (± 1,483)	16,716 ^{0,1*} (± 1,483)	18,275 ^{0,1*} (± 1,483)	121,806 ^{0,1*} (± 9,778)	0,976
Si	Cúbico especial	-1,205 ^{ns} (± 2,032)	56,401 ^{0,1*} (± 2,032)	2,172 ^{ns} (± 2,032)	9,715 ^{ns} (± 10,230)	0,093 ^{ns} (± 10,230)	-91,433 ^{0,1*} (± 10,230)	550,684 ^{0,1*} (± 67,445)	0,953
Cd	Quadrático	86,969 ^{0,1*} (± 2,121)	108,376 ^{0,1*} (± 2,121)	104,856 ^{0,1*} (± 2,121)	57,272 ^{0,1*} (± 9,777)	41,813 ^{0,5*} (± 9,777)	-0,280 ^{ns} (± 9,777)	---	0,817
Cu	Quadrático	64,678 ^{0,1*} (± 1,876)	93,396 ^{0,1*} (± 1,876)	85,145 ^{0,1*} (± 1,876)	53,050 ^{0,1*} (± 8,644)	38,977 ^{0,5*} (± 8,644)	-14,092 ^{ns} (± 8,644)	---	0,786
Ni	Cúbico especial	72,910 ^{0,1*} (± 1,474)	97,524 ^{0,1*} (± 1,474)	74,664 ^{0,1*} (± 1,474)	8,329 ^{ns} (± 7,422)	16,303 ^{ns} (± 7,422)	4,061 ^{ns} (± 7,422)	-145,377 ^{2*} (± 48,933)	0,916
Pb	Quadrático	10,619 ^{ns} (± 5,743)	93,258 ^{0,1*} (± 5,743)	77,557 ^{0,1*} (± 5,743)	64,651 ^{5*} (± 26,469)	226,6113 ^{0,1*} (± 26,469)	-9,2777 ^{ns} (± 26,469)	---	0,765
Zn	Quadrático	66,795 ^{0,1*} (± 3,371)	103,754 ^{0,1*} (± 3,371)	79,346 ^{0,1*} (± 3,371)	59,922 ^{0,5*} (± 15,537)	60,157 ^{0,5*} (± 15,537)	23,089 ^{ns} (± 15,537)	---	0,849

* Nível de significância pelo teste t e ns não-significativo pelo teste t a 5% de probabilidade.

** Embora o modelo quadrático tenha sido escolhido pelo teste F, o termo cúbico mostrou-se altamente significativo, e o modelo cúbico especial descreveu melhor os resultados experimentais.

A despeito da mesma suscetibilidade das fases sólidas, no que diz respeito à dissolução do Si, as projeções da dissolução de Al apresentaram diferenças (Figura 23). Estas foram devidas às fontes de Al, que na amostra CM foi, principalmente, a caulinita, enquanto na amostra BF havia gibbsita em quantidade razoável. Em ambas as amostras, o fluoreto puro foi o que provocou a maior dissolução, enquanto o EDTA e o NaH_2PO_4 puros foram os que menos atacaram a amostra. As principais diferenças se verificaram nas misturas binárias e ternárias, em que a presença do EDTA aumentou muito o ataque à amostra BF. Mais uma vez, o ponto 8 (NaH_2PO_4 $0,17 \text{ mol L}^{-1}$; NaF $0,04 \text{ mol L}^{-1}$; e EDTA $0,0083 \text{ mol L}^{-1}$) representou a mistura ternária situada na região de menor ataque às fases sólidas. Os coeficientes dos modelos (Quadros 29 e 30) evidenciaram essa tendência, com efeitos positivos e muito altos do NaF puro (b_2), efeitos antagônicos da interação fosfato/fluoreto (b_{12}) em ambas as amostras e efeitos sinérgicos da interação fluoreto/EDTA (b_{23}) e da interação de terceira ordem na amostra BF, ressaltando o papel do EDTA quando em mistura. Em ambos os casos, embora positivos e significativos, os efeitos do EDTA e NaH_2PO_4 puros foram muito pequenos, discordando das informações de HSU (1989), que comentou sobre a possibilidade de dissolução parcial de óxidos de alumínio pelo fosfato.

Não foi possível o ajuste de nenhuma equação de regressão com os resultados de dissolução de alumínio da amostra BG. Contudo, os resultados experimentais apresentados na Figura 20 e a tendência de ataque à gibbsita podem ser inferidas das diferenças nos modelos BF e CM. Observa-se, nessa figura, que, em todos os casos, o ataque foi pequeno, aumentando muito com a elevação da concentração de EDTA nas misturas ternárias (ponto 9, Figuras 20(a e b)), como discutido com relação à amostra BF. Fica claro aí o importante papel do EDTA complexando o Al^{3+} dissolvido, sendo necessário, contudo, que haja o primeiro ataque por parte do fluoreto.

Todos os modelos de recuperação dos metais pesados apresentaram problemas de ajuste, principalmente em relação ao ponto 8, pelos motivos já

expostos na discussão da extração dos metais dos óxidos de ferro. Entretanto, as regiões delimitadas, bem como os coeficientes das equações de regressão, mostraram-se muito úteis na descrição dos resultados experimentais e da importância dos componentes puros e das diferentes misturas binárias e ternárias na recuperação de cada metal.

De forma generalizada, as projeções das superfícies de resposta são semelhantes às já discutidas com relação aos óxidos de ferro, com máximos tendendo para as maiores concentrações de NaF na maioria dos metais e máximos circunscritos no interior do simplex ou tendendo para o EDTA, no caso do Pb.

No caso do cobre, as superfícies de resposta foram as que apresentaram as maiores diferenças, em relação aos óxidos de ferro, sendo, contudo, semelhantes entre si, nas amostras BF e CM. Nas três amostras, os máximos de recuperação estavam deslocados para o fluoreto, em misturas binárias com fosfato ou em misturas ternárias com pouco EDTA. Os efeitos principais e as interações entre os componentes das misturas extratoras indicaram essas tendências (Quadros 29, 30 e 31).

As Figuras 24 a 30, mostram-se as projeções das superfícies de resposta dos percentuais dos metais pesados extraídos das três amostras.

Embora, como no caso dos óxidos de ferro, o fosfato puro tenha apresentado as menores recuperações, estas foram elevadas para quase todos os metais, nas três amostras, conforme discutido anteriormente. Em virtude da elevada recuperação em quase todo o espaço experimental, as regiões delimitadas foram separadas por pequenas diferenças nas quantidades recuperadas dos metais.

Quadro 31 – Coeficientes de modelagem do planejamento de adsorção específica no modelo bauxita grossa para as percentagens de recuperação de Cd, Cu, Ni, Pb e Zn. Fórmula genérica: $Y = b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3$, em que $X_1 = \text{NaH}_2\text{PO}_4$ 0,25 mol L⁻¹; $X_2 = \text{NaF}/\text{HF}$ 0,22 mol L⁻¹, pH 3,17; e $X_3 = \text{EDTA}$ 0,05 mol L⁻¹

Metal	Modelo	Coeficientes da Modelagem ± Desvio-Padrão							R ²
		b ₁	b ₂	b ₃	b ₁₂	b ₁₃	b ₂₃	b ₁₂₃	
Cd	Quadrático	79,092 ^{0,1*} (± 2,524)	110,145 ^{0,1*} (± 2,524)	93,662 ^{0,1*} (± 2,524)	47,876 ^{0,5*} (± 11,631)	77,857 ^{0,1*} (± 11,631)	5,144 ^{ns} (± 11,631)	---	0,758
Cu	Cúbico especial	28,827 ^{0,1*} (± 1,127)	48,499 ^{0,1*} (± 1,127)	36,794 ^{0,1*} (± 1,127)	37,084 ^{0,1*} (± 5,672)	55,322 ^{0,1*} (± 5,672)	-3,112 ^{ns} (± 5,672)	-186,310 ^{0,1*} (± 37,395)	0,822
Ni	Quadrático	51,715 ^{0,1*} (± 2,271)	85,401 ^{0,1*} (± 2,271)	63,051 ^{0,1*} (± 2,271)	39,207 ^{0,5*} (± 10,469)	85,117 ^{0,1*} (± 10,469)	10,084 ^{ns} (± 10,469)	---	0,892
Pb	Quadrático	16,546 ^{0,1*} (± 1,994)	106,953 ^{0,1*} (± 1,994)	94,353 ^{0,1*} (± 1,994)	156,140 ^{0,1*} (± 9,189)	251,336 ^{0,1*} (± 9,189)	0,795 ^{ns} (± 9,189)	---	0,879
Zn	Quadrático	56,440 ^{0,1*} (± 5,587)	98,420 ^{0,1*} (± 5,587)	68,293 ^{0,1*} (± 5,587)	38,221 ^{ns} (± 25,750)	8,230 ^{ns} (± 25,750)	-5,514 ^{ns} (± 25,750)	---	0,756

* Nível de significância pelo teste t e ns não-significativo pelo teste t a 5% de probabilidade.

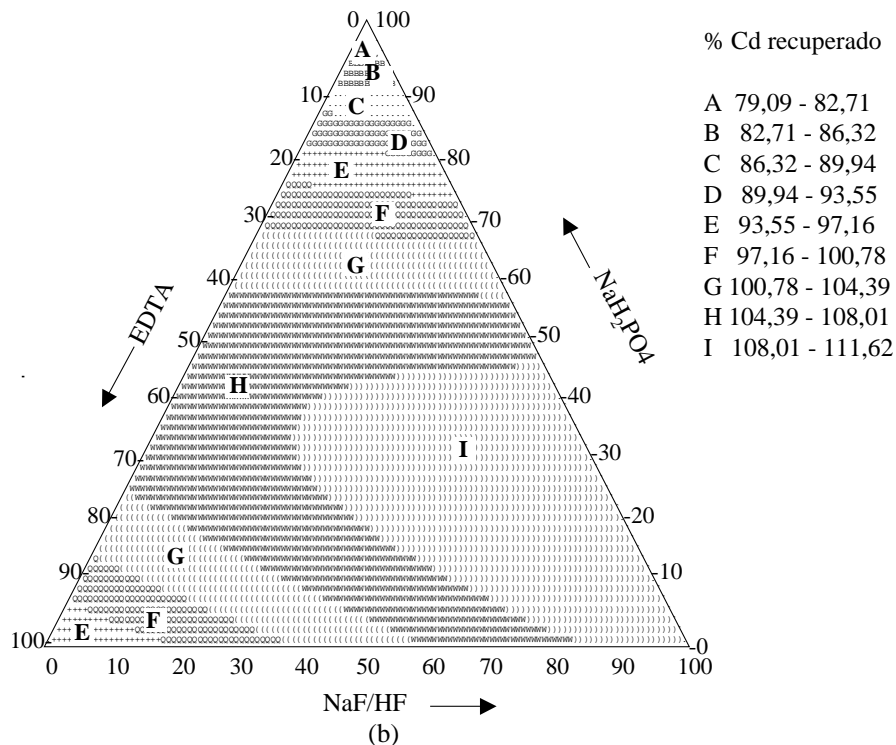
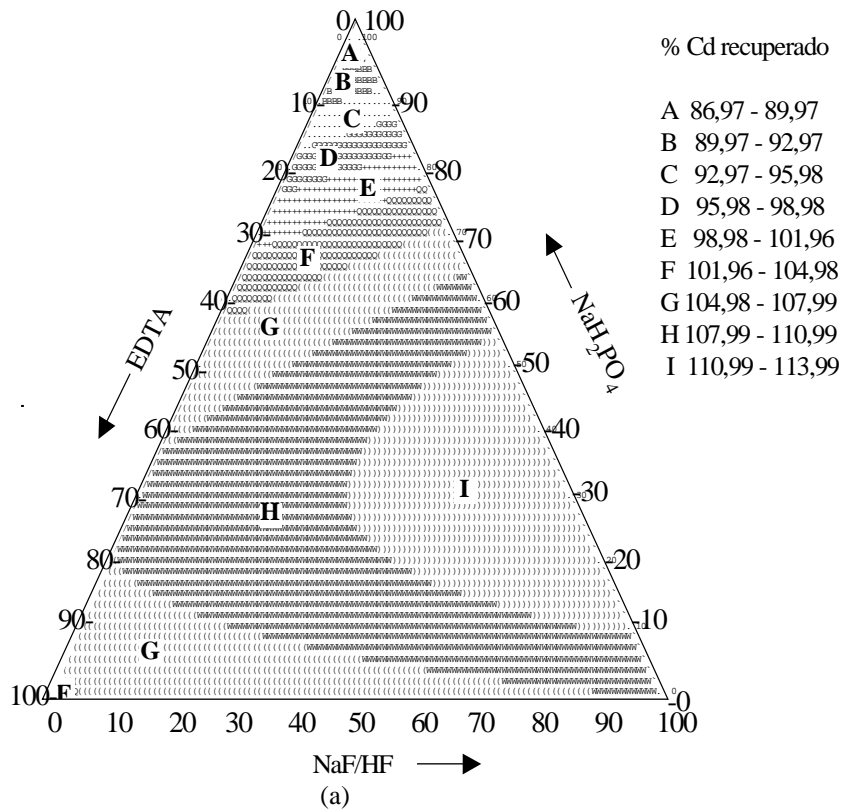


Figura 24 – Projeção das superfícies de resposta da recuperação percentual de Cd das amostras BF (a) e BG (b) na região experimental do planejamento de extração de metal adsorvido especificamente.

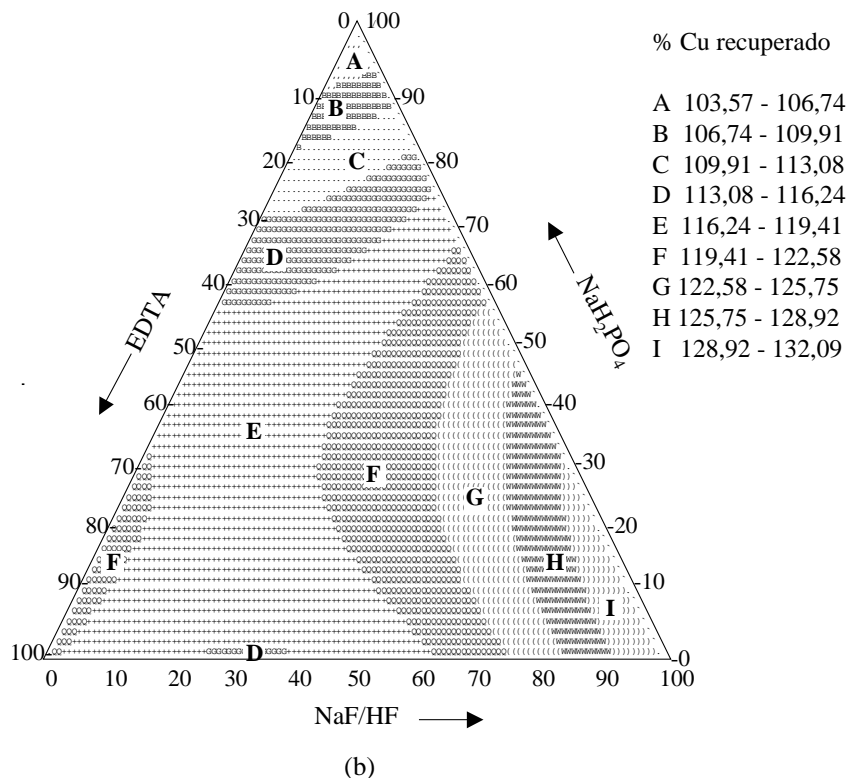
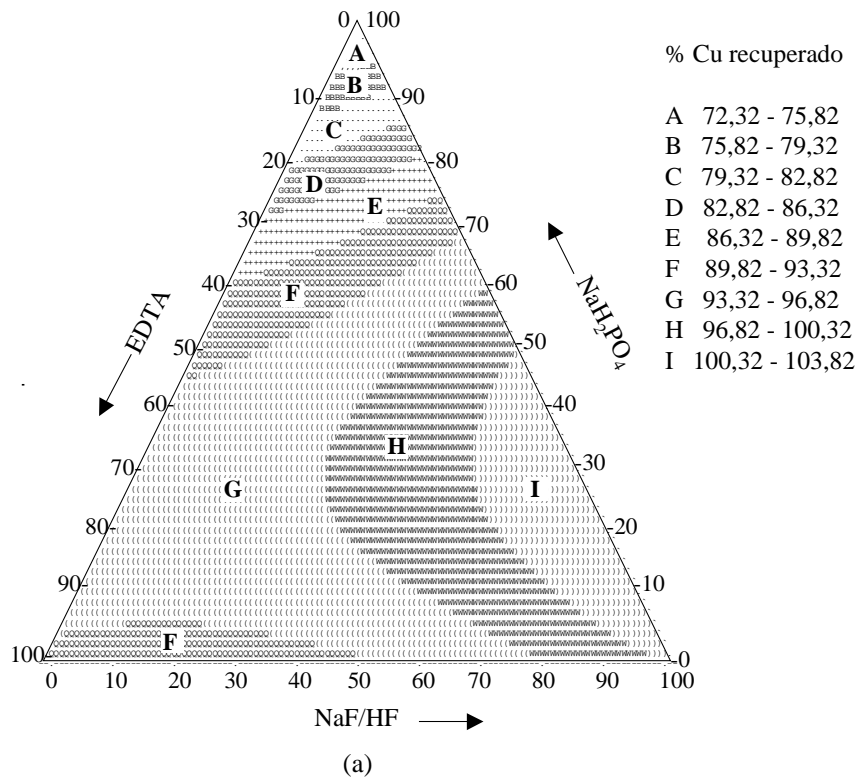


Figura 25 – Projeção das superfícies de resposta da recuperação percentual de Cu das amostras BF (a) e CM (b) na região experimental do planejamento de extração de metal adsorvido especificamente.

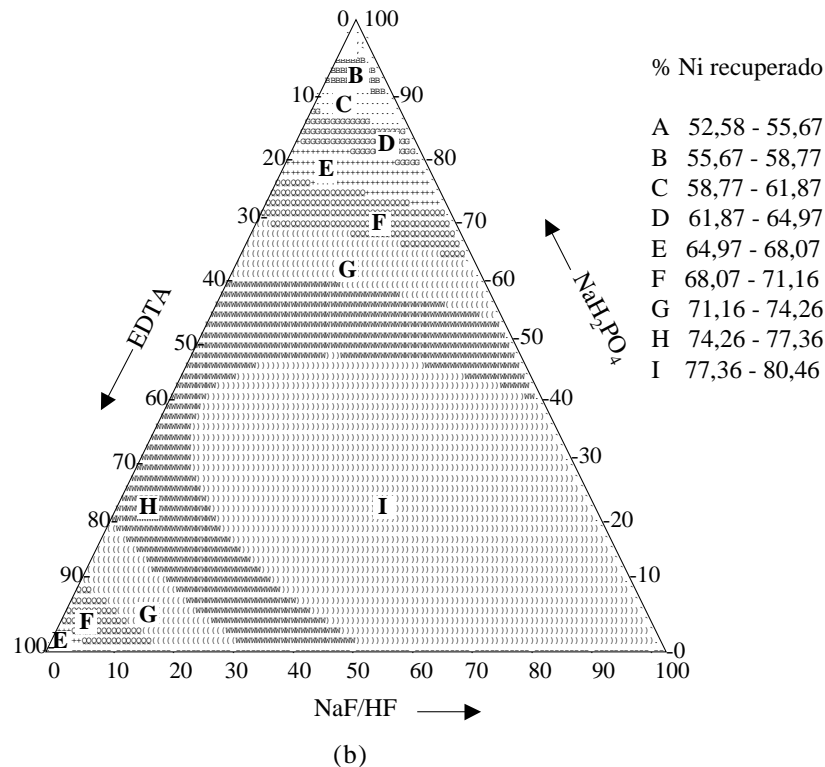
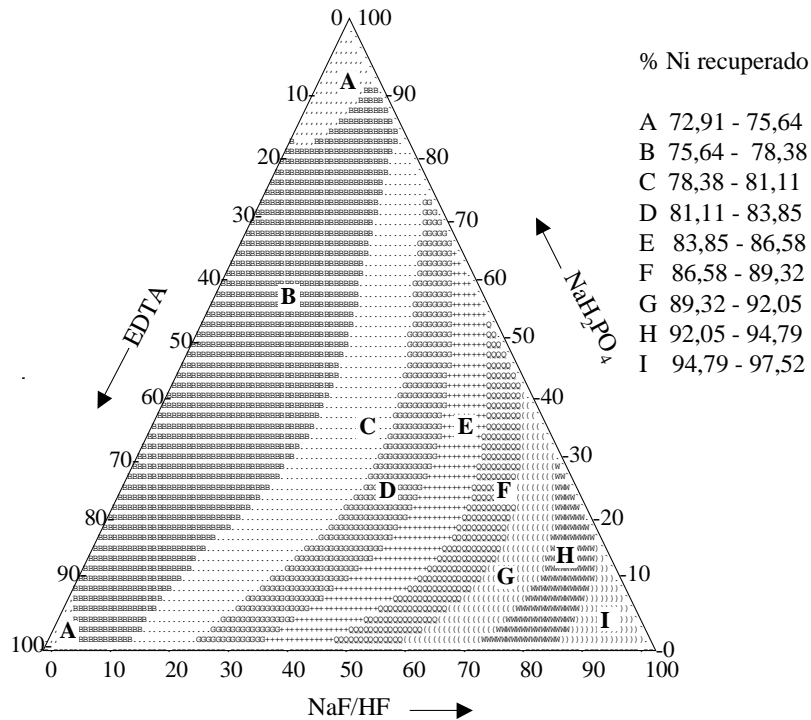


Figura 26 – Projeção das superfícies de resposta da recuperação percentual de Ni das amostras BF (a) e CM (b) na região experimental do planejamento de extração de metal adsorvido especificamente.

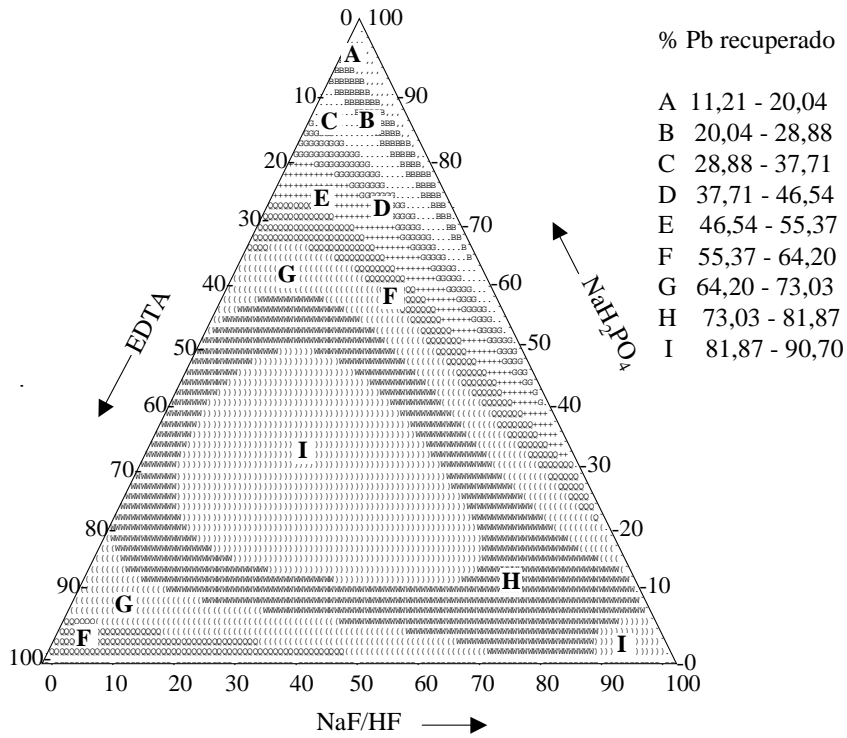
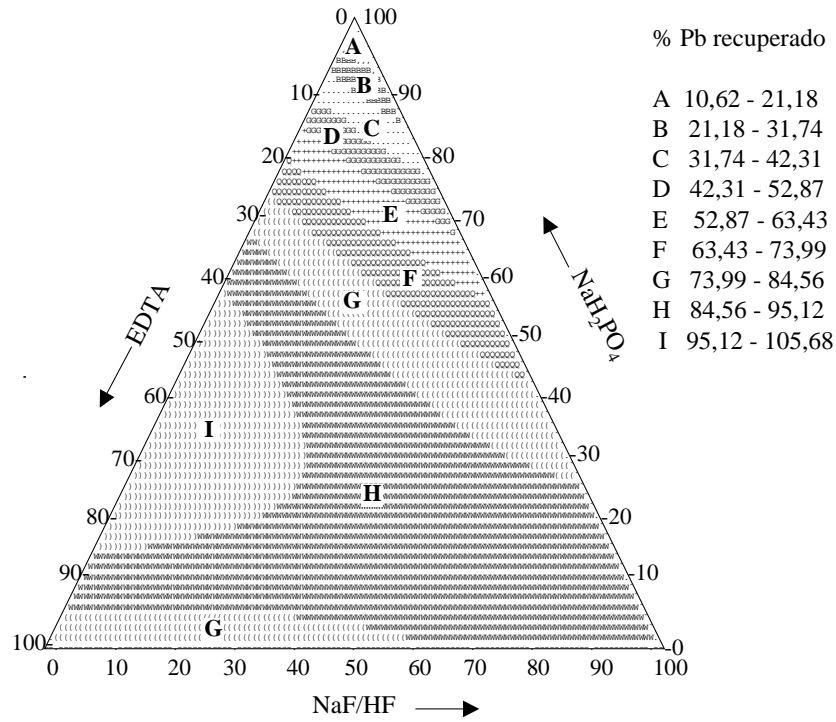


Figura 27 – Projeção das superfícies de resposta da recuperação percentual de Pb das amostras BF (a) e CM (b) na região experimental do planejamento de extração de metal adsorvido especificamente.

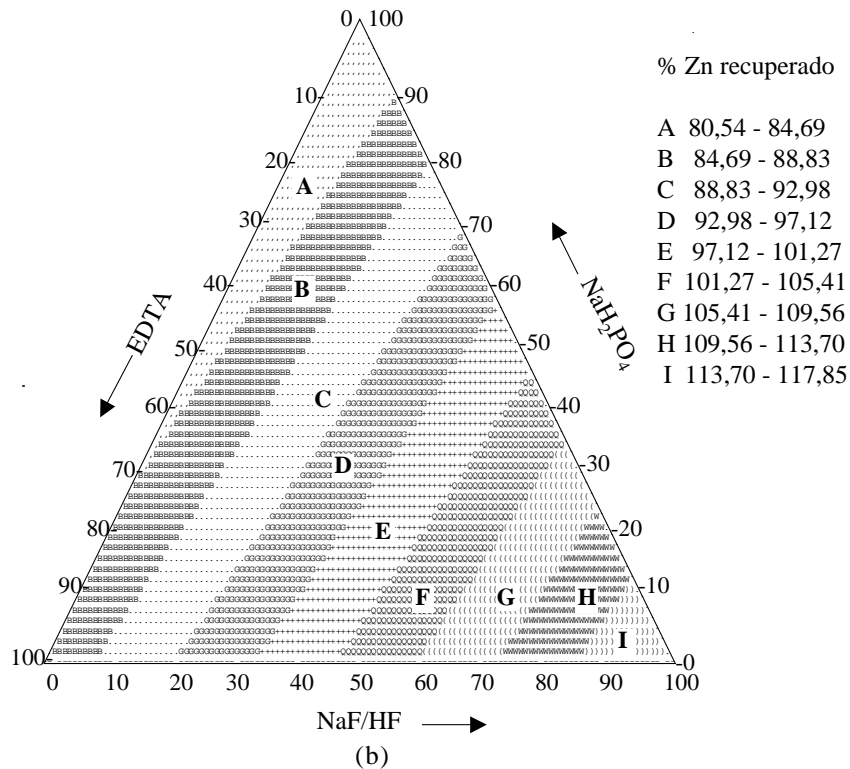
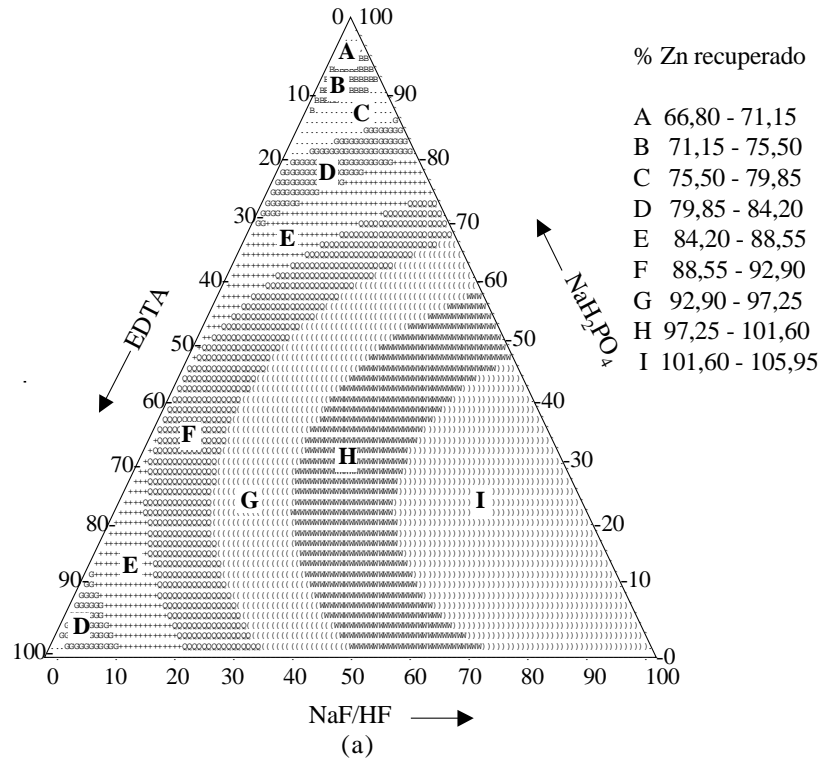


Figura 28 – Projeção das superfícies de resposta da recuperação percentual de Zn das amostras BF (a) e CM (b) na região experimental do planejamento de extração de metal adsorvido especificamente.

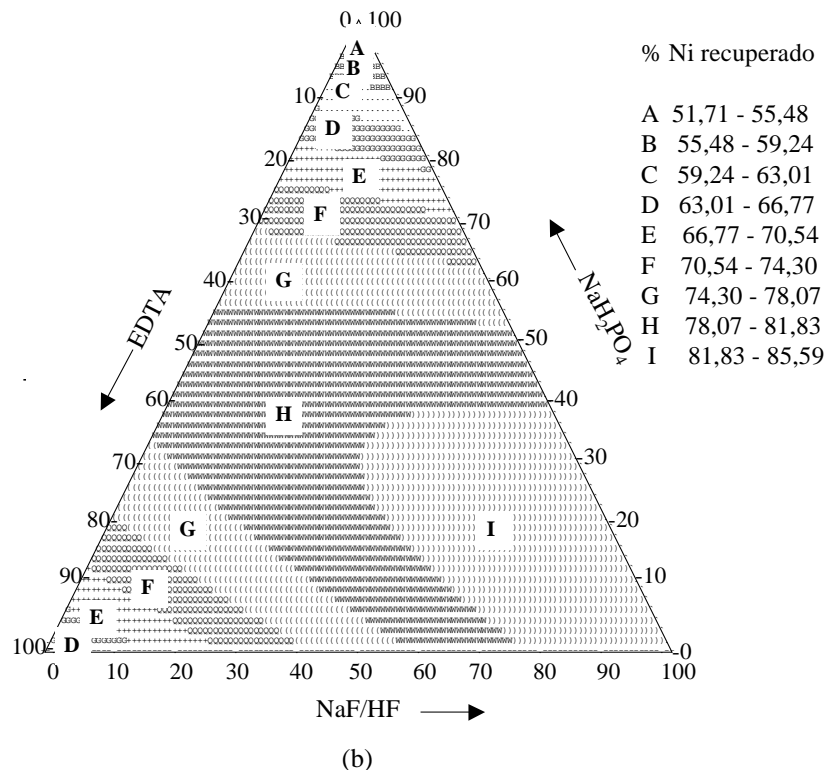
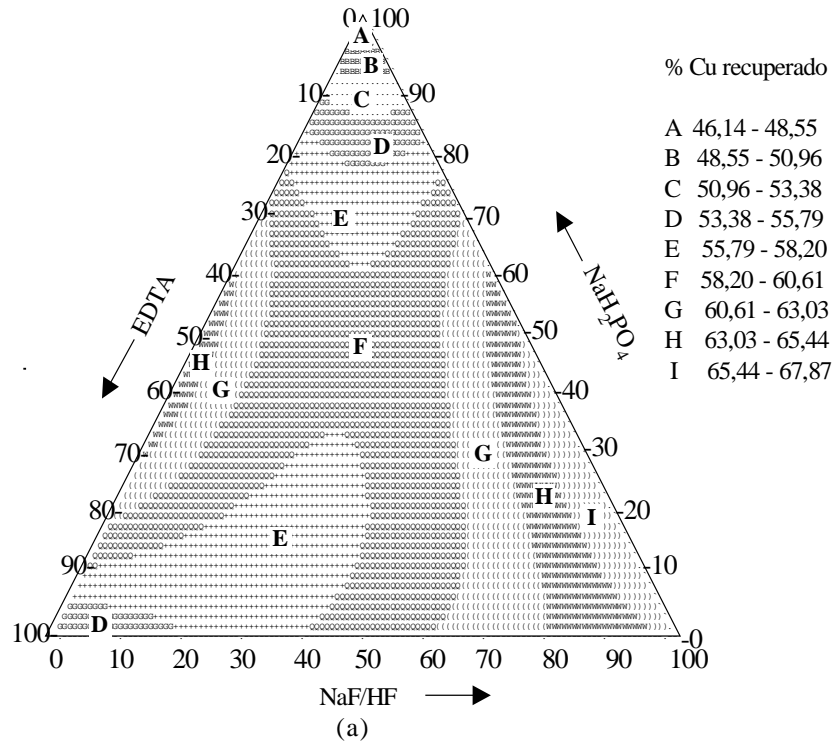


Figura 29 – Projeção das superfícies de resposta da recuperação percentual de Cu (a) e Ni (b) da amostra BG na região experimental do planejamento de extração de metal adsorvido especificamente.

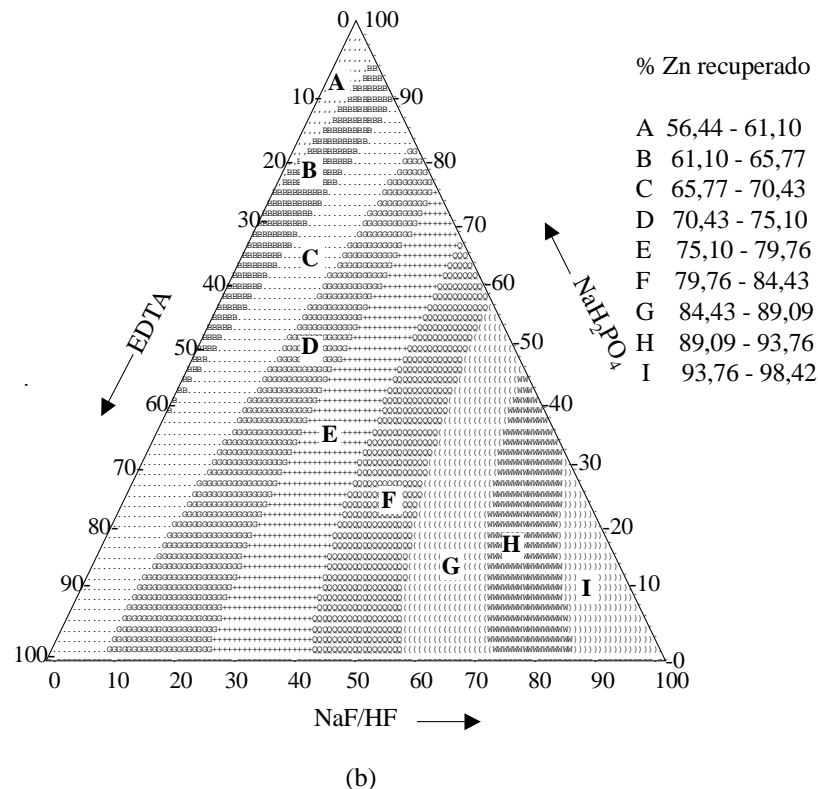
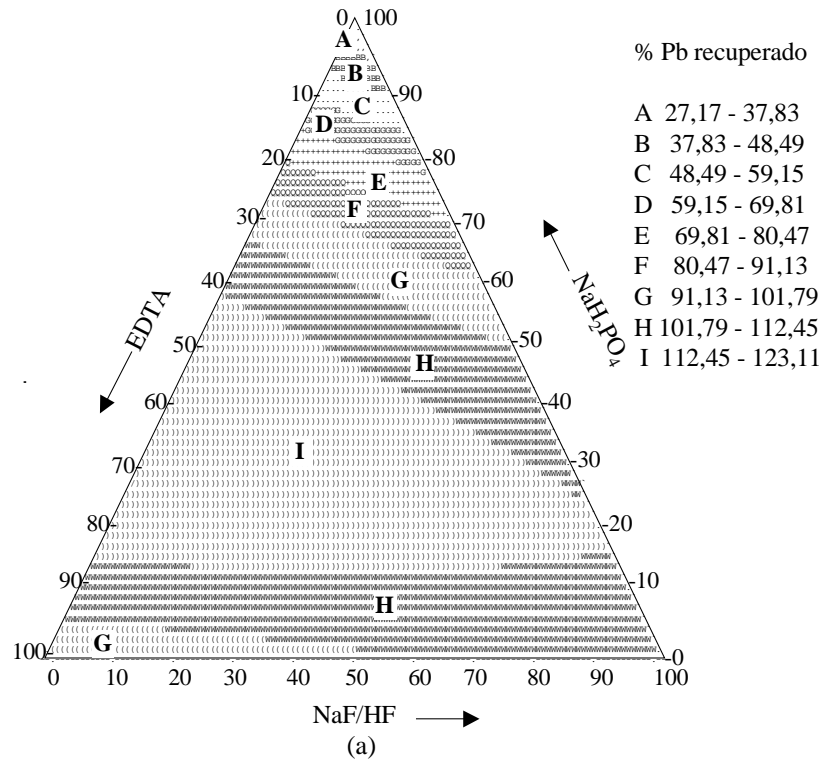


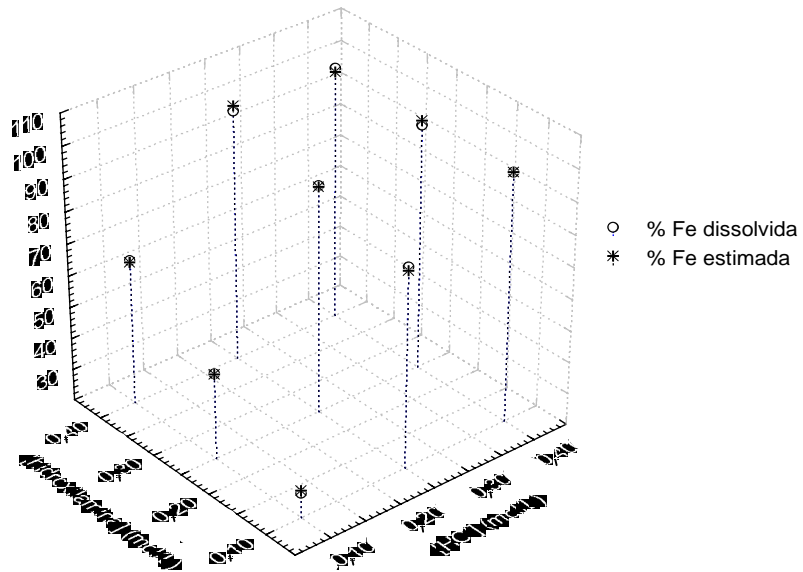
Figura 30 – Projeção das superfícies de resposta da recuperação percentual de Pb (a) e Zn (b) da amostra BG na região experimental do planejamento de extração de metal adsorvido especificamente.

De maneira geral, as misturas dos pontos 8 (NaH_2PO_4 0,17 mol L⁻¹; NaF 0,04 mol L⁻¹; e EDTA 0,008 mol L⁻¹) e 7 (NaH_2PO_4 0,083 mol L⁻¹; NaF 0,073 mol L⁻¹; e EDTA 0,017 mol L⁻¹) foram as de maior recuperação com menor ataque às fases sólidas de todos os modelos testados. O NaH_2PO_4 0,25 mol L⁻¹ (ponto 1) mostrou-se um bom extrator seletivo para caulinita e boa parte dos metais ligados aos óxidos de alumínio, com a ressalva de não extrair Pb. O EDTA 0,05 mol L⁻¹ (ponto 3) apresentou elevado grau de recuperação dos metais nas amostras CM, BF e BG, com baixíssimo ataque aos minerais. Contudo, o extrator teve baixa seletividade em relação a muitas fases, pela alta capacidade de complexação do EDTA. O fluoreto puro foi o melhor extrator para quase todos os metais, com a desvantagem de ser altamente agressivo às fases sólidas, principalmente à caulinita e aos óxidos de alumínio.

4.5.2. Metais associados aos óxidos de ferro amorfos

Diferentemente das demais frações, a extração de metais associados aos óxidos de ferro amorfos foi otimizada, utilizando-se um fatorial 3²x2, sendo dois componentes da mistura extratora ($\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ e HCl) em três níveis (0,1; 0,25; e 0,4 mol L⁻¹), em duas temperaturas (50 e 70 °C).

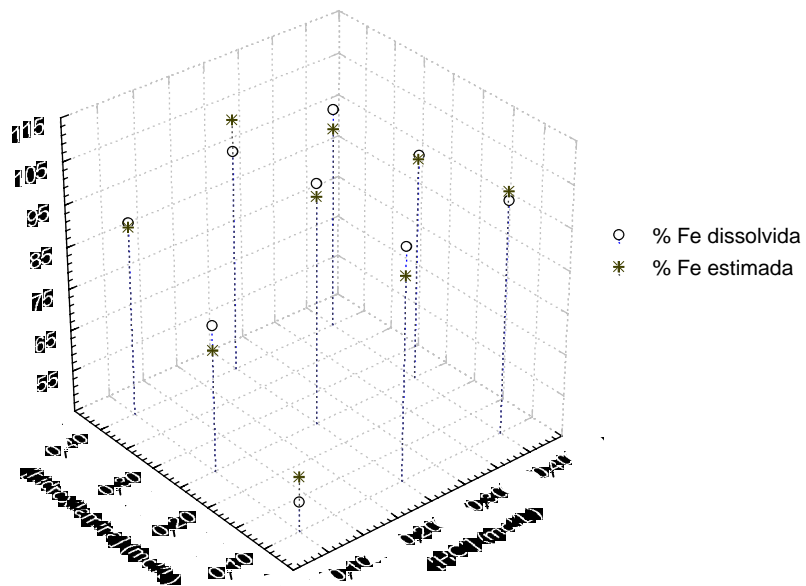
Os resultados percentuais dos teores de ferro dissolvidos, bem como os gráficos dos resultados gerados pela regressão linear múltipla dos teores de Fe em função das concentrações dos componentes da mistura extratora, são apresentados na Figura 31. Observa-se claramente nessa figura que, para concentrações fixas de HCl em 0,1 mol L⁻¹ (pontos 1, 2 e 3) e em 0,25 mol L⁻¹ (pontos 4, 5 e 6), o incremento na concentração do cloridrato de hidroxilamina e na temperatura provocou grandes elevações nos teores de Fe recuperados. Já quando a concentração de HCl atingiu 0,4 mol L⁻¹ (pontos 7, 8 e 9), as variações nas concentrações de hidroxilamina e na temperatura não provocaram mais aumentos do teor de Fe extraído (Figura 31). A temperatura deixa de ser importante a partir da $[\text{HCl}] = 0,25 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{NH}_2\text{OH.HCl}] = 0,4 \text{ mol L}^{-1}$ (ponto 6).



$$Fe = -43,79 + 684,39^{**} HCl - 823,89^{**} HCl^2 + 162,55^{**} NH_2OH - 402,61^{**} HCl \times NH_2OH$$

$$R^2 = 0,998$$

(a)



$$Fe = 4,06 + 496,13^{**} HCl - 595,34^{**} HCl^2 + 153,99^{**} NH_2OH - 462,34^{**} HCl \times NH_2OH$$

$$R^2 = 0,905$$

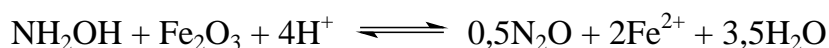
(b)

Figura 31 – Percentuais de dissolução de ferro obtidos pelas misturas extratoras do planejamento de dissolução de óxidos de Fe amorfos: (a) % de Fe extraído estimada pela equação de regressão, em função das concentrações de NH_2OH e HCl a $50\text{ }^\circ C$; e (b) % de Fe extraído estimada pela equação de regressão, em função das concentrações de NH_2OH e HCl a $70\text{ }^\circ C$.

Nas Figuras 31(a e b), encontram-se as equações de regressão que melhor se ajustaram aos valores experimentais, além de gráficos com os resultados estimados e reais. Essas equações indicam tendências quadráticas para a variação da [HCl] e tendências lineares para a variação em função da [NH₂OH.HCl]. Os elevados valores de R², bem como a concordância dos resultados estimados com os reais, evidenciaram o bom ajuste dos modelos.

A análise de variância do planejamento de dissolução dos óxidos de Fe amorfos (especificado no Quadro 11) indicou que tanto os efeitos principais ([HCl], [NH₂OH.HCl] e temperatura) quanto as interações entre eles foram significativos a 5% de probabilidade, na dissolução da ferridrita. No Quadro 32, apresenta-se o desdobramento dos diferentes níveis da hidroxilamina dentro de cada nível de HCl e de temperatura.

Como discutido anteriormente, observou-se que até o segundo nível de HCl (0,25 mol L⁻¹) o aumento na concentração de hidroxilamina foi significativo e linear na dissolução da ferridrita à temperatura de 50 °C. A 70 °C, observaram-se um efeito quadrático dentro do primeiro nível de HCl e nenhum efeito nas demais circunstâncias. A partir da [HCl] = 0,4 mol L⁻¹, não mais importaram temperatura e tampouco a concentração de hidroxilamina. A interpretação desses resultados depende do conhecimento do mecanismo de dissolução da mistura extratora, que envolve a redução do Fe³⁺ pela hidroxilamina e a formação de clorocomplexos de Fe (II) e, ou, Fe (III), além do efeito da simples dissolução pela acidez. A equação abaixo descreve a redução do óxido de ferro pela hidroxilamina:



Naturalmente, o cloreto atua tanto na complexação dos íons ferro reduzidos quanto na solubilização direta de Fe (III), que é reduzido posteriormente. A substituição do HCl por HNO₃ nas mesmas concentrações torna a dissolução da ferridrita, nas condições de tempo e temperatura testadas, muito pouco eficiente, chegando a valores máximos de 25%.

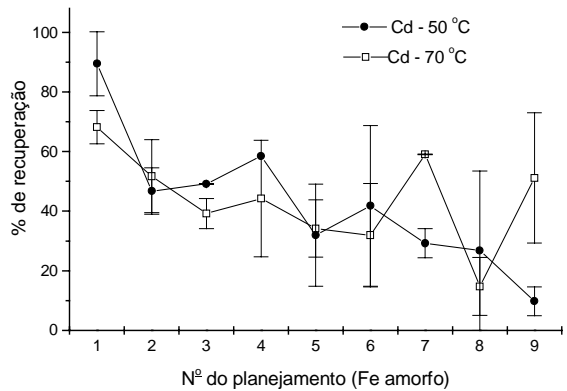
Quadro 32 – Análise de variância dos percentuais de dissolução da ferridrita por misturas extratoras com 0,1; 0,25; e 0,4 mol L⁻¹ de HCl e NH₂OH.HCl a 50 °C (T₁) e 70 °C (T₂)

Fontes de Variação	G.L.	Quadrado Médio	F
NH ₂ OH d/ HCl ₍₁₎ d/ T ₍₁₎	(2)	723,63	217,61**
Linear	1	1446,09	434,87**
Quadrático	1	0,36	0,11 ^{ns}
NH ₂ OH d/ HCl ₍₂₎ d/ T ₍₁₎	(2)	126,21	37,95**
Linear	1	251,88	75,75**
Quadrático	1	0,55	0,16 ^{ns}
NH ₂ OH d/ HCl ₍₃₎ d/ T ₍₁₎	(2)	4,44	1,33 ^{ns}
Linear	1	3,25	0,98 ^{ns}
Quadrático	1	5,63	1,79 ^{ns}
NH ₂ OH d/ HCl ₍₁₎ d/ T ₍₂₎	(2)	820,09	246,62**
Linear	1	1547,25	465,29**
Quadrático	1	92,93	27,95**
NH ₂ OH d/ HCl ₍₂₎ d/ T ₍₂₎	(2)	10,13	3,04 ^{ns}
Linear	1	6,22	1,87 ^{ns}
Quadrático	1	14,02	4,21 ^{ns}
NH ₂ OH d/ HCl ₍₃₎ d/ T ₍₂₎	(2)	2,66	0,80 ^{ns}
Linear	1	5,17	1,55 ^{ns}
Quadrático	1	0,14	0,04 ^{ns}
Temperatura	1		
Resíduo	18	3,33	
CV%			2,14

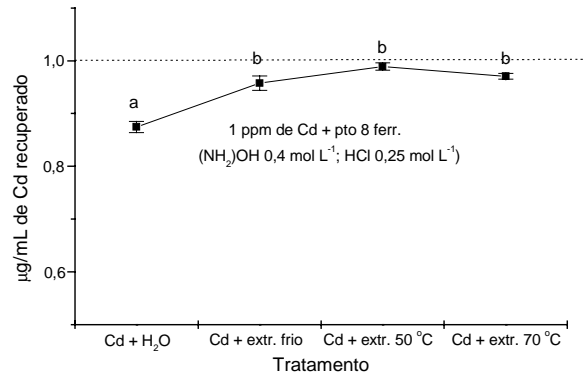
** Significativo a 1% de probabilidade.

ns Não-significativo a 5% de probabilidade.

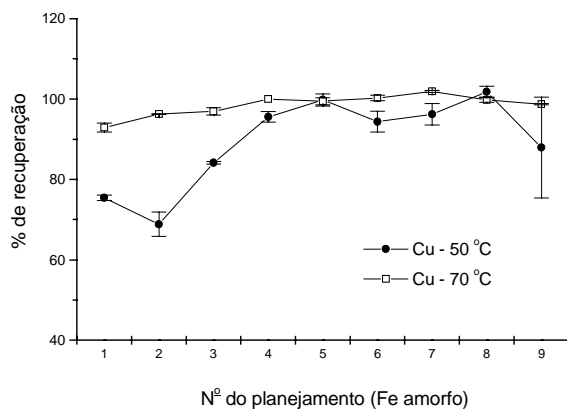
A recuperação dos metais Ni, Pb e Zn acompanhou a mesma tendência da dissolução da ferridrita, Figura 32(d, e e f). Já para o cobre, essa tendência só se verificou na temperatura de 50 °C. Na temperatura de 70 °C, a extração situou-se próxima dos 100%, desde as menores concentrações de ácido clorídrico e hidroxilamina, Figura 32(c). Isso significa que, provavelmente, a retenção dos metais tenha se dado principalmente na superfície e que as condições do meio (pH e Eh) foram favoráveis, desde o início, à dessorção mais acentuada do Cu. Uma vez que o cobre (II) é tido como metal mais retido pelos óxidos de ferro, a sua recuperação mais fácil que a dos demais, à temperatura de 70 °C, pode ser devida à redução a Cu⁺ e à posterior complexação com cloreto.



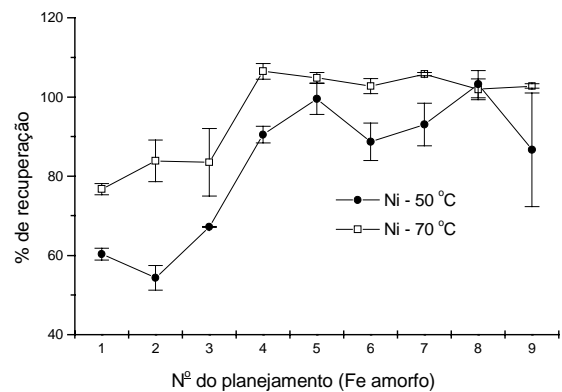
(a)



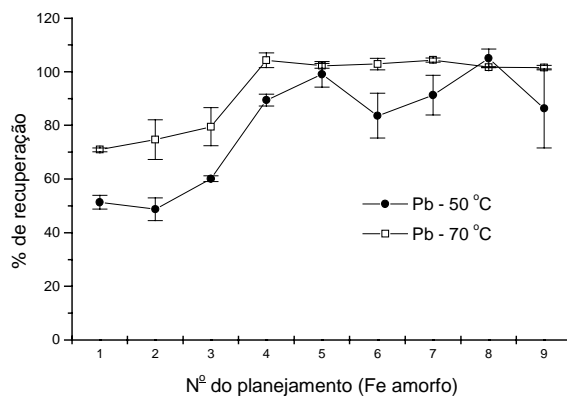
(b)



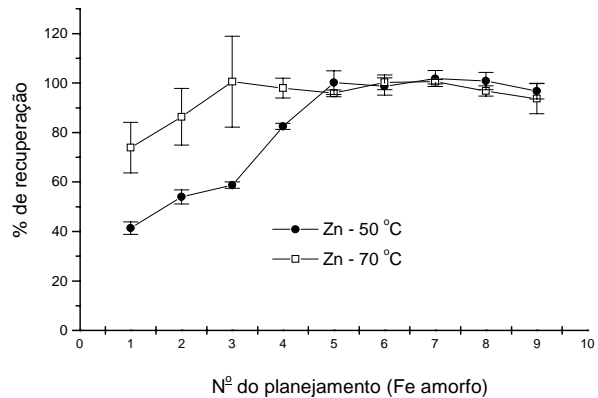
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 32 – Percentuais de recuperação de Cd, Cu, Ni, Pb e Zn obtidos pelas misturas extratoras do planejamento de dissolução de óxidos de Fe amorfos e teores de Cd recuperados de soluções-padrão submetidas a reações com a mistura equivalente ao ponto 8 do planejamento.

Dados simulados pelo programa MINTEQA2 nas condições do ponto 1 indicaram que, se todo o cobre presente na amostra de ferridrita for reduzido a Cu^+ , ele será complexado fortemente pelo Cl^- , ficando 75,2% na forma de CuCl_2^- e 24,8% na forma de CuCl_3^{2-} , ambas solúveis.

Outro metal que não acompanha a dissolução do ferro é o Cd, que apresenta os maiores percentuais de recuperação em baixas temperaturas e baixas concentrações dos componentes da mistura extratora, Figura 32(a). Embora os desvios-padrão tenham sido muito elevados, o que compromete a confiabilidade dos resultados, observou-se tendência de redução da recuperação do Cd com o aumento da temperatura e das concentrações dos componentes da mistura extratora. Considerando-se que a dissolução da maioria das amostras foi completa, não havendo precipitação aparente nem a possibilidade de readsorção, surgiu a hipótese de formação de algum composto volátil, que seria perdido com o aquecimento, ou de alguma interferência na dosagem por reações paralelas indesejáveis. Para confirmar essa possibilidade, adicionou-se uma determinada quantidade de solução-padrão de Cd à solução extratora em que havia maior perda desse metal (ponto 8), de forma que a concentração de Cd fosse $1 \mu\text{g mL}^{-1}$, submetendo-se ambas às condições anteriores. Conduziu-se, ainda, uma prova à temperatura ambiente. Os teores de Cd recuperados, nesse teste, são representados na Figura 32(b). Como se pode verificar nessa figura, os resultados dos tratamentos a frio e com os dois níveis de aquecimento não diferiram significativamente entre si pelo teste t a 5% de probabilidade, o que inviabilizou a hipótese levantada.

A proposta para contornar o problema da possível perda de cádmio seria a adequação da ordem dos extratores, na marcha de extração seqüencial, de forma que a fase óxidos amorfos fosse posterior à extração do Cd adsorvido especificamente. Isso deveria retirar o Cd ligado à superfície, restando apenas o ocluído nos óxidos amorfos para ser dosado pela extração com hidroxilamina/HCl.

Mesmo possivelmente apresentando problema para o Cd, o método proposto apresenta grandes vantagens sobre a extração com oxalato que, além de

muito mais demorada, é pouco seletiva, retirando metais associados a outras fases (Figura 33), e pode provocar a precipitação de oxalatos pouco solúveis, caso as concentrações dos metais pesados sejam elevadas (ELLIOTT e HERZIG, 1999). BENITEZ e DUBOIS (1999), testando diferentes redutores, em marchas de extração seqüencial, observaram que o uso de oxalato de amônio aumentava os teores de Pb, Cd e Zn da fração residual, embora a destruição dos óxidos de ferro fosse eficiente. Os autores atribuíram tal fato à precipitação dos oxalatos dos respectivos metais. Os resultados, no entanto, evidenciaram elevadas taxas de extração de metais não só dos óxidos amorfos, mas também de matrizes de alta cristalinidade.

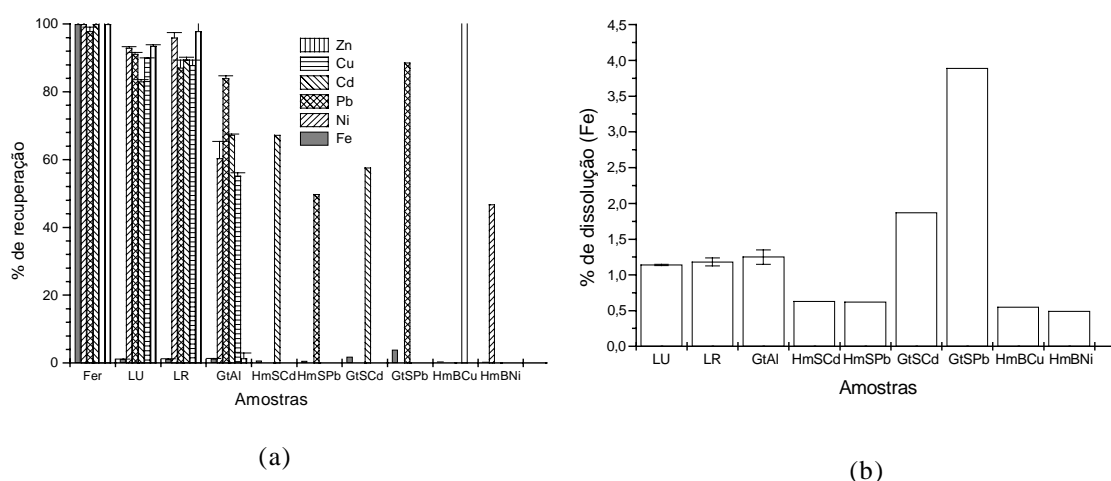


Figura 33 – Percentagens de recuperação de metais em amostras incubadas de ferridrita (Fer), fração concentrada de óxidos de ferro dos Latossolos Una e Roxo (LU e LR), goethitas e hematitas sintéticas.

Conforme se observa na Figura 33, a ferridrita foi totalmente dissolvida, sendo os metais nela incubados totalmente recuperados. Entretanto, apesar da baixa dissolução das demais amostras, Figura 33(b),

o oxalato promoveu a extração da maior parte dos metais de todas as amostras, chegando a atingir valores de 100%, ou próximos disso. Fica claro aí que o oxalato não é um extrator seletivo para a extração de metais ligados aos óxidos de ferro amorfos, embora a dissolução das fases cristalinas seja pequena.

REYES e TORRENT (1997) propuseram a substituição do oxalato por uma mistura de citrato e ascorbato, menos agressiva à magnetita e tão eficiente quanto o oxalato. Contudo, o método proposto se mostrou extremamente lento (16 horas) e é recomendado para um máximo de 15 mg de ferro, o que é muito pouco. Além disso, o método não foi testado para a recuperação de metais pesados e a adsorção de fosfato, e outros ânions fortemente retidos nos óxidos de ferro reduzem muito a sua eficácia. Isso inviabiliza a utilização de misturas contendo fosfato e fluoreto (adsorção específica) em etapa anterior à dissolução dos óxidos amorfos. Entretanto, a solução de citrato/ascorbato, como observado com a solução de oxalato, deve extrair grande quantidade de metais adsorvidos especificamente e, ou, em outras fases.

Uma vez que muitas das misturas atingiram 100% de dissolução da ferridrita e dos metais, optou-se pela mistura 6 ($\text{HCl } 0,25 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{NH}_2\text{OH.HCl } 0,4 \text{ mol L}^{-1}$) à temperatura de 50°C , por ser a mistura em que as temperaturas se igualam em eficiência com a menor concentração de HCl. CHAO e ZHOU (1983) mostraram que temperaturas mais baixas, na dissolução dos óxidos amorfos de ferro, são menos agressivas aos óxidos cristalinos, para uma mesma concentração de hidroxilamina.

Testes de dissolução de outras fases (óxidos de ferro e alumínio cristalinos) pelo extrator escolhido para a fração óxidos de Fe amorfos foram efetuados em diferentes amostras, cujos resultados são apresentados no Quadro 33.

Observou-se que as misturas extratoras testadas atacaram muito pouco ($\pm 1\%$) os óxidos cristalinos, com exceção da magnetita sintética, cuja dissolução chegou a cerca de 3%. Outros autores têm relatado que também o

reagente de Tamm ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,175 mol L⁻¹/H₂C₂O₄ 0,1 mol L⁻¹), no escuro por quatro horas, ataca consideravelmente a magnetita natural, com a desvantagem adicional de ser um processo lento (CHAO e ZHOU, 1983).

Quadro 33 – Dissolução de Fe e Al por extratores do planejamento de ferro amorfo

Amostra	Nº do Planejamento	Ferro Dissolvido		Alumínio Dissolvido	
		µg/g	% do total	µg/g	% do total
LP _B (3)	6	na	na	3.567,2 ± 380 ^A	1,33 ± 0,14 ^B
LP _B (3)	7	na	na	3.686,3 ± 15 ^A	1,38 ± 0,01 ^B
BG	6	na	na	2.407,3 ± 339 ^B	0,83 ± 0,12 ^A
BG	7	na	na	2.353,3 ± 30 ^B	0,82 ± 0,01 ^A
LR _(NaOH 5 mol L⁻¹)	6	1.356,6 ± 42 ^A	0,95 ± 0,03 ^A	na	na
LR _(NaOH 5 mol L⁻¹)	7	1.570,8 ± 199 ^A	1,1 ± 0,14 ^A	na	na
Magnetita sint.	6	1.9279,5 ± 36 ^B	3,29 ± 0,001 ^B	na	na
Magnetita sint.	7	2.0287,1 ± 260 ^C	3,46 ± 0,04 ^C	na	na

As médias seguidas de uma mesma letra, em uma mesma coluna, não diferem pelo teste t a 5% de probabilidade.

na Não analisado.

Problemas de readsorção dos metais extraídos pelo extrator escolhido foram avaliados, comparando-se os percentuais de metais extraídos apenas da ferridrita incubada e da mistura desta com outras fases sólidas, não incubadas com os metais. Os resultados (Quadro 34) evidenciaram que a matéria orgânica reduziu grandemente a quantidade de metais recuperados em todos os casos.

A princípio, pode-se pensar na retenção dos metais extraídos da ferridrita, por complexação pelos grupamentos quelantes do ácido húmico. Contudo, esse não deve ser o único mecanismo envolvido, uma vez que o Ni e o Cd apresentaram maiores perdas do que o Cu e Pb, que são os metais que formam complexos mais estáveis com os componentes húmicos (CAO et al., 1995). No entanto, é possível que o ácido húmico contivesse alguma quantidade de Cu que possa ter contribuído para o maior teor final. O pH muito baixo da solução extratora também não favoreceu a complexação dos metais. Segundo

STEVENSON (1994), em meio ácido, a hidroxilamina pode reagir com grupamentos carbonila ($-C=O$) da matéria orgânica, gerando oxima ($-C=NOH$). O consumo do redutor, inviabilizando a destruição completa da ferridrita, poderia colaborar com a menor recuperação dos metais. Uma vez que a mistura era muito escura, não foi possível verificar visualmente se a ferridrita era totalmente consumida. De qualquer forma, nenhum dos dois mecanismos justifica a baixíssima recuperação do Cd, conforme observado anteriormente. Contudo, essa baixa recuperação do Cd não se repetiu quando a ferridrita foi misturada com outros sólidos.

Quadro 34 – Percentuais de recuperação dos metais incubados na ferridrita, em mistura com massas iguais de outros sólidos não-incubados, extraídos por HCl $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ e $NH_2OH.HCl$ $0,4 \text{ mol L}^{-1}$, a $50 \text{ }^\circ\text{C}$, por 25 minutos

Amostra	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
-----% de recuperação-----					
Ferridrita incubada + ácido húmico	$7,99 \pm 2,64^A$	$49,13 \pm 13,54^A$	$37,11 \pm 0,86^A$	$23,94 \pm 0,36^A$	$62,88 \pm 0,61^A$
Ferridrita incubada + BF	$107,3 \pm 10,8^B$	$88,61 \pm 5,25^B$	$85,76 \pm 0,19^B$	$89,69 \pm 6,83^B$	$97,23 \pm 4,75^B$
Ferridrita incubada + $LU_{(NaOH\ 5\ mol\ L^{-1})}$	$114,10 \pm 4,31^B$	$91,12 \pm 3,63^B$	$119,22 \pm 1,45^C$	$87,29 \pm 3,23^B$	$93,95 \pm 4,75^B$
Ferridrita incubada + $LR_{(NaOH\ 5\ mol\ L^{-1})}$	$109,48 \pm 6,88^B$	$99,61 \pm 1,48^C$	$134,63 \pm 2,69^D$	$87,29 \pm 1,42^B$	$95,53 \pm 2,27^B$

As médias seguidas de uma mesma letra, em uma mesma coluna, não diferem entre si pelo teste t a 5% de probabilidade.

Os óxidos de ferro cristalinos e a mistura de caulinita e gibbsita (BF) não indicaram haver readsorção significativa dos metais nessas fases após a destruição da ferridrita. Tais resultados evidenciaram não haver problema em se proceder à extração dos metais ligados aos óxidos de Fe amorfos antes da dissolução de óxidos de Fe e Al cristalinos, mostrando, ainda, que a matéria

orgânica deve ser retirada em alguma etapa anterior.

A fim de avaliar a possibilidade de reação da matéria orgânica com a hidroxilamina, obtiveram-se os espectros de FTIR de amostras de ácidos húmicos tratados com a mistura extratora e da mesma amostra “in natura” (Figura 34). As principais diferenças observadas nos dois espectros foram os aumentos das bandas, em torno de 1.710 cm^{-1} e 1.247 cm^{-1} . A primeira pode ser atribuída ao estiramento da carbonila de ácidos carboxílicos, protonados pelo simples abaixamento do pH. Contudo, não se observaram reduções significativas nas bandas do íon carboxilato (1.618 cm^{-1} e 1.418 cm^{-1}).

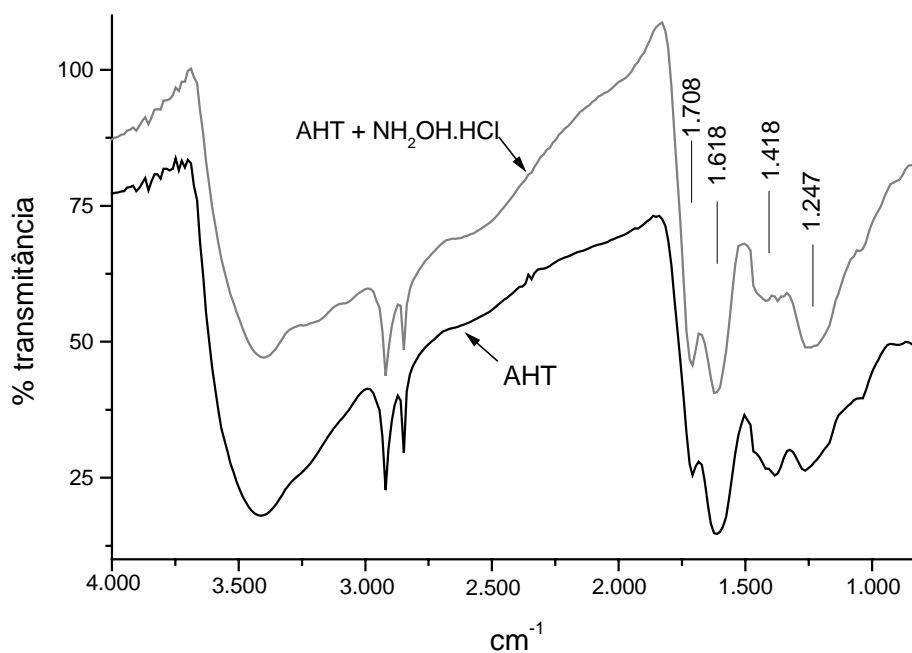


Figura 34 – Espectros de FTIR de amostras de ácido húmico-modelo, antes e depois da reação com a mistura 6 ($\text{HCl } 0,25\text{ mol L}^{-1}$ e $\text{NH}_2\text{OH.HCl } 0,4\text{ mol L}^{-1}$), à temperatura de $70\text{ }^\circ\text{C}$, por 30 minutos.

A banda em 1.247 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento da ligação C–N de aminas. Contudo, as demais bandas de amina, em 3.500 cm^{-1} , 3.400 cm^{-1} e $1.650\text{--}1.580\text{ cm}^{-1}$, se presentes, encontram-se sobrepostas por bandas de O–H e pelas bandas do carboxilato. Também prejudicada ficou a avaliação da formação da oxima, já que a única banda diagnóstica apresentada situou-se entre $1.689\text{--}1.471\text{ cm}^{-1}$, que também pode ter sido sobreposta. Dessa forma, não foi possível precisar se houve e qual foi a reação entre a hidroxilamina e o ácido húmico. Entretanto, o aumento da banda em 1.247 cm^{-1} pode ser indício da formação de algum novo produto, uma vez que as vibrações N–H, possíveis na hidroxilamina, não ocorrem nessa região, inviabilizando a tese de uma simples adsorção do referido composto.

A precisão das extrações pode ser avaliada pelos coeficientes de variação das extrações dos metais, que foram: 39,42% para o Cd, 4,82% para o Cu, 7,65% para o Ni, 8,82% para o Pb, 11,94% para o Zn e 2,14% para o Fe. Observou-se que o Cd e o Zn apresentaram os piores resultados, sendo a dosagem do Fe a mais precisa.

4.5.3. Metais associados aos óxidos de manganês

Os resultados das extrações de Mn pelas misturas extratoras do planejamento de dissolução dos óxidos de manganês são apresentados na Figura 35. Apesar de terem sido formadas em situações diferentes, uma natural e outra sintética, e independentemente de o teor de Mn da amostra sintética ser o triplo do da natural, ambas apresentaram o mesmo perfil de dissolução, diante das diferentes misturas extratoras (Figura 35).

A despeito dos teores de MnO_2 mais elevados na amostra sintética, a dissolução desta foi mais completa do que a da amostra natural, contudo em nenhum dos casos se atingiram 100% de dissolução. Uma avaliação visual, durante a extração evidenciou que, nos pontos de máxima dissolução, esta ocorria rapidamente em menos de um minuto e que o pouco resíduo restante não

se dissolvia completamente, mesmo após 45 minutos de agitação. CHAO (1972) observou que cerca de 70% do manganês total era extraído na primeira extração com $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}/\text{HNO}_3$ $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, após 15 minutos, e que depois a extração era muito pequena. Já o Fe era pouco extraído no início, aumentando muito a extração com a renovação do extrator. Isso evidencia a inconveniência das extrações múltiplas. Esse autor comentou que cerca de 80% do manganês existe na forma mais reativa e reage prontamente com a hidroxilamina e que o restante é dissolvido com lentidão, provavelmente originado de minerais primários.

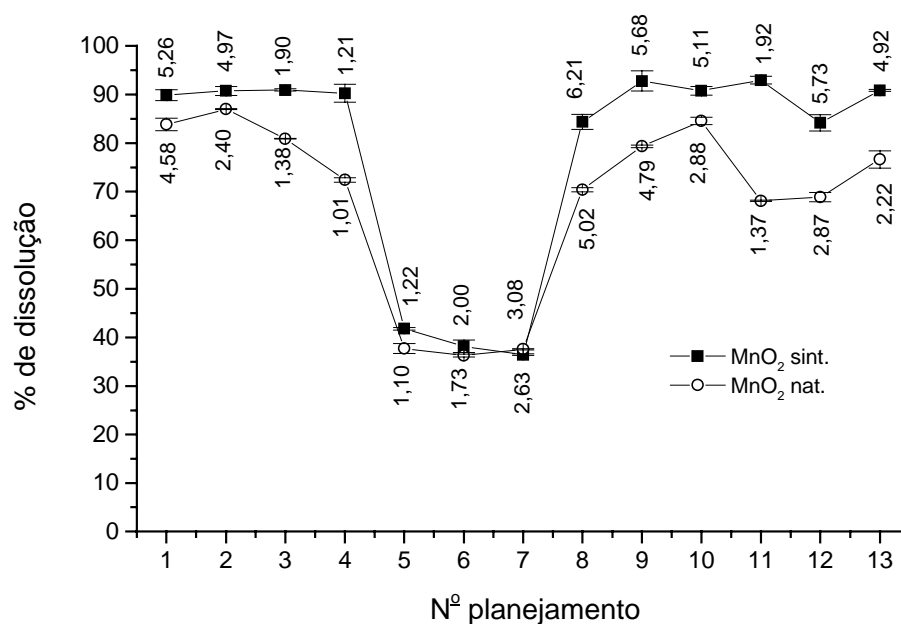
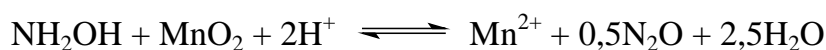


Figura 35 – Percentuais de dissolução de Mn de amostras de MnO_2 nat. e MnO_2 sint. pelas misturas do planejamento de dissolução dos óxidos de manganês. Os números próximos aos pontos experimentais correspondem aos valores de pH ao final da extração.

Nos diferentes minerais da família dos óxidos de manganês, também existe diferença na resistência à redução. TOKASHIKI et al. (1986) verificaram que a birnessita dissolve-se com facilidade em hidroxilamina, enquanto a litioforita não. CHAO (1972) verificou que as formas pouco cristalinas (α , δ e γ) se dissolveram instantaneamente, enquanto a forma β consumiu 30 minutos nesse processo. Ele ainda verificou que a pirolusita necessita de 30 a 60 minutos para se dissolver completamente.

Os valores finais de pH, de extrema importância na manutenção dos metais extraídos em solução (TIPPING et al., 1985), elevam-se com a redução do MnO_2 , e a magnitude da elevação depende da quantidade de MnO_2 da amostra. Os valores finais de pH, adjacentes aos pontos experimentais (Figura 35), atestam essa dependência, uma vez que a amostra natural, com menor quantidade de MnO_2 , manteve o pH mais baixo em todas as soluções extratoras. A equação da reação de redução do MnO_2 deixa clara a necessidade de um meio ácido e da elevação do pH durante a reação:



Essa equação evidencia ainda que, além da necessidade da manutenção de baixo pH para que os metais sejam completamente recuperados, a baixa acidez pode paralisar a reação antes do seu final, levando a dissoluções incompletas.

A semelhança dos perfis de dissolução dos óxidos de manganês também é observada nos gráficos gerados a partir das equações de regressão (Figura 36), ambas com altos valores de $R^2 = 0,946$ para MnO_2 sint. e $R^2 = 0,975$ para MnO_2 nat.

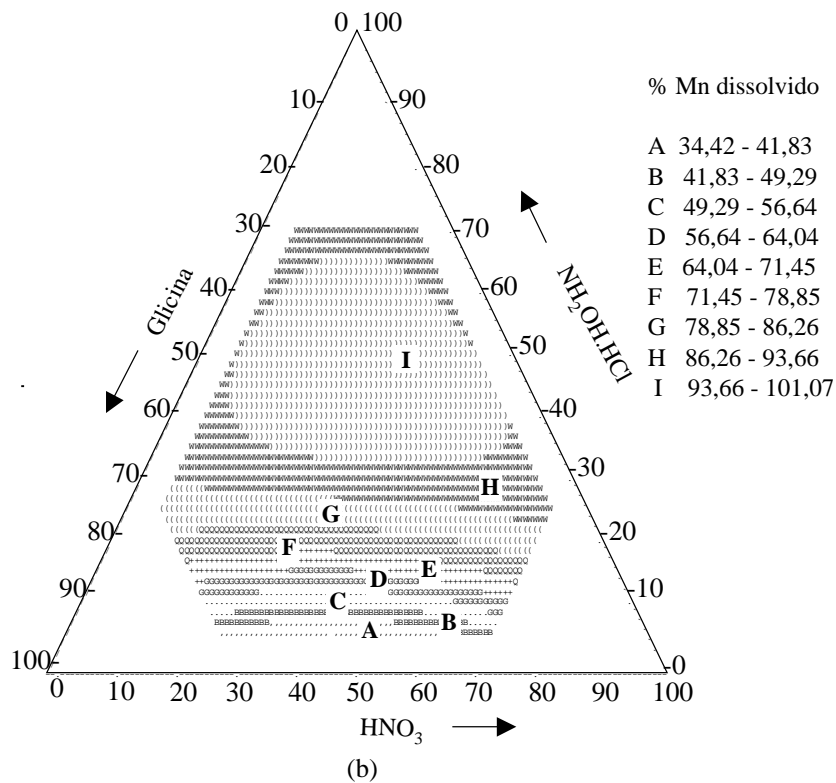
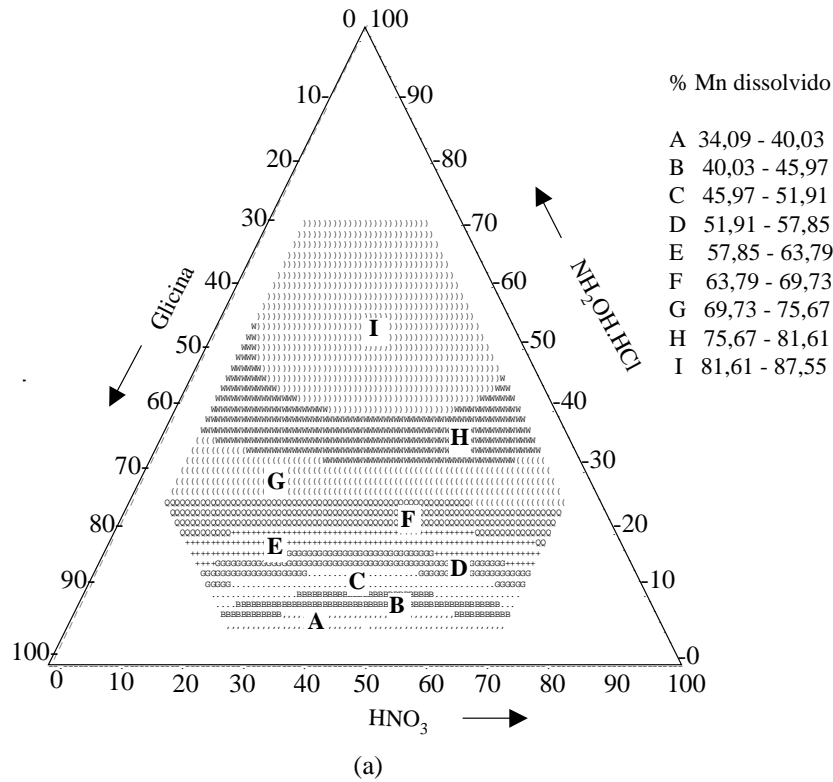
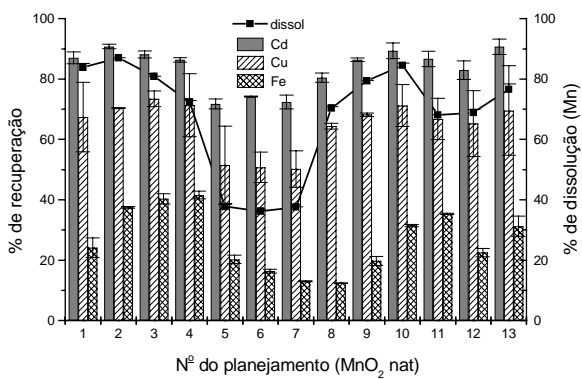


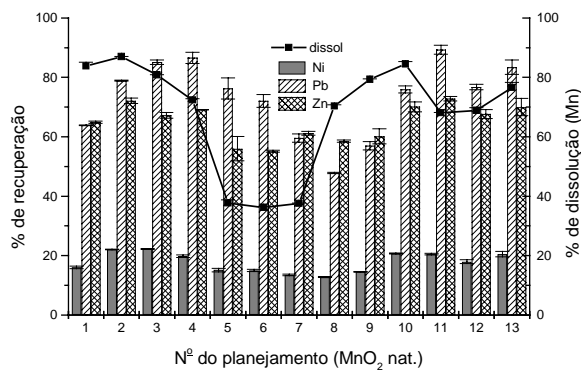
Figura 36 – Projeção das superfícies de resposta da dissolução percentual de Mn das amostras MnO₂ nat. (a) e MnO₂ sint. (b) na região experimental do planejamento de extração de metais adsorvidos e ocluídos em óxidos de manganês.

As regiões de máximo (I) situam-se em regiões de misturas ternárias, mais deslocadas para o vértice da $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, a partir de 44% do reagente ($0,132 \text{ mol L}^{-1}$). Observou-se que, para maiores concentrações de hidroxilamina, menores proporções de ácido nítrico são necessárias, chegando ao mínimo de 6% de HNO_3 quando a proporção de hidroxilamina supera os 90%. A própria oxidação da $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, que gera dois mols de H^+ para cada mol do redutor, poderia suprir a redução das concentrações do HNO_3 , uma vez que, diferentemente do caso dos óxidos de ferro, o ânion do ácido (NO_3^-) não exerce nenhum papel importante na dissolução do MnO_2 . A recuperação dos metais pesados de ambas as amostras possibilitou inferir-se sobre interessantes conclusões a respeito da readsorção desses metais em outras fases. Na amostra MnO_2 sint., constituída exclusivamente deste óxido, a dissolução de todos os metais acompanhou perfeitamente a mesma tendência da dissolução do MnO_2 , Figura 37(c e d). Essa tendência ficou explícita nas formas das curvas de contorno das superfícies de resposta, que foram extremamente semelhantes e apresentaram as regiões de máxima extração e as demais regiões, para as mesmas proporções dos reagentes da mistura (Figuras 38 e 39). A diferença se deu com o Pb, que, mesmo não havendo outras fases para readsorção, foi mais sensível aos pontos de maior elevação de pH e não apresentou máximos de extração em misturas contendo o mínimo de HNO_3 , Figura 40(a).

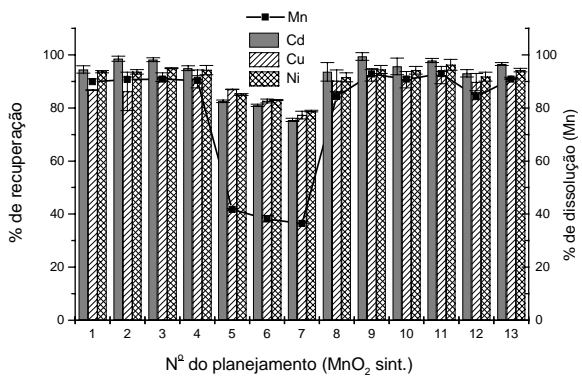
As baixíssimas recuperações do Pb de ambas as amostras, nos pontos de menor dissolução, evidenciaram a enorme afinidade desse metal pelos óxidos de manganês (McKENZIE, 1989), que, mesmo nessas soluções muito ácidas (pontos 5, 6 e 7, Figura 37), mantiveram-se adsorvidos à fase sólida.



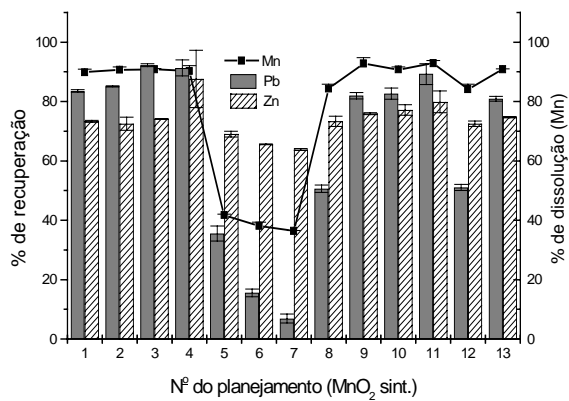
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 37 – Percentuais de dissolução de Mn, Cd, Cu, Ni, Pb e Zn de amostras de MnO_2 naturais e sintéticas.

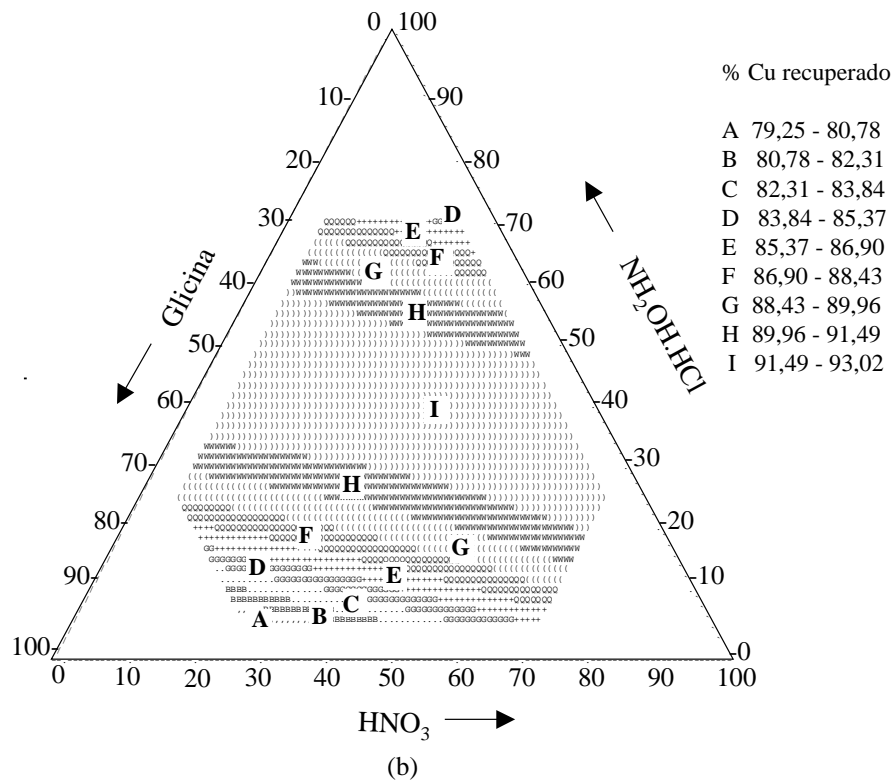
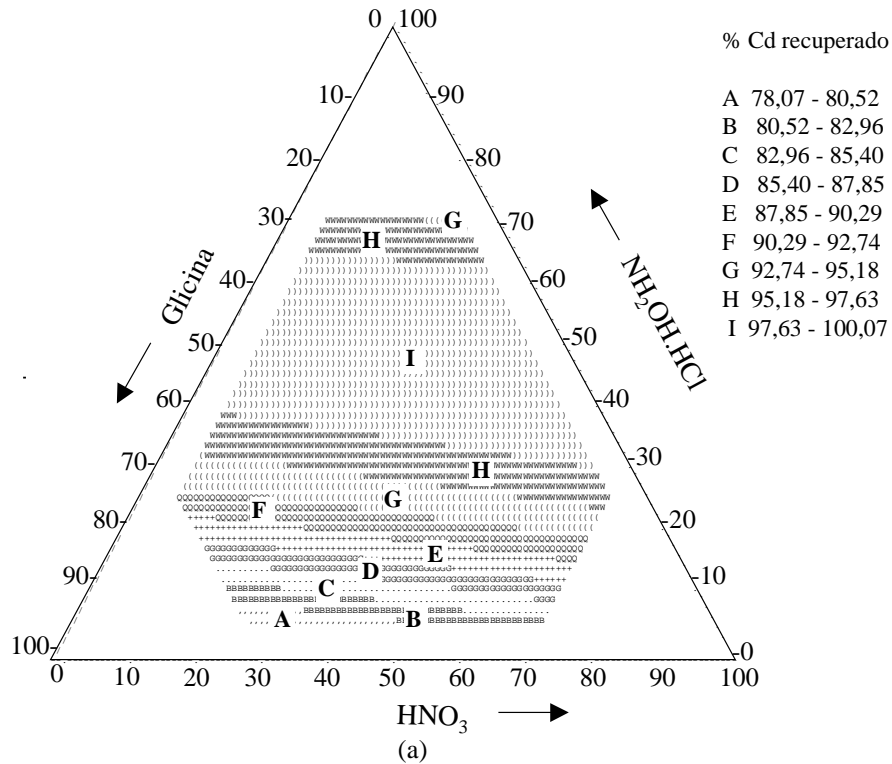
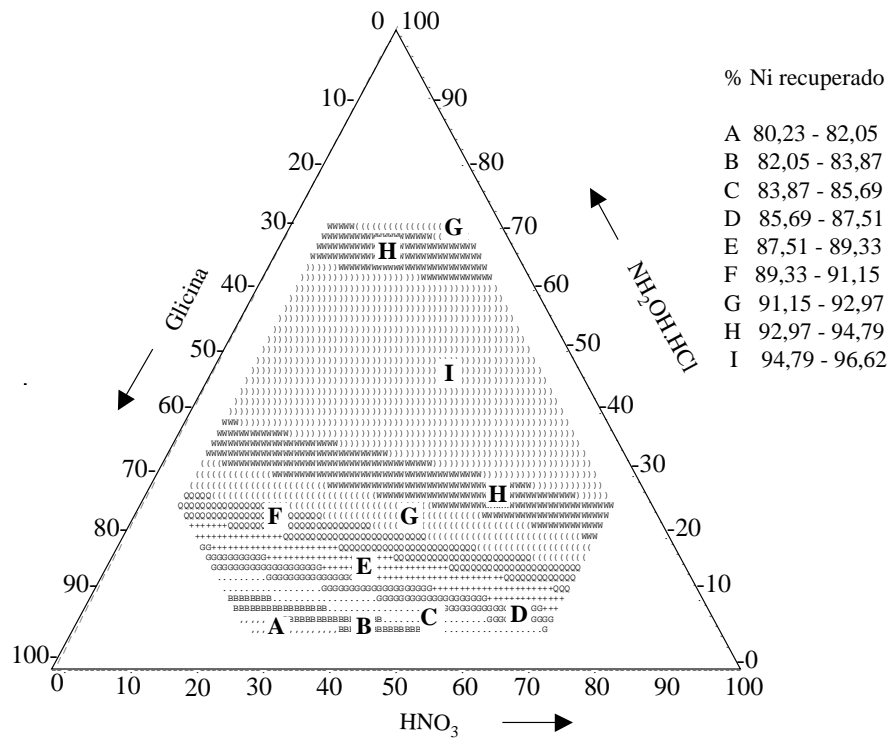
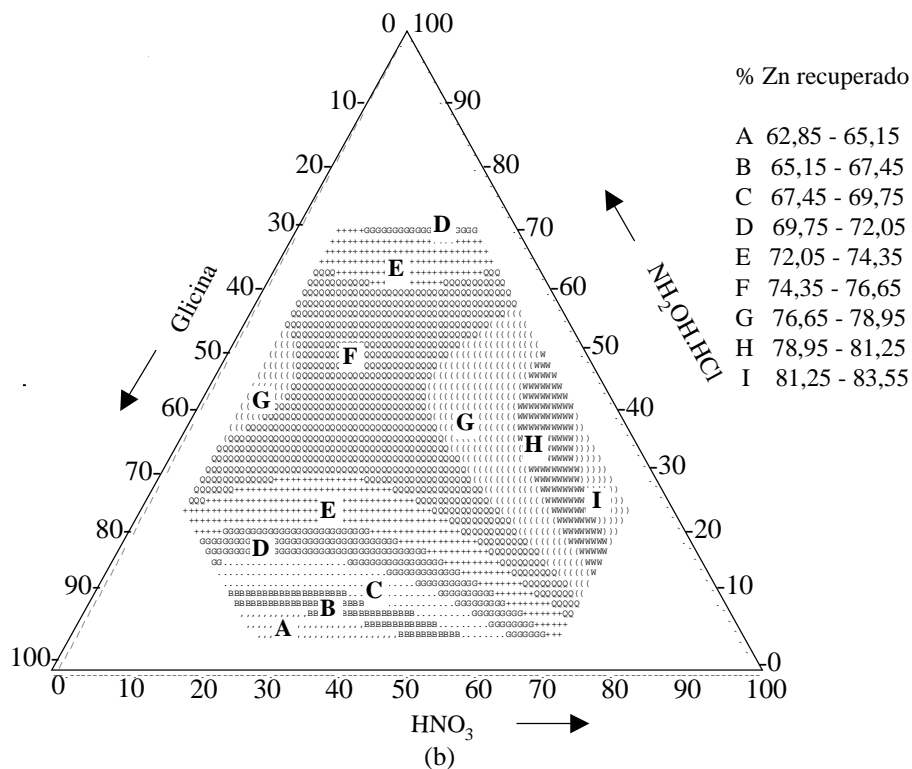


Figura 38 – Projeção das superfícies de resposta da recuperação percentual de Cd (a) e Cu (b) da amostra e MnO₂ sint. na região experimental do planejamento de extração de metais adsorvidos e ocluídos em óxidos de manganês.



(a)



(b)

Figura 39 – Projeção das superfícies de resposta da recuperação percentual de Ni (a) e Zn (b) da amostra MnO₂ sint. na região experimental do planejamento de extração de metais adsorvidos e ocluídos em óxidos de manganês.

No caso da amostra natural, a recuperação dos metais não depende apenas do grau de dissolução do MnO₂, o que pode ser devido à ocorrência de certo grau de readsorção, principalmente nos óxidos de ferro remanescentes ou, ainda, esses metais poderiam estar originalmente ligados a esses óxidos. As correlações de Pearson entre os teores extraídos e o pH (Quadro 35) apresentaram valores elevados e significativos entre o Fe extraído e os demais metais, principalmente Ni, Pb e Zn, que são os menos extraídos. A correlação do Ni com o Fe foi de 0,94, enquanto a de Ni com o Mn foi apenas 0,59, o que explica os baixíssimos teores extraídos desse metal.

Quadro 35 – Matriz de correlação linear simples entre os teores de metais dissolvidos da amostra MnO₂ nat. e o pH após a extração com as misturas do planejamento de dissolução dos óxidos de manganês

	Mn	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	Fe
Cd	0,95***						
Cu	0,96***	0,96***					
Ni	0,59*	0,75**	0,7*				
Pb	0,15	0,38	0,34	0,84*			
Zn	0,69*	0,82**	0,76**	0,86**	0,65*		
Fe	0,59*	0,73*	0,74*	0,94***	0,83**	0,81**	
pH	0,35	0,13	0,14	-0,52	-0,84**	-0,24	-0,53

*, ** e *** significativos a 5% , 1% e 0,1% de probabilidade, respectivamente, pelo teste t.

O único metal que apresentou correlação significativa com o pH foi o Pb, e o alto valor negativo evidenciou a importância da manutenção da acidez elevada para que haja boa recuperação desse metal. Cd e Cu apresentaram elevadas correlações positivas com o Mn (0,95 e 0,96, respectivamente), embora também tenham apresentado correlações razoáveis com o Fe. Pode ser que esses metais estivessem mais associados aos óxidos de manganês e óxidos de ferro mais facilmente redutíveis.

Nas Figuras 40, 41 e 42, mostram-se que, em função da complexidade de interações dos metais extraídos com a fase sólida residual, as projeções das superfícies de resposta não apresentaram a homogeneidade apresentada nos metais ligados ao MnO_2 sint. Contudo, com exceção do Zn, a região próxima do ponto 3 ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ $0,14 \text{ mol L}^{-1}$; HNO_3 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$; e glicina $0,005 \text{ mol L}^{-1}$) situava-se em região de máximo para todos os metais. A exigência de maiores proporções de hidroxilamina e ácido nítrico é devida à necessidade de dissolução de óxidos de Fe de maneira que, nesses casos, é aconselhável escolher outra região, com menor ataque aos óxidos de ferro, arranjando-se outro artifício para recuperação dos metais, ou assumir a limitação de seletividade e utilizar soluções mais concentradas em hidroxilamina e ácido.

As correlações de Pearson dos percentuais dos metais extraídos e do pH, da amostra MnO_2 sint. (Quadro 36), apresentaram elevadas correlações de todos os metais com o Mn e nenhuma correlação significativa com o pH. A falta de correlação com o pH nessa amostra, que não apresenta outras fases minerais, pode indicar que, apesar dos mais altos valores de pH atingidos nas dissoluções dessa amostra, não há fenômeno de redução da extração na ausência de outras superfícies adsorventes, descartando-se, assim, o fenômeno de precipitação. No entanto, pode-se pensar que a glicina, adicionada para complexar os metais extraídos e aumentar a recuperação, tenha exercido o seu papel mais eficientemente na ausência de outras fases sólidas, evitando a precipitação do Pb, que é o mais sensível, além dos demais metais.

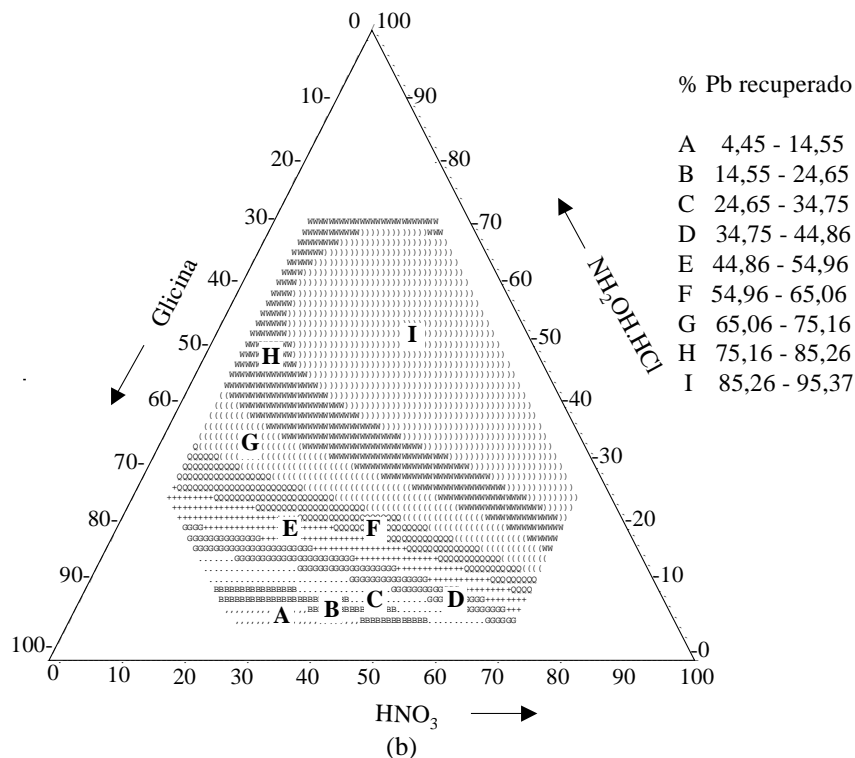
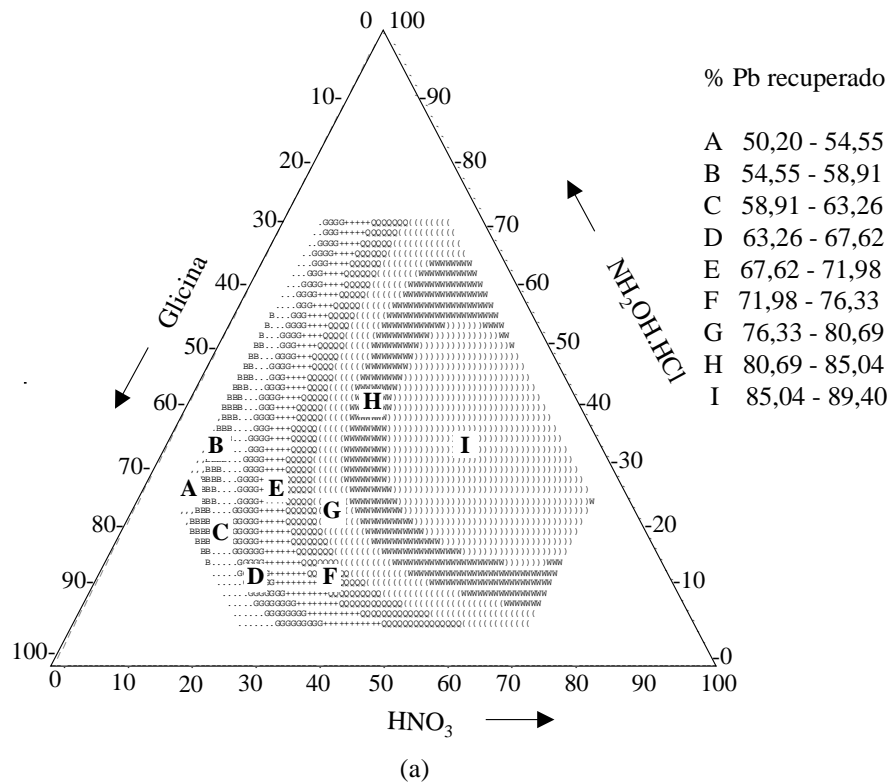


Figura 40 – Projeção das superfícies de resposta da recuperação percentual de Pb das amostras MnO_2 nat. (a) e MnO_2 sint. (b) na região experimental do planejamento de extração de metais adsorvidos e ocluídos em óxidos de manganês.

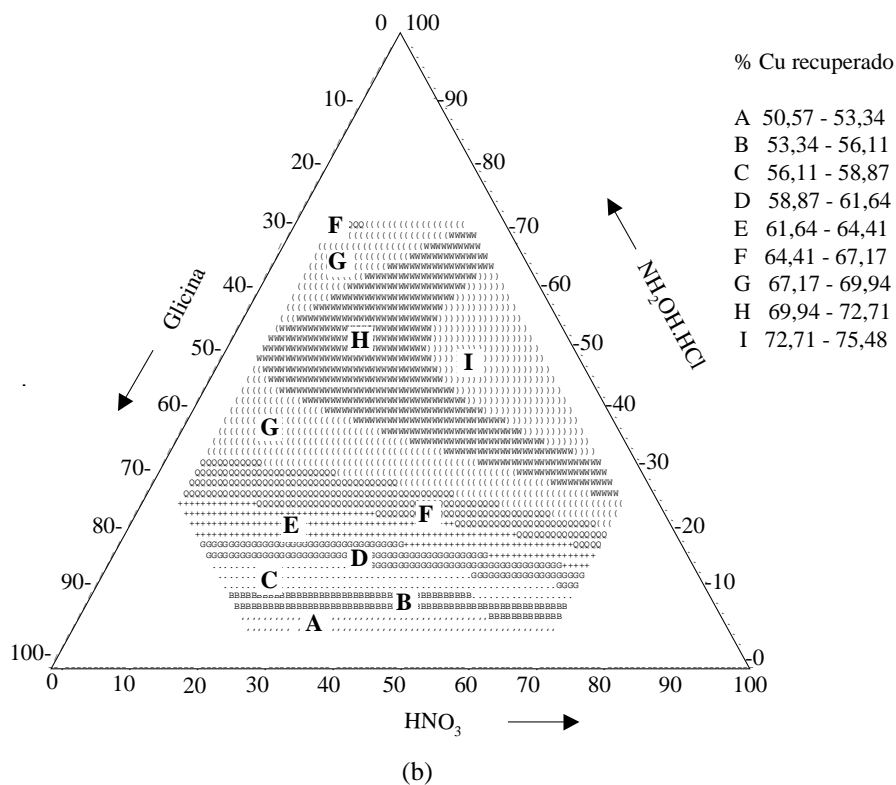
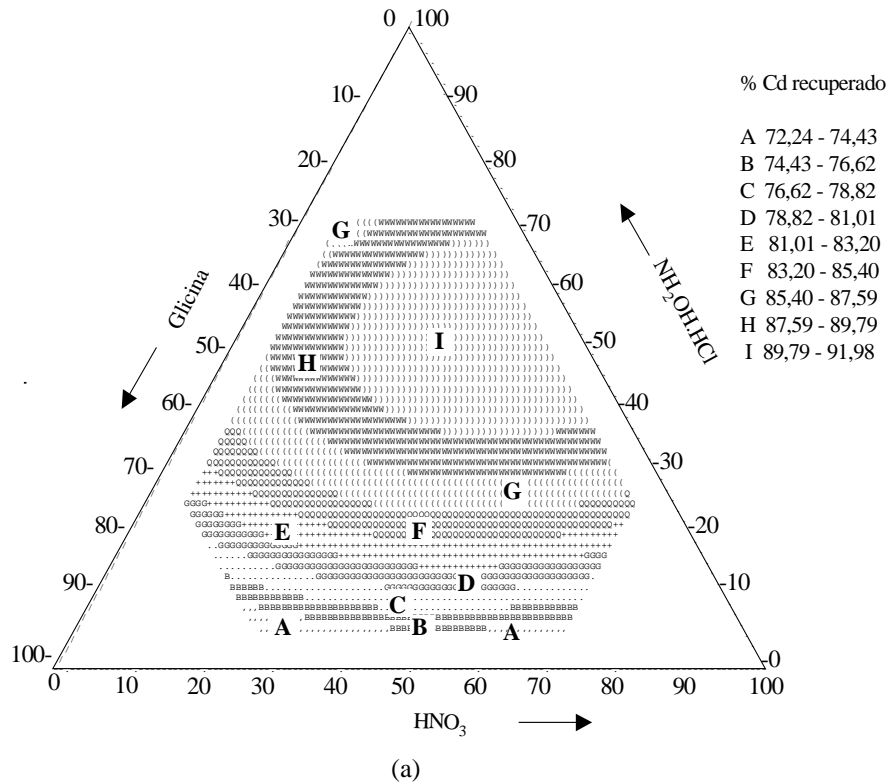
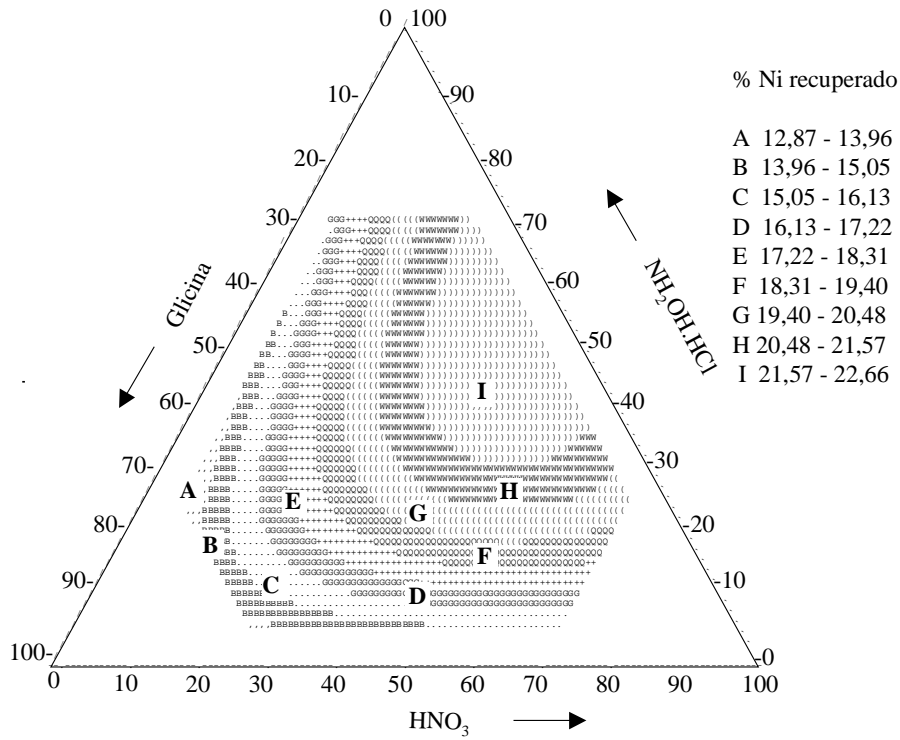
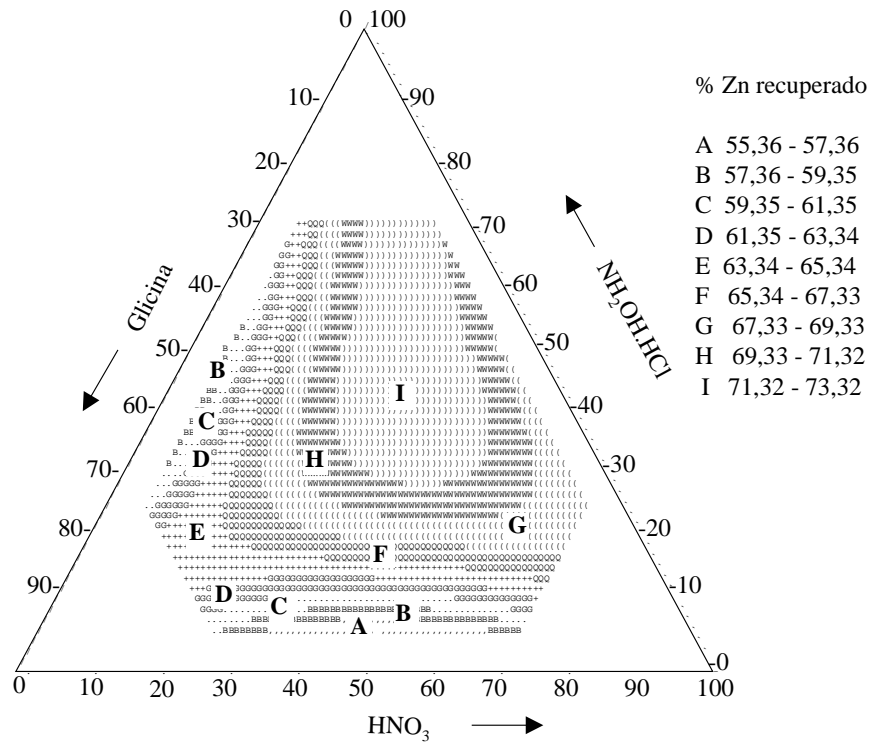


Figura 41 – Projeção das superfícies de resposta da recuperação percentual de Cd (a) e Cu (b) da amostra MnO_2 nat. na região experimental do planejamento de extração de metais adsorvidos e ocluídos em óxidos de manganês.



(a)



(b)

Figura 42 – Projeção das superfícies de resposta da recuperação percentual de Ni (a) e Zn (b) da amostra MnO_2 nat. na região experimental do planejamento de extração de metais adsorvidos e ocluídos em óxidos de manganês.

Quadro 36 – Matriz de correlação linear simples entre os teores de metais dissolvidos da amostra MnO₂ sint. e o pH após a extração com as misturas do planejamento de dissolução dos óxidos de manganês

	Mn	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
Cd	0,97***					
Cu	0,82**	0,86***				
Ni	0,97***	0,98***	0,89***			
Pb	0,92***	0,94***	0,8**	0,96***		
Zn	0,75**	0,72*	0,77**	0,79**	0,81**	
PH	0,44	0,38	0,17	0,3	0,15	-0,07

*, ** e *** significativos a 5% , 1% e 0,1% de probabilidade, respectivamente, pelo teste t.

Os coeficientes das equações de regressão linear dos modelos ajustados (Quadros 37 e 38) atestaram a importância dos efeitos principais e suas interações no resultado final. De maneira geral, as interações de segunda e terceira ordens foram mais importantes no óxido sintético do que na amostra natural. Em todos os casos em que houve interação de terceira ordem (modelos cúbicos) esta foi positiva e significativa, evidenciando-se a importância da presença dos três componentes no aumento da eficiência da extração.

Quadro 37 – Coeficientes de modelagem do planejamento de dissolução de MnO₂ natural para as percentagens de recuperação de Mn, Cd, Cu, Ni, Pb e Zn. Fórmula genérica: $Y = b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3$, em que $X_1 = \text{NH}_2\text{OH.HCl } 0,3 \text{ mol L}^{-1}$; $X_2 = \text{HNO}_3 \text{ } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$; e $X_3 = \text{glicina } 0,1 \text{ mol L}^{-1}/\text{NaCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$

Metal	Modelo	Coeficientes da Modelagem ± Desvio-Padrão							R ²
		b ₁	b ₂	b ₃	b ₁₂	b ₁₃	b ₂₃	b ₁₂₃	
Mn	Cúbico especial	77,750 ^{0,1*} (± 8,865)	55,335 ^{0,1*} (± 8,865)	56,870 ^{0,1*} (± 8,865)	57,788 ^{ns} (± 40,642)	42,530 ^{ns} (± 40,642)	-137,577 ^{1*} (± 40,642)	495,983 ^{1*} (± 150,402)	0,975
Cd	Quadrático	72,043 ^{0,1*} (± 4,664)	63,560 ^{0,1*} (± 4,664)	61,585 ^{0,1*} (± 4,664)	95,5107 ^{0,1*} (± 16,602)	78,203 ^{0,1*} (± 16,602)	32,598 ^{ns} (± 16,602)	---	0,869
Cu	Quadrático	46,0156 ^{0,1*} (± 4,012)	51,217 ^{0,1*} (± 4,012)	47,719 ^{0,1*} (± 4,012)	111,178 ^{0,1*} (± 14,2802)	90,943 ^{0,1*} (± 14,2802)	-14,016 ^{ns} (± 14,2802)	---	0,941
Ni	Cúbico especial	17,590 ^{0,1*} (± 1,589)	12,710 ^{0,1*} (± 1,589)	11,349 ^{0,1*} (± 1,589)	27,602 ^{0,5*} (± 7,284)	-9,432 ^{ns} (± 7,284)	3,720 ^{ns} (± 7,284)	122,339 ^{0,1*} (± 26,953)	0,977
Pb	Cúbico especial	63,8988 ^{0,1*} (± 6,301)	76,0909 ^{0,1*} (± 6,301)	38,1229 ^{0,1*} (± 6,301)	49,194 ^{ns} (± 28,884)	-13,2580 ^{ns} (± 28,884)	38,2375 ^{ns} (± 28,884)	468,237 ^{0,1*} (± 106,891)	0,947
Zn	Cúbico especial	82,8161 ^{0,1*} (± 6,781)	72,9826 ^{0,1*} (± 6,781)	78,5354 ^{0,1*} (± 6,781)	-49,4299 ^{ns} (± 31,087)	-112,3495 ^{0,5*} (± 31,087)	-106,8354 ^{0,5*} (± 31,087)	639,5327 ^{0,1*} (± 115,040)	0,827

* Nível de significância pelo teste t e ns não-significativo pelo teste t a 5% de probabilidade.

Quadro 38 – Coeficientes de modelagem do planejamento de dissolução de MnO₂ sint. para as percentagens de recuperação de Mn, Cd, Cu, Ni, Pb e Zn. Fórmula genérica: $Y = b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3$, em que $X_1 = \text{NH}_2\text{OH.HCl } 0,3 \text{ mol L}^{-1}$; $X_2 = \text{HNO}_3 \text{ } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$; e $X_3 = \text{glicina } 0,1 \text{ mol L}^{-1}/\text{NaCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$

Metal	Modelo	Coeficientes da Modelagem \pm Desvio-Padrão							R ²
		b ₁	b ₂	b ₃	b ₁₂	b ₁₃	b ₂₃	b ₁₂₃	
Mn	Cúbico especial	58,759 ^{0,1*} (\pm 4,568)	81,106 ^{0,1*} (\pm 4,568)	63,890 ^{0,1*} (\pm 4,568)	79,328 ^{0,5*} (\pm 20,941)	110,476 ^{0,1*} (\pm 20,941)	-225,381 ^{0,1*} (\pm 20,941)	823,026 ^{0,1*} (\pm 77,494)	0,946
Cd	Quadrático	73,870 ^{0,1*} (\pm 3,909)	81,666 ^{0,1*} (\pm 3,909)	69,991 ^{0,1*} (\pm 3,909)	88,983 ^{0,1*} (\pm 13,914)	109,453 ^{0,1*} (\pm 13,914)	0,137 ^{ns} (\pm 13,914)	---	0,877
Cu	Quadrático	66,085 ^{0,1*} (\pm 3,549)	88,029 ^{0,1*} (\pm 3,549)	71,037 ^{0,1*} (\pm 3,549)	55,158 ^{0,1*} (\pm 12,634)	98,192 ^{0,1*} (\pm 12,634)	0,505 ^{ns} (\pm 12,634)	---	0,831
Ni	Quadrático	76,302 ^{0,1*} (\pm 3,026)	86,112 ^{0,1*} (\pm 3,026)	72,491 ^{0,1*} (\pm 3,026)	60,318 ^{0,1*} (\pm 10,771)	86,749 ^{0,1*} (\pm 10,771)	1,996 ^{ns} (\pm 10,771)	---	0,875
Pb**	Cúbico especial	45,180 ^{0,1*} (\pm 6,592)	82,450 ^{0,1*} (\pm 6,592)	-5,1331 ^{ns} (\pm 6,592)	118,749 ^{0,5*} (\pm 30,221)	225,749 ^{0,1*} (\pm 30,221)	-165,997 ^{5*} (\pm 30,221)	556,189 ^{0,1*} (\pm 111,836)	0,963
Zn	Quadrático	54,211 ^{0,1*} (\pm 7,586)	86,620 ^{0,1*} (\pm 7,586)	62,448 ^{0,1*} (\pm 7,586)	39,730 ^{ns} (\pm 27,002)	78,672 ^{2*} (\pm 27,002)	-48,464 ^{ns} (\pm 27,002)	---	0,640

* Nível de significância pelo teste t e ns não-significativo pelo teste t a 5% de probabilidade.

** Embora o modelo quadrático tenha sido escolhido pelo teste F, o termo cúbico mostrou-se altamente significativo, e o modelo cúbico especial descreveu melhor os resultados experimentais.

A interferência de duas das misturas extratoras de máxima recuperação em outras fases foi avaliada em um óxido cristalino (GtS) e na ferridrita (Fer), cujos resultados da extração estão apresentados no Quadro 39. Embora as misturas extratoras escolhidas sejam mais diluídas em hidroxilamina e dissolvam menos ferro do que o método proposto por CHAO (1972), a extração dos metais foi muito acentuada, superando muitas vezes os teores trocáveis (Quadro 24). O principal fator responsável por essa interferência deve ser a elevada acidez dos extratores, o que influi muito na dessorção dos metais previamente adsorvidos. Como se pode observar, a mistura 11 foi menos agressiva às demais fases do que a 4, uma vez que ela é menos ácida e menos redutora do que a última. Outros autores (SHUMAN, 1982; TIPPING et al., 1985) argumentaram que o extrator proposto por CHAO (1972) extrai, ainda, metais da fração orgânica, dada a elevada acidez. Em função desses problemas de seletividade, é fundamental a definição de uma ordem de extratores que provoquem as menores interferências possíveis nas fases subseqüentes.

Apesar das interferências apresentadas, já que os teores metálicos extraídos situaram-se em patamares inferiores aos extraídos pelas misturas do planejamento de adsorção específica, a inclusão da dissolução dos óxidos de manganês após essa fase resolveria o problema dessa interferência. Contudo, uma vez que possivelmente o extrator dos metais adsorvidos aos óxidos de Fe e Al também extraía metais adsorvidos aos óxidos de manganês, deve-se acrescentar essa fase como fonte de metais na interpretação dos resultados dos metais adsorvidos especificamente.

Recomenda-se, contudo, limitar as fases que serão incluídas na marcha de extração seqüencial, excluindo frações desnecessárias de fases pouco expressivas, uma vez que o elevado número de etapas não só onera o processo, como o torna mais longo, cansativo e sujeito a erros. Por ser uma fase rara nos latossolos, nem sempre haverá a etapa de extração de óxidos de manganês. Quando houver, esta deve vir depois da extração dos metais adsorvidos, antes da dissolução dos óxidos de ferro amorfos, podendo vir antes ou depois da fração orgânica, dependendo do extrator desta última.

Quadro 39 – Extração de metais pesados adsorvidos em óxidos de ferro cristalinos (GtS) e amorfos (Fer) pelas misturas extratoras números 4 (NH₂OH.HCl 0,075 mol L⁻¹; HNO 0,07 mol L⁻¹; e glicina 0,005 mol L⁻¹) e 11 (NH₂OH.HCl 0,068 mol L⁻¹; HNO 0,054 mol L⁻¹; e glicina 0,023 mol L⁻¹) do planejamento de dissolução dos óxidos de manganês

Amostra	Cd		Cu		Ni		Pb		Zn	
	µg g ⁻¹	% rec.	µg g ⁻¹	% rec.	µg g ⁻¹	% rec.	µg g ⁻¹	% rec.	µg g ⁻¹	% rec.
GtS (MnO ₂ -11)	131,20±1,32	70,47±0,71	113,54±1,07	39,91±0,38	74,11±3,29	20,21±0,90	222,46±14,51	57,54±3,75	68,73±2,09	28,90±0,88
Fer (MnO ₂ -4)	2,77±0,06 ^B	74,18±1,61 ^B	116,69±0,16 ^B	37,37±0,05 ^B	58,63±3,08 ^B	47,86±0,84 ^B	50,02±10,22 ^B	16,02±3,27 ^B	47,42±0,47 ^B	47,42±0,47 ^B
Fer (MnO ₂ -11)	1,97±0,03 ^A	52,90±0,93 ^A	99,58±2,19 ^A	31,89±0,70 ^A	42,66±0,26 ^A	34,83±0,07 ^A	34,73±2,34 ^A	11,12±0,75 ^A	44,02±0,16 ^A	44,02±0,16 ^A

Médias de três repetições ± desvio-padrão.

As médias seguidas de uma mesma letra em uma mesma coluna e para a mesma fase sólida não diferem entre si pelo teste t a 5% de probabilidade.

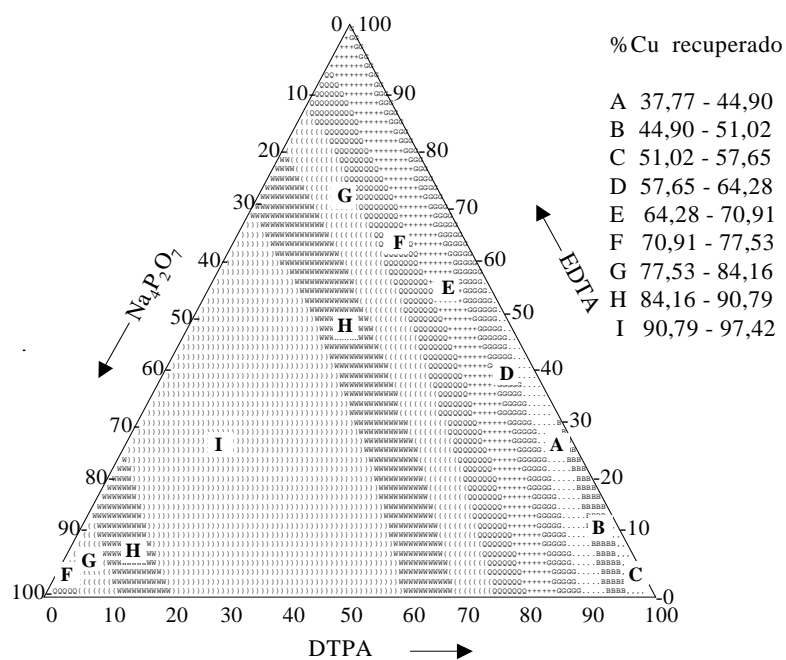
nd Não detectado.

4.5.4. Metais associados à matéria orgânica

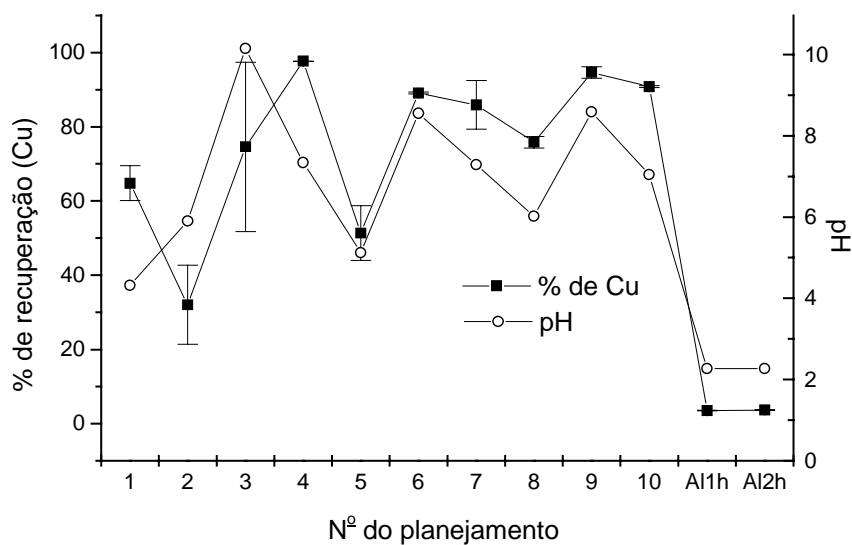
Tradicionalmente, os extratores de metais pesados associados à matéria orgânica do solo são soluções oxidantes ou complexantes. Das oxidantes, as mais comuns são o peróxido de hidrogênio e o hipoclorito de sódio (PICKERING, 1981; URE, 1990). Vários são os autores que afirmaram ser o H_2O_2 muito agressivo à fração mineral, tanto silicatos quanto os óxidos, em especial os de manganês (TOKASHIKI et al., 1986; SHUMAN, 1983 e 1985). Entretanto, o hipoclorito, em meio alcalino, possui a vantagem de manter intacta a fase mineral. Dentre os extratores complexantes, o $Na_4P_2O_7$ tem sido o principal, sendo comum também o uso de EDTA e DTPA. Contudo, muitos autores, como SHUMAN (1983), alegaram que esses extratores, em especial o pirofosfato, atacam os óxidos de Fe, superestimando a fração orgânica, caso os óxidos de ferro não sejam extraídos antes dela. Ambos os princípios, complexação e oxidação, foram utilizados para otimizar a recuperação dos metais pesados da fração orgânica. Utilizou-se como modelo o ácido húmico extraído de turfa (AHT) e incubado com os metais de interesse.

Para otimizar uma mistura extratora complexante, utilizaram-se misturas de EDTA, DTPA e $Na_4P_2O_7$, nas concentrações de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, segundo um planejamento experimental tipo simplex-centroid, conforme descrito no Quadro 9. Nesse experimento, apenas o cobre foi analisado, uma vez que é tido como o metal de mais difícil recuperação da fração orgânica, por formar os complexos mais estáveis (STEVENSON, 1976 e 1994).

Os resultados das extrações do cobre pelas misturas do planejamento experimental e as projeções das superfícies de resposta, geradas pela equação de regressão, são apresentados na Figura 43.



(a)



(b)

Figura 43 – Projeção da superfície de resposta (a) e resultados experimentais (b) da recuperação percentual de Cu da amostra AHT na região experimental do planejamento de extração de metais associados à fração orgânica e de extração com Al^{3+} .

Dentre os três complexos, o do cobre com DTPA é o mais estável e o formado com pirofosfato, o menos estável ($\log K_{\text{Cu-DTPA}} = 21,38$, $\log K_{\text{Cu-EDTA}} = 18,8$, $\log K_{\text{Cu-pirot}} = 15,22$). Entretanto, comparando as dissoluções dos componentes puros, observou-se que o pirofosfato extrai mais cobre do que os demais, sendo o DTPA puro o pior dos três, com menos de 40% de extração. Esses resultados não concordaram com a estabilidade dos complexos. Levando em conta o pH e a capacidade de solubilização dos colóides orgânicos, a situação fica um pouco mais clara. Observou-se que, de maneira geral, a extração aumentava com a elevação do pH, Figura 43(b). Isso pode se dar tanto pelo favorecimento da complexação do Cu^{2+} com os extratores quanto pela solubilização pura da matéria orgânica. STEVENSON (1994) argumentou que, em soluções mais ácidas, as moléculas orgânicas tendem a espiralar-se, formando ligações de hidrogênio intramoleculares, o que tornaria a região mais polar, aonde se complexa o Cu, inacessível aos extratores. Em soluções mais alcalinas, as moléculas húmicas apresentar-se-iam desenoveladas, pela repulsão coulômbica, e os sítios de complexação com o cobre seriam expostos, facilitando a sua extração. Dessa forma, fica claro que as misturas mais ricas em pirofosfato sejam as melhores, pelo mais alto pH desse reagente. Além disso, metais trivalentes, como o Fe^{3+} e o Al^{3+} , também contribuiriam para dificultar o acesso dos complexantes ao cobre. A retirada desses metais, que pode ser diferenciada para cada complexante, poderia explicar parte das distorções verificadas e as interações altamente significativas entre o pirofosfato e os demais complexantes.

O diagrama ternário com as projeções das superfícies de resposta, Figura 43(a), representa claramente os efeitos sinérgicos das misturas dos complexantes na recuperação do Cu. Observa-se, nessa figura, que as melhores misturas extratoras (região I) foram compostas de misturas binárias $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7/\text{EDTA}$ e $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7/\text{DTPA}$, com predominância do pirofosfato, além de misturas ternárias com proporções de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ entre 32 e 80%. A interação entre EDTA e DTPA não produziu recuperações acima de 64,3%, resultando em um coeficiente não-significativo, conforme a equação de regressão mostrada a seguir:

$$\%Cu = \frac{0,1}{(\pm 8,391)} EDTA + \frac{0,5}{(\pm 8,391)} DTPA + \frac{0,1}{(\pm 8,391)} P_2O_7^{4-} + \frac{2}{(\pm 38,672)} EDTA \times P_2O_7^{4-} + \frac{0,5}{(\pm 38,672)} DTPA \times P_2O_7^{4-}$$

$$R^2 = 0,729$$

McLAREN e CRAWFORD (1973a) argumentaram que o pirofosfato extrai mais cobre orgânico do que o EDTA, pela sua maior capacidade de solubilizar a matéria orgânica coloidal.

A utilização de planejamentos de otimização com misturas ternárias é muito útil não só na otimização das condições de extração, mais ainda na minimização de interferências. Determinada a região de máxima recuperação, podem-se testar as misturas mais adequadas para cada situação. Por exemplo, a utilização da menor quantidade permitida de pirofosfato pode reduzir significativamente o ataque que o pirofosfato puro exerce sobre os óxidos de ferro, como alertado por SHUMAN (1983).

Uma limitação das misturas com agentes quelantes em elevada concentração é a falta de seletividade, reduzindo muito o número de fases que se possa adicionar à marcha de extração. Na busca de outra alternativa para extração do Cu orgânico, testou-se uma solução de $AlCl_3$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,17, como extrator, por uma e duas horas de agitação. O princípio da extração seria baseado na competição do Al^{3+} , em alta concentração relativa, pelos sítios de complexação deslocando o cobre. O processo seria ainda auxiliado pelo baixo pH do extrator que enfraqueceria as ligações coordenadas do Cu com a matéria orgânica. Os resultados não foram bons e não variaram com o tempo de agitação, Figura 43(b). A extração muito baixa pode ser em função do elevado grau de floculação e envelamento provocado pelo baixo pH e pelo próprio íon Al^{3+} , encapsulando o Cu no interior hidrofílico e expondo as regiões hidrofóbicas, conforme já discutido. Entretanto, valores mais altos de pH provocariam a precipitação do $Al(OH)_3$, o que inviabiliza a utilização do Al^{3+} como extrator.

Além de misturas extratoras complexantes, avaliou-se o método de oxidação com $NaClO$ $0,7 \text{ mol L}^{-1}$, com o pH ajustado para 8,5, proposto por

SHUMAN (1983), que é largamente utilizado em marchas de extração seqüencial.

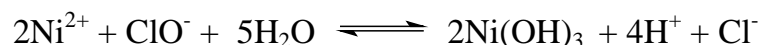
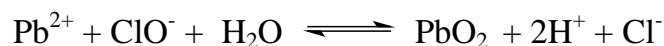
Embora menos oxidante do que o peróxido de hidrogênio ($E^{\circ} = 1,77V$), o NaClO ($E^{\circ} = 0,81V$) tem apresentado maior eficiência na remoção da matéria orgânica do solo, com menor ataque às fases minerais (SHUMAN, 1983). A maior extração deve-se ao maior pH desse extrator, que retira grande parte dos compostos húmicos por solubilização em meio alcalino. Mesmo sendo mais eficiente do que o H_2O_2 , alguns autores, como AHNSTROM e PARKER (1999), têm verificado elevados teores residuais de compostos orgânicos, mesmo após três extrações consecutivas. Entretanto, apesar do teor residual, a extração dos metais foi eficiente.

STEVENSON (1994) identificou sete ácidos benzeno-policarboxílicos e grande quantidade de ácidos alifáticos após o tratamento de um ácido húmico com hipoclorito. Segundo esse autor, apenas 50% do carbono inicial era transformado em CO_2 . Chakrabartty et al. (1974), citados por AHNSTROM e PARKER (1999), identificaram compostos aromáticos e ácidos policarboxílicos no extrato de hipoclorito.

A despeito da remoção incompleta da matéria orgânica, os autores citados têm verificado recuperações adequadas dos metais extraídos. No entanto, o elevado pH e o caráter oxidante do reagente pode gerar problemas na recuperação de alguns metais. GOMES (1996) relatou ter observado a formação de precipitado ao adicionar o hipoclorito à curva de calibração do Pb.

Para avaliar a ocorrência dessa precipitação, misturaram-se diferentes concentrações de todos os metais (de 10 a 500 $\mu g/mL$) com a solução extratora de NaClO, observando que havia a formação de precipitados não só com o Pb, mas também com o Ni, já na menor concentração. A precipitação com o Pb iniciava-se com a formação de um sólido branco, que se tornava marrom, lentamente a frio e rapidamente a quente. O precipitado com Ni era preto e só se formava com o aquecimento. Após testar a solubilidade dos precipitados em ácidos, redutores e agentes complexantes, chegou-se à conclusão de que os

precipitados formados eram o hidróxido de Ni (III) e o PbCl₂ (branco), que se transformava em PbO₂ (marrom). As reações de oxidação são mostradas a seguir:



A adição de complexantes, como pirofosfato, EDTA e DTPA, evitou a precipitação inicial do Pb e do Ni. Contudo, com o aquecimento, os precipitados eram formados da mesma forma e, uma vez formados, não mais se dissolviam em pirofosfato. Possivelmente, o próprio hipoclorito oxide os quelantes orgânicos, conforme proposto por SHUMAN (1983). Apesar de não evitarem a precipitação quando em mistura com o hipoclorito, tanto o EDTA quanto o DTPA solubilizaram completamente os precipitados formados. Assim, propôs-se que a extração da fase orgânica seja feita com duas extrações com NaClO 0,7 mol L⁻¹ a 80 °C, por 20 minutos, conforme proposto por SHUMAN (1983), e uma extração a frio, por cinco minutos, com EDTA 0,01 mol L⁻¹. A concentração de EDTA proposta foi a menor, dentre as testadas, suficiente para dissolver completamente os precipitados formados a partir das maiores concentrações dos metais (500 µg mL⁻¹).

Uma vez que a retenção dos metais nos compostos orgânicos pode dar-se por interações mais fracas ou mais fortes, extratores de outras fases podem recuperar parte dos metais ligados aos compostos orgânicos. A mistura extratora escolhida para a fração adsorção específica (ponto 8) recuperou 87,54% do Cd; 63,6% do Cu, 89,7% do Ni, 91,3% do Pb e 58,8% do Zn da amostra de ácido húmico, incubada com os metais. Entretanto, o NaH₂PO₄ 0,25 mol L⁻¹ extraiu muito pouco, e o extrator da fração orgânica também não interferiu muito nos óxidos de ferro. Por essas razões, propõe-se que a fração orgânica seja retirada antes da extração dos metais adsorvidos especificamente nos óxidos de ferro.

Em razão dos problemas expostos, não há garantia de que o método funcione para todos os metais pesados. No artigo de SHUMAN (1983) não foram avaliados nem o Ni nem o Pb, e outros metais ainda podem apresentar problemas. VOGEL (1981) descreveu a formação de precipitados de cloreto básico de mercúrio ($\text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{O}$) e hidróxido de Co (III) quando os metais são postos em contato com o hipoclorito. Além disso, oxianions metálicos podem ser formados pela reação com NaClO. GOMES (1996), utilizando o NaClO, encontrou quantidades muito pequenas de Cr e Ni no extrato, atribuindo tal resultado à baixa afinidade desses metais pela matéria orgânica. Nas frações posteriores, ácidas e redutoras, os metais voltavam a ser recuperados. Provavelmente, a baixa recuperação do Ni tenha se dado pela precipitação do $\text{Ni}(\text{OH})_3$, enquanto o Cr^{3+} , oxidado a CrO_4^{2-} pelo NaClO, precipitou na forma de BaCrO_4 , com o Ba^{2+} do extrator da fração trocável. A oxidação do cromo é um problema sério, mesmo quando não existe o Ba^{2+} para precipitá-lo, uma vez que transforma um cátion em ânion, com afinidade totalmente diferente por todas as fases do solo, falseando o resultado da especiação.

Concluindo, a utilização do hipoclorito com o EDTA no final pode ser um método eficiente e mais seletivo do que a mistura de complexantes, devendo-se, entretanto, efetuar testes de precipitação e oxidação dos metais, com soluções de hipoclorito. Pode-se concluir, ainda, que o método de oxidação não é adequado para o Cr (III).

4.5.5. Metais adsorvidos fortemente ou ocluídos em óxidos de alumínio

O planejamento experimental para recuperação de metais pesados fortemente adsorvidos ou ocluídos em óxidos de alumínio cristalinos, como detalhado no Quadro 7, foi desenvolvido a partir de diversos trabalhos, descritos na literatura. KÄMPF e SCHWERTMANN (1982), baseados em trabalho de McKenzie (1961), indicaram que o NaOH $1,25 \text{ mol L}^{-1}$ poderia promover a remoção seletiva de gibbsita. Experimentos preliminares evidenciaram que o

NaOH 1,25 mol L⁻¹ não dissolvia quantitativamente a gibbsita sem ataque pronunciado à caulinita.

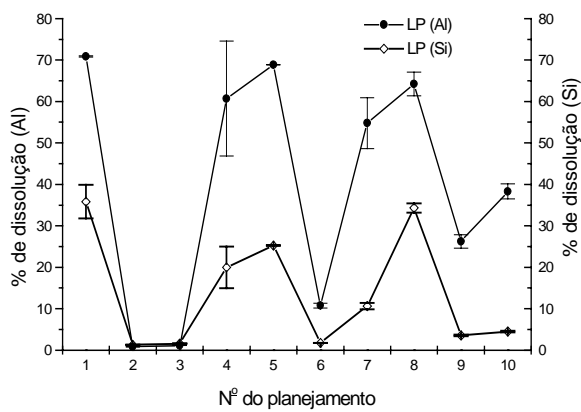
Uma vez que esses metais precipitam como hidróxidos ou são fortemente adsorvidos em outras fases minerais em condições mais alcalinas, adicionou-se-lhes um agente quelante (EDTA), na tentativa de impedir, ou minimizar, tais problemas. Completando a mistura ternária, propôs-se a inclusão de fluoreto de sódio para acelerar a dissolução dos óxidos de alumínio pela complexação do Al³⁺, permitindo o uso de menores quantidades de NaOH, sendo reduzido, portanto, o ataque à caulinita. De acordo com HSU (1989), o F⁻ é classificado como ânion de altíssima adsorção na superfície dos óxidos de alumínio e, além de ser adsorvido superficialmente, promove a quebra de ligações internas Al-OH-Al. Além do fluoreto, o próprio EDTA pode auxiliar na dissolução da gibbsita pela formação do quelato Al-EDTA.

A avaliação das misturas extratoras foi efetuada na fração argila das duas amostras de solo mais gibbsíticas, o LR_B (2) e o LP_B (4). Os resultados percentuais de dissolução de Al e Si são apresentados na Figura 44.

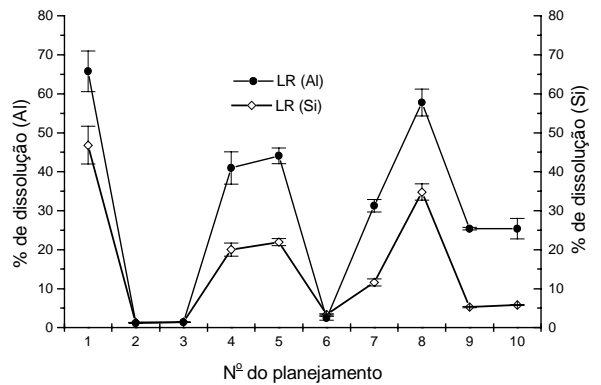
Observou-se que as misturas extratoras que mais dissolveram Al foram as de números 1, 8, 5 e 4 para o LR, Figura 44(b), e 1, 5, 8, 4 e 7 para o LP, Figura 44(a). Nessas mesmas figuras, encontram-se os percentuais de Si dissolvidos, que obedecem à mesma ordem de dissolução, sendo os pontos 1 e 8 os mais agressivos. Admitindo que o alumínio recuperado provinha de duas fontes principais, gibbsita e caulinita, e que o silício era proveniente apenas da caulinita, verificou-se que os extratores correspondentes aos pontos 1 (NaOH 2 mol L⁻¹) e 8 (NaOH 1,33 mol L⁻¹; NaF 0,034 mol L⁻¹; e EDTA 0,017 mol L⁻¹) foram os mais agressivos à caulinita, enquanto os extratores dos pontos 5 (NaOH 1 mol L⁻¹ e NaF 0,1 mol L⁻¹), 4 (NaOH 1 mol L⁻¹ e EDTA 0,05 mol L⁻¹) e 7 (NaOH 0,667 mol L⁻¹; NaF 0,067 mol L⁻¹; e EDTA 0,033 mol L⁻¹) foram mais seletivos em relação à gibbsita. De todas as misturas testadas, a de número 10 foi a mais seletiva, dissolvendo-se cinco vezes mais Al do que Si. Contudo, o percentual de Al dissolvido não passou de 25% no LR e 40% no LP.

A concordância muito elevada dos percentuais de Si dissolvidos dos dois solos, Figura 44(c), indicou que a fonte do elemento seja a mesma (caulinita). A principal discrepância verificou-se na extração com NaOH 2 mol L⁻¹ (ponto 1), que extraiu bem mais silício no LR. Isso pode significar ataque a outras formas de silício, nesse solo, ou maior ataque à caulinita, nessas condições mais drásticas, pela maior quantidade desse mineral no referido solo, que ainda apresentou muito menos gibbsita do que o LP (Quadro 16). Na Figura 44(d), comparam-se os resultados percentuais de dissolução de Al dos dois solos. Por ser mais gibbsítico, o LP superou o LR, em quase todos os pontos, sendo as maiores diferenças observadas nas misturas extratoras 4 e 5. A princípio, esperava-se que os pontos 1 e 8, onde as diferenças foram menores, fossem menos seletivos para a gibbsita. De fato, nesses pontos se observaram elevados ataques à caulinita, restando ainda, no LP, gibbsita inatacada, após a extração com NaOH 2 mol L⁻¹. Essa avaliação foi feita por DRX (Figura 45) e ATD (Figura 46), antes e depois das extrações por uma hora, a 75 °C.

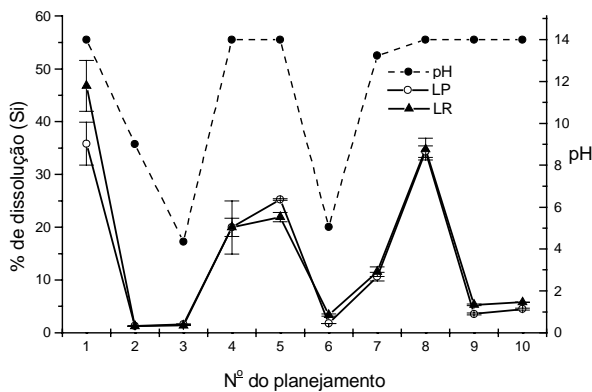
Os resultados da difração de raios X e da análise térmica diferencial evidenciaram que apenas os extratores dos pontos 1, 5 e 8 retiraram completamente a gibbsita do LR, enquanto no LP apenas as misturas 5 e 8 foram 100% eficientes. A mistura 4, embora não retirasse toda a gibbsita, também foi muito eficiente, com baixo ataque à caulinita. Já a mistura 8 e o NaOH 2 mol L⁻¹ (ponto 1) atacaram muito a caulinita, o que pôde ser notado pelos menores incrementos dos picos referentes a esse mineral nas análises por DRX e ATD.



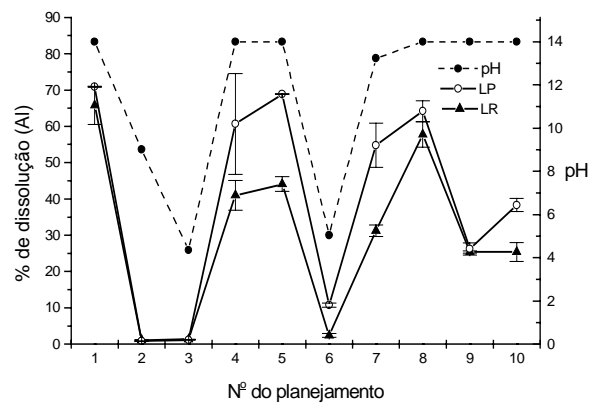
(a)



(b)

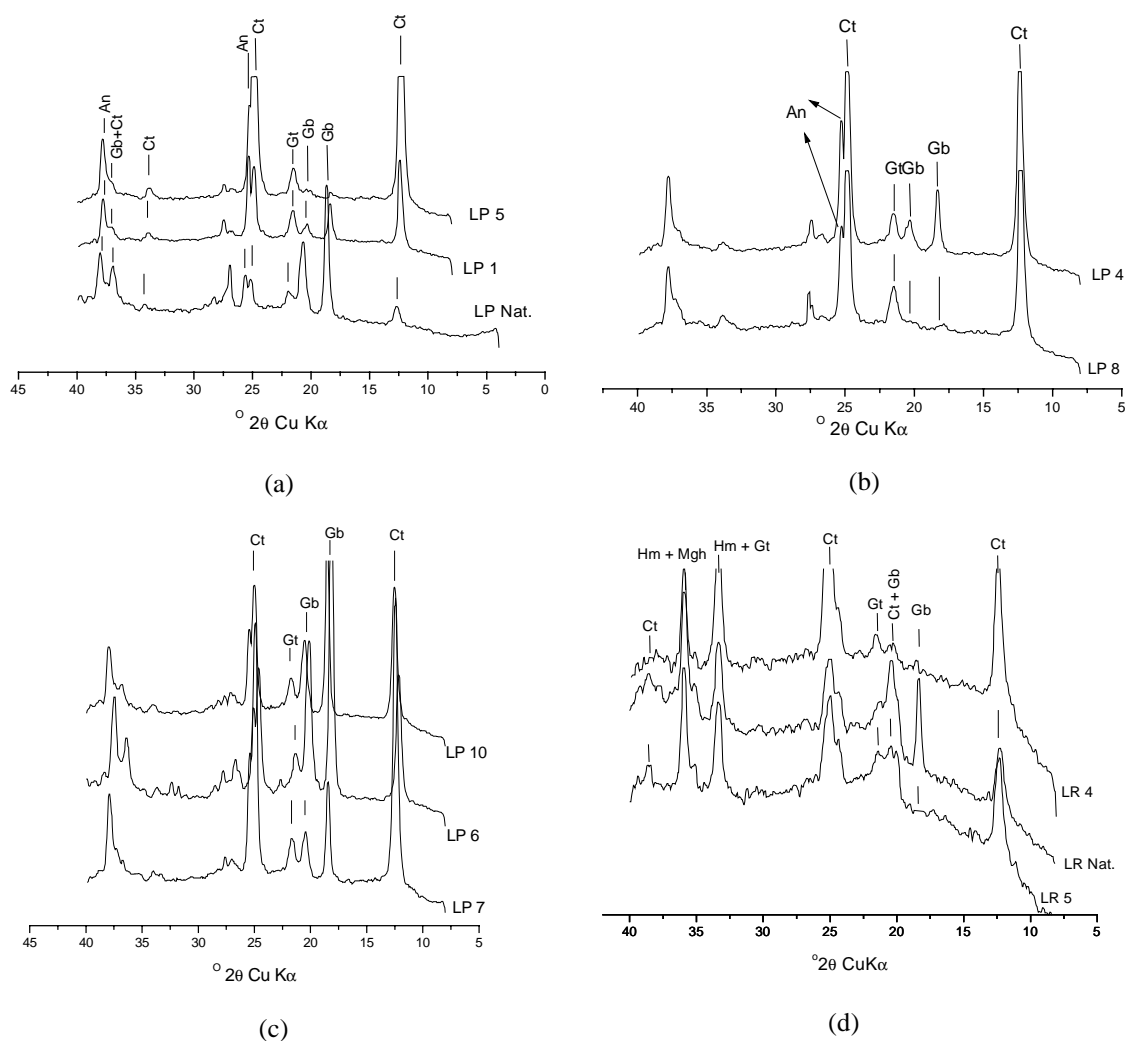


(c)



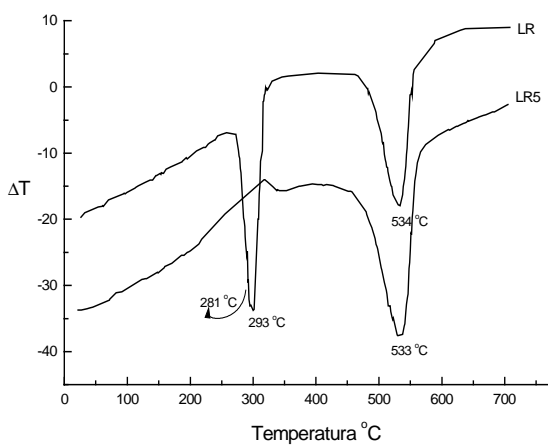
(d)

Figura 44 – Percentagem de Al e Si dissolvidos da fração argila das amostras de Latossolo Roxo (LR) e Latossolo Pálido (LP) pelas misturas (NaOH/NaF/EDTA) do planejamento de dissolução de óxidos de Al cristalinos.

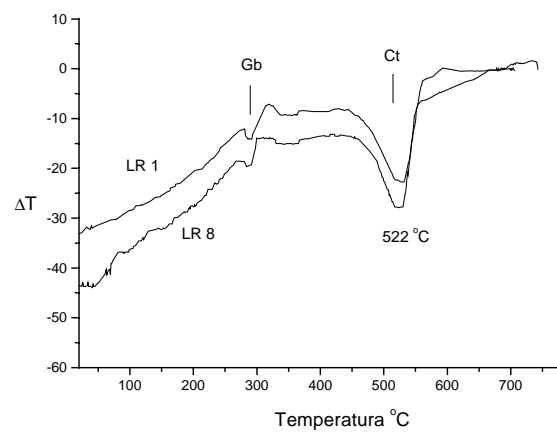


Ct – caulinita, Gb – gibbsita, Gt – goethita, Mgh – maghemita, Hm – hematita e An – anatásio

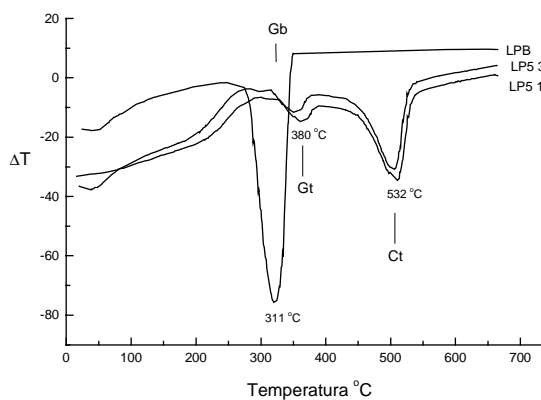
Figura 45 – Difratoformas de raios X da fração argila das amostras LP_B e LR_B sem tratamento e submetidas a extrações com as misturas do planejamento de dissolução de óxidos de alumínio cristalinos.



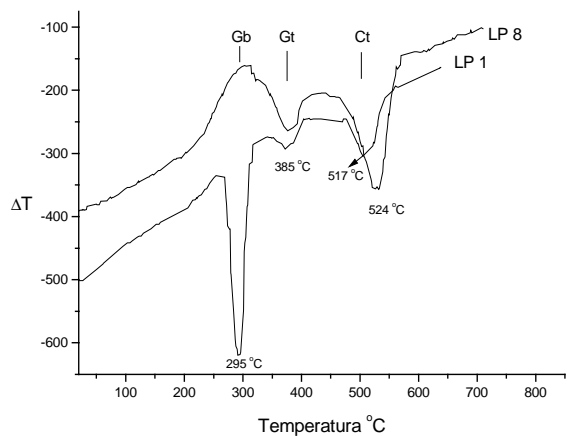
(a)



(b)



(c)



(d)

Ct – caulinita, Gb – gibbsita e Gt – goethita

Figura 46 – Curvas de ATD da fração argila das amostras LP (4) e LR (2) sem tratamento e submetidas a extrações com as misturas do planejamento de dissolução de óxidos de alumínio cristalinos.

Observou-se aumento considerável dos picos de caulinita, com total desaparecimento dos picos de gibbsita, no difratograma da amostra LP 5, Figura 45(a). Isso ocorreu pela dissolução seletiva da gibbsita, com concentração dos demais minerais. As curvas de ATD da mesma amostra, Figura 46(c), evidenciaram o virtual desaparecimento da gibbsita após 15 minutos de reação e o aparecimento dos picos de goethita e caulinita, que na amostra natural não apareceram devido às pequenas concentrações desses minerais. No entanto, o difratograma de raios X da amostra extraída com NaOH 2 mol L⁻¹ (LP 1) evidenciou uma concentração de caulinita muito menor, além da não-remoção completa da gibbsita, Figura 45(a). Isso evidencia que a extração com NaOH 2 mol L⁻¹, além de promover um ataque parcial à gibbsita, é muito agressiva à caulinita, como indicaram os altos percentuais de Si extraídos.

Para buscar tempos menores de extração, o que provavelmente acarretaria menor ataque à caulinita, repetiram-se as extrações por 15, 30 e 45 minutos. Em seqüência, analisaram-se as amostras por DRX e ATD, constatando que 15 minutos eram suficientes para a dissolução praticamente completa da gibbsita pelas misturas 5 e 8.

Os resultados das análises de ATD da amostra mais gibbsítica (LP) extraída com a mistura 5, em diferentes tempos, são apresentados na Figura 46. Na Figura 47, mostra-se a variação do diâmetro médio do cristalito perpendicular ao plano (001) da caulinita, nas amostras LP e LR, após a extração da gibbsita com os diferentes extratores. Nas amostras LP, observou-se um aumento no DMC (001) após a extração, em todos os casos, sendo os incrementos após as extrações com os extratores 1 e 8 muito maiores que os demais. Nas amostras LR, os aumentos do DMC (001) apenas foram observados nos extratores 1 e 8. Esses aumentos nos tamanhos médios dos cristais de caulinita indicaram a dissolução preferencial dos cristais menores e concentração dos maiores, sendo a dissolução muito mais pronunciada nas extrações com soluções mais alcalinas. Na Figura 48, mostram-se micrografias (MEV) da caulinita-modelo, sem tratamento e após o tratamento com a mistura extratora 8. É evidente a dissolução das partículas menores e mais quebradas

em favor das de maiores diâmetro e cristalinidade.

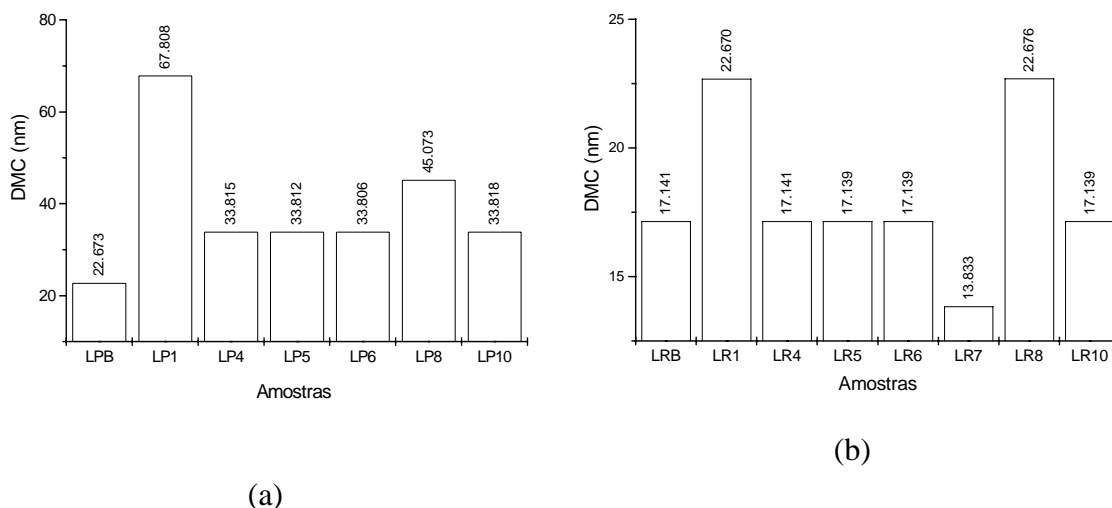


Figura 47 – Variações nos valores de DMC (001), obtidos por difratometria de raios X, da caulinita das amostras LP (a) e LR (b) sem tratamento e após a extração com diferentes misturas extratoras do planeamento de dissolução de óxidos de alumínio cristalinos.

Os índices de cristalinidade de Hinckley (IC_H) e de Hughes & Brown (IC_{HB}), antes e depois do tratamento, foram 0,51 e 0,83 (IC_H) e 9,93 e 14,8 (IC_{HB}). Com exceção do tratamento com $NaOH$ 2 mol L^{-1} , os demais tratamentos não apresentaram variações expressivas desses índices. Pode-se concluir que, embora pequena, sempre ocorrerá dissolução da caulinita de menor cristalinidade com todas as misturas extratoras, que são eficientes na dissolução da gibbsita.

Na Figura 49, mostra-se a superfície da amostra LP desgastada pelo ataque do $NaOH$ 2 mol L^{-1} (ponto 1) e preservada após a extração com a mistura 5. Pôde-se observar que o ataque com o $NaOH$ provocava o arredondamento das partículas, Figura 49(c e d), antes arestadas (Figura 49a e 49b), podendo ser observado ainda, no maior aumento, Figura 49(d), a formação de poros e irregularidades na superfície, antes lisa.

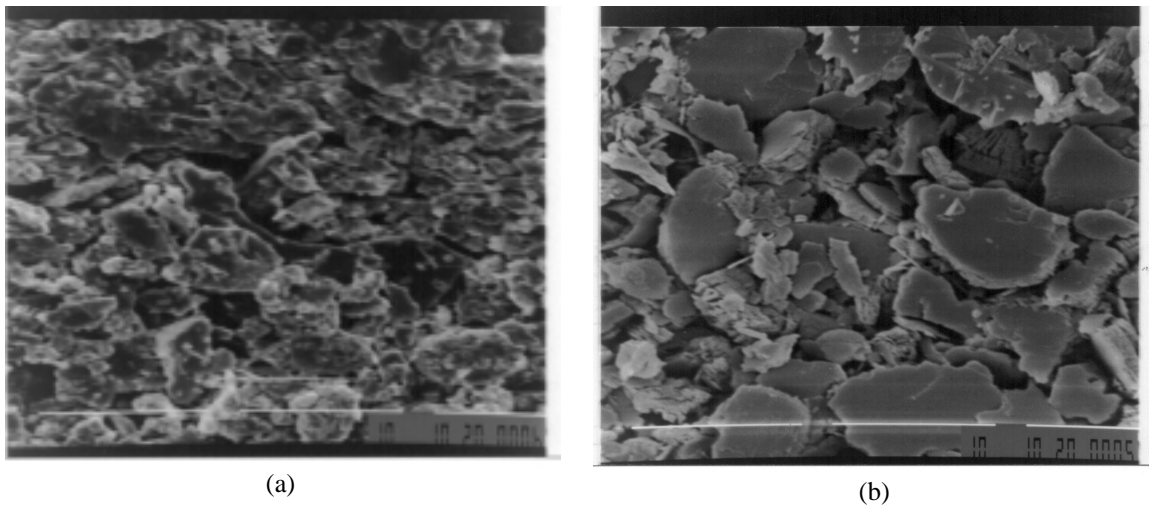


Figura 48 – Micrografias (MEV) da amostra Ct antes (a) e depois (b) do tratamento com a mistura extratora 8 ($\text{NaOH } 1,33 \text{ mol L}^{-1}$; $\text{NaF } 0,034 \text{ mol L}^{-1}$; e $\text{EDTA } 0,017 \text{ mol L}^{-1}$) do planejamento de dissolução de óxidos de alumínio cristalinos. Aumento: 3.500 vezes.

Os diagramas ternários da dissolução de Si e Al apontaram, em ambos os casos, os máximos de dissolução na direção do hidróxido de sódio puro, além de misturas binárias e ternárias concentradas nesse componente (Figuras 50 e 51). Os coeficientes dos modelos indicaram que o NaOH e as interações desse componente com os demais aumentaram significativamente a dissolução de Al em ambas as amostras. As equações de regressão da % de Al dissolvido das amostras LP e LR, com os respectivos valores de R^2 , são mostradas a seguir:

$$\text{LP: } \% \text{ Al} = 65,711 \text{ NaOH} + 51,111 \text{ NaOH} \times \text{NaF} + 38,852 \text{ NaOH} \times \text{EDTA}; R^2 = 0,966$$

$(\pm 2,562)$ $(\pm 11,810)$ $(\pm 11,810)$

$$\text{LR: } \% \text{ Al} = 68,928 \text{ NaOH} + 128,22 \text{ NaOH} \times \text{NaF} + 89,780 \text{ NaOH} \times \text{EDTA}; R^2 = 0,951$$

$(\pm 4,773)$ $(\pm 21,997)$ $(\pm 21,997)$

Em nenhum dos casos, os componentes NaF e EDTA puros influenciaram significativamente e tampouco a interação entre eles.

Contudo, a interação de ambos com o NaOH, principalmente o NaF, foi fundamental para a dissolução da gibbsita.

Na dissolução de silício, o único coeficiente significativo nas equações de regressão foi o que representava o NaOH puro, conforme mostrado nas equações a seguir:

$$\text{LP: } \%Si = 48,556^{0,1} NaOH ; R^2 = 0,965 \\ (\pm 1,731)$$

$$\text{LR: } \%Si = 38,391^{0,1} NaOH ; R^2 = 0,951 \\ (\pm 2,019)$$

ficando claro que a redução na quantidade de NaOH é de extrema importância na preservação da caulinita.

Visando delimitar a área de maior seletividade em relação à gibbsita, ajustou-se uma equação de regressão com a diferença entre os percentuais de Al e os percentuais de Si, extraídos em cada ponto. Os gráficos das projeções das superfícies de resposta (Figura 52) evidenciam que existe uma região (I) onde essa diferença foi maximizada. Tal região inclui a mistura extratora 5 (NaOH 1 mol L⁻¹ NaF 0,1 mol L⁻¹), que já havia demonstrado a sua eficiência pelos espectros de DRX e ATD e o pequeno ataque à caulinita, pelas micrografias de varredura.

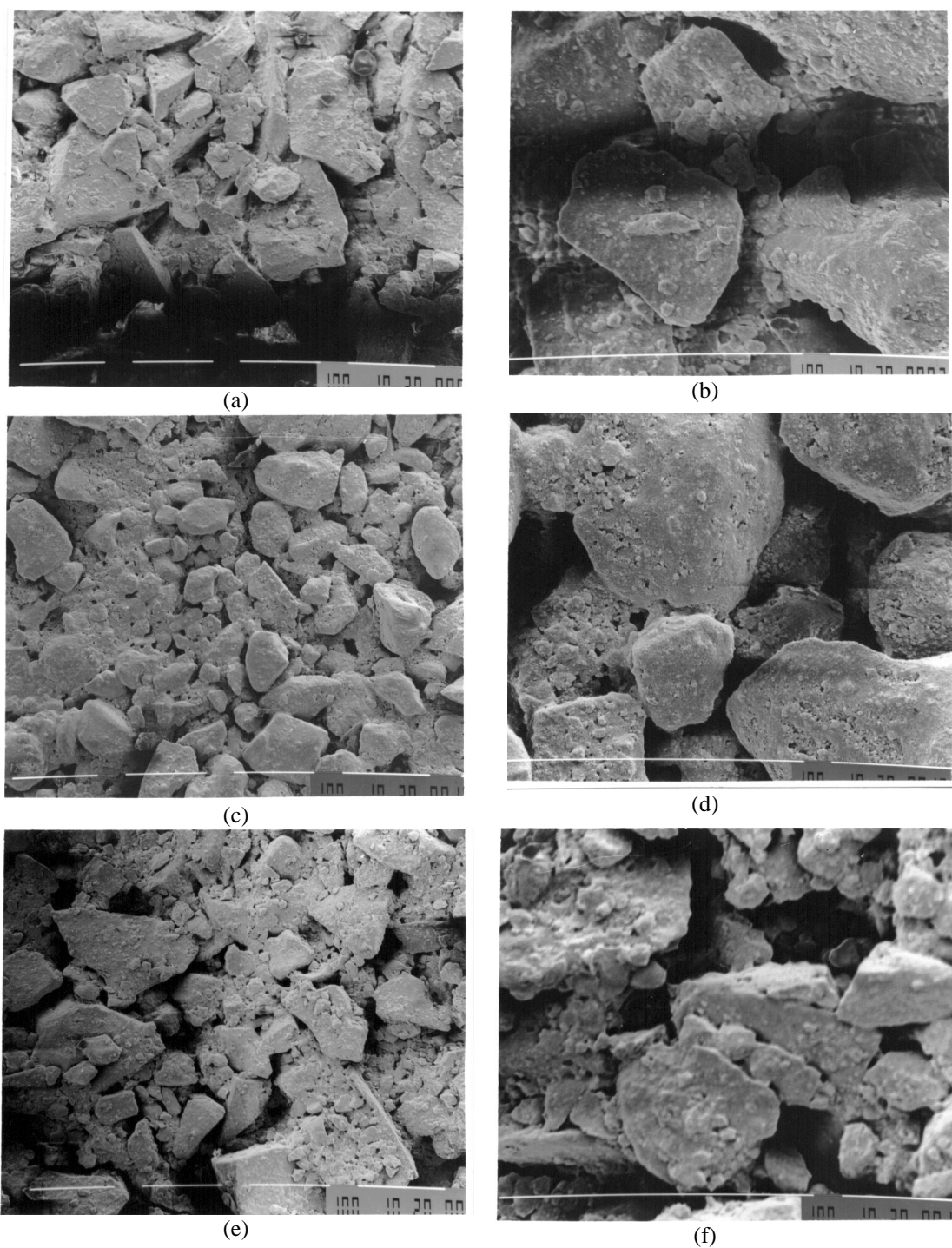


Figura 49 – Micrografias (MEV) da fração argila da amostra LP_B (4) sem tratamento: aumento de 200 vezes (a) e aumento de 750 vezes (b); após o tratamento com NaOH 1 mol L⁻¹: aumento de 200 vezes (c) e aumento de 750 vezes (d); e após o tratamento com a mistura extratora 5 (NaOH 1 mol L⁻¹ e NaF 0,1 mol L⁻¹): aumento de 200 vezes (e) e aumento de 750 vezes (f).

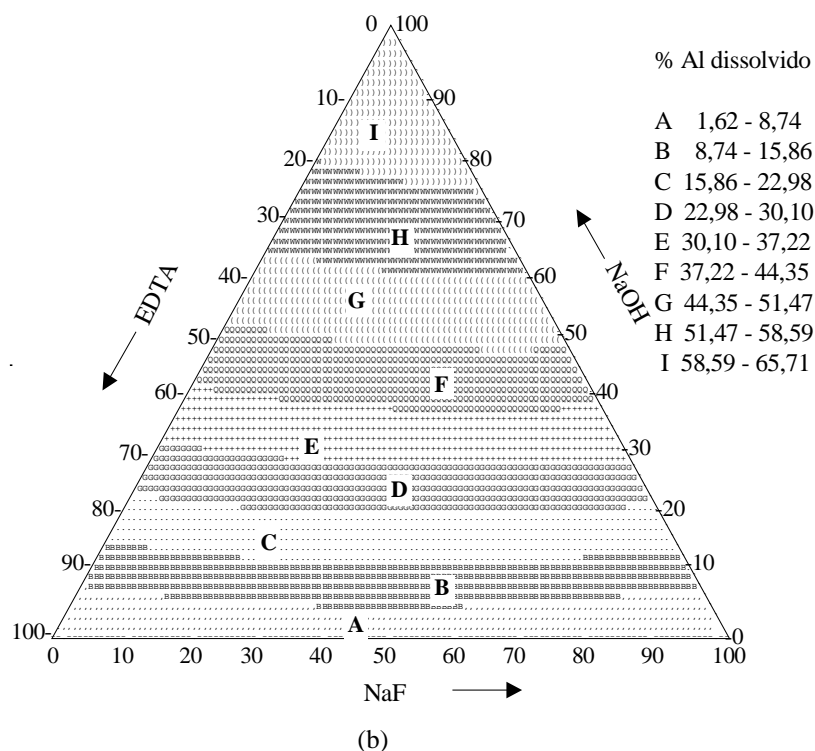
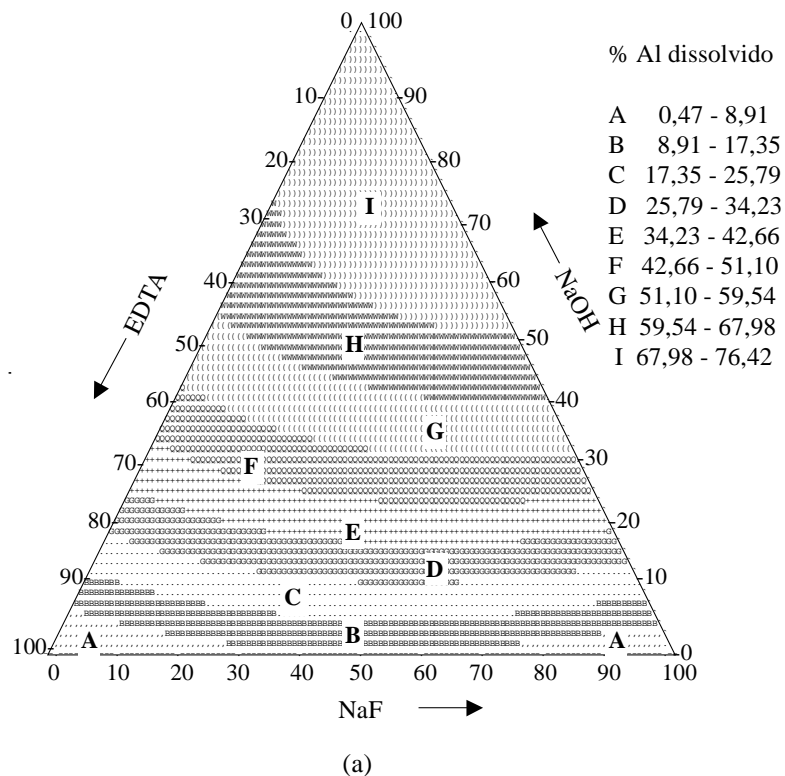


Figura 50 – Projeção das superfícies de resposta dos percentuais de dissolução de Al das amostras LP (a) e LR (b) na região experimental do planejamento de dissolução dos óxidos cristalinos de alumínio.

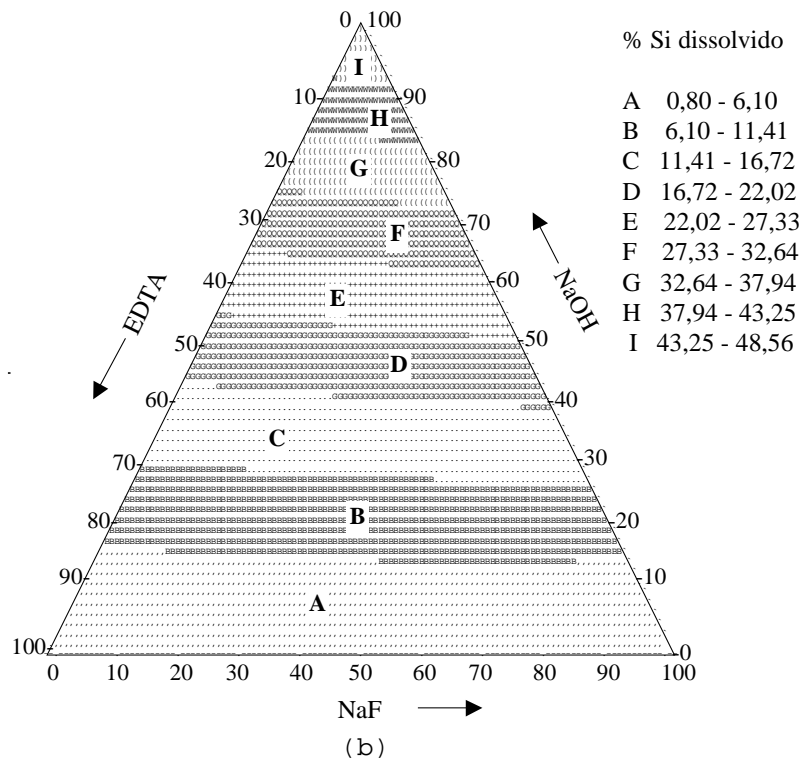
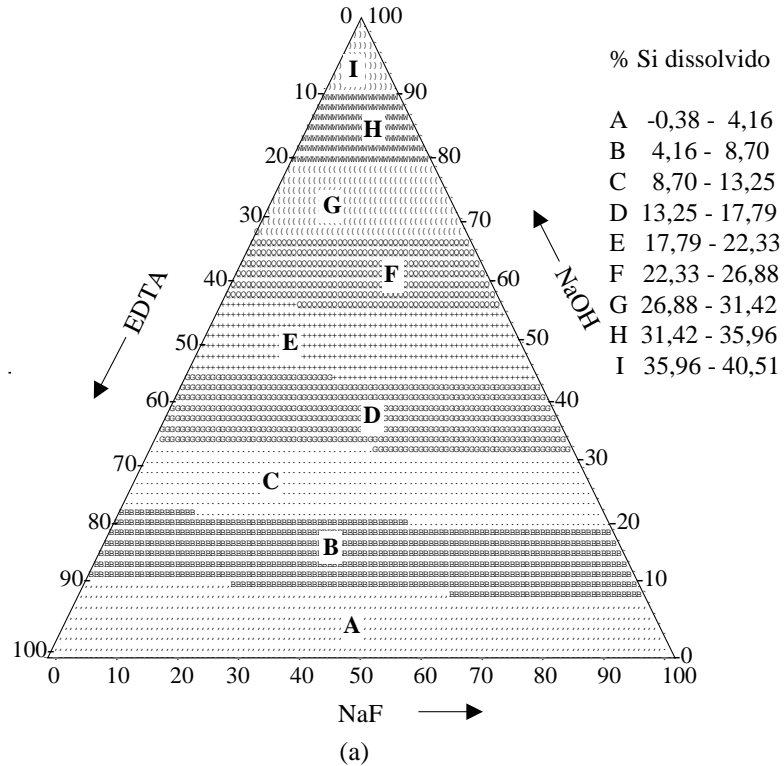


Figura 51 – Projeção das superfícies de resposta dos percentuais de dissolução de Si das amostras LP (a) e LR (b) na região experimental do planejamento de dissolução dos óxidos cristalinos de alumínio.

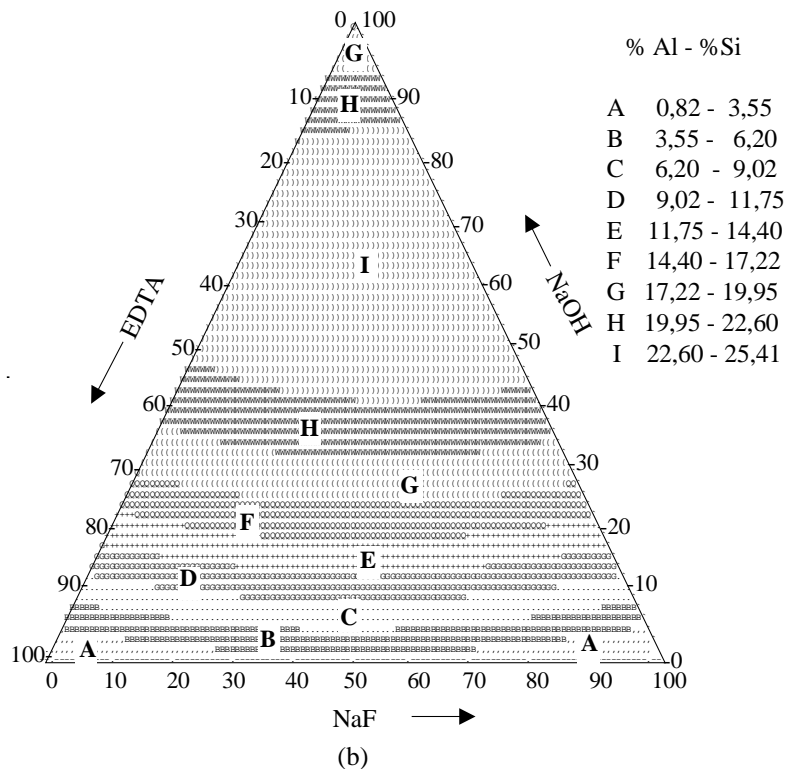
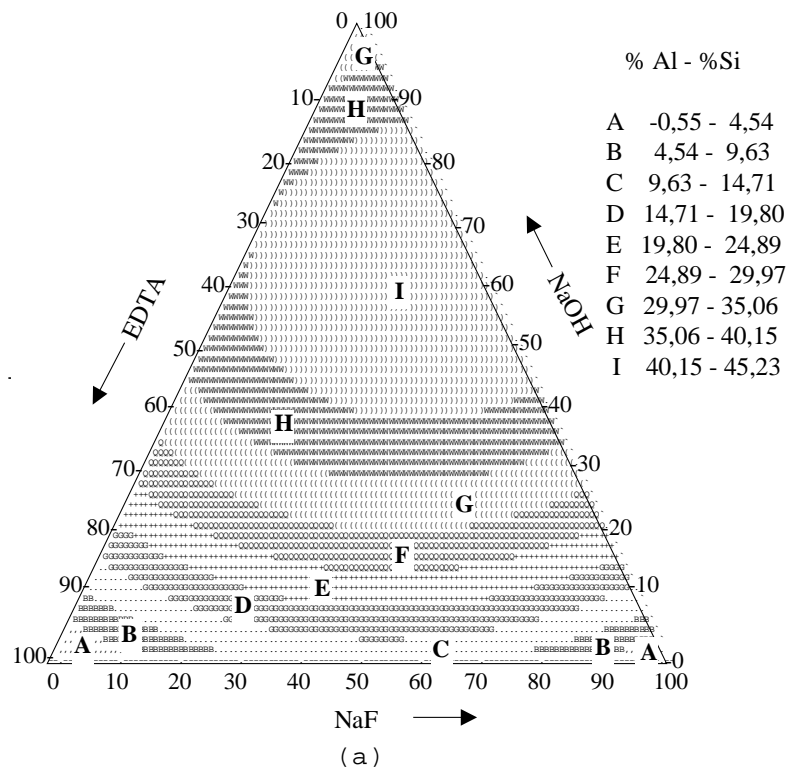


Figura 52 – Projeção das superfícies de resposta das diferenças dos percentuais de dissolução de Al e Si (%Al - %Si) das amostras LP (a) e LR (b) na região experimental do planejamento de dissolução dos óxidos cristalinos de alumínio.

Os coeficientes das equações de regressão, apresentadas a seguir, mostram interações positivas e significativas para o NaOH, suas interações com os demais componentes e para a interação EDTA x NaF, na amostra LP.

$$\text{LP: } \% \text{ Al} - \% \text{ Si} = 17,155 \text{ NaOH} + 60,939 \text{ NaOH} \times \text{NaF} + 56,478 \text{ NaOH} \times \text{EDTA}; R^2 = 0,842$$

$(\pm 1,254)$ $(\pm 5,778)$ $(\pm 5,778)$

$$\text{LR: } \% \text{ Al} - \% \text{ Si} = 30,537 \text{ NaOH} + 107,501 \text{ NaOH} \times \text{NaF} + 90,377 \text{ NaOH} \times \text{EDTA} +$$

$(\pm 3,767)$ $(\pm 17,360)$ $(\pm 17,360)$

$$48,782 \text{ NaF} \times \text{EDTA}; R^2 = 0,827$$

$(\pm 17,360)$

Em razão dos resultados mostrados até então, consideraram-se como mais adequadas na dissolução seletiva da gibbsita as misturas 4 e 5 e que o tempo de 20 minutos de extração seja suficiente para garantir total eliminação da gibbsita.

Uma vez definida a melhor mistura para dissolução seletiva da gibbsita (NaOH 1 mol L⁻¹/NaF 0,1 mol L⁻¹), procedeu-se à extração dos metais no modelo BF. Além desse extrator, avaliaram-se ainda o extrator NaOH 1,25 mol L⁻¹, proposto por KÄMPF e SCHWERTMANN (1982), e uma variação do extrator do ponto 5 (NaOH 1,0 mol L⁻¹; NaF 0,05 mol L⁻¹; e EDTA 0,025 mol L⁻¹), representada por 5*. Esta mistura extratora 5* situa-se bem no meio da região de maximização da diferença Al – Si. A modificação foi feita, acrescentando-se o EDTA para quelatar os metais extraídos, evitando que o elevado pH provocasse sua precipitação ou reabsorção. A ocorrência desses fenômenos de precipitação e, ou, reabsorção foi avaliada pelo acréscimo de outras fases minerais, não incubadas com os metais pesados, à amostra de bauxita fina incubada com esses metais (BFI). Os resultados dessas extrações estão apresentados no Quadro 40.

Os extratores alcalinos sem EDTA na mistura (NaOH 1,25 mol L⁻¹ e NaOH 1 mol L⁻¹/NaF 0,1 mol L⁻¹) apresentaram problemas de precipitação e reabsorção com todos os metais analisados.

Quadro 40 – Percentuais de Cd, Cu, Ni, Pb e Zn recuperados de amostras de bauxita fina incubada com os metais (BFI) pelas misturas extratoras do planejamento de dissolução de óxidos de alumínio, nos pontos 5 (NaOH 1 mol L⁻¹/NaF 0,1 mol L⁻¹) e 5* (NaOH 1 mol L⁻¹/NaF 0,05 mol L⁻¹/EDTA 0,025 mol L⁻¹), além do NaOH 1,25 mol L⁻¹. Amostras puras e em mistura com óxidos de ferro

Amostra	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
-----% recuperação-----					
BFI (NaOH 1,25 mol L ⁻¹)	46,15±0,98 ^C	9,99±0,34 ^A	20,64±1,68 ^B	76,03±0,89 ^B	101,93±0,34 ^C
BFI+GtS (NaOH 1,25 mol L ⁻¹)	9,48±0,24 ^A	10,49±0,97 ^A	18,92±0,05 ^{AB}	39,86±0,53 ^A	65,35±2,85 ^A
BFI (5)	33,23±2,79 ^B	12,21±1,81 ^B	17,08±0,82 ^A	75,68±5,44 ^B	89,55±9,91 ^B
BFI (5*)	114,04±1,81 ^D	71,09±0,38 ^C	100,39±0,91 ^C	106,25±0,42 ^D	102,26±2,85 ^C
BFI+GtS (5*)	106,44±1,89 ^D	68,21±1,39 ^{CD}	105,48±0,10 ^D	82,61±0,33 ^C	86,49±17,03 ^B
BFI+HmS (5*)	98,19±10,46 ^D	66,98±4,30 ^D	98,71±11,29 ^C	85,35±7,23 ^C	89,25±8,72 ^B
BFI+LF (5*)	104,11±0,30 ^D	68,07±0,36 ^{CD}	102,57±0,56 ^C	81,51±2,01 ^C	85,02±6,38 ^B

Médias de três repetições ± desvio-padrão.

As médias seguidas de uma mesma letra em uma mesma coluna não diferem entre si pelo teste t a 5% de probabilidade.

Na extração com NaOH 1,25 mol L⁻¹, apenas o Zn foi recuperado totalmente, da amostra pura, sendo, contudo, muito retido quando a goethita foi adicionada em mistura com a BFI. Outro metal que apresentou razoável extração na BFI pura, o Pb, foi pouco recuperado em contato com a goethita. Os demais metais apresentaram, já no início, recuperação muito pequena, tendo apenas o Cd mostrado redução ainda maior em contato com a goethita. Em geral, a extração dos metais com a mistura do ponto 5 (NaOH 1 mol L⁻¹/NaF 0,1 mol L⁻¹) não diferiu muito do resultado apresentado pelo NaOH 1,25 mol L⁻¹, embora a dissolução de gibbsita seja muito mais eficiente no primeiro caso. Isso reforça a idéia de que não basta a destruição da fase sólida na qual determinado metal está ligado para que ele seja bem extraído. Em ambos os casos, ficou clara a ocorrência de processos de precipitação/readsorção que se agravam na presença do óxido de ferro (GtS). As maiores recuperações dos metais Zn e Pb se explicam pelo fato de serem esses metais os únicos capazes de formar complexos solúveis com OH⁻ (Zn(OH)₄²⁻ e Pb(OH)₄²⁻), de acordo com VOGEL (1981).

Com a redução da concentração de NaF e a introdução do EDTA (mistura 5*), os problemas de precipitação e readsorção foram minimizados, com todos os metais apresentando elevadas recuperações. Os piores resultados obtidos foram para o Cu e situaram-se em torno de 70%. Contudo, sem a adição de EDTA, os mesmos resultados não passam de 12,21%.

Fica evidente, portanto, a importância da complexação na manutenção dos metais extraídos em solução, principalmente nas soluções mais alcalinas. Além da formação dos complexos com EDTA, não se pode descartar a possibilidade do bloqueio de sítios de adsorção específica dos óxidos de ferro pelo fluoreto presente no extrator, o que também contribuiria para a redução do processo de readsorção. Simulações da especiação dos metais pesados e do alumínio, efetuadas pelo programa MINTEQA2 nas principais soluções extratoras, evidenciaram forte precipitação dos hidróxidos dos metais Cu, Cd e Ni, nas misturas isentas de EDTA, e que todos os metais presentes se encontram 100% complexados com EDTA, nas misturas extratoras onde existia esse componente.

Em relação à especiação do Al, o programa prevê que mais de 99% do metal dissolvido encontra-se na forma de aluminato ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$), a despeito da presença do fluoreto e do EDTA. É importante ressaltar, contudo, que os cálculos efetuados na simulação são válidos para as situações de equilíbrio puramente termodinâmico.

Uma vez que o contato da fase sólida com a solução extratora é limitado em um certo intervalo de tempo, a questão cinética apresenta-se com maior peso do que a termodinâmica. Nesse ponto é que o papel do fluoreto é mais importante, uma vez que as reações de adsorção desse ânion à superfície e a retirada de íons alumínio são imediatas. Dessa forma, o papel do fluoreto seria complexar e dissolver o alumínio da superfície que, em solução, seria transformado em aluminato, liberando o fluoreto para novamente ser adsorvido à superfície do óxido.

Amostras de GtS incubadas tiveram os metais pesados extraídos pelas misturas 4 e 5* do planejamento para avaliar a interferência desses extratores na retirada de metais da fase óxidos de ferro cristalinos. Os resultados (Quadro 41) evidenciaram que a baixa concentração de EDTA, suficiente para a manutenção dos metais extraídos da gibbsita em solução, não afetou significativamente a fase óxidos de ferro. Observou-se que, apesar de os dois extratores promoverem a mesma dissolução da fase sólida, a mistura 4, que contém o dobro de EDTA, extrai muito mais metais da GtS, com exceção do Zn. Entretanto, ambas as misturas extraíram menos do que a mistura escolhida para a recuperação de metais adsorvidos especificamente nos óxidos de ferro. Dessa forma, desde que a extração da fração adsorvida especificamente seja anterior à dissolução da gibbsita não há, praticamente, interferência, uma vez que a dissolução dos óxidos de ferro pelos extratores de gibbsita é desprezível.

Na Figura 53, mostra-se o percentual de Fe extraído por diversas misturas extradoras da fração argila das amostras LP e LR. No LR, a dissolução não alcança 0,1% do total e, no LP, 0,45% no ponto 1. Contudo, com a mistura extratora 5, o ataque é menor do que 0,05% no LR e cerca de 0,15% no LP.

A dissolução da ferridrita pelo extrator 5 foi de 0,1%, o que possibilita que seja retirada a gibbsita antes dos óxidos de ferro amorfos.

Quadro 41 – Extração de metais incubados no modelo GtS pelas misturas do planejamento de dissolução de óxidos de alumínio nos pontos 4 (NaOH 1 mol L⁻¹/EDTA 0,05 mol L⁻¹) e 5* (NaOH 1 mol L⁻¹/NaF 0,05 mol L⁻¹/ EDTA 0,025 mol L⁻¹)

Amostras	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	Fe
-----% de recuperação-----						
GtSI (4)	74,46 ± 0,27 ^A	60,23 ± 1,52 ^A	22,95 ± 0,46 ^A	63,42 ± 0,60 ^A	17,40 ± 0,07 ^A	0,13 ± 0,01 ^A
GtSI (5*)	33,38 ± 0,69 ^B	39,59 ± 0,37 ^B	0,06 ± 0,35 ^B	17,58 ± 0,83 ^B	12,81 ± 0,13 ^B	0,14 ± 0,01 ^A

Médias de três repetições. As médias seguidas de uma mesma letra, em uma mesma coluna, não diferem entre si pelo teste t a 5% de probabilidade.

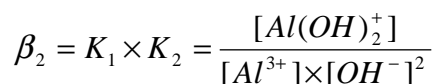
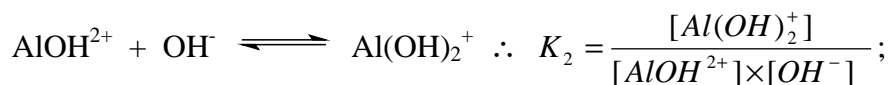
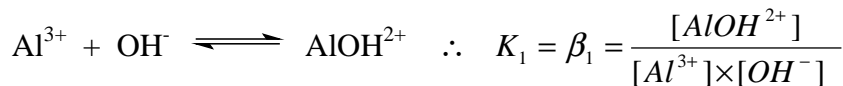
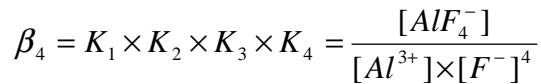
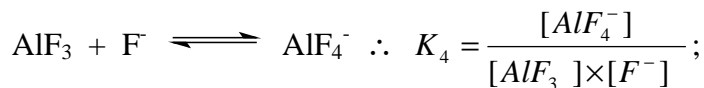
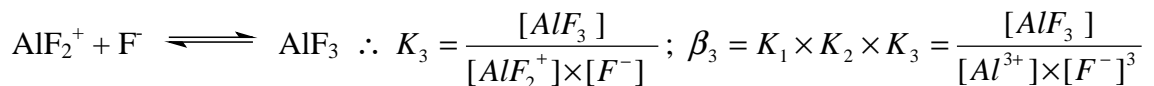
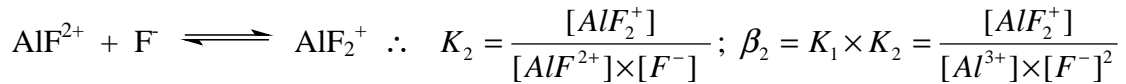
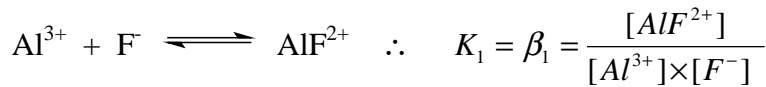


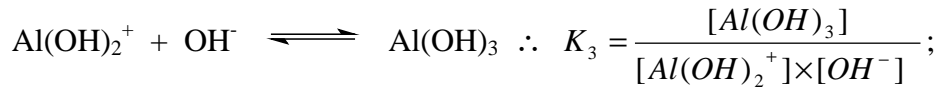
Figura 53 – Percentual do ferro total das amostras LP e LR dissolvido pelas misturas extratoras do planejamento de dissolução dos óxidos de alumínio cristalinos.

Propõe-se, portanto, como extrator de metais oclusos nos óxidos de alumínio 25 mL da mistura 5* (NaOH 1 mol L⁻¹/NaF 0,05 mol L⁻¹/EDTA 0,025 mol L⁻¹), agitando-se constantemente, por 20 minutos, a 70 °C, com a restrição da extração incompleta do cobre. Caso o objetivo seja apenas a retirada da gibbsita, sem a análise de metais pesados, pode-se utilizar a mistura binária NaOH/NaF (ponto 5).

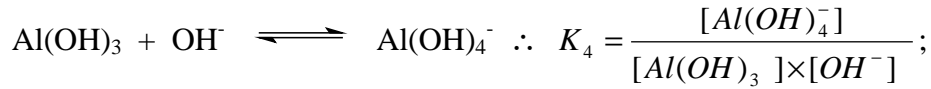
Um estudo teórico da quantidade máxima de gibbsita solubilizada pelos 25 mL do extrator, em cada mistura NaOH/NaF/EDTA, pode ser feito a partir dos equilíbrios termodinâmicos envolvidos, como mostrado a seguir.

Considerou-se que os principais equilíbrios envolvidos no processo de dissolução da gibssita pelas misturas NaOH/NaF/EDTA e as respectivas constantes são as seguintes:





$$\beta_3 = K_1 \times K_2 \times K_3 = \frac{[\text{Al(OH)}_3]}{[\text{Al}^{3+}] \times [\text{OH}^-]^3}$$



$$\beta_4 = K_1 \times K_2 \times K_3 \times K_4 = \frac{[\text{Al(OH)}_4^-]}{[\text{Al}^{3+}] \times [\text{OH}^-]^4}$$



Pode-se escrever a expressão do balanço de massa do alumínio em solução, da seguinte forma, em que CT_{Al} é a concentração total do alumínio em solução:

$$CT_{\text{Al}} = [\text{Al}^{3+}] + [\text{AlF}^{2+}] + [\text{AlF}_2^+] + [\text{AlF}_3] + [\text{AlF}_4^-] + [\text{AlOH}^{2+}] + [\text{Al(OH)}_2^+] + [\text{Al(OH)}_3] + [\text{Al(OH)}_4^-] + [\text{Al-EDTA}]$$

Rearranjando as expressões das constantes de estabilidade dos diversos complexos e substituindo-as na expressão do balanço de massa, tem-se

$$CT_{\text{Al}} = [\text{Al}^{3+}] + \beta_1 \times [\text{Al}^{3+}] \times [\text{F}^-] + \beta_2 \times [\text{Al}^{3+}] \times [\text{F}^-]^2 + \beta_3 \times [\text{Al}^{3+}] \times [\text{F}^-]^3 + \beta_4 \times [\text{Al}^{3+}] \times [\text{F}^-]^4 + \beta_1 \times [\text{Al}^{3+}] \times [\text{OH}^-] + \beta_2 \times [\text{Al}^{3+}] \times [\text{OH}^-]^2 + \beta_4 \times [\text{Al}^{3+}] \times [\text{OH}^-]^4 + K_f \times [\text{Al}^{3+}] \times [\text{EDTA}]$$

A fração solúvel não complexada, chamada f_0 , é definida por $f_0 = \frac{[\text{Al}^{3+}]}{CT_{\text{Al}}}$

$$f_0 = \frac{[\text{Al}^{3+}]}{CT_{\text{Al}}} = \frac{1}{1 + \beta_1 \times [\text{F}^-] + \beta_2 \times [\text{F}^-]^2 + \beta_3 \times [\text{F}^-]^3 + \beta_4 \times [\text{F}^-]^4 + \beta_1 \times [\text{OH}^-] + \beta_2 \times [\text{OH}^-]^2 + \beta_4 \times [\text{OH}^-]^4 + K_f \times [\text{EDTA}]}$$

Como $[\text{Al}^{3+}] = f_0 \times CT_{\text{Al}}$ e a solubilidade da gibbsita (mol L^{-1}) = $S = CT_{\text{Al}} = [\text{OH}^-]/3$, pode-se substituir $[\text{Al}^{3+}] = f_0 \times CT_{\text{Al}}$ na expressão do K_{ps} da gibbsita, resultando

$$K_{ps} = [\text{Al}^{3+}] \times [\text{OH}^-]^3 = f_0 \times S \times (3S)^3 \quad \therefore K_{ps} = f_0 \times 27S^4 \quad \therefore S = \sqrt[4]{\frac{K_{ps}}{f_0 \times 27}}$$

Assim, calculando f_0 , obtêm-se a solubilidade da gibbsita e, a partir dessa última, a massa possível de ser solubilizada, para determinado volume de solução extratora. Considerando-se 25 mL de solução extratora, a massa de gibbsita extraída é calculada pela seguinte expressão:

$$m_{Gib} = S \times MM_{Gib} \times vol = S \times 78 \times 0,025$$

sendo

m_{Gib} = massa (g) de gibbsita dissolvida;

MM_{Gib} = massa molar da gibbsita (g/mol); e

vol = volume da solução extratora (L).

Para o cálculo das massas de gibbsita dissolvidas para quaisquer misturas dos três componentes, utilizaram-se as expressões do cálculo de f_0 e da massa de gibbsita dissolvida, alimentadas com as constantes mostradas no Quadro 42.

Quadro 42 – Constantes utilizadas nos cálculos de dissolução da gibbsita (valores em logaritmos)

	$Al^{3+} - F^-$	$Al^{3+} - OH^-$	$Al^{3+} - EDTA$	$\log K_{ps} - Gb$
$\text{Log}\beta_1$	6,98	8,98	16,13	-33,96
$\text{Log}\beta_2$	12,6	18,7	--	--
$\text{Log}\beta_3$	16,65	27,01	--	--
$\text{Log}\beta_4$	19,03	32,67	--	--

Fonte: LINDSAY (1979) e SKOOG et al. (1996).

Os valores de f_0 , a solubilidade (S) e a massa teórica de Gb capaz de ser dissolvida por cada mistura extratora estão apresentados no Quadro 43.

Observou-se pela massa de gibbsita que, teoricamente, pode ser dissolvida em 25 mL de extrator a seguinte ordem, em relação às misturas do

planejamento: 1 > 8 > 5 = 4 > 7 > 9 = 10 > 2 > 6 > 3. Esta ordem está de pleno acordo com os resultados anteriormente discutidos. No gráfico da %Al dissolvido contra os valores de $-\log f_0$ (Figura 54), demonstra-se que a estimativa de dissolução de gibbsita pelas expressões deduzidas está de acordo com os valores reais. As pequenas diferenças quanto à ordem, conforme já discutido, devem ser função das diferenças nas velocidades de dissolução das diferentes misturas, que as equações termodinâmicas não prevêem.

Quadro 43 – Valores de f_0 , solubilidade (S) e massa teórica de gibbsita capaz de ser dissolvida por cada mistura extratora do planejamento de dissolução dos óxidos de alumínio cristalinos

Nº plan.	Solução Extratora (mol L ⁻¹)			f_0	S (mol L ⁻¹)	m _{Gb} (g)
	[NaOH]	[NaF]	[EDTA]			
1	2,0	0	0	1,34x10 ⁻³⁴	0,418	0,8142
2	0	0,2	0	5,50x10 ⁻¹⁷	1,65x10 ⁻⁵	3,21x10 ⁻⁵
3	0	0	0,1	7,69x10 ⁻¹⁶	8,52x10 ⁻⁶	1,66x10 ⁻⁵
4	1,0	0	0,05	2,14x10 ⁻³³	0,209	0,4071
5	1,0	0,1	0	2,14x10 ⁻³³	0,209	0,4071
6	0	0,1	0,1	4,08x10 ⁻¹⁶	9,99x10 ⁻⁶	1,95x10 ⁻⁵
7	0,667	0,067	0,033	1,08x10 ⁻³²	0,139	0,2714
8	1,334	0,034	0,017	6,75x10 ⁻³⁴	0,278	0,5429
9	0,336	0,034	0,067	1,68x10 ⁻³¹	0,070	0,1368
10	0,336	0,1334	0,017	1,68x10 ⁻³¹	0,070	0,1368

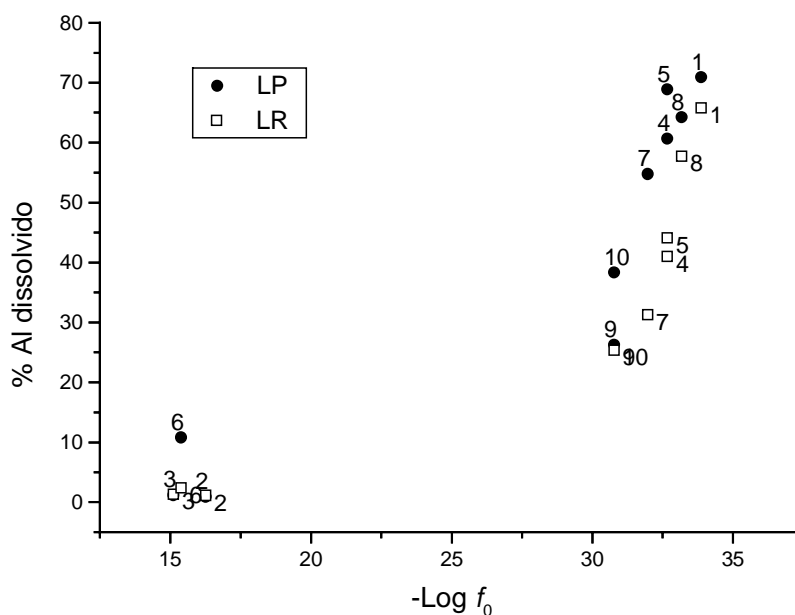


Figura 54 – Percentual de dissolução de Al das amostras LP e LR *versus* $-\text{Log } f_0$.

4.5.6. Metais adsorvidos fortemente ou ocluídos em óxidos de ferro cristalinos

Para otimização da dissolução dos óxidos de ferro cristalinos, elaboraram-se dois planejamentos experimentais contendo agentes redutores. Um primeiro, constituído de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, citrato de sódio e EDTA, foi montado conforme descrito no Quadro 12. Trata-se de misturas extratoras levemente alcalinas, contendo EDTA para a complexação dos metais pesados de interesse e citrato para complexação do Fe (II). Um segundo planejamento é composto por uma mistura de ácido ascórbico, ácido clorídrico e citrato. Nesse caso, são misturas extratoras muito ácidas, contendo cloreto e citrato para complexar o ferro e outros cátions e o ácido ascórbico como redutor. Para fins de comparação, testaram-se os métodos propostos por SHUMAN (1985) e AGUILERA e JACKSON (1956), com os componentes-modelo e concentrados de óxidos de ferro dos solos.

Os modelos utilizados nos testes de dissolução foram HmS e GtAl, com a ressalva de que, para o procedimento com as misturas ácido clorídrico/ácido ascórbico/citrato, ainda foram utilizados modelos naturais, na avaliação da velocidade de dissolução e quantidade dissolvida.

4.5.6.1. Extração com ditionito/EDTA/citrato

A extração de Fe das amostras GtAl e HmS atingiu patamares em torno de 100% em todos os pontos do planejamento, exceto os pontos 5, 6 e 7, Figura 55(e), que correspondem às misturas menos concentradas em ditionito (Quadro 12). Os gráficos de dissolução das duas amostras avaliadas são muito semelhantes quanto ao formato, o que indica que não deve haver diferenças significativas no mecanismo e na cinética de dissolução dos óxidos avaliados.

Embora a dissolução do Fe tenha sido completa, na maioria das misturas testadas a recuperação dos metais não acompanhou essa tendência. Observou-se, ainda, que a capacidade de recuperação variava muito com a natureza do metal, não dependendo apenas do grau de solubilização da fase sólida em que esse metal estava ligado. De maneira geral, Pb, Cd e Ni foram os que apresentaram maiores recuperações.

Os resultados de recuperação de Zn não foram apresentados, dada a elevadíssima variação apresentada entre as replicatas, o que anula completamente a confiabilidade dos resultados. JACKSON (1979), SHUMAN (1985) e outros alertaram para a elevada contaminação do ditionito por Zn^{2+} . Provavelmente, este tenha sido o motivo do problema citado, embora a concentração de Zn dos brancos de ditionito não tenha sido tão elevada. Esses mesmos autores comentaram sobre outra limitação do uso de ditionito, referente à precipitação de sulfetos pouco solúveis dos metais pesados.

Testes preliminares, com soluções-padrão de todos os metais, foram efetuados com vistas a ajustar o melhor pH da solução de ditionito e a concentração de EDTA, no sentido de evitar a precipitação de sulfetos e outros

sais pouco solúveis. O pH próximo da neutralidade e as baixas concentrações de EDTA ($\sim 0,01 \text{ mol L}^{-1}$) evitaram a formação de precipitados. AGUILERA e JACKSON (1956) e RUEDA et al. (1992) alertaram para o fato da elevada decomposição do ditionito em meio ácido, com geração de sulfeto e enxofre coloidal. HOLMGREN (1967) observou a formação de SO_2 em soluções mais ácidas. Todos os autores concordaram que a decomposição é mais pronunciada quando a temperatura se eleva, sendo $40 \text{ }^\circ\text{C}$ um valor adequado. Segundo RUEDA et al. (1992), o pH mais baixo e as elevadas temperaturas de algumas metodologias com ditionito são as causas da necessidade de várias extrações sucessivas para atingir 100% de dissolução do Fe.

A importância do EDTA na recuperação dos metais fica clara nos dois primeiros pontos, que são os mais concentrados em ditionito, com pouco EDTA e citrato (Figura 55). Nesses pontos, ocorre redução na recuperação de todos os metais, sendo mais pronunciada para o Pb e para o Cd, que formam os sulfetos menos solúveis, principalmente na amostra GtAl. O cobre, que também forma sulfetos de muito baixa solubilidade, constitui um caso à parte, discutido posteriormente.

As misturas extratoras mostraram-se muito ineficientes na recuperação do Cu, de ambas as amostras, em todos os pontos. Uma vez que as fases sólidas foram completamente solubilizadas, a turvação observada nas soluções denunciava a formação de precipitados. Poderia se questionar por que o EDTA não complexou o Cu^{2+} , mantendo-o em solução, como esperado. O que provavelmente ocorreu foi a redução do Cu^{2+} a Cu^+ , pelo ditionito a quente, com posterior precipitação do Cu_2S ($k_{ps} = 2,24 \times 10^{-48}$), muito menos solúvel do que o CuS ($k_{ps} = 2,28 \times 10^{-36}$). Ao mesmo tempo, os quelatos de metais monovalentes com EDTA são de baixa estabilidade, de forma que a dissolução do sulfeto de cobre (I) não ocorreu.

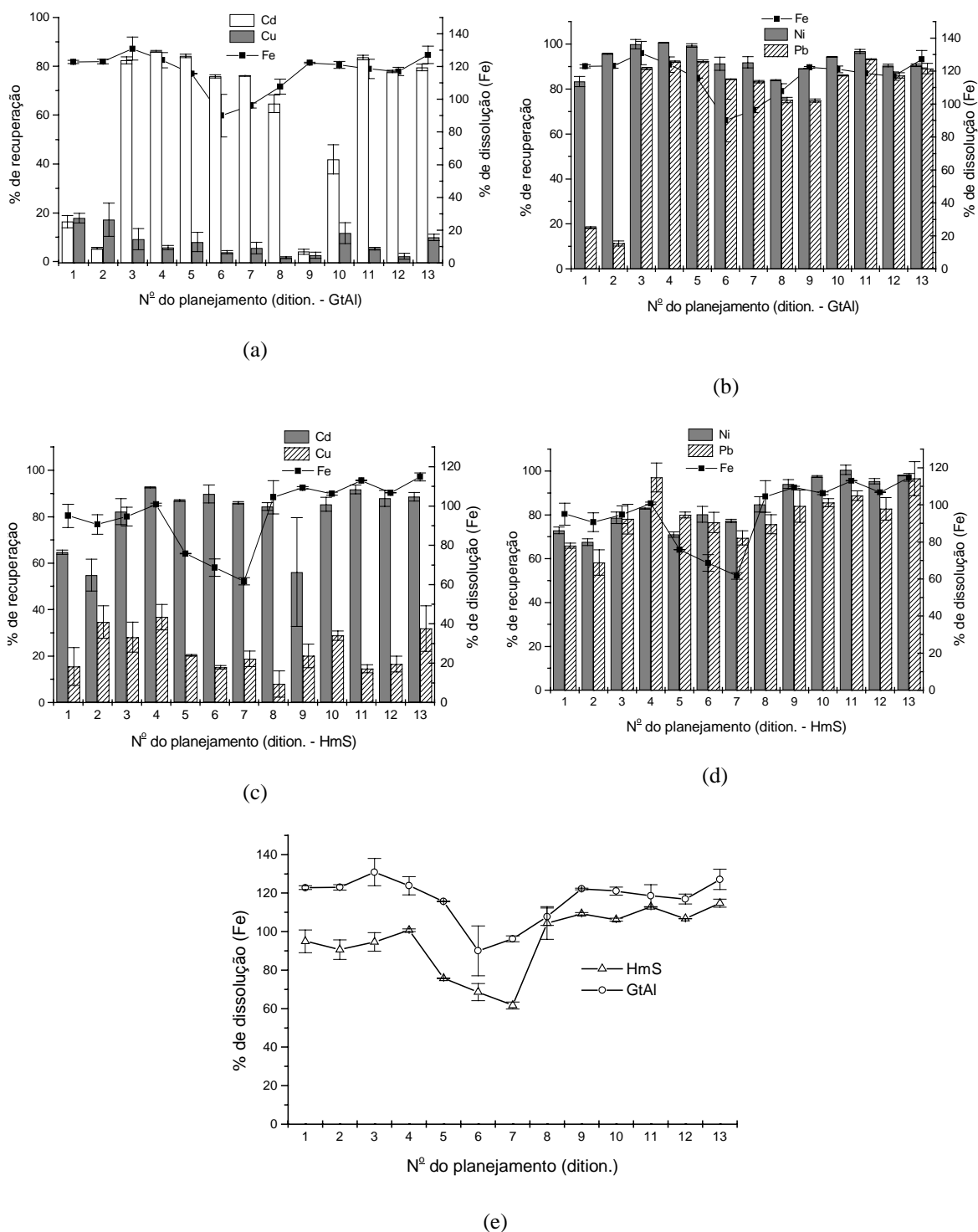


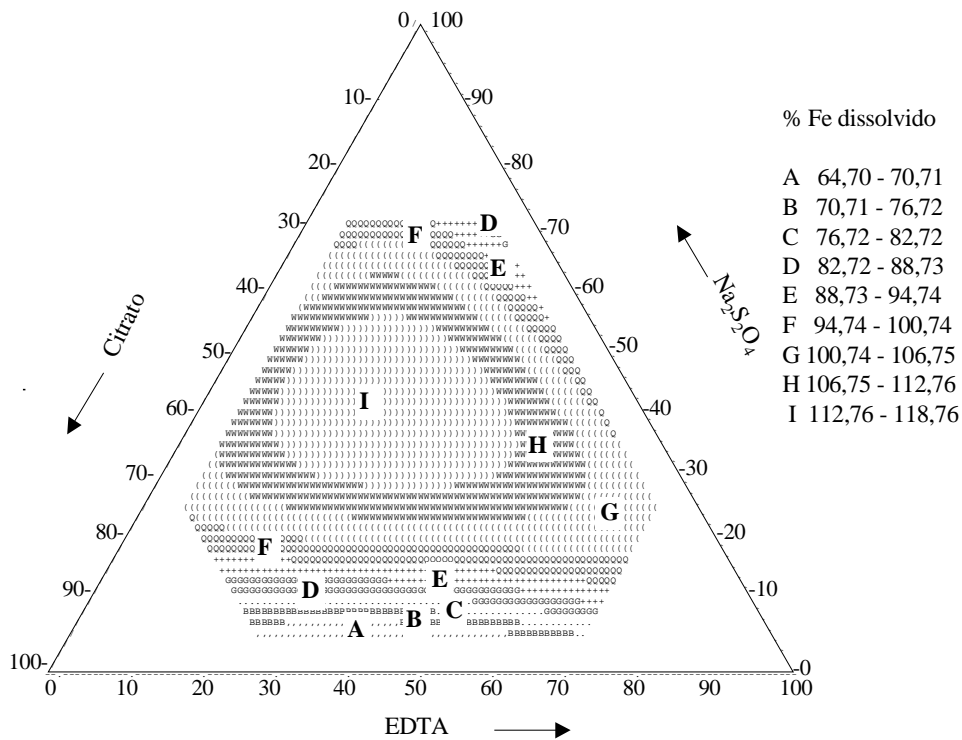
Figura 55 – Percentuais de recuperação de Cd, Cu, Ni, Pb, Zn e Fe obtidos de amostras de HmS e GtAl pelas misturas extradoras do planejamento de dissolução de óxidos de Fe cristalinos com ditionito/citrato/EDTA.

Os diagramas ternários dos percentuais de extração dos metais pelas misturas do planejamento são mostrados nas Figuras 56 a 59 e os coeficientes das equações de regressão, nos Quadros 44 e 45. Os gráficos e os coeficientes dos metais Zn e Cu não foram apresentados, uma vez que não houve bom ajuste dos modelos de regressão.

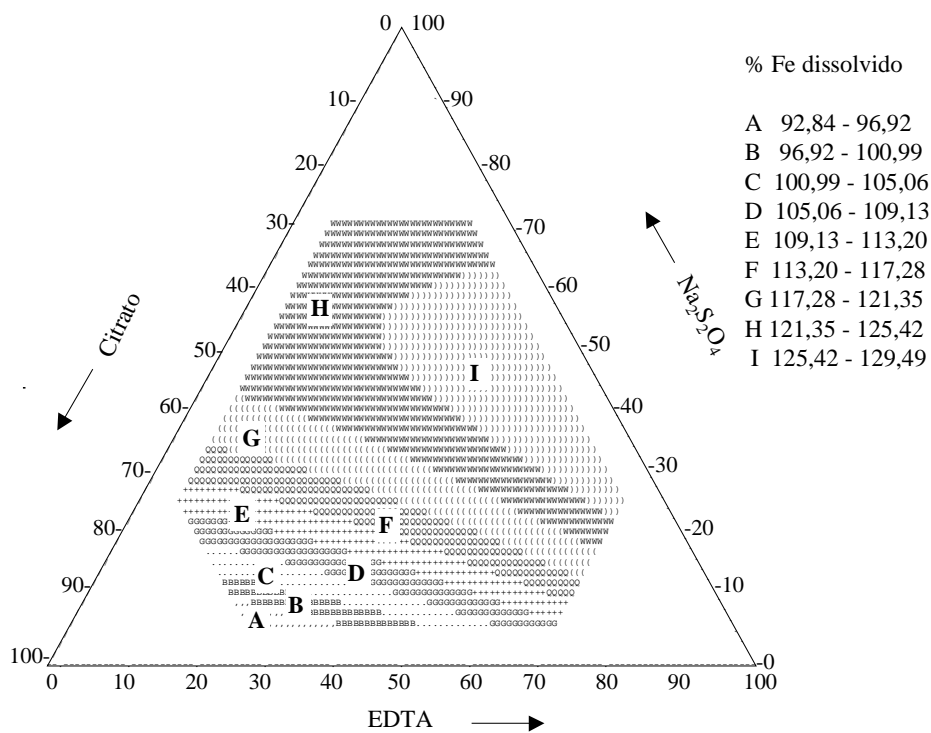
A região de máxima dissolução, de ambas as amostras, não foi verificada nas regiões onde a concentração de ditionito é máxima (Figura 56). Isso se deve à importância fundamental dos agentes complexantes na dissolução dos óxidos de ferro (AGUILERA e JACKSON, 1956; RUEDA et al., 1992). Segundo RUEDA et al. (1992), a adsorção dos quelantes à superfície dos óxidos favorece a transferência de elétrons do redutor para os íons Fe (III), em um primeiro momento. Em uma segunda etapa, os complexos entre o ligante e o Fe (II) são solubilizados, e o processo se reinicia.

Para a dissolução de ambas as amostras, a interação entre o citrato e o ditionito foi significativa (Quadros 44 e 45), enquanto a interação ditionito/EDTA não foi significativa. Isso não significa que esse componente não seja importante na dissolução dos óxidos de ferro testados, uma vez que em todos os casos havia a presença de uma concentração mínima de $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ desse componente (Quadro 12). Além disso, a interação de terceira ordem, na HmS, mostrou-se muito importante na definição da eficiência da extração.

As regiões de máxima dissolução (I) de ambas as amostras situaram-se em regiões com tendências diferenciadas. Na amostra HmS, o máximo de dissolução estava circunscrito no simplex, Figura 56(a), enquanto na amostra GtAl existe uma tendência de crescimento nas misturas mais pobres em citrato e ricas em EDTA, Figura 56(b). Contudo, entre 50% e 80% de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ nas misturas, as regiões de máximo foram coincidentes.



(a)



(b)

Figura 56 – Projeções das superfícies de resposta da dissolução percentual de Fe das superfícies dos modelos HmS (a) e GtAl (b) na região experimental do modelo dissolução dos óxidos de ferro cristalinos pela mistura ditionito/EDTA/citrato.

Os metais mais sensíveis à precipitação na forma de sulfetos, Cd e Pb, possuem regiões de máximo deslocadas para regiões de menores proporções de ditionito e maiores proporções dos agentes complexantes (Figuras 57 e 59), principalmente EDTA. No caso do Cd, as regiões de máxima recuperação englobam as misturas com concentração mínima de ditionito, embora essas misturas sejam ineficientes na dissolução dos óxidos. O efeito inibidor do ditionito na extração do Cd refletiu-se em um efeito antagonístico na amostra GtAl (Quadro 45) e na ausência de significância do coeficiente b_1 , na amostra HmS (Quadro 44). Esse resultado é de fácil compreensão, uma vez que as interações do Cd com os óxidos de ferro são as mais fracas, dentre os metais testados, somado à possibilidade da precipitação do CdS, ou do CdSO₃, para elevadas concentrações de ditionito. Assim, não é necessária a dissolução da fase sólida na recuperação do Cd adsorvido, sendo apenas importante em casos de oclusão e co-precipitação.

Quadro 44 – Coeficientes de modelagem do planejamento de dissolução de hematita sintética para as percentagens de recuperação de Fe, Cd, Cu, Ni, Pb e Zn. Fórmula genérica: $Y = b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3$, em que $X_1 = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 0,5 mol L⁻¹; $X_2 = \text{EDTA}$ 0,1 mol L⁻¹; e $X_3 = \text{.citrato de sódio}$ 0,6 mol L⁻¹, pH 7,3

Metal	Modelo	Coeficientes da Modelagem ± Desvio-padrão							R ²
		b ₁	b ₂	b ₃	b ₁₂	b ₁₃	b ₂₃	b ₁₂₃	
Fe	Cúbico especial	53,774 ^{0,5*} (± 14,443)	106,971 ^{0,1*} (± 14,443)	75,384 ^{0,1*} (± 14,443)	29,678 ^{ns} (± 66,214)	152,699 ^{5*} (± 66,214)	-172,129 ^{5*} (± 66,214)	994,470 ^{0,5*} (± 245,031)	0,901
Cd	Quadrático	16,620 ^{ns} (± 17,924)	76,995 ^{0,5*} (± 17,924)	72,751 ^{0,5*} (± 17,924)	141,511 ^{5*} (± 63,801)	93,485 ^{ns} (± 63,801)	57,866 ^{ns} (± 63,801)	--- ---	0,556
Ni	Cúbico especial	20,189 ^{2*} (± 7,446)	55,396 ^{0,1*} (± 7,446)	52,615 ^{0,1*} (± 7,446)	146,338 ^{0,5*} (± 34,134)	196,358 ^{0,1*} (± 34,134)	61,725 ^{ns} (± 34,134)	427,289 ^{1*} (± 126,314)	0,879
Pb	Quadrático	-1,421 ^{ns} (± 12,481)	78,153 ^{0,1*} (± 12,481)	34,114 ^{2*} (± 12,481)	166,965 ^{0,5*} (± 44,427)	266,988 ^{0,1*} (± 44,427)	60,897 ^{ns} (± 44,427)	--- ---	0,735

* Nível de significância pelo teste t e ns não-significativo pelo teste t a 5% de probabilidade.

Quadro 45 – Coeficientes de modelagem do planejamento de dissolução de goethita sintética com 12% de Al para as percentagens de recuperação de Fe, Cd, Cu, Ni, Pb e Zn. Fórmula genérica: $Y = b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3$, em que $X_1 = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 0,5 mol L⁻¹; $X_2 = \text{EDTA}$ 0,1 mol L⁻¹; e $X_3 = \text{citrato de sódio}$ 0,6 mol L⁻¹, pH 7,3

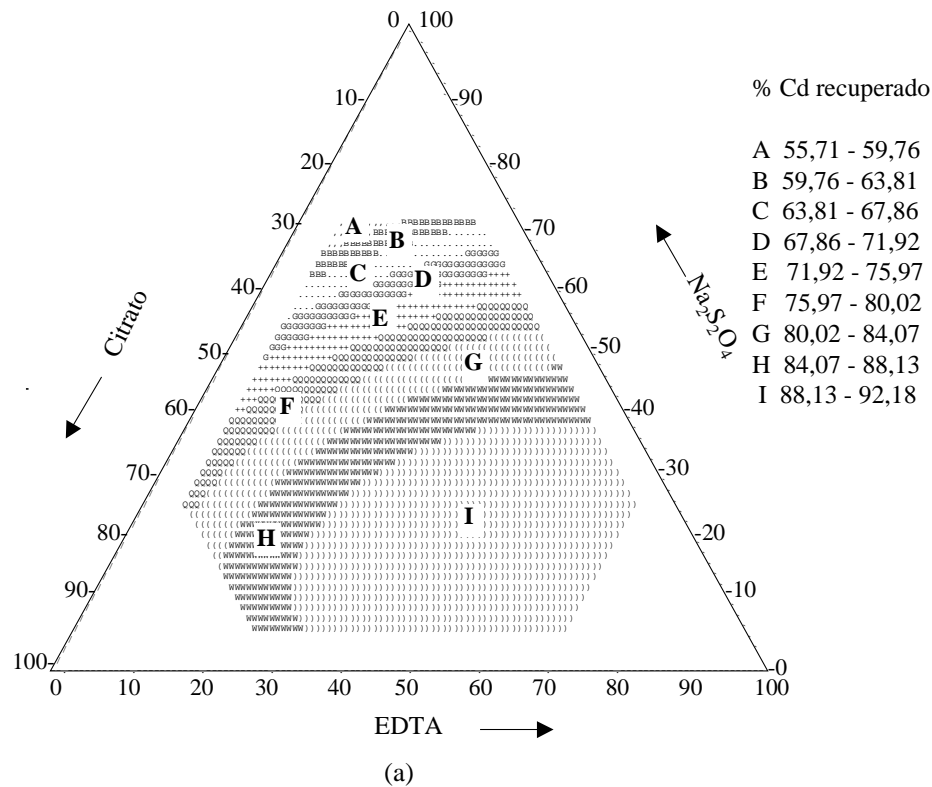
Metal	Modelo	Coeficientes da Modelagem ± Desvio-padrão						R ²
		b ₁	b ₂	b ₃	b ₁₂	b ₁₃	b ₂₃	
Fe	Quadrático	9,902 ^{0,1*} (± 1,274)	11,729 ^{0,1*} (± 1,274)	7,858 ^{0,1*} (± 1,274)	8,652 ^{ns} (± 4,534)	13,839 ^{2*} (± 4,534)	-1,349 ^{ns} (± 4,534)	0,706
Cd	Quadrático	-84,306 ^{0,1*} (± 5,485)	68,291 ^{0,1*} (± 5,485)	66,718 ^{0,1*} (± 5,485)	318,230 ^{0,1*} (± 19,523)	123,919 ^{0,1*} (± 19,523)	52,860 ^{2*} (± 19,523)	0,838
Ni	Quadrático	86,614 ^{0,1*} (± 3,567)	101,266 ^{0,1*} (± 3,567)	87,733 ^{0,1*} (± 3,567)	29,136 ^{5*} (± 12,698)	-12,824 ^{0,1*} (± 12,698)	-4,588 ^{0,1*} (± 12,698)	0,807
Pb	Quadrático	-111,870 ^{0,1*} (± 2,341)	62,891 ^{0,1*} (± 2,341)	34,113 ^{0,1*} (± 2,341)	389,709 ^{0,1*} (± 8,332)	409,829 ^{0,1*} (± 8,332)	121,637 ^{0,1*} (± 8,332)	0,891

* Nível de significância pelo teste t e ns não-significativo pelo teste t a 5% de probabilidade.

No caso do Pb, a tendência foi a mesma da discutida para o Cd. Na amostra HmS, o coeficiente da equação de regressão que representa o efeito do ditionito não foi significativo, enquanto na amostra GtS ele foi negativo e significativo a 0,1% de probabilidade. Em ambas as amostras, observou-se que o ditionito provocava redução na resposta, e os complexantes causaram aumento. Provavelmente, isso se deva à retirada do metal da superfície, pelos complexantes, associada à possibilidade de precipitação do PbS e do PbSO₃. Contudo, em ambos os casos, os coeficientes positivos de maior importância foram os relacionados com as interações entre o ditionito e os agentes complexantes (b_{13}) e (b_{12}), evidenciando-se a importância da dissolução dos óxidos de ferro para minimizar a própria readsorção no óxido remanescente.

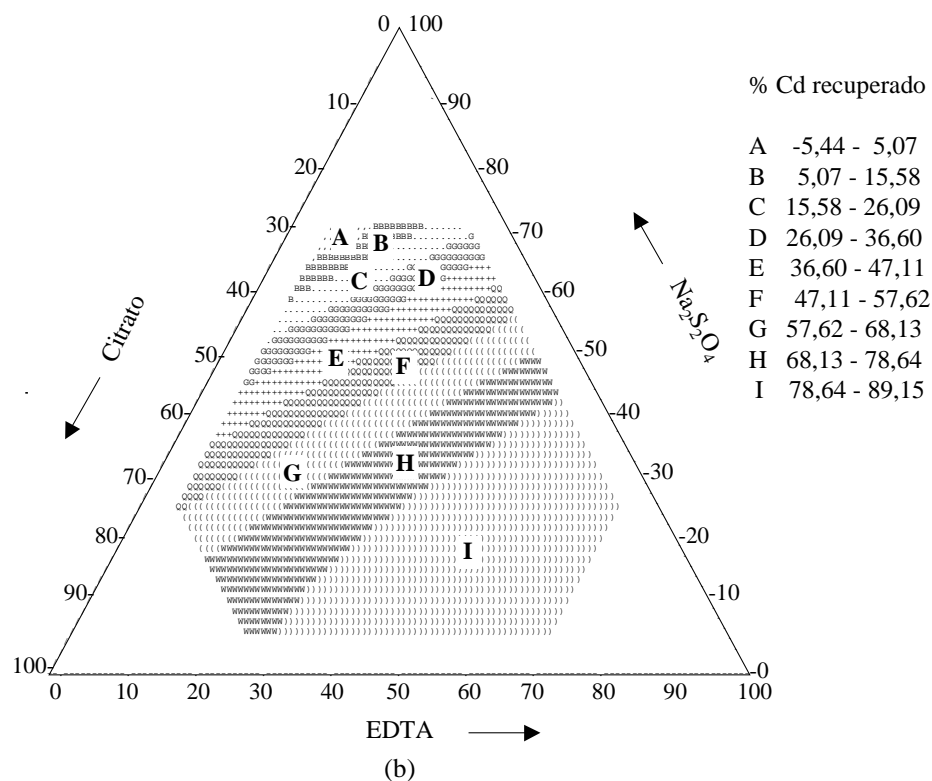
O Ni extraído da amostra HmS apresentou tendência semelhante à do Fe da mesma amostra, com várias misturas coincidindo na região de máximo e está circunscrita na região mais central do simplex. Essa concordância indicou que há readsorção do Ni extraído mais forte na amostra de hematita do que na de goethita. De fato, os resultados do Quadro 28 confirmam a maior afinidade do metal pela hematita. Os elevados coeficientes das interações ditionito/EDTA, em ambas as amostras, e o coeficiente da interação de terceira ordem positivo, na amostra HmS, evidenciam a importância tanto da dissolução da fase sólida quanto da necessidade da formação de complexos solúveis que mantêm esse metal em solução.

Embora os resultados experimentais e os modelos matemáticos gerados tenham sido muito úteis na descrição das interações químicas do sistema metal-fase sólida-extrator, considerou-se o ditionito um extrator inadequado para a recuperação de metais pesados associados aos óxidos de ferro, apesar da eficiência em dissolver os últimos. Talvez um tratamento ácido e oxidante, após a dissolução dos óxidos pelo ditionito, resolva o problema da precipitação dos sulfetos. Mesmo aí, dependendo da quantidade de sulfeto de chumbo precipitada, haveria o risco de o metal permanecer precipitado na forma de PbSO₄.



% Cd recuperado

- A 55,71 - 59,76
- B 59,76 - 63,81
- C 63,81 - 67,86
- D 67,86 - 71,92
- E 71,92 - 75,97
- F 75,97 - 80,02
- G 80,02 - 84,07
- H 84,07 - 88,13
- I 88,13 - 92,18



% Cd recuperado

- A -5,44 - 5,07
- B 5,07 - 15,58
- C 15,58 - 26,09
- D 26,09 - 36,60
- E 36,60 - 47,11
- F 47,11 - 57,62
- G 57,62 - 68,13
- H 68,13 - 78,64
- I 78,64 - 89,15

Figura 57 – Projeções das superfícies de resposta da recuperação percentual de Cd das superfícies dos modelos HmS (a) e GtAl (b) na região experimental do modelo dissolução dos óxidos de ferro cristalinos pela mistura ditionito/EDTA/citrato.

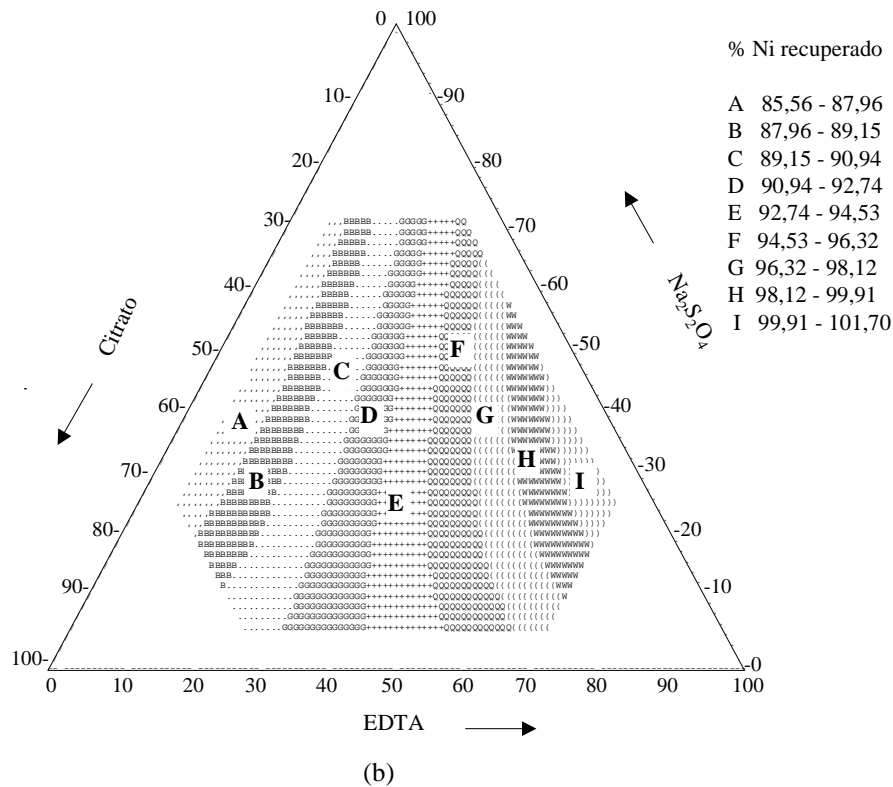
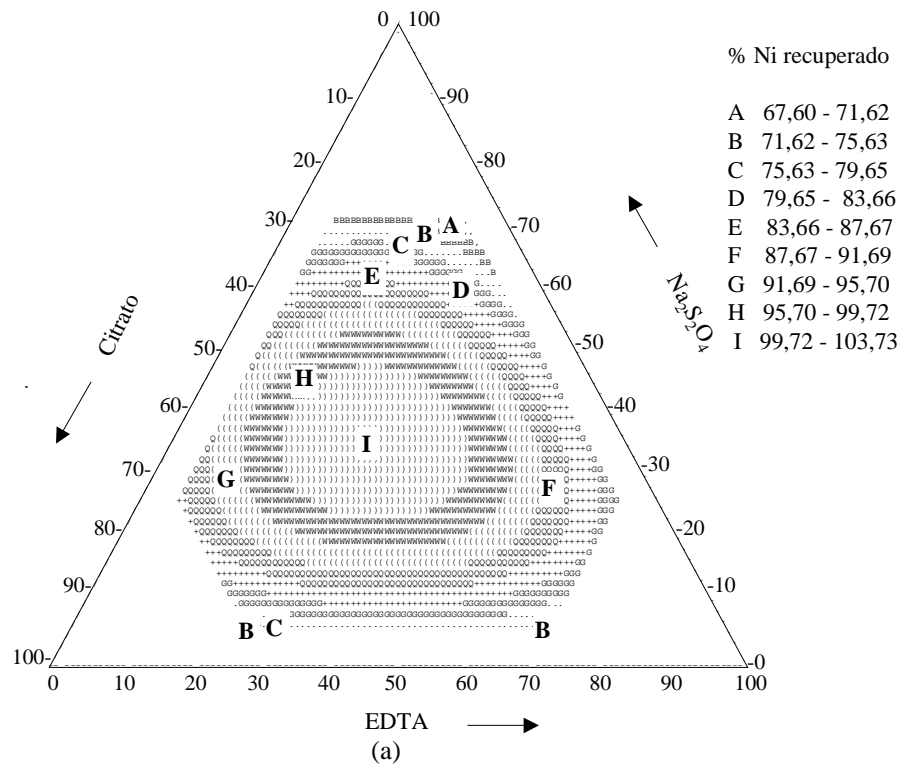
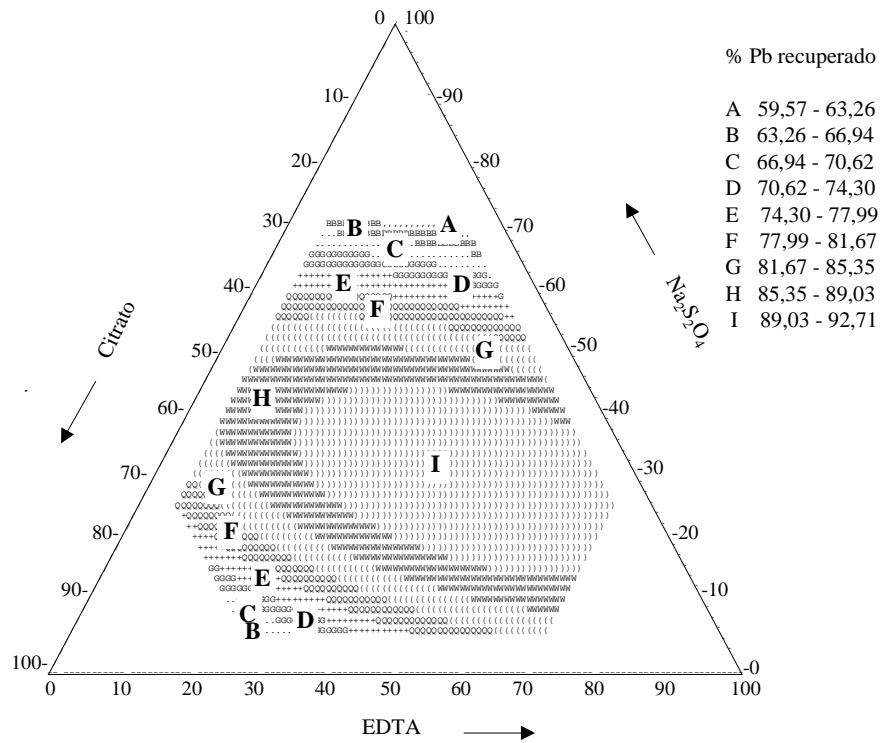
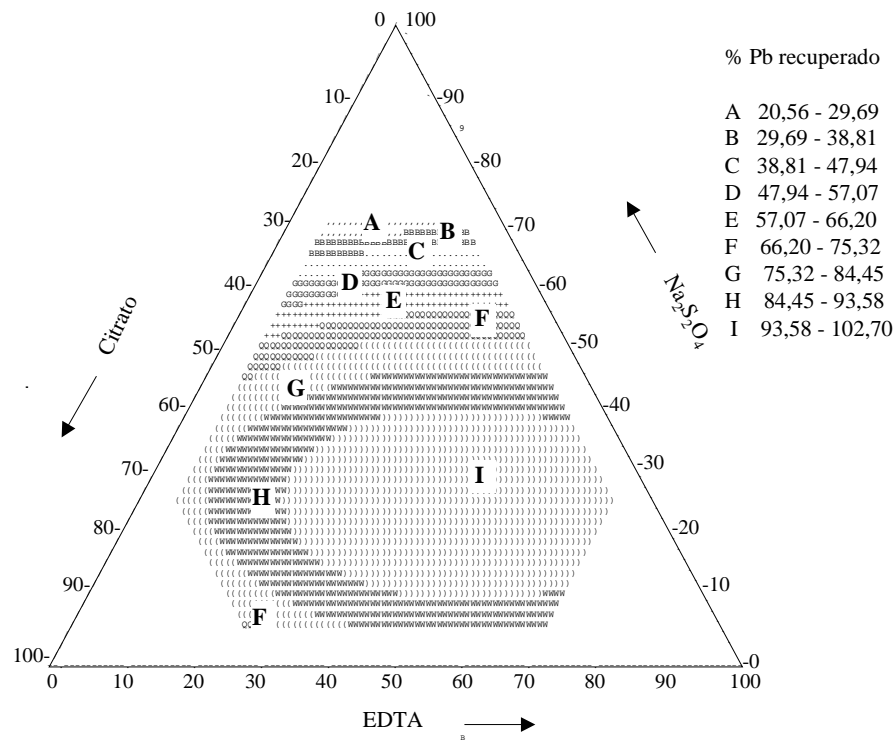


Figura 58 – Projeções das superfícies de resposta da recuperação percentual de Ni das superfícies dos modelos HmS (a) e GtAl (b) na região experimental do modelo dissolução dos óxidos de ferro cristalinos pela mistura ditionito/EDTA/citrato.



(a)



(b)

Figura 59 – Projeções das superfícies de resposta da recuperação percentual de Pb das superfícies dos modelos HmS (a) e GtAl (b) na região experimental do modelo dissolução dos óxidos de ferro cristalinos pela mistura ditionito/EDTA/citrato.

4.5.6.2. Extração com HCl/ác. ascórbico/citrato

Na Figura 60, mostram-se os resultados percentuais de dissolução das amostras HmS e GtAl pelas misturas de HCl/ác. ascórbico/citrato, detalhadas no Quadro 13. Observa-se, nesse quadro, que a amostra de hematita é mais facilmente atacada do que a de goethita e que os gráficos, embora com algumas semelhanças, apresentam pontos (3, 4, 9 e 13) onde a hematita é mais sujeita à dissolução, comparativamente à goethita. Isso pode indicar mecanismos diferentes para dissolução dos dois óxidos, com a ressalva de que na hematita pesa mais a redução pelo ácido ascórbico, sendo a formação de clorocomplexos mais importante na dissolução da goethita, de forma que a redução na concentração de HCl afeta mais esta última.

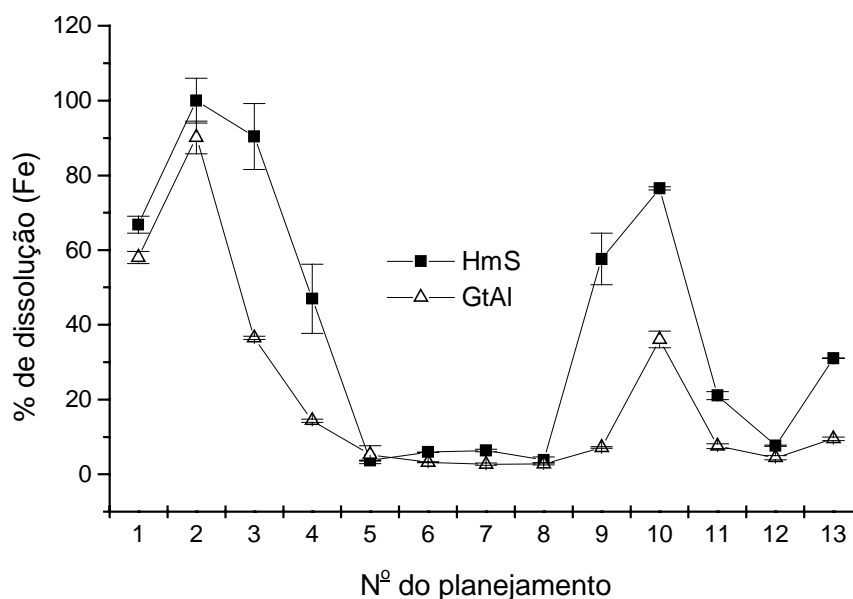


Figura 60 – Percentuais de recuperação de Fe obtidos de amostras de HmS e GtAl pelas misturas extratoras do planejamento de dissolução de óxidos de Fe cristalinos com HCl/ác. ascórbico/citrato.

Diferentemente da extração com misturas contendo ditionito, apenas no ponto 2 (HCl 4,2 mol L⁻¹; ác. asc. 0,0375 mol L⁻¹; e citrato 0,01 mol L⁻¹) atingiu-se a dissolução completa. Com essa mistura, 20 minutos de agitação a 70 °C eram suficientes para uma dissolução completa (visual) da HmS, enquanto a goethita necessitava de mais de 30 minutos.

A contribuição sinérgica da mistura ficou evidente, uma vez que o HCl 6 mol L⁻¹ (ponto 1) não conseguiu dissolver os óxidos de forma tão rápida e eficiente.

As projeções das superfícies de resposta da dissolução de Fe das amostras HmS e GtAl (Figura 61) evidenciaram que a região de máxima extração se limitasse a uma estreita faixa nas proximidades do ponto 2. Na amostra HmS, outra região, compreendendo o ponto 1 e o ponto 10, dissolveu acima de 91% do ferro da amostra. Na GtAl, o ponto 10 não foi tão eficiente quanto na amostra HmS.

Observou-se, em ambos os casos, que o ácido ascórbico exerce papel fundamental que só se reveste em elevada eficiência na presença dos demais componentes da mistura. Na amostra HmS, os coeficientes da equação de regressão indicaram interações positivas e significativas, principalmente entre o HCl e o ácido ascórbico, enquanto os coeficientes puros de citrato e ácido ascórbico foram negativos (Quadro 46). Está demonstrado neste quadro que, embora esses reagentes sejam fundamentais na elevação da “performance” do extrator, sozinhos ou em proporções muito elevadas não são eficientes. As regiões delimitadas na Figura 61(a) demonstram visualmente essa tendência. Na amostra GtAl, os efeitos principais do citrato e do ácido ascórbico foram positivos e nenhuma das interações de segunda ordem foi favorável ao aumento da dissolução (Quadro 46). Entretanto, a interação de terceira ordem foi altamente positiva e significativa, indicando a importância da atuação conjunta dos três componentes.

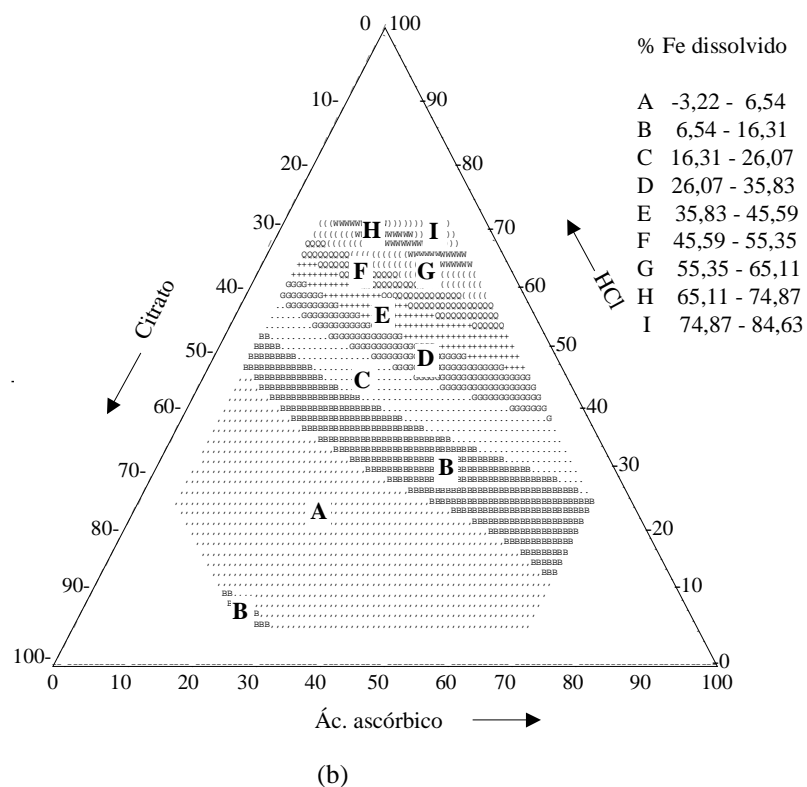
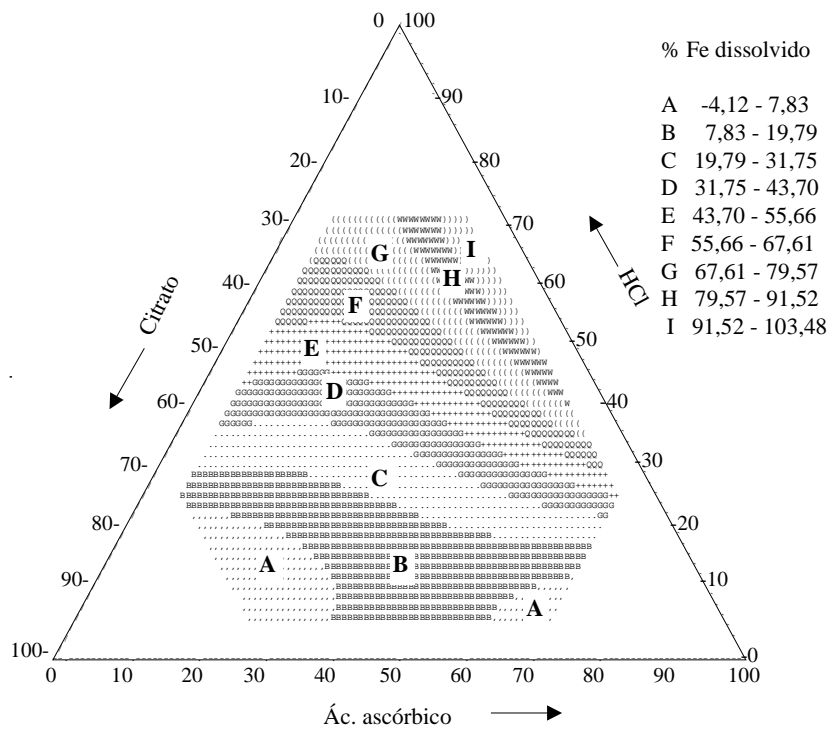


Figura 61 – Projeções das superfícies de resposta da dissolução percentual de Fe das superfícies dos modelos HmS (a) e GtAl (b) na região experimental do modelo dissolução dos óxidos de ferro cristalinos pela mistura HCl/ácido ascórbico/citrato.

Quadro 46 – Coeficientes de modelagem do planejamento de dissolução de óxidos sintéticos de ferro para as percentagens de dissolução de Fe. Fórmula genérica: $Y = b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3$, em que $X_1 = \text{HCl } 6 \text{ mol L}^{-1}$; $X_2 = \text{ácido ascórbico } 0,15 \text{ mol L}^{-1}$; e $X_3 = \text{citrato de sódio (pH 4,7) } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$

Amostra	Modelo	Coeficientes da Modelagem (\pm Desvio-padrão)						
		b_1	b_2	b_3	b_{12}	b_{13}	b_{23}	b_{123}
Al-goethita	Cúbico especial	193,169 ^{0,1*} ($\pm 6,195$)	24,776 ^{0,5*} ($\pm 6,195$)	47,247 ^{0,1*} ($\pm 6,195$)	-259,389 ^{0,1*} ($\pm 28,402$)	-456,642 ^{0,1*} ($\pm 28,402$)	-139,384 ^{0,1*} ($\pm 28,402$)	454,176 ^{0,1*} ($\pm 105,106$)
Hematita sintética	Cúbico especial	63,901 ^{0,5*} ($\pm 16,947$)	-69,236 ^{0,5*} ($\pm 16,947$)	-66,426 ^{0,5*} ($\pm 16,947$)	452,912 ^{0,1*} ($\pm 77,690$)	237,650 ^{2*} ($\pm 77,690$)	325,067 ^{0,5*} ($\pm 77,690$)	-1526,265 ^{0,1*} ($\pm 287,490$)

* Nível de significância pelo teste t e ns não-significativo pelo teste t a 5% de probabilidade.

PARIDA et al. (1997) argumentaram que a formação de anéis de cinco membros entre o ascorbato e o ferro da superfície do óxido é extremamente importante na maior eficiência da redução e retirada desses íons. RUEDA et al. (1992) enumeraram dois possíveis mecanismos da dissolução de óxidos de ferro envolvendo a complexação e a redução. Em um primeiro modelo, o redutor adsorvido na superfície, em complexo de esfera interna, transfere diretamente os elétrons para os íons Fe (III), enquanto no segundo mecanismo essa transferência dá-se em complexo de esfera externa, em que outro complexante adsorvido atua como ponte na transferência dos elétrons entre o redutor e o Fe (III). Pode ser que, em função das características superficiais dos dois óxidos, na goethita seja possível a ligação direta do ácido ascórbico à superfície e, na hematita, a redução se efetue por intermédio do citrato ou cloreto, previamente adsorvidos.

Em ambos os casos, dos efeitos principais, o do HCl foi o mais importante na eficácia da dissolução. Há embutidos nesse efeito dois papéis principais: a acidificação forte do meio e a formação de cloro-complexos com o Fe (II) e Fe (III). Em razão disso, a interação de terceira ordem negativa na dissolução da hematita pode ser reflexo apenas da diminuição acentuada da proporção do HCl na mistura.

Uma avaliação do tempo necessário para dissolução de uma série de óxidos sintéticos e naturais pelas misturas desse planejamento foi efetuada, coletando-se a cada intervalo de tempo amostras de 100 µL da solução sobrenadante, para análise do Fe dissolvido. Os resultados são apresentados na Figura 62.

Os gráficos de dissolução do Fe em função do tempo indicaram que a quantidade de ferro dissolvida por unidade de tempo depende das misturas extratoras, do tipo de óxido e do seu teor nas amostras. As amostras de argila dos solos LR e LU atingiram maiores percentagens de dissolução, em uma mesma mistura extratora e em um mesmo tempo de reação do que as amostras de LF e GtAl. Provavelmente, os menores teores de óxidos de ferro dessas amostras tenham sido os principais responsáveis pela dissolução mais rápida das amostras LR e LU.

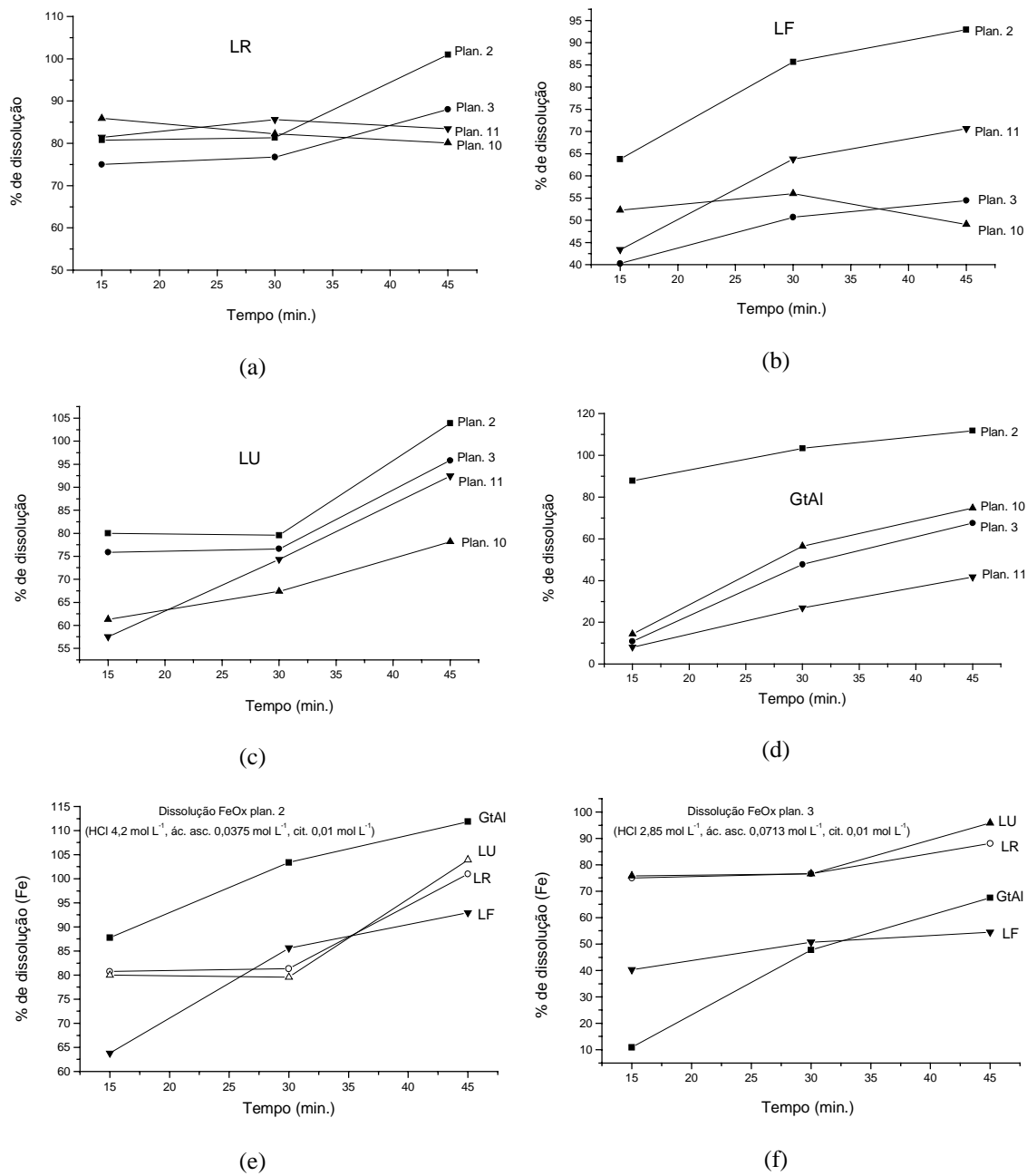


Figura 62 – Percentagem do Fe total das amostras de Latossolo Roxo (LR), Latossolo Ferrífero (LF), Latossolo Una (LU) e GtAl, extraída pelas misturas (HCl/ác. ascórbico/citrato) do planejamento de dissolução de óxidos de Fe cristalinos em diferentes tempos de extração a 70 °C.

Embora se espere que a hematita seja mais facilmente atacada do que a goethita (AGUILERA e JACKSON, 1956; SCHWERTMANN, 1984; TORRENT et al., 1987; FONTES, 1988), observa-se, na Figura 62(e e f), que as amostras LU e LR se dissolveram quase que simultaneamente, apesar de a primeira ser mais goethítica e a segunda, mais hematítica. Mais uma vez, o fator quantidade explica, posto que o LR possui 66% mais ferro do que o LU.

A mistura extratora equivalente ao ponto 2, Figura 62(e), foi eficiente na dissolução de todas as amostras, após 45 minutos de reação, com a ressalva de que, após os primeiros 15 minutos, 80% das amostras LU e LR e 87,5% da amostra GtAl já haviam sido dissolvidos. Mesmo a amostra LF, aparentemente mais resistente, apresentou mais de 90% de dissolução após 45 minutos de reação. Vale ressaltar que foram necessárias sete extrações com DCB para solubilização de todo o ferro de uma mesma massa dessa amostra.

Embora, aparentemente, a amostra LF tenha sido menos dissolvida após os 15 primeiros minutos, calculando a massa de Fe dissolvida, têm-se 113,73 mg de Fe_2O_3 da amostra LF, contra 42,29 mg da LR e 25,13 mg da LU. Ficou claro, portanto, que as amostras mais hematíticas (LF e LR) são mais atacadas em um mesmo intervalo de tempo, sendo as aparentes discrepâncias devidas à quantidade de Fe_2O_3 de cada amostra. No Quadro 47, mostra-se a massa de Fe_2O_3 dissolvida por cada mistura extratora testada, nos diferentes tempos de extração.

Observou-se que a mistura extratora do ponto 2 dissolveu até 165 mg de Fe_2O_3 da amostra mais hematítica e menores quantidades da goethítica, embora os teores extraídos tenham sido limitados pela menor quantidade de Fe_2O_3 dessa amostra. Em razão desses resultados, recomenda-se que o tempo de extração seja proporcional à quantidade de óxidos de ferro da amostra, podendo ser de 25 a 35 minutos em amostras pouco concentradas e acima de 45 minutos em amostras mais oxídicas.

Uma vez que elevados graus de dissolução dos óxidos não implicam, necessariamente, elevados teores de metais recuperados, procedeu-se à extração

do modelo GtAl incubado com os metais e de uma amostra de hematita sintética com 9% (mol) de substituição de Fe por Cu (Cu-HmS), com a mistura extratora de maior eficiência (ponto 2).

Quadro 47 – Percentagens totais e massas de Fe₂O₃ das amostras de Latossolo Roxo (LR), Latossolo Ferrífero (LF), Latossolo Una (LU) e GtAl, extraídas pelas misturas (HCl/ác. ascórbico/citrato) do planejamento de dissolução de óxidos de Fe cristalinos, em diferentes tempos de extração a 70 °C

N ^o plan.	Tempo (min.)	GtAl		LU		LR		LF	
		Fe ₂ O ₃		Fe ₂ O ₃		Fe ₂ O ₃		Fe ₂ O ₃	
		% total	mg	% total	mg	% total	mg	% total	mg
2	15	87,79	63,65	80,00	25,13	80,76	42,29	63,78	113,73
	30	103,39	74,96	79,56	24,99	81,32	42,58	85,65	152,71
	45	111,87	81,11	103,91	32,64	101,00	52,89	92,93	165,71
3	15	10,90	7,90	75,88	23,83	75,00	39,27	40,25	71,77
	30	47,76	34,62	76,60	24,06	76,72	40,17	50,69	90,38
	45	67,53	48,96	95,80	30,09	88,05	46,11	54,47	97,12
10	15	14,39	10,43	61,30	19,25	85,91	44,98	52,28	93,22
	30	56,48	40,95	67,40	21,17	82,23	43,06	56,00	99,85
	45	74,76	54,20	78,17	24,55	80,12	41,96	49,07	87,49
11	15	8,08	5,86	57,52	18,07	81,40	42,62	43,39	77,37
	30	26,85	19,46	74,32	23,34	85,60	44,82	63,77	113,71
	45	41,71	30,24	92,42	29,03	83,45	43,70	70,64	125,95

Foi avaliada, ainda, a possibilidade de readsorção, misturando-se às amostras incubadas com os metais quantidades iguais de caulinita-modelo, livre de metais. Os resultados percentuais de recuperação, em cada caso, são mostrados no Quadro 48.

Ao contrário do ocorrido na extração com ditionito, o extrator do ponto 2 (HCl 4,2 mo/L; ác. asc. 0,0375 mol L⁻¹; e citrato 0,01 mol L⁻¹) mostrou-se muito eficiente na recuperação de todos os metais dos componentes-modelo GtAl e Cu-HmS, com a ressalva de que no último o cobre faz parte da estrutura

cristalina como substituinte do ferro. As elevadas recuperações nas misturas dos óxidos incubados na presença da caulinita indicaram que não há readsorção apreciável dos metais extraídos nesta fase. Por tratar-se de um extrator muito ácido, optou-se por colocar a fração de óxidos de ferro cristalinos apenas antes da residual, na extração seqüencial. Dessa forma, espera-se que os únicos componentes minerais presentes sejam os silicatos. Por esse motivo, não foi avaliada a readsorção dos metais extraídos em outras fases.

Quadro 48 – Teores de metais recuperados pelo extrator composto da mistura HCl 4,2 mo/L; ác. asc. 0,0375 mol L⁻¹; e citrato 0,01 mol L⁻¹ de amostras incubadas de GtS e Cu-HmS, na presença ou não de caulinita

Amostras	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
-----µg g ⁻¹ -----					
(% recuperação)					
GtS I	197,84 ± 7,89 ^A (106,424 ± 4,24)	247,82 ± 4,60 ^A (87,11 ± 1,64)	368,27 ± 4,33 ^A (100,46 ± 1,18)	335,16 ± 12,03 ^A (91,57 ± 3,59)	250,33 ± 16,61 ^A (105,28 ± 6,99)
GtS I + Ct	188,52 ± 13,26 ^A (101,26 ± 7,12)	242,34 ± 14,15 ^A (85,19 ± 4,97)	413,92 ± 52,53 ^A (112,91 ± 14,15)	340,71 ± 23,57 ^A (93,08 ± 6,44)	288,64 ± 29,88 ^A (121,39 ± 12,57)
GtS Total	186,18 ± 1,07 ^A (100,00 ± 0,57)	284,48 ± 3,14 ^B (100,00 ± 1,10)	366,60 ± 0,51 ^A (100,00 ± 0,14)	366,09 ± 3,19 ^A (100,00 ± 0,87)	237,77 ± 0,32 ^A (100,00 ± 0,14)
Cu-HmS	--	59.980,0 ± 3.881 ^C (100,01 ± 6,47)	--	--	--
Cu-HmS + Ct	--	60.733 ± 4.779 ^C (101,27 ± 7,97)	--	--	--

Médias de três repetições ± desvio-padrão.

As médias seguidas de uma mesma letra em uma mesma coluna não diferem entre si, pelo teste t a 5% de probabilidade.

Para efeito de comparação, alguns dos modelos, sintéticos e naturais, foram submetidos aos métodos de dissolução de óxidos de ferro cristalinos propostos por AGUILERA e JACKSON (1956) e SHUMAN (1985). No primeiro, massas exatas entre 100 e 250 mg de amostra foram extraídas por 15 minutos, a 85 °C, com 45 mL de uma solução 0,3 mol L⁻¹ em citrato de sódio e 0,13 mol L⁻¹ em ditionito, com o pH ajustado para 7,3. No método de Shuman,

agitaram-se por 30 minutos, em banho de água fervente, suspensões de amostra (± 100 mg) na proporção de 1:50 (m:v), com a seguinte solução extratora: $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,2 mol L⁻¹/H₂C₂O₄ 0,2 mol L⁻¹/ácido ascórbico 0,1 mol L⁻¹; pH 3,0. Os resultados percentuais da extração de Fe são mostrados na Figura 63.

Conforme se observa na Figura 63, ambos os métodos testados apresentaram eficiências muito baixas na dissolução de todas as amostras; o método proposto por Shuman levou ligeira vantagem sobre o de Aguilera e Jackson, em todas as amostras.

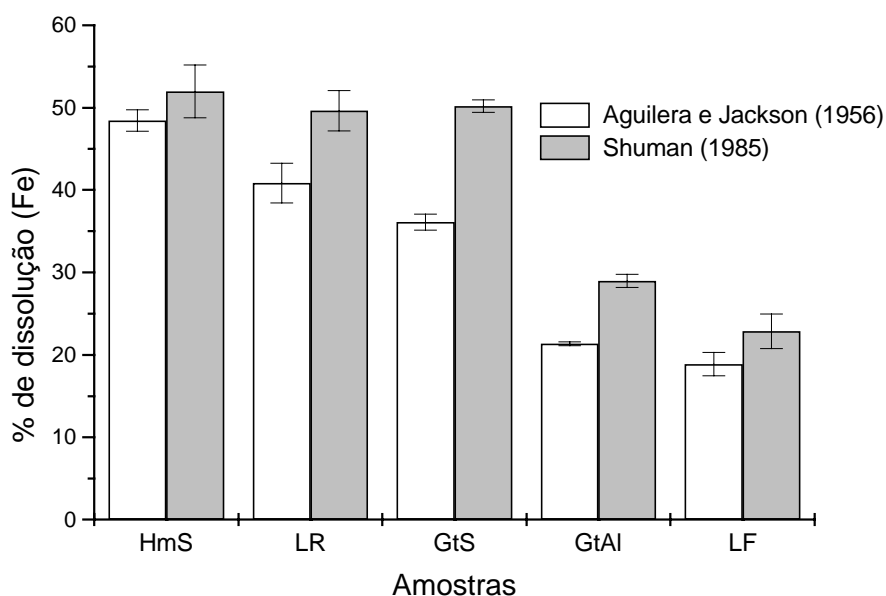


Figura 63 – Resultados percentuais de Fe extraído de diferentes componentes-modelo pelos métodos de SHUMAN (1985) e AGUILERA e JACKSON (1956). Médias de três repetições.

A baixa eficiência do procedimento proposto por Shuman já havia sido observada por GOMES et al. (1997), que atribuíram as elevadas concentrações de metais pesados, associadas à fração residual de um Latossolo Vermelho-

Amarelo, à baixa capacidade de solubilização da fração óxidos de ferro cristalinos, pela solução extratora. A baixa solubilização das amostras pelo método proposto por Aguilera e Jackson, embora eles afirmem que 45 mL de solução extratora dissolvem até 500 mg de Fe_2O_3 , pode ser devida aos seguintes fatores: tempo insuficiente para completar a reação e temperatura muito elevada, podendo provocar a decomposição do ditionito.

4.6. Fração residual

Considera-se fração residual toda a fase sólida, orgânica e inorgânica resistente ao ataque dos extratores das frações precedentes. Portanto, a mistura extratora para esta fase deve ter capacidade de solubilização total de todos os componentes originalmente presentes na amostra. Assim, a mistura deve ser altamente oxidante, a fim de destruir os compostos orgânicos refratários, e extremamente ácida para destruir a maior parte dos compostos minerais, devendo também conter HF, a fim de eliminar os silicatos presentes.

Tradicionalmente, utilizam-se misturas dos ácidos $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4/\text{HF}$, em chapas quentes ou bombas de “teflon”. Nessa mistura, os dois primeiros ácidos têm a função oxidante e o ácido fluorídrico, a função de destruir os silicatos pela eliminação do SiF_4 , volátil. Esse tipo de metodologia é demorado e, em alguns casos, ainda deixa resíduos após muitas evaporações. Além disso, o elevado tempo de exposição na chapa, associado à adição de grandes quantidades dos ácidos, resulta em matrizes muito salinas e com a possibilidade de inúmeras contaminações. O excesso de salinidade, associado às diferenças de viscosidade entre as amostras e os padrões, causam problemas na determinação por métodos de aspiração (absorção atômica e ICP). O problema da contaminação, por sua vez, inviabiliza a análise, embora seja, por vezes, difícil de detectar.

Após testar algumas combinações de ácidos e condições de digestão (temperatura, tempo e pressão), propôs-se um método para digestão assistida por microondas, em tubos fechados de 200 psi. A utilização dos frascos herméticos garantiu a ausência de contaminação durante o aquecimento e propiciou

condições idênticas de digestão para todas as amostras (tempo, temperatura, pressão e quantidade de reagente), gerando matrizes de viscosidade semelhante.

No método proposto, substituiu-se a mistura oxidante $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ por uma mistura HCl/HNO_3 2:1, uma vez que o ácido perclórico é inconveniente em digestores fechados de microondas (KINGSTON e JASSIE, 1988). Estes autores argumentaram, contudo, que o HNO_3 , que só atinge $120\text{ }^\circ\text{C}$ à pressão atmosférica, torna-se extremamente oxidante a partir dos $170\text{ }^\circ\text{C}$ nos frascos fechados. Além disso, a mistura do ácido nítrico com o ácido clorídrico gera, ainda, o cloreto de nitrosila, extremamente oxidante, e fornece íons cloreto para complexação de uma série de cátions, de forma que compostos muito refratários, como os óxidos de titânio, são facilmente destruídos.

Após o primeiro ataque, a amostra foi submetida a uma segunda digestão com ácido bórico, a fim de eliminar o excesso de HF e dissolver quaisquer fluoretos pouco solúveis que possam ter se formado, como o CaF_2 .

O procedimento final foi o seguinte:

a) Etapa 1: adição de até 0,25 g de amostra, 3 mL de HNO_3 concentrado, 6 mL de HCl concentrado e 3 mL de HF concentrado.

Programa de digestão: irradiação até atingir 180 psi de pressão, mantendo-a por 20 minutos. Potência máxima: 600 W, temperatura-limite: $180\text{ }^\circ\text{C}$ e pressão-limite: 200 psi.

b) Etapa 2: à solução resultante da etapa 1, adição de 0,1 g de H_3BO_3 .

Programa de digestão: irradiação até atingir $180\text{ }^\circ\text{C}$ de temperatura, mantendo-a por 15 minutos. Potência máxima: 600 W, temperatura-limite: $200\text{ }^\circ\text{C}$ e pressão-limite: 180 psi.

Foram digeridas todas as amostras de solos 1 a 8, e, em todos os casos, a solução resultante apresentou-se límpida e sem nenhum resíduo. Após a digestão, as amostras eram avolumadas em balão volumétrico e os metais, determinados por absorção atômica.

Obs.: a etapa de eliminação do excesso de HF é obrigatória caso a detecção seja feita por alguma técnica com fonte de plasma (ICP-AES, ou ICP-MS), uma vez que o tubo de quartzo onde é gerada a tocha é extremamente

atacado pelo ácido fluorídrico.

Uma vez que a transferência do conteúdo dos tubos de centrífuga, aonde foram extraídas as demais frações, para os frascos do digestor de microondas é laboriosa e pode acarretar perdas, sendo pouco viável extrair-se a fração residual em seqüência, pelo método proposto, para grande número de amostras. Outra alternativa para determinação da fração residual consiste na determinação dos teores totais, dos metais no digestor de microondas e posterior subtração dos teores totais da soma das demais frações. Embora essa alternativa apresente a desvantagem de ser efetuada em outra subamostra, trata-se de um método muito mais rápido, sujeito a menos erros e que pode ser efetuado em paralelo com a extração seqüencial. Além disso, uma vez que o digestor de microondas utilizado só aceitava até 11 amostras por vez, tornar-se-ia muito demorada a etapa de extração da fração residual, em seqüência, se se levarem em consideração as duas etapas e os tempos de resfriamento e troca de amostras. Dessa forma, se a quantidade de amostras é muito grande, torna-se pouco viável a análise em seqüência, a não ser que se disponha de mais de um carrossel e mais de um frasco sensor.

4.7. Metodologia de extração seqüencial proposta

Após a otimização dos extratores de cada fração e da observância da interferência desses extratores em outras fases, propôs-se a seguinte metodologia, que foi testada nas amostras de solo incubadas, com e sem calagem. Os volumes dos extratores foram propostos para 1,0000 g de amostra.

F1 - Fração solúvel e trocável: 20 mL de KNO_3 1 mol L^{-1} , com agitação à temperatura ambiente, por 30 minutos.

F2 - Fração de metais adsorvidos especificamente (adsorção fraca) à caulinita e óxidos de Fe e Al: 25 mL de NaH_2PO_4 0,25 mol L^{-1} , com agitação por 45 minutos, à temperatura ambiente.

F3 - **Fração orgânica:** duas extrações com 10 mL de NaClO 0,7 mol L⁻¹, pH 8,5, com agitação por 20 minutos a 80 °C; após a segunda extração com NaClO, extrair com 10 mL de EDTA 0,01 mol L⁻¹ a frio, por cinco minutos, com agitação.

F4 - **Fração de metais adsorvidos especificamente (adsorção forte) aos óxidos de Fe e Al:** 25 mL de NaH₂PO₄ 0,167 mol L⁻¹/NaF 0,03 mol L⁻¹/EDTA 0,0083 mol L⁻¹, pH 3,65, com agitação por 30 minutos a 70 °C.

F5 - **Fração de metais ocluídos ou adsorvidos muito fortemente nos óxidos de Fe amorfos:** 25 mL de NH₂OH.HCl 0,4 mol L⁻¹/HCl 0,25 mol L⁻¹, com agitação por 20 minutos a 50 °C.

F6 - **Fração de metais ocluídos ou adsorvidos muito fortemente nos óxidos de alumínio:** 25 mL de NaOH 1 mol L⁻¹/NaF 0,05 mol L⁻¹/EDTA 0,025 mol L⁻¹, com agitação por 20 minutos a 80 °C.

F7 - **Fração de metais ocluídos ou adsorvidos muito fortemente nos óxidos de Fe cristalinos:** 25 mL de HCl 4,2 mol L⁻¹/ác. ascórbico 0,0375 mol L⁻¹/citrato de sódio 0,03 mol L⁻¹, com agitação por 30 minutos a 70 °C.

F8 - **Fração residual:** digestão do resíduo das demais extrações com HNO₃/HCl/HF, em digestor de microondas, conforme detalhado no item anterior.

Comentários

A introdução da fração F2 e o posicionamento da fração orgânica anteriormente à fração de metais adsorvidos especificamente F4 ocorreram em razão da relativa seletividade do extrator de F2 sobre os metais ligados principalmente à caulinita e à gibbsita, da sua baixa extração de metais da fração

orgânica e da elevada extração destes pelo extrator da fração F4. Contudo, deve-se lembrar que o extrator da fração F2 é inadequado para a recuperação do Pb e que a última extração da fração F3, com EDTA, embora rápida, pode retirar certa quantidade de metais adsorvidos nos óxidos e solubilizar parte do fosfato de chumbo, gerado na fração anterior.

Uma vez que a seletividade absoluta não foi alcançada, e talvez não exista, recomenda-se a supressão de fases desnecessárias, em função da composição das amostras. Dessa forma, a extração dos óxidos de manganês foi suprimida da marcha, uma vez que vários autores, citados por PICKERING (1981), demonstraram que a acidez dessa fração remove metais associados a outros, como a orgânica. Contudo, caso seja necessário, recomenda-se que essa fração preceda a fração de óxidos de ferro de baixa cristalinidade (F5) e seja composta de uma mistura da região de máximo que contenha menores concentrações de hidroxilamina, como os pontos 4, 11 ou 13 do planejamento, por exemplo. Em solos onde a quantidade de gibbsita é desprezível, recomenda-se a supressão da fração F6. A fração F5, por sua vez, deve ser mantida mesmo em solos com baixas relações Fe_{Oxa}/Fe_{Dit} , uma vez que hidróxidos de Fe (III) podem ser formados, a partir das pequenas quantidades de Fe solubilizadas pelos demais extratores, e podem ter ocluído ou adsorvido fortemente parte dos metais extraídos das demais frações e não removidos com a lavagem. Assim, a manutenção dessa fração onde virtualmente não existam óxidos de ferro amorfos pode auxiliar no monitoramento da qualidade das extrações.

Dentre as duas opções para extração de metais associados aos colóides orgânicos, optou-se pelo método de oxidação, por ser mais completo e pela incompatibilidade de definir-se uma seqüência harmônica do extrator da fração F4 com a mistura extratora quelante (EDTA/DTPA/ $P_2O_7^{4-}$), uma vez que as interferências mútuas são muito elevadas.

No que diz respeito à relação massa de amostra/volume de extrator, a proposta não é fixar-se com rigor, mas utilizar o bom senso. Já foi relatado que a quantidade de extrator deve ser suficiente para atacar completamente a fase a que se destina, com certa sobra e não fixa em relação à massa de amostra.

Assim, em solos mais ricos em óxidos de ferro, pode-se aumentar o volume do extrator, ou melhor, dividir a extração em duas etapas com 15 a 20 mL em vez de uma única com 40 ou 50 mL. Da mesma maneira, pode-se proceder a três ou mais ataques com hipoclorito, em horizontes mais orgânicos. Contudo, se for necessário dobrar ou multiplicar por 10 a massa inicial de solo, em função de quantidades baixas dos metais, não é necessário e nem viável que se aumente o volume de extrator na mesma proporção, mesmo porque o efeito de concentração seria anulado.

Entre duas extrações, deve-se lavar o resíduo com água deionizada ou com solução de KNO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ – dependendo da fração – centrifugar e descartar o sobrenadante. O objetivo da lavagem é eliminar resquícios de metais extraídos e eliminar excessos dos extratores das fases precedentes. A eliminação desses excessos é de extrema importância, uma vez que as condições mudam bruscamente e, de uma fração para outra, pode haver interferência de um extrator no extrator da fração seguinte. Por exemplo, o excesso de um extrator oxidante de uma fração pode consumir parte do extrator redutor da fração seguinte, ou a acidez elevada da fração anterior, e prejudicar a próxima extração, que deveria ser realizada em meio alcalino.

Testes preliminares e acompanhamento com medidas de pH e Eh evidenciaram que duas lavagens com 10 mL de água deionizada, entre as extrações, foram satisfatórias na eliminação do excesso do extrator da fase anterior.

Buscando evitar a dificuldade de sedimentação após as lavagens, o que poderia acarretar perda de amostra, propôs-se a adição de solução de KNO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em substituição à água deionizada na lavagem dos resíduos das extrações, a partir da etapa de extração da fração orgânica. Nas duas frações iniciais, dada a elevada concentração salina, não é necessário adicionar-se o KNO_3 .

Como extrator da fração solúvel + trocável, optou-se pelo KNO_3 , buscando priorizar apenas as reações de troca. O cloreto foi evitado em virtude da sua capacidade de formação de complexos solúveis com muitos dos metais

pesados analisados, podendo superestimar ou subestimar o teor extraído na fração trocável. SPARK et al. (1995) verificaram que o cloreto reduz a adsorção de uma série de metais pesados em Al_2O_3 e SiO_2 , pela formação de clorocomplexos solúveis. BENITEZ e DUBOIS (1998), ao verificarem que o cloreto aumentava muito a quantidade de Cd extraída na fração trocável, concluíram que a formação dos complexos CdCl^+ , CdCl_2 e CdCl_3^- estava falseando os resultados. LUMSDON et al. (1995) constataram que a formação de tais complexos pode, em alguns casos, aumentar a retenção do metal em alguns óxidos, caso exista a possibilidade da formação de complexos ternários. Segundo esses autores, esse fenômeno foi verificado para Cd e Pb, adsorvidos em goethita.

Cátions divalentes, como Ca^{2+} e Mg^{2+} , também foram evitados, uma vez que estes podem formar complexos com os colóides orgânicos. Embora esses complexos sejam de baixa estabilidade, a elevada concentração desses cátions pode provocar a extração de algum metal complexado, principalmente Cd e Ni, que formam os complexos menos estáveis.

Em relação às condições de extração, testaram-se as concentrações de 1 mol L^{-1} e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ por 30 minutos com uma extração simples ou duas extrações de 15 minutos, como recomendaram AHNSTROM e PARKER (1999). Verificou-se que a extração única e a concentração mais baixa $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ não diferiram das demais situações testadas, a não ser pelo inconveniente de soluções muito salinas (KNO_3 1 mol L^{-1}), que provocaram incrustações constantes no queimador do espectrofotômetro de absorção atômica.

É recomendável que, após a extração, todas as soluções sejam acidificadas com HNO_3 para uma concentração final de 0,1% v/v. Entretanto, nos extratos ricos em EDTA, a acidificação provocou a sua precipitação, gerando os inconvenientes da necessidade de filtração. Comparações das leituras com soluções não-acidificadas indicaram que nessas frações não há necessidade de acidificação, uma vez que o próprio EDTA mantém os metais em solução.

É recomendável que as soluções extraídas sejam estocadas em frascos

de polietileno, para evitar a adsorção dos metais às paredes dos frascos, como alertado por KIM e HILL (1993).

Foram tentadas diversas condições para adaptação dos métodos desenvolvidos de mais longo tempo de extração (dissolução dos óxidos de ferro cristalinos) para digestão em microondas. Entretanto, as altas temperaturas e pressões atingidas provocaram a decomposição do ditionito e do ácido ascórbico, inviabilizando o processo. Na Figura 64, mostram-se as condições de reação atingidas no interior dos frascos de reação para amostras de óxidos de ferro tratadas com misturas de ditionito/citrato.

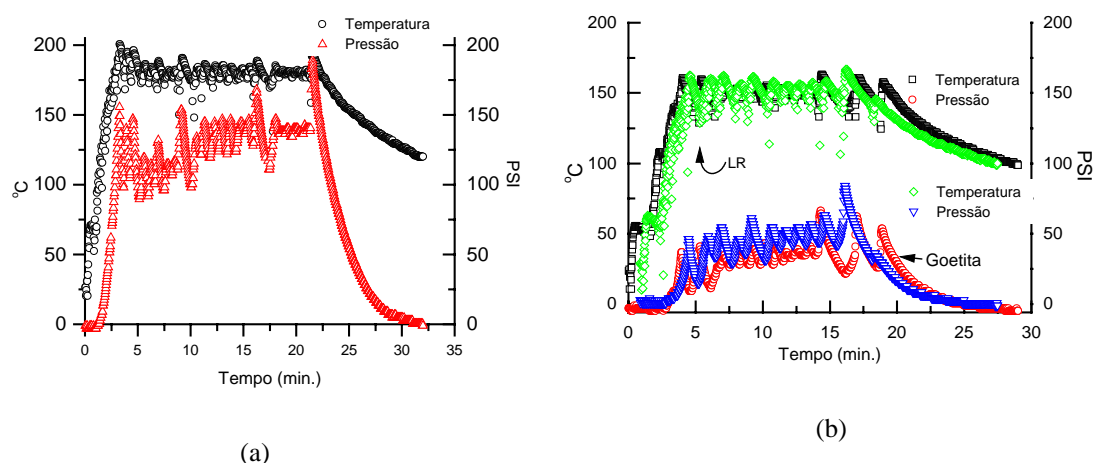


Figura 64 – Perfis de temperatura e pressão atingidos na digestão de amostras de óxidos de ferro por soluções de ditionito/citrato com diferentes programações, em digestor de microondas HmS (a), GtS e LR (b).

4.8. Aplicação da metodologia de extração seqüencial proposta nas amostras de solos incubadas com os metais pesados

Os solos incubados por seis meses com soluções dos metais Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} foram submetidos à extração seqüencial dos metais pesados pela marcha otimizada. A incubação dos metais pesados, embora iniciada com soluções que tinham o mesmo pH do extrato aquoso desses solos, provocou

reduções significativas do pH após a incubação, o que denota a ocorrência de fenômenos de adsorção específica com a fase mineral do solo, conforme discutido anteriormente. Em parte dos solos foi efetuada a calagem, sendo essas amostras também submetidas à extração seqüencial.

A fração residual (F8) foi obtida da diferença dos teores totais e da soma das demais frações. Essa opção foi feita em função da grande quantidade de amostras e da existência de apenas um carrossel de frascos para digestão por microondas, que tornaria o processo muito laborioso e inviável, pela necessidade de uma limpeza rigorosa dos tubos de “teflon”, de uma amostra para outra, que demanda várias horas no banho de ácido. Com esse tipo de procedimento há perda na avaliação da precisão das diferentes extrações, em comparação com a soma de todas as frações, incluindo a residual, com os teores totais. Contudo, diferentemente do que alguns autores têm publicado, a soma concordante com o teor total não garante a exatidão do método, uma vez que os extratores podem estar recuperando espécies completamente diferentes das esperadas e, mesmo assim, a soma também pode fechar. Além disso, sempre que se tem uma fração residual, como o nome está dizendo, todo o erro e a ineficácia dos extratores são jogados nessa fração e a sua existência como fração efetiva não impede ainda precipitações e readsorções. A precisão de cada extração, no entanto, pode ser avaliada pelo erro-padrão das replicatas, sendo a exatidão estimada com os componentes-modelo e aferida em função de analogias com um comportamento esperado, em razão da presença e ausência de determinadas fases em cada amostra de solo.

4.8.1. Extração do cádmio

A recuperação do Cd pelos extratores das diferentes frações (Figura 65) indicou que a maior parte do metal é extraída nas primeiras extrações até a fração orgânica (F3). De todos os metais, este foi o único que não apresentou associação com a fração residual. Esse perfil de recuperação é bem coerente com o que se espera do metal e com o que foi observado nos processos de otimização

da marcha de extração. BENITEZ e DUBOIS (1998), utilizando três diferentes marchas de extração sequencial, verificaram que o Cd era principalmente extraído nas frações mais disponíveis, com muito pouco na fração residual quando esta existia. AHNSTROM e PARKER (1999) verificaram até 80% de recuperação do Cd até a fração orgânica, que era a segunda fração da marcha utilizada. RAMOS et al. (1994) recuperaram mais de 50% do Cd, de solos contaminados da Espanha, nas frações biodisponíveis (trocável e carbonatos).

Dentro dos diferentes solos utilizados, no LR_A (1) a distribuição do metal, nas diferentes frações, ocorreu na seguinte ordem: F1>F2>F3>> F7> F4 ≅ F5 ≅ F6, sendo nas primeiras três frações extraídos 82,7% de todo o Cd, seguido de 7,15% na fração óxidos de ferro cristalinos (F7) e os demais 10,2% nas demais frações.

Após a calagem, a ordem das três primeiras frações alterou-se, com a predominância do Cd orgânico (F3) seguido do adsorvido especificamente, com menor força (F2), e do trocável (F1), que apresentou redução de 2,8 vezes do seu conteúdo inicial. Entretanto, a soma das três frações continuou elevada e praticamente inalterada, com 87,8% do total. Uma vez que as frações F7 e F4 não se alteraram, o pequeno aumento foi atribuído à redução do Cd da fração F5 (óxidos de ferro amorfos) e da redução da fração F6 (óxidos de alumínio), que se tornou não-detectável. Além dessas modificações, o que ocorreu principalmente foi a transferência do metal da fase trocável para a orgânica e adsorvida fracamente em óxidos de ferro, alumínio e caulinita.

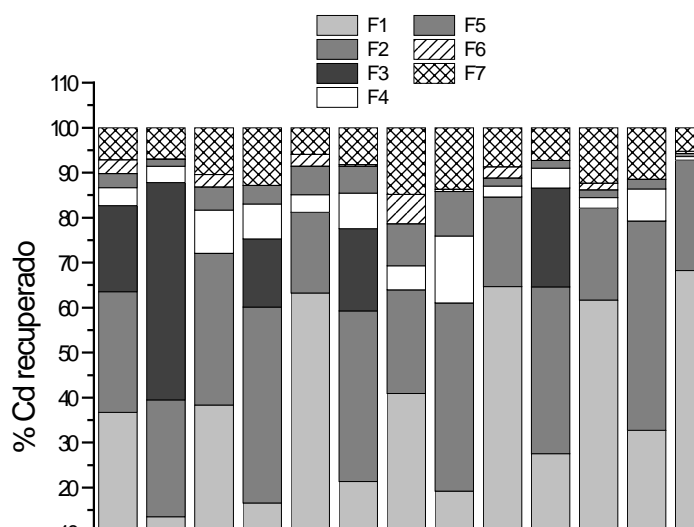


Figura 65 – Percentuais de recuperação de Cd das amostras de solos incubados, com e sem calagem, pela metodologia de extração sequencial desenvolvida a partir dos componentes-modelo. F1 = fração trocável; F2 = adsorção específica em caulinita e óxidos (fraca); F3 = ligados à matéria orgânica; F4 = adsorção específica em óxidos (forte); F5 = ocluídos e, ou, co-precipitados em óxidos de ferro amorfos; F6 = ocluídos e, ou, co-precipitados em óxidos de alumínio; F7 = ocluídos e, ou, co-precipitados em óxidos de ferro cristalinos; e F8 = fração residual (total – soma das demais frações).

A redução das formas mais disponíveis de Cd com o aumento do pH foi constante em todas as amostras, e esse era o comportamento esperado, uma vez que a elevação da alcalinidade favorece a ocorrência de ligações mais fortes com as fases sólidas, orgânicas e inorgânicas (NAIDU et al., 1994), podendo ainda favorecer a precipitação de carbonatos e hidróxidos (JOPONY e YOUNG, 1994). Verificou-se ainda que a fração F7, que corresponde ao metal ocluído no interior dos óxidos cristalinos de Fe, não apresentou grandes variações em nenhum dos solos, com a calagem. Esse também é um comportamento lógico, uma vez que as reações de difusão sólida do metal para o interior de tais

componentes é um processo lento (BARROW et al., 1989; BRÜMMER et al., 1988), que pode ter ocorrido, mesmo em pequena extensão, durante os seis meses de incubação, mas que não mudaria significativamente com apenas 15 dias de incubação com CaCO_3 . Ainda em relação à fração F7, observou-se (Figura 65) que em nenhum dos solos o percentual ultrapassou 15% da soma das frações, sendo os maiores teores dessa fração verificados nos solos LR_B e LU_B possuidores das maiores quantidades de hematita e goethita, respectivamente. A exceção foi verificada no solo LP_B , que, embora seja tipicamente gibbsítico, foi o que apresentou a maior retenção percentual do Cd na fração F7. Nesse caso, dada a elevada quantidade de gibbsita dessa amostra, podem ter sido insuficientes a quantidade de extrator e, ou, o tempo de extração da fração F6, prejudicada ainda pela acidez da fração precedente. Assim, o tratamento com o extrator da fração F7, muito ácido, poderia retirar o restante de gibbsita, não atacada, ou algum Cd precipitado ou readsorvido. As conclusões de ZACHARA et al. (1992) apontaram para uma pequena afinidade do cádmio em relação aos óxidos de ferro cristalinos, em comparação com óxidos de alumínio e minerais de argila silicatados.

De maneira geral, em todos os solos estudados, a principal fração recuperada foi a F1, seguida da F2, e a ordem era invertida com a calagem, sendo a soma das duas pouco afetada com a elevação do pH. Isso não significa que outras frações não sejam redistribuídas entre si com a calagem. Contudo, as baixas percentagens iniciais do metal nessas frações fazem com que a variação seja desprezível em relação às duas primeiras. As exceções importantes ocorreram nos solos LP_A e LU_A , que apresentam maiores teores de matéria orgânica, passando a contribuir, de forma significativa, na retenção do metal após a calagem. Nas amostras LR_A e LR_B , as frações orgânicas também aparecem de forma importante, principalmente na primeira, com teor mais elevado de carbono onde existe cádmio orgânico desde a amostra não corrigida com CaCO_3 . Embora a maioria dos autores argumente que o Cd associa-se pouco com os compostos orgânicos do solo, como comentou FERGUSSON (1990), a elevação do pH pode favorecer muito essas reações, como relatado por ANDERSON e

CHRISTENSEN (1988). A virtual ausência dessa fração em todas as amostras não corrigidas, com exceção do LR_A, esteve de acordo com as expectativas, e, mesmo após a calagem, a fração orgânica só foi detectada nas amostras com mais de 14 g kg⁻¹ de carbono. O LR_B foi o único solo subsuperficial que apresentou Cd na fração F3, de forma importante, após a calagem, embora houvesse modesto teor de matéria orgânica nesse solo. Entretanto, como mostrado para os demais metais, a qualidade da matéria orgânica desse solo foi muito superior à dos demais na retenção de todos os metais pesados. No caso do LP_B, provavelmente os 6% de Cd extraídos na fração F3 sejam um artefato decorrente de um remanescente da fração F2, que é muito elevada (70%), de sorte que a extração única pode não ter sido suficiente para extrair todo o metal.

A soma das frações F1 e F2 situou-se na faixa de 61 a 82%, na maioria das amostras, tendo atingido 95% no PA_A, onde domina praticamente a caulinita como fase adsorvente.

Nas amostras dos solos LP e LR, a fração de metais adsorvidos especificamente com maior força (F4) foi também fração importante, conforme esperado pela composição mineralógica de ambos os solos. Também de forma lógica, essa fração aumentou com a calagem nos horizontes B e, com menor extensão, também nos horizontes A.

A fração de Cd ligado mais fortemente à gibbsita somente apareceu nos solos onde existia o mineral, sendo relevante, principalmente, no LP_B, o mais gibbsítico de todos. Na amostra LP_A, a forte associação da gibbsita com a matéria orgânica, presente em quantidade razoável (25,4 g kg⁻¹), deve ter bloqueado sítios de ligação importantes desse mineral com os metais, o que se reflete no fracionamento de todos os metais estudados.

A fração de Cd ocluído, ou co-precipitado, nos óxidos de ferro amorfos (F5) foi mais notada nas amostras de solos LR e LP, que apresentaram os maiores teores de ferro extraído por oxalato (Quadro 18), chegando a 3.470 mg kg⁻¹ na amostra LR_B e 1.220 mg kg⁻¹ na amostra LP_A. Os menores teores de Cd na referida fração nos solos LR, apesar dos maiores teores de Fe_{Ox}, se explicam facilmente pela mineralogia mais rica desses, principalmente em

óxidos de ferro cristalinos, que favoreceram a formação de ligações mais fortes. No entanto, os elevados teores apresentados na amostra LP_B podem ser fruto de interferência do extrator ácido da fração F5 na dessorção de Cd ligado à gibbsita. De fato, como mostrado no Quadro 33, o extrator utilizado na fração F5 provocou um ataque à gibbsita, o que, embora apenas dissolva 1,38% desta, pode provocar a dessorção de boa parte do metal adsorvido nessa fase. Tal problema reforça a idéia de que determinadas frações devem ser excluídas da marcha, em função da composição química e mineralógica da amostra a ser analisada, visando à redução de interferências desse tipo.

Os teores de Cd extraídos das diferentes amostras, seguidos dos desvios-padrão das replicatas, são apresentados no Quadro 49.

Quadro 49 – Teores de Cd recuperados nas diversas frações do processo de extração seqüencial, em que F1 = fração trocável, F2 = fração adsorvida fracamente na caulinita e óxidos de alumínio, F3 = fração orgânica, F4 = fração adsorvida especificamente (adsorção forte) nos óxidos de ferro e alumínio, F5 = fração ocluída e co-precipitada em óxidos de ferro pouco amorfos, F6 = fração ocluída ou co-precipitada em óxidos de alumínio, F7 = fração ocluída ou co-precipitada em óxidos de ferro cristalinos e F8 = fração residual (teor total – soma das demais frações)

Amostras	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8
LR _A	3,77 ± 0,27	2,74 ± 0,00	1,97 ± 0,16	0,41 ± 0,03	0,32 ± 0,03	0,32 ± 0,03	0,73 ± 0,04	0
1 LR _A (c)	2,21 ± 0,19	4,25 ± 0,39	7,92 ± 1,03	0,59 ± 0,02	0,25 ± 0,01	nd	1,15 ± 0,01	0
LR _B	2,76 ± 0,09	2,43 ± 0,03	nd	0,69 ± 0,02	0,37 ± 0,02	0,20 ± 0,02	0,75 ± 0,06	0
2 LR _B (c)	1,35 ± 0,08	3,55 ± 0,03	1,24 ± 0,60	0,63 ± 0,01	0,33 ± 0,03	nd	1,05 ± 0,16	0
LP _A	7,76 ± 0,35	2,20 ± 0,01	nd	0,47 ± 0,01	0,78 ± 0,03	0,32 ± 0,03	0,72 ± 0,21	0
3 LP _A (c)	2,54 ± 0,03	4,51 ± 0,03	2,17 ± 0,04	0,94 ± 0,07	0,71 ± 0,04	0,04 ± 0,02	0,97 ± 0,04	0
LP _B	3,51 ± 0,12	1,98 ± 0,02	nd	0,46 ± 0,04	0,80 ± 0,01	0,56 ± 0,02	1,27 ± 0,03	0
4 LP _B (c)	1,46 ± 0,06	3,17 ± 0,03	nd	1,13 ± 0,07	0,75 ± 0,01	0,04 ± 0,01	1,04 ± 0,06	0
LU _A	6,78 ± 0,12	2,08 ± 0,02	nd	0,26 ± 0,04	0,18 ± 0,01	0,26 ± 0,03	0,92 ± 0,02	0
5 LU _A (c)	2,88 ± 0,11	3,87 ± 0,01	2,30 ± 0,05	0,46 ± 0,01	0,18 ± 0,02	nd	0,76 ± 0,02	0
LU _B	5,41 ± 0,11	1,80 ± 0,02	nd	0,20 ± 0,01	0,15 ± 0,01	0,13 ± 0,04	1,08 ± 0,04	0
6 LU _B (c)	2,44 ± 0,10	3,47 ± 0,04	nd	0,53 ± 0,01	0,16 ± 0,04	Nd	0,86 ± 0,02	0
PA _A	5,66 ± 0,19	2,03 ± 0,02	nd	0,07 ± 0,02	0,06 ± 0,03	0,04 ± 0,05	0,43 ± 0,02	0
7 PA _{AC}	1,88 ± 0,08	6,11 ± 0,07	nd	0,13 ± 0,02	0,01 ± 0,01	nd	0,29 ± 0,02	0
PA _B	3,90 ± 0,14	1,82 ± 0,01	nd	0,11 ± 0,02	0,06 ± 0,01	nd	0,52 ± 0,02	0
8 PA _B (c)	1,22 ± 0,04	5,12 ± 0,03	0,46 ± 0,84	0,18 ± 0,02	0,01 ± 0,01	nd	0,34 ± 0,02	0

* Média de três repetições.

nd Não detectado.

A magnitude do erro indicou que a precisão obtida pelo método foi bastante satisfatória para o referido metal.

As análises de correlação de Pearson, entre os teores de Cd extraídos nas diversas frações e as características do solo, evidenciaram que os principais responsáveis pela retenção do metal foi a gibbsita, com correlações altas e positivas com as frações F4 (0,86*), F5 (0,96*) e F6 (0,97*). O pH apresentou correlações positivas com as frações F2 (0,87*) e F4 (0,83*), o que reforça a discussão anterior sobre o aumento de adsorção específica com o pH.

4.8.2. Extração do cobre

Na Figura 66, mostra-se a distribuição percentual das diferentes frações de cobre, antes e depois da calagem.

Observa-se, nessa figura, que as frações F8 e F3 foram as maiores para todos os solos que não foram corrigidos, sendo muito reduzida a primeira e elevada a segunda, após a calagem. Segundo muitos autores (PICKERING, 1981; BAKER, 1990; DAS et al., 1995), esse é o perfil típico do metal na maioria dos solos submetidos a extrações seqüenciais. McLAREN e CRAWFORD (1973a), estudando 24 diferentes solos, concluíram que, em média, 50% do cobre estava associado à fração residual, 30% à fração orgânica e 15% aos óxidos de ferro cristalinos, sendo essas três fases as de maior estabilidade para o metal. Esses mesmos autores, estudando o processo de adsorção específica do metal no solo, determinaram a seguinte ordem de afinidade: óxidos de manganês > matéria orgânica > óxidos de ferro > minerais de argila (McLAREN e CRAWFORD, 1973b). STEVENSON (1994), e CAO et al. (1995), dentre outros, verificaram que o Cu^{2+} seguido do Pb^{2+} são os metais que apresentam maiores afinidades com os ligantes orgânicos do solo. Ainda assim, parece estranho que todos os solos, incluindo os horizontes subsuperficiais, apresentassem proporções tão elevadas de cobre associado à matéria orgânica. Entretanto, levando-se em conta a elevada afinidade do cobre pelos compostos orgânicos e a qualidade destes últimos, predominantemente

com relação à quantidade, os resultados obtidos não pareceram fora da realidade.

Os resultados do fracionamento da matéria orgânica dos mesmos solos, obtidos por CARVALHO JR. (2000), indicaram a existência de grande variação na composição qualitativa da matéria orgânica dos solos do horizonte A para o B. O primeiro apresenta quantidades muito maiores de matéria orgânica leve e carbono lábil, material pouco efetivo na complexação de metais pesados.



Figura 66 – Percentuais de recuperação de Cu das amostras de solos incubados, com e sem calagem, pela metodologia de extração sequencial desenvolvida a partir dos componentes-modelo. Legenda: idem à da Figura 65.

Dentre os compostos húmicos, a maior concentração de ácidos húmicos encontra-se no horizonte B, enquanto no A estão as maiores quantidades de humina (muito pouco reativa) e ácidos fúlvicos que formam complexos mais solúveis. Assim, explica-se facilmente os teores de Cu trocável, embora baixos,

nos horizontes mais orgânicos (LU_A e LP_A) pela formação de fulvatos de cobre solúveis. Com a elevação do pH, o cobre tende a formar complexos mais estáveis com a fração ácido húmico, além da possibilidade de formação de complexos ternários envolvendo ácidos fúlvicos, cobre e as fases oxídicas, reduzindo-se o trocável a zero, além da possibilidade de precipitação. Apesar da diferença qualitativa da matéria orgânica dos dois horizontes, a intensidade de associação com a matéria orgânica é sempre maior nos horizontes superficiais, em virtude dos maiores teores de carbono, aumentando ainda com a calagem.

Em todas as amostras, as frações associadas à adsorção específica do Cu em óxidos de ferro, óxidos de alumínio e caulinita (F2 e F4) foram significativas e aumentaram muito com a calagem, o que seria esperado pela alta afinidade do cobre pela superfície desses óxidos. Entretanto, a fração F7, que corresponde ao metal ocluído, co-precipitado, ou muito fortemente retido nos óxidos de ferro, só foi expressiva nas amostras LR_A e LR_B, que, além de teores mais altos de óxidos de ferro, são os representantes hematíticos dos solos estudados. Esses resultados corroboram os obtidos com os componentes-modelo (HmS), que apresentavam retenção mais forte do metal, de tal forma que os extratores do planejamento de extração dos metais adsorvidos especificamente, Figura 7(a), não conseguiam retirar, o que não era verificado nas amostras de goethita (Figura 6). A avaliação da difusão sólida com o tempo de incubação também evidenciou que o fenômeno é muito mais expressivo, para o cobre, na hematita do que na goethita (Quadro 28), de maneira que o percentual recuperado da hematita, após 48 horas de incubação, foi menor do que o recuperado da goethita, após uma semana de incubação. Pôde-se verificar ainda que, apesar da elevada afinidade do metal pelos óxidos de Fe, a fração F7 dos solos LU (goethíticos) não foi expressiva e que, mesmo nos LR, não houve aumento expressivo dessa fração. Esses resultados também estão de acordo com os mostrados no Quadro 28, uma vez que o fenômeno inclusão do Cu no sólido não foi significativo na goethita, principalmente as mais ricas em alumínio, como é o caso da goethita do LU utilizado (FERNANDES, 2000). Em relação ao pequeno aumento da fração F7 nas amostras LR_A e LR_B, pesa o fato de o processo de inclusão do metal no

interior do óxido ser lento, para que fosse muito aumentado no tempo de incubação com o CaCO_3 , além das variações pouco expressivas de pH dessas amostras, com a calagem.

Assim como no caso do Cd, nenhuma amostra que não possuía gibbsita apresentou Cu na fração F6, sendo os maiores teores obtidos da amostra LP_B (mais gibbsítica).

Além da fração F6, nas amostras gibbsíticas as frações F4 e F2 relacionaram-se com metais adsorvidos especificamente na superfície dos óxidos e da caulinita, sendo a fração F2 mais importante para os metais ligados nesse último mineral. Em razão disso, os resultados do fracionamento do Cu das amostras PA_A e PA_B estão de pleno acordo com as expectativas. Pode-se observar (Figura 66) que, além da fração orgânica e residual, essas amostras só apresentaram Cu em frações que podem ser atribuídas principalmente à caulinita, sendo a soma das frações F1 e F2 da ordem de 40% do total. Na impossibilidade de formação de ligações mais fortes com óxidos de ferro e alumínio, o metal ligou-se à caulinita, que, em situações de maior acidez, resultou em altas recuperações principalmente na fração trocável, que também engloba o metal solúvel. Com a calagem e a elevação abrupta do pH das amostras, em 3,75 e 4,06 unidades de pH, a fração trocável foi zerada e o metal redistribuído em sítios de adsorção de maior estabilidade, além da fração orgânica. Nessas amostras, a soma das frações F1, F2, F3, F4 e F8, nas amostras sem calagem, chegou a 99% do total, enquanto a soma das frações F2, F3, F4 e F8 das amostras tratadas com CaCO_3 atingiu cerca de 98% do total. Foram praticamente excluídas as frações F5, F6, F7, que não deveriam existir, pela composição mineralógica das amostras. Nas demais amostras, como comentado anteriormente, a fração orgânica exerceu um efeito muito marcante, especialmente após a calagem, e a soma das frações F3 e F8 ultrapassou os 55% do total, em todos os casos.

As quantidades de Cu recuperado das frações F4, F5 e F6 apresentaram correlações de Pearson significativas e positivas com o teor de argila, gibbsita e Al_2O_3 , com valores entre 0,77* e 0,88*. As frações F1 e F2 apresentaram

correlações positivas com a caulinita (0,77* e 0,74*, respectivamente), enquanto as correlações dessas frações foram negativas com relação aos teores de Fe_2O_3 (-0,71* e -0,74*, respectivamente).

A fração atribuída ao Cu adsorvido especificamente (F4) apresentou correlações positivas com os teores de Fe_2O_3 (0,74*) e gibbsita (0,89*), enquanto as correlações dessa fração com a caulinita foram negativas (-0,91*). Isso ressalta a importância dos referidos óxidos na retenção do metal por adsorção específica e a ineficiência da caulinita no processo. O teor de gibbsita ainda apresentou correlação positiva (0,77*) com a quantidade de Cu extraído na fração F6, atribuído a fenômenos de oclusão, co-precipitação ou adsorção muito forte nos óxidos de alumínio. A correlação dessa fração com o teor de Al_2O_3 foi de 0,83*.

A fração do metal atribuída a formas orgânicas (F3) apresentou correlação de 0,83* com o teor de carbono orgânico. Como discutido anteriormente, essa foi a principal fração para o Cu, e a correlação não foi maior em razão, provavelmente, da diferença qualitativa dos compostos orgânicos e da formação de fulvatos solúveis. Por fim, os teores de Fe_2O_3 e Fe_{dit} e o pH foram os principais fatores que se correlacionaram positivamente com a quantidade de Cu extraída na fração F7, com coeficientes de correlação de 0,93*, 0,86* e 0,96*, respectivamente.

A análise de correlação reforçou os argumentos apresentados anteriormente, atestando a ótima adequação do método para o Cu, dentro das amostras testadas.

Os valores recuperados em cada fração, seguidos dos erros, são apresentados no Quadro 50, demonstrando boa precisão nas determinações.

Quadro 50 – Teores de Cu recuperados nas diversas frações do processo de extração sequencial, em que F1 = fração trocável, F2 = fração adsorvida fracamente na caulinita e óxidos de alumínio, F3 = fração orgânica, F4 = fração adsorvida especificamente (adsorção forte) nos óxidos de ferro e alumínio, F5 = fração ocluída e co-precipitada em óxidos de ferro pouco amorfos, F6 = fração ocluída ou co-precipitada em óxidos de alumínio, F7 = fração ocluída ou co-precipitada em óxidos de ferro cristalinos e F8 = fração residual (teor total – soma das demais frações)

Amostras	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8
	----- μg g ⁻¹ * -----							
1 LR _A	3,73 ± 0,22	10,23 ± 0,31	100,75 ± 1,50	36,26 ± 2,90	2,63 ± 0,38	2,62 ± 0,04	35,25 ± 2,22	113,24
1 LR _A (c)	nd	11,97 ± 1,79	159,54 ± 1,13	47,32 ± 0,94	5,43 ± 0,80	5,26 ± 1,77	40,95 ± 3,54	34,25
2 LR _B	0,43 ± 0,05	11,32 ± 0,48	46,12 ± 3,69	33,98 ± 0,86	4,81 ± 1,35	7,07 ± 0,29	32,41 ± 0,69	77,46
2 LR _B (c)	nd	16,10 ± 0,39	70,05 ± 1,44	34,99 ± 0,84	5,15 ± 0,10	5,90 ± 0,59	42,10 ± 4,72	39,33
3 LP _A	10,22 ± 0,20	12,15 ± 0,20	60,07 ± 1,06	56,12 ± 0,72	5,90 ± 0,39	3,76 ± 0,10	4,17 ± 0,19	99,97
3 LP _A (c)	nd	18,66 ± 0,65	106,31 ± 3,62	68,07 ± 2,03	4,82 ± 0,36	5,86 ± 0,26	5,19 ± 0,41	43,43
4 LP _B	0,37 ± 0,05	7,19 ± 0,06	29,89 ± 1,89	34,82 ± 1,83	4,57 ± 0,29	3,78 ± 0,06	4,89 ± 0,26	38,47
4 LP _B (c)	nd	11,50 ± 0,37	41,56 ± 1,99	41,14 ± 2,30	3,91 ± 0,22	5,53 ± 0,20	4,13 ± 0,46	16,22
5 LU _A	8,30 ± 0,12	10,93 ± 0,23	92,64 ± 3,16	29,21 ± 1,15	2,04 ± 0,17	2,21 ± 0,05	2,30 ± 0,24	84,50
5 LU _A (c)	0,23 ± 0,11	16,46 ± 0,85	114,78 ± 4,64	48,59 ± 0,28	2,43 ± 0,06	3,12 ± 0,05	2,80 ± 0,04	43,72
6 LU _B	8,41 ± 0,08	7,86 ± 0,23	34,72 ± 1,77	28,69 ± 0,69	3,77 ± 0,11	3,31 ± 0,07	3,90 ± 0,04	63,28
6 LU _B (c)	nd	16,04 ± 0,65	40,75 ± 1,14	40,50 ± 0,68	3,63 ± 0,08	4,17 ± 0,32	4,52 ± 0,30	44,32
7 PA _A	23,90 ± 0,21	18,82 ± 0,71	40,33 ± 1,19	17,08 ± 0,85	0,12 ± 0,01	1,31 ± 0,01	nd	75,04
7 PA _{AC}	0,13 ± 0,07	32,24 ± 0,83	61,99 ± 1,64	28,01 ± 0,67	0,04 ± 0,03	1,45 ± 0,04	nd	52,74
8 PA _B	23,37 ± 0,41	12,01 ± 0,35	18,50 ± 1,46	8,69 ± 0,09	0,32 ± 0,01	1,48 ± 0,05	nd	49,97
8 PA _B (c)	nd	37,16 ± 0,66	30,54 ± 2,33	23,43 ± 0,36	0,50 ± 0,09	1,57 ± 0,04	nd	21,14

* Média de três repetições.

nd Não detectado.

4.8.3. Extração do níquel

De acordo com McGRATH e SMITH (1990), o pH é o fator mais importante na determinação da mobilidade do Ni^{2+} no solo, sendo muito mais importante do que a composição mineralógica. O mesmo autor citou que, de maneira geral, 50% do metal encontra-se na fração residual, 20% ligados aos óxidos de Fe e Mn e o restante distribuído nas demais frações, sem uma preferência explícita.

Os resultados da extração seqüencial do Ni (Figura 67) indicaram a predominância da fração residual nas amostras mais ricas em óxidos de ferro, grandes proporções nas formas mais móveis, principalmente nos solos PA e LP, e uma grande afinidade pela matéria orgânica, em todas as amostras. Conforme observado com o cobre, os teores trocáveis são maiores nos horizontes A, pela possibilidade de formação de fulvatos solúveis. A exceção foi o PA_B , provavelmente em função do pH muito baixo (3,84). A quantificação dos ácidos fúlvicos no extrato da fração trocável, por espectrofotometria no ultravioleta, a 254 nm (AHNSTROM e PARKER, 1999), pode oferecer uma idéia da contribuição desses compostos orgânicos na maior solubilização dos metais. Um refinamento ainda maior da especiação da fração solúvel/trocável poderia ser obtido, valendo-se de separações cromatográficas, por exemplo por filtração gélida, antecedendo a detecção por absorção atômica, separando-se os complexos orgânicos das formas inorgânicas.

Conforme esperado, com a elevação do pH as formas mais solúveis foram reduzidas, com uma variação abrupta nas amostras do solo PA, onde o aumento do pH foi mais pronunciado.

Os teores elevados do Ni extraídos na fração orgânica (F3) e a correlação positiva dessa fração com o teor de carbono orgânico (0,85*) atestaram a eficiência da última extração com EDTA na solubilização do $\text{Ni}(\text{OH})_3$, formado pela reação do Ni^{2+} com o hipoclorito. Contudo, os percentuais não muito baixos do metal na fração F5 (FeOx amorfo), principalmente nas amostras LR e LP,

poderiam estar relacionados com a dissolução do hidróxido de níquel (III) não dissolvido totalmente pelo EDTA.

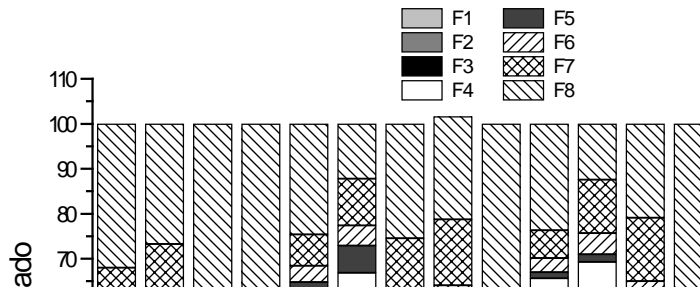


Figura 67 – Percentuais de recuperação de Ni das amostras de solos incubados, com e sem calagem, pela metodologia de extração sequencial desenvolvida a partir dos componentes-modelo. Legenda: idem à da Figura 65.

Se isso ocorresse, entretanto, seria verificado também nas demais amostras e não apenas naquelas duas, que foram as que apresentaram maiores teores de Fe_{Ox} . Portanto, conclui-se não se tratar de um artefato e sim do fato de que o Ni se apresenta adsorvido ou ocluído, em certo grau, nos óxidos de ferro amorfos dessas amostras. McBRIDE (1994) afirmou que o Ni aparece nos solos muito co-precipitado com óxidos de ferro e manganês. De acordo com McGRATH e SMITH (1990), modelos termodinâmicos apontam para Ni-ferrita ($NiFe_2O_4$) como a principal fase sólida do metal a precipitar nos solos. Além do

exposto, é possível que íons Fe^{3+} liberados da fração orgânica pela oxidação com o hipoclorito precipitem sobre o precipitado de $\text{Ni}(\text{OH})_3$, que atuaria como semente no processo de nucleação heterogênea, levando à oclusão de parte do níquel pelo precipitado fresco de ferridrita.

Apesar da lógica dos resultados discutidos até aqui, as extrações elevadas do Ni na fração F6 de todas as amostras e na fração F7 das amostras dos solos LP e PA, pobres em óxidos de ferro, em princípio, constituem algum artefato do processo de extração seqüencial. Modelagens da distribuição das espécies metálicas nos valores de pH alcançados após a calagem apontam para a precipitação de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e NiCO_3 , nas amostras PA_A e PA_B . Esses precipitados poderiam ser solubilizados completamente apenas na última fração, muito ácida. Contudo, caso a explicação fosse essa, o fenômeno não seria verificado no PA_A , sem calagem. Outra possível explicação é que esses extratores estariam atacando o Ni “indígena”, originalmente presente nos solos, reduzindo a fração residual, que se esperaria fosse grande. De fato, como discutido mais a frente, no PA houve ataque à caulinita, podendo liberar esse Ni original. Uma explicação que se encaixa perfeitamente nos resultados apresentados derivou das observações de EICK e FENDORF (1998). Utilizando a técnica de espectrometria de absorção de raios X com estrutura fina estendida (EXAFS), esses autores verificaram que a adsorção do Ni^{2+} em amostras de caulinita era caracterizada principalmente pela formação do $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e de uma fase composta de um hidróxido misto de Ni e Al. Eles observaram que a adsorção do Ni provocava aumento da dissolução da caulinita em meio alcalino, conferindo, no entanto, maior resistência diante de reagentes ácidos. O Al^{3+} dissolvido, por sua vez, era prontamente readsorvido na fase sólida, gerando ainda hidróxido de alumínio neoformado e a fase mista com Ni, conforme comentado anteriormente. A elevada correlação positiva do Ni extraído na fração F5 com o teor de Al_2O_3 (0,95*) pode estar relacionada com a dissolução desse tipo de precipitado.

Diante dessa nova perspectiva, os resultados obtidos apresentaram grande lógica, uma vez que, como discutido durante a fase de otimização dos extratores, observou-se certa dissolução de alumínio em diversas fases da

extração. Essa dissolução, embora pequena, pode provocar a precipitação de óxidos de alumínio neoformados, principalmente nas amostras mais cauliniticas, aprisionando o Ni de maneira preferencial à dos demais cátions, pela sua grande afinidade por essa nova fase e pouca afinidade pelas demais fases restantes. Os resultados de extração com misturas da fase F4, nas amostras BG e BF, ricas em Al, Figura 20(a e b), corroboraram fortemente essa teoria, uma vez que, quanto maior o teor de Al da amostra, menor a recuperação do Ni pelos extratores. A não-ocorrência do fenômeno com a caulinita-modelo, Figura 21(a), não inviabiliza a explicação, uma vez que naquelas condições, diferentemente da extração seqüencial, não houve uma fase alcalina posterior que aumentaria a possibilidade da precipitação da referida fase. Nas amostras de bauxita, apesar disso, os teores totais de alumínio são muito maiores, possibilitando a formação, em um certo grau dessas fases, mesmo sem a condição alcalina.

Portanto, com exceção das amostras do solo LP, o alumínio extraído na fase F6 foi, muito provavelmente, decorrente da neoformação dos hidróxidos, simples e mistos, oriundos do próprio processo de extração seqüencial, não refletindo a situação inicial do metal nas amostras. Isso ficou claro, uma vez que a calagem alterou muito pouco a quantidade extraída nessa fase. No entanto, embora seja fruto de um artefato produzido pela extração, esses resultados realçam a eficiência da mistura extratora da fase óxidos de alumínio. DAS et al. (1995) argumentaram que essa interferência, inevitável, é uma das maiores limitações das marchas de extração seqüencial. Contudo, um pouco mais de estudo para aumentar a lavagem do Al^{3+} dissolvido nas diferentes fases, evitando a precipitação posterior, ou, ainda, a busca de novas misturas extradoras nas regiões de máximo, que causem menores interferências, podem ser a saída para esse impasse. Dado o caráter exploratório do presente trabalho, consideraram-se esses resultados muito positivos, pela quantidade de informação que adicionaram na compreensão de alguns mecanismos de interação metal-fase sólida e nos mecanismos de atuação das soluções extradoras.

Ainda com respeito ao Ni e ao solo PA, os resultados de EICK e FENDORF (1998) podem auxiliar a compreensão da dissolução parcial da

caulinita dessas amostras provocada pela adsorção do Ni^{2+} , uma vez que na otimização da mistura extratora da fração F6 esta tinha sido muito pequena. A maior dissolução aparente no horizonte A (amostra 7, Figura 73(a)), apesar do efeito atenuante que poderia oferecer a matéria orgânica, reforça essa idéia, uma vez que o teor de níquel nas amostras dos horizontes A foi o dobro daquele dos horizontes B.

A despeito desses problemas, os desvios-padrão das replicatas, nas diferentes etapas do processo, foram baixos, denotando boa precisão das medidas (Quadro 51).

Quadro 51 – Teores de Ni recuperados nas diversas frações do processo de extração sequencial, em que F1 = fração trocável, F2 = fração adsorvida fracamente na caulinita e óxidos de alumínio, F3 = fração orgânica, F4 = fração adsorvida especificamente (adsorção forte) nos óxidos de ferro e alumínio, F5 = fração ocluída e co-precipitada em óxidos de ferro pouco amorfos, F6 = fração ocluída ou co-precipitada em óxidos de alumínio, F7 = fração ocluída ou co-precipitada em óxidos de ferro cristalinos e F8 = fração residual (teor total – soma das demais frações)

Amostras	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8
	----- $\mu\text{g g}^{-1}$ * -----							
LR _A	41,34 ± 4,45	7,38 ± 0,87	36,42 ± 1,04	13,53 ± 1,02	2,23 ± 0,53	5,18 ± 0,22	14,37 ± 1,00	56,59
1 LR _A (c)	17,23 ± 1,90	17,21 ± 3,99	31,02 ± 0,91	31,42 ± 0,59	5,29 ± 0,57	5,32 ± 0,47	22,36 ± 0,41	47,26
LR _B	13,47 ± 0,25	3,70 ± 0,01	21,26 ± 1,73	16,23 ± 0,57	5,65 ± 0,46	5,40 ± 0,10	16,32 ± 0,42	56,41
2 LR _B (c)	0,75 ± 0,31	7,54 ± 0,31	17,11 ± 1,21	23,00 ± 0,19	5,87 ± 0,07	5,94 ± 0,08	19,67 ± 2,64	58,55
LP _A	66,97 ± 3,20	2,60 ± 0,20	18,73 ± 0,23	11,15 ± 0,29	6,64 ± 0,54	6,00 ± 0,12	11,41 ± 1,12	40,19
3 LP _A (c)	7,09 ± 0,37	14,56 ± 0,56	49,24 ± 1,44	38,64 ± 0,61	9,80 ± 0,35	7,44 ± 0,34	16,93 ± 0,50	20,00
LP _B	23,66 ± 1,23	2,22 ± 0,18	15,67 ± 0,51	11,52 ± 0,26	7,03 ± 0,25	6,46 ± 0,15	14,46 ± 0,66	27,68
4 LP _B (c)	nd	5,81 ± 0,17	24,60 ± 1,95	22,76 ± 0,94	9,61 ± 0,14	6,90 ± 0,16	15,97 ± 0,64	24,77
LU _A	61,69 ± 1,85	1,65 ± 0,32	24,87 ± 0,82	5,94 ± 0,09	1,62 ± 0,07	5,41 ± 0,10	11,09 ± 0,09	71,73
5 LU _A (c)	13,66 ± 0,75	12,52 ± 0,81	73,47 ± 7,39	21,22 ± 0,22	2,50 ± 0,05	5,69 ± 0,12	11,36 ± 0,22	43,59
LU _B	35,30 ± 0,42	nd	30,47 ± 0,77	8,49 ± 0,35	1,84 ± 0,17	5,07 ± 0,11	12,72 ± 0,31	15,08
6 LU _B (c)	7,52 ± 0,14	6,59 ± 0,86	24,60 ± 1,06	22,52 ± 0,41	3,17 ± 0,14	5,33 ± 0,04	15,06 ± 0,29	22,40
PA _A	40,83 ± 0,50	nd	21,04 ± 2,66	4,40 ± 0,14	0,59 ± 0,07	4,85 ± 0,18	4,91 ± 0,12	73,52
7 PA _{AC}	6,60 ± 0,24	22,92 ± 1,16	27,93 ± 1,26	21,68 ± 0,47	0,49 ± 0,13	4,95 ± 0,11	6,41 ± 0,98	59,01
PA _B	36,95 ± 0,10	nd	14,16 ± 0,36	3,80 ± 0,09	0,80 ± 0,06	5,22 ± 0,18	6,14 ± 0,13	11,05
8 PA _B (c)	0,89 ± 0,26	12,79 ± 0,79	18,69 ± 1,25	17,46 ± 0,21	0,67 ± 0,04	4,89 ± 0,14	6,86 ± 0,31	12,74

* Média de três repetições.

nd Não detectado.

4.8.4. Extração do chumbo

Todos os autores que discutem sobre a especiação do Pb no solo são unânimes em situá-lo como o metal pesado menos móvel no solo, dentre eles ZIMDAHL e SKOGERBOE (1977), DAVIES (1990) e FERGUSSON (1990). ZIMDAHL e SKOGERBOE (1977) concluíram que o Pb adicionado fixa-se nos primeiros centímetros do solo e que são necessárias de 24 a 48 horas para que a distribuição nos seus diferentes compartimentos se complete. Segundo FERGUSSON (1990), encontram-se horizontes superficiais contaminados por Pb no século IV a.C., sendo a sua meia-vida no solo de 800 a 6.000 anos. A baixíssima mobilidade desse metal, segundo vários autores, dá-se em função da sua elevada afinidade por matéria orgânica, óxidos de ferro, manganês e alumínio e minerais silicatados, além da possibilidade de precipitação de sais e hidróxidos pouco solúveis. SANTILLAN-MEDRANO e JURINAK (1975) concluíram que a solubilidade do chumbo em solos não-carbonáticos é regulada pelos seguintes compostos: $Pb(OH)_2$, $Pb_3(PO_4)_2$ e $Pb_5(PO_4)_3OH$, enquanto nos solos calcários o $PbCO_3$ é a fase mais importante. Hildebrand e Blum (1975), citados por DAVIES (1990), atribuíram à formação de complexos orgânicos pouco solúveis, principalmente com ácidos húmicos, a baixa mobilidade do Pb nos solos.

Os resultados percentuais dos teores de Pb extraídos das diferentes amostras (Figura 68) evidenciaram que os teores trocáveis das amostras LP_A , LU_A , LU_B , PA_A e PA_B não foram tão baixos, conforme se esperava, chegando a atingir 27% na amostra PA_B . Com exceção dos solos PA, nas demais amostras os teores da fração F1 só foram diferentes de zero nas amostras mais ricas em ácidos fúlvicos, com mais de 4 g kg^{-1} (CARVALHO JR., 2000), sendo a maior disponibilidade do chumbo, nessas amostras, devida à formação de complexos solúveis com esses ácidos. Nas amostras PA_A e PA_B , pode ser que a formação de fulvatos solúveis esteja contribuindo para esse resultado. Contudo, os baixos valores de pH (4,19 e 3,84, respectivamente) devem ser os maiores responsáveis pela manutenção da mobilidade do Pb. Além disso, os teores mais baixos de argila dessas amostras, aliados às baixas capacidades de troca catiônica, são

evidências de que o Pb extraído nessa fração se encontra na forma solúvel.

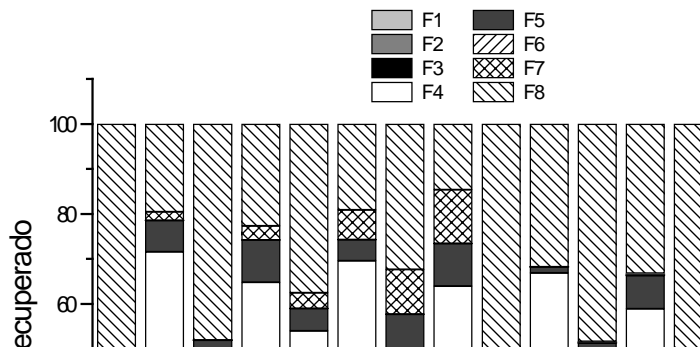


Figura 62 – Percentuais de recuperação de Pb das amostras de solos incubados, com e sem calagem, pela metodologia de extração seqüencial desenvolvida a partir dos componentes-modelo. Legenda: idem à da Figura 65.

Conforme verificado anteriormente, o extrator da fração F2 provocou a precipitação do fosfato de chumbo em todas as amostras, de tal sorte que os valores recuperados foram menores do que os da fração F1. Conforme esperado, a elevação do pH com a calagem causou uma sensível redução na disponibilidade do metal, quer por redistribuição nas demais frações, quer por precipitação de hidróxidos ou carbonatos, o que deve ter acontecido nas amostras PA.

Como discutido por outros autores, a fração orgânica (F3) foi importante em todos os solos, sendo menores as recuperações nos horizontes B, o que está de acordo com a lógica. Com a calagem, a fração F3 aumentou e a trocável (F1)

se tornou não-detectável, sendo os maiores aumentos verificados na fração F4, correspondente ao metal adsorvido especificamente nos óxidos de ferro e alumínio cristalinos. Ainda conforme o esperado, as frações F7 foram desprezíveis, dada a impossibilidade de inclusão do Pb nos óxidos, em função do seu elevado raio iônico, conforme discutido anteriormente. A exceção se deu no solo LP, que, de forma inesperada, apresentou altas recuperações nessa fração, sendo um solo pobre em óxidos de ferro. É provável que isso tenha sido um erro. Pode ser que tenha ocorrido solubilização tardia dos fosfatos precipitados na fração F2, ou outro precipitado, somente dissolvido pela mistura mais ácida. Considera-se, portanto, que os resultados das amostras LP_A e LP_B, com e sem calagem, não são confiáveis.

O ideal para esse metal é uma extração em separado, com uma seqüência que suprima o extrator da fração F2, uma vez que o fosfato adicionado não só pode precipitar o Pb da solução, como também pode provocar alterações na distribuição do metal em todas as frações. Dessa forma, embora com certa lógica, o fracionamento de todas as amostras pode ser resultado de reações indesejáveis, não podendo ser interpretado como de costume. Os resultados da extração, em $\mu\text{g g}^{-1}$, com os desvios-padrão são apresentados no Quadro 52, indicando boa concordância dos resultados na maioria dos casos.

Quadro 52 – Teores de Pb recuperados nas diversas frações do processo de extração sequencial, em que F1 = fração trocável, F2 = fração adsorvida fracamente na caulinita e óxidos de alumínio, F3 = fração orgânica, F4 = fração adsorvida especificamente (adsorção forte) nos óxidos de ferro e alumínio, F5 = fração ocluída e co-precipitada em óxidos de ferro pouco amorfos, F6 = fração ocluída ou co-precipitada em óxidos de alumínio, F7 = fração ocluída ou co-precipitada em óxidos de ferro cristalinos e F8 = fração residual (teor total – soma das demais frações)

Amostras	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8
	----- μg g ⁻¹ * -----							
LR _A	3,81 ± 0,55	1,05 ± 0,40	48,22 ± 4,79	67,07 ± 4,78	14,11 ± 2,97	nd	nd	155,55
1 LR _A (c)	0,54 ± 0,12	1,02 ± 0,54	44,45 ± 3,14	161,35 ± 3,88	20,28 ± 2,53	nd	5,48 ± 1,61	56,67
LR _B	1,12 ± 0,09	1,24 ± 0,05	10,62 ± 1,33	47,73 ± 0,80	16,41 ± 0,45	nd	nd	71,36
2 LR _B (c)	0,09 ± 0,09	0,01 ± 0,01	14,05 ± 1,60	82,11 ± 0,42	13,92 ± 0,62	nd	4,70 ± 0,67	33,61
LP _A	49,47 ± 0,32	0,43 ± 0,03	47,43 ± 0,52	54,87 ± 0,42	13,93 ± 1,18	nd	9,95 ± 1,82	105,63
3 LP _A (c)	2,56 ± 0,07	0,45 ± 0,18	73,21 ± 3,99	119,81 ± 2,10	13,18 ± 1,62	nd	18,61 ± 0,99	53,89
LP _B	15,80 ± 0,67	0,53 ± 0,17	11,68 ± 0,57	32,57 ± 1,65	11,41 ± 1,39	nd	12,47 ± 0,82	40,31
4 LP _B (c)	0,49 ± 0,15	0,13 ± 0,13	15,92 ± 1,54	63,28 ± 2,53	11,81 ± 0,55	nd	14,92 ± 0,46	18,22
LU _A	50,95 ± 0,38	0,78 ± 0,17	65,27 ± 1,96	41,04 ± 1,71	1,71 ± 0,86	nd	nd	219,71
5 LU _A (c)	5,73 ± 0,15	1,30 ± 0,31	106,42 ± 11,27	140,32 ± 6,54	5,21 ± 1,00	nd	nd	120,47
LU _B	36,17 ± 1,15	0,86 ± 0,33	8,98 ± 4,37	38,28 ± 0,46	10,28 ± 0,67	nd	0,57 ± 0,33	89,08
6 LU _B (c)	2,69 ± 0,57	1,02 ± 0,44	11,31 ± 0,29	93,56 ± 1,35	13,58 ± 0,46	nd	0,91 ± 0,53	61,16
PA _A	57,29 ± 1,43	0,61 ± 0,31	18,34 ± 1,03	27,21 ± 1,38	nd	nd	0,26 ± 0,13	128,89
7 PA _{AC}	1,14 ± 0,11	2,72 ± 0,56	84,09 ± 4,04	71,71 ± 3,10	nd	nd	nd	69,95
PA _B	47,32 ± 0,92	1,18 ± 0,33	3,86 ± 0,26	14,93 ± 0,25	0,25 ± 0,12	nd	nd	103,85
8 PA _B (c)	0,16 ± 0,08	1,75 ± 0,28	19,38 ± 6,58	69,19 ± 2,16	nd	nd	nd	80,90

* Média de três repetições.

nd Não detectado.

4.8.5. Extração do zinco

Dos metais pesados estudados, o Zn é um dos mais móveis no solo (MATOS et al., 1996), superado apenas pelo Cd e pelo Ni (PICKERING, 1981; FERGUSSON, 1990). XIANG et al. (1995) afirmaram que o Zn pode ser distribuído e redistribuído em todas as frações do solo, dependendo, principalmente, do pH. STEVENSON (1994) comentou que os complexos orgânicos do Zn são de estabilidade intermediária, podendo aumentar essa fase, com a elevação do pH. Tanto humatos pouco solúveis quanto fulvatos de grande mobilidade podem ser formados, dependendo da natureza dos compostos orgânicos. Em relação à difusão sólida do zinco para o interior das partículas de óxidos de ferro, BRÜMMER et al. (1988) e BARROW et al. (1989) relataram que o processo ocorre normalmente em amostras de goethita, sendo mencionado anteriormente (Quadro 28) que ele ocorre em amostras de hematita.

Os resultados apresentados na Figura 69 seguiram a tendência exposta, com redução das frações mais disponíveis e aumento das frações orgânicas e adsorvidas especificamente com a calagem. A sensibilidade da solubilidade do Zn em função do pH pode ser avaliada nas amostras PA_A e PA_B, pouco argilosas, contendo praticamente só caulinita, mas que tiveram as maiores variações de pH com a calagem. Observou-se claramente o processo de difusão do metal para o interior dos óxidos de ferro (F7), o qual não variou com a calagem dadas a baixa velocidade do processo e a retenção preferencial em outras fases ou na superfície dos óxidos. BRÜMMER et al. (1988) e BARROW et al. (1989) constataram que, embora a difusão aumente com o pH, existe um valor-limite acima do qual a adsorção na superfície é tão forte que o processo de difusão fica prejudicado. Os teores em torno de 2% a 7% do total do Zn das amostras LP, que se encontram associadas fortemente aos óxidos de ferro cristalinos, podem ser produtos de erros ou reflexos da situação real, uma vez que, mesmo em pequena quantidade nesses solos, a goethita apresenta enorme afinidade pelo Zn nos processos de adsorção e oclusão, como mostrado no Quadro 28.

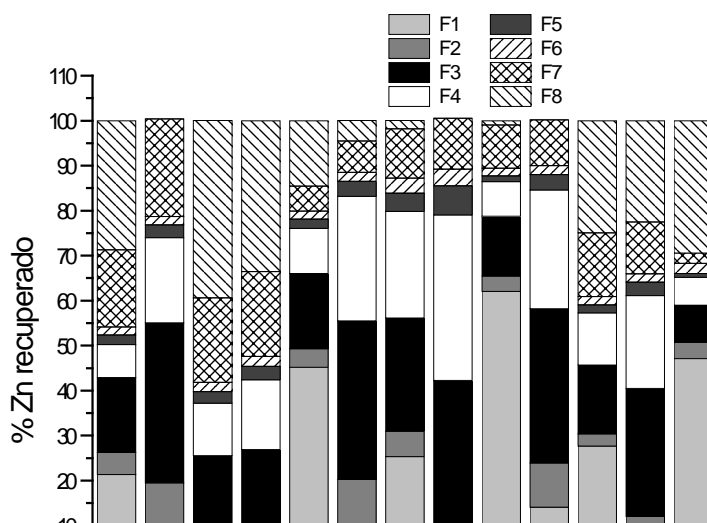


Figura 69 – Percentuais de recuperação de Zn das amostras de solos incubados, com e sem calagem, pela metodologia de extração seqüencial desenvolvida a partir dos componentes-modelo. Legenda: idem à da Figura 65.

Além disso, o zinco dessa fração já poderia existir nessa forma antes da incubação por um processo de longa data, anterior até ao processo de desferrificação intensa pelo qual passou esse solo. A mesma interpretação pode ser feita em relação aos demais metais associados a essa fração nesse solo. Coincidentemente, isso só ocorreu de maneira significativa para Zn e Ni, que foram os que mais apresentaram o fenômeno de difusão sólida na goethita. A exceção foi o Pb, que deve ter os seus teores da fração F7 desse solo falseados pelas interferências já comentadas. Essa dúvida somente poderia ser redimida, efetuando-se a extração seqüencial na amostra não-incubada, com a comparação dos resultados com os de outra metodologia confiável. Uma forma melhor seria a avaliação com microsonda da localização desses metais na goethita desses solos. Além disso, alguns outros minerais das frações areia e silte dos solos que

continham esses metais podem ter sido parcialmente atacados pela mistura extratora dos óxidos cristalinos de ferro, uma vez que não se testou a capacidade de dissolução de todos os componentes desses solos pelo referido extrator. Contudo, as correlações entre o zinco extraído na fração F7 e os teores de Fe_2O_3 e Fe_{Dit} foram elevadas e positivas, com os seguintes coeficientes, respectivamente, 0,96* e 0,90*. No Quadro 53, apresentam-se os teores de Zn extraídos nas diferentes frações e o erro experimental.

Além do Ni, o Zn foi o único metal a mostrar extração não-desprezível, na fração óxido de alumínio (F6), dos solos PA, embora o máximo extraído tenha sido 7,5% do total. À mesma maneira do Ni, só que com menor afinidade, pode ser que esse zinco tenha sido “aprisionado” em precipitados mistos com hidróxidos de Ni e Al.

A fração F2 apresentou correlação de 0,74* com o teor de caulinita, e a fração F1 correlacionou-se muito bem com a CTC (0,88*), como seria esperado em um método eficiente. A fração F4 ainda apresentou correlações altas com os teores de gibbsita (0,75*) e Al_2O_3 (0,72*), além da superfície específica (0,85*). A fração F7, por sua vez, teve correlação de 0,96* com o teor de Fe_2O_3 e 0,90* com o de Fe_{Dit} .

Quadro 53 – Teores de Zn recuperados nas diversas frações do processo de extração sequencial, em que F1 = fração trocável, F2 = fração adsorvida fracamente na caulinita e óxidos de alumínio, F3 = fração orgânica, F4 = fração adsorvida especificamente (adsorção forte) nos óxidos de ferro e alumínio, F5 = fração ocluída e co-precipitada em óxidos de ferro pouco amorfos, F6 = fração ocluída ou co-precipitada em óxidos de alumínio, F7 = fração ocluída ou co-precipitada em óxidos de ferro cristalinos e F8 = fração residual (teor total – soma das demais frações)

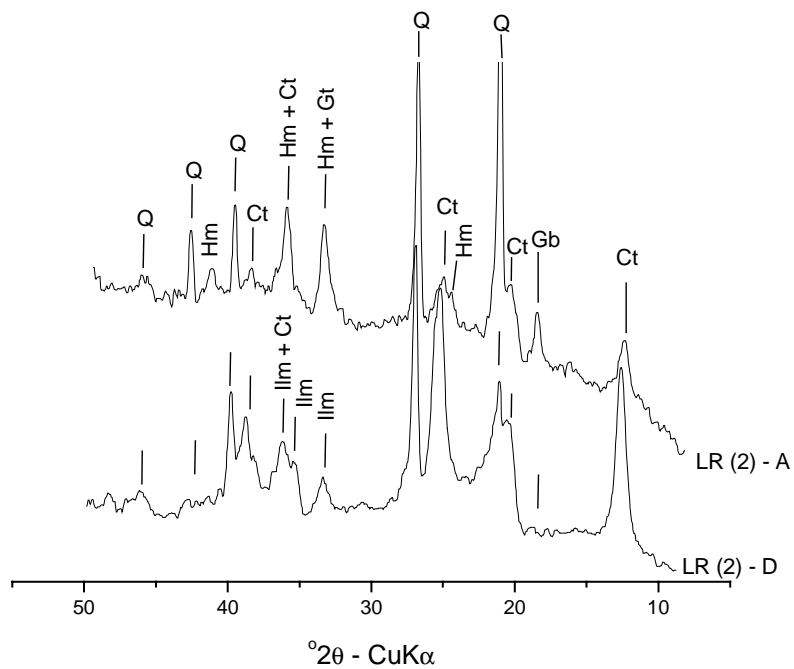
Amostras	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8
	-----				$\mu\text{g g}^{-1}$	-----		
LR _A	28,03 ± 2,64	6,39 ± 0,17	21,91 ± 1,86	9,58 ± 0,68	2,84 ± 0,23	2,36 ± 0,05	22,51 ± 1,90	37,62
1 LR _A (c)	11,83 ± 0,69	13,78 ± 2,54	46,67 ± 4,87	24,85 ± 2,18	3,70 ± 0,20	2,48 ± 0,02	28,50 ± 0,28	0
LR _B	7,72 ± 0,21	3,92 ± 0,04	17,08 ± 0,70	13,06 ± 0,19	2,92 ± 0,15	2,27 ± 0,01	21,10 ± 0,70	44,24
2 LR _B (c)	1,42 ± 0,02	7,47 ± 0,11	21,35 ± 0,92	17,36 ± 0,35	3,36 ± 0,05	2,47 ± 0,02	21,16 ± 1,36	37,71
LP _A	44,08 ± 0,60	4,05 ± 0,13	16,27 ± 0,19	9,80 ± 0,26	2,02 ± 0,09	1,77 ± 0,02	5,37 ± 0,19	14,22
3 LP _A (c)	6,00 ± 0,18	13,82 ± 0,39	34,35 ± 1,56	26,99 ± 0,85	3,30 ± 0,12	1,92 ± 0,02	6,78 ± 0,15	4,43
LP _B	13,98 ± 0,20	3,09 ± 0,14	13,86 ± 0,74	13,06 ± 0,93	2,26 ± 0,02	1,82 ± 0,04	6,07 ± 0,08	0,98
4 LP _B (c)	0,95 ± 0,24	4,55 ± 0,15	17,81 ± 1,44	20,27 ± 0,89	3,57 ± 0,02	2,03 ± 0,03	6,22 ± 0,23	0
LU _A	59,37 ± 7,72	3,22 ± 0,05	12,73 ± 0,79	7,41 ± 0,22	1,08 ± 0,05	1,67 ± 0,03	9,17 ± 0,25	0,90
5 LU _A (c)	13,51 ± 0,27	9,37 ± 0,20	32,78 ± 1,11	25,25 ± 0,41	3,31 ± 0,08	1,86 ± 0,02	9,72 ± 0,18	0
LU _B	25,08 ± 0,67	2,48 ± 0,10	13,87 ± 2,40	10,51 ± 0,26	1,60 ± 0,06	1,70 ± 0,05	12,84 ± 0,36	22,62
6 LU _B (c)	5,20 ± 0,33	5,70 ± 0,12	25,48 ± 0,42	18,69 ± 0,15	2,72 ± 0,06	1,70 ± 0,01	10,41 ± 0,26	20,45
PA _A	38,41 ± 1,37	2,93 ± 0,11	6,75 ± 0,83	5,01 ± 0,02	0,72 ± 0,03	1,85 ± 0,02	1,83 ± 0,04	23,99
7 PA _{AC}	4,33 ± 0,08	27,57 ± 0,34	23,04 ± 0,32	15,19 ± 0,19	1,12 ± 0,02	1,89 ± 0,04	1,53 ± 0,05	6,82
PA _B	26,70 ± 1,31	1,70 ± 0,02	4,76 ± 0,64	4,27 ± 0,02	0,92 ± 0,04	2,01 ± 0,05	4,06 ± 0,11	9,58
8 PA _B (c)	1,23 ± 0,17	18,57 ± 0,27	14,52 ± 2,05	12,62 ± 0,12	1,27 ± 0,05	1,94 ± 0,02	3,31 ± 0,12	0,54

* Média de três repetições.

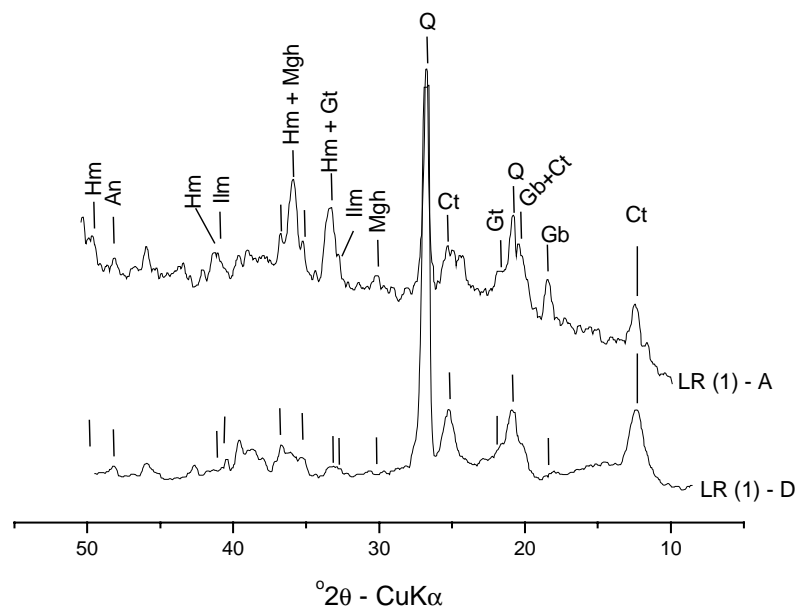
4.8.6. Avaliação das formas minerais atacadas no processo de extração seqüencial

Nas Figuras 70 a 73, mostram-se os difratogramas de raios X das amostras, antes e depois da extração seqüencial, excetuando a fração residual. Pode-se observar, nessas figuras, que os óxidos de ferro foram praticamente eliminados de forma total de todas as amostras. Com relação à gibbsita, observou-se que houve remoção completa em todas as amostras, à exceção das amostras LP (3 e 4), nas quais sobraram menos de 2%, provavelmente. Uma estimativa do ataque pode ser feita pela relação dos picos referentes aos planos Gb (002) e Ct (001), antes e depois da extração, que passou de 5,65 para 0,095 na amostra 3 e de 7,82 para 0,138 na amostra 4. Essa gibbsita residual, embora em pequena quantidade, pode explicar parte das discrepâncias e dos teores recuperados na fração F7, nesses solos, uma vez que o extrator dos óxidos de ferro cristalinos é ácido o bastante para dissolver a gibbsita residual. Embora no desenvolvimento do método, feito com o mesmo solo, a dissolução tenha sido completa, o resquício de acidez das frações anteriores e íons fosfato adsorvidos à superfície da gibbsita, ou formando uma nova fase de fosfato de alumínio (HSU, 1989), podem oferecer-lhe maior resistência. Contudo, uma lavagem com uma solução ligeiramente básica antes da extração dessa fração ou a utilização de duas extrações mais curtas com o extrator da gibbsita podem resolver esse problema nas amostras mais gibbsíticas.

De maneira geral, caulinita, anatásio, mica, feldspato e outros minerais que não são de interesse não foram atacados de forma significativa, sendo concentrados nas amostras durante sua extração. Contudo, nas amostras dos solos PA (7 e 8) houve claramente ataque à caulinita, provavelmente pela falta das demais frações que consumiriam os reagentes específicos para elas, auxiliado pelo efeito do Ni^{2+} adsorvido na dissolução (EICK e FENDORF, 1998). Ficou claro, mais uma vez, que é preciso que se eliminem extratores desnecessários em função da amostra.



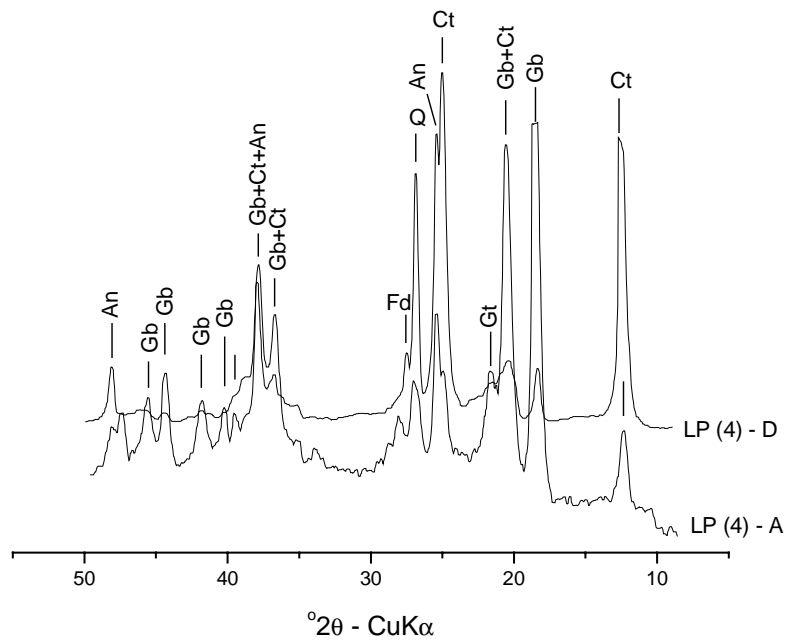
(b)



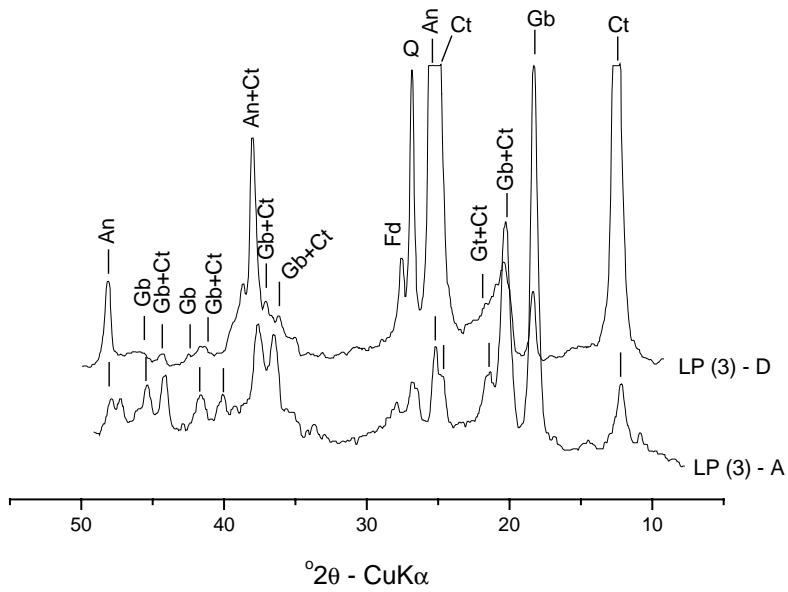
(a)

Ct = caulinita, Gb = gibbsita, Q = quartzo, Gt = goethita, Mgh = maghemita, Hm = hematita, Ilm = ilmenita e An = anatásio

Figura 70 – Difratoigramas de raios X dos solos LR_A (1) e LR_B (2) antes (A) e depois (D) da extração sequencial, excetuando-se a fração residual.



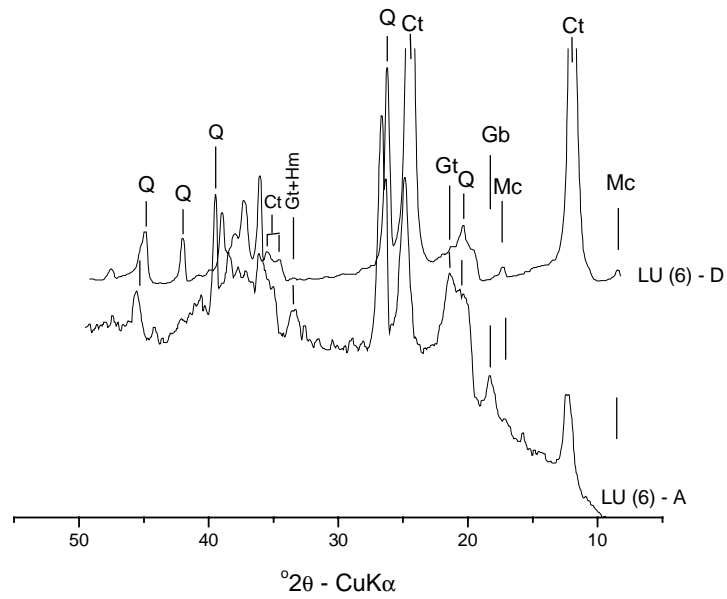
(b)



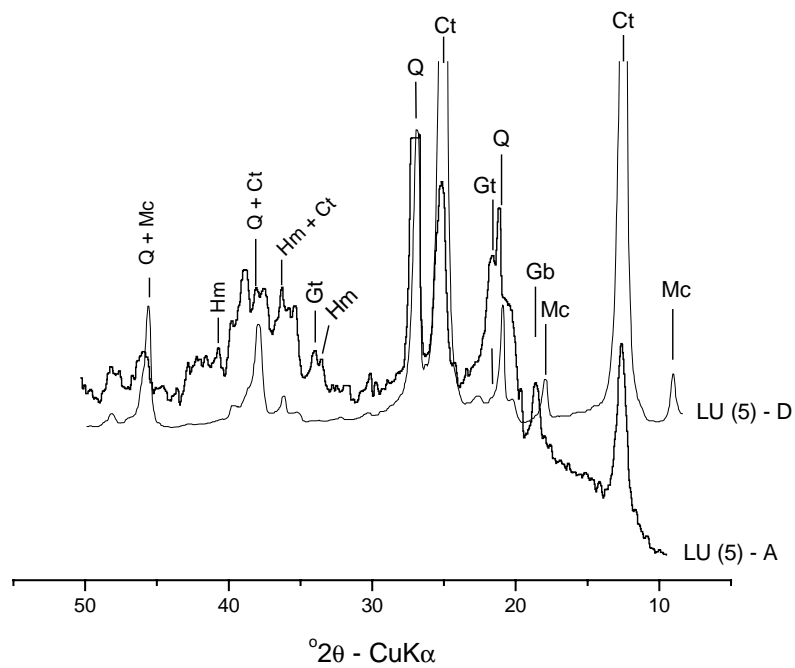
(a)

Ct = caulinita, Gb = gibbsita, Q = quartzo, Gt = goethita, Fd = feldspato, Hm = hematita e An = anatásio

Figura 71 – Difratoigramas de raios X dos solos LP_A (3) e LP_B (4) antes (A) e depois (D) da extração sequencial, excetuando-se a fração residual.



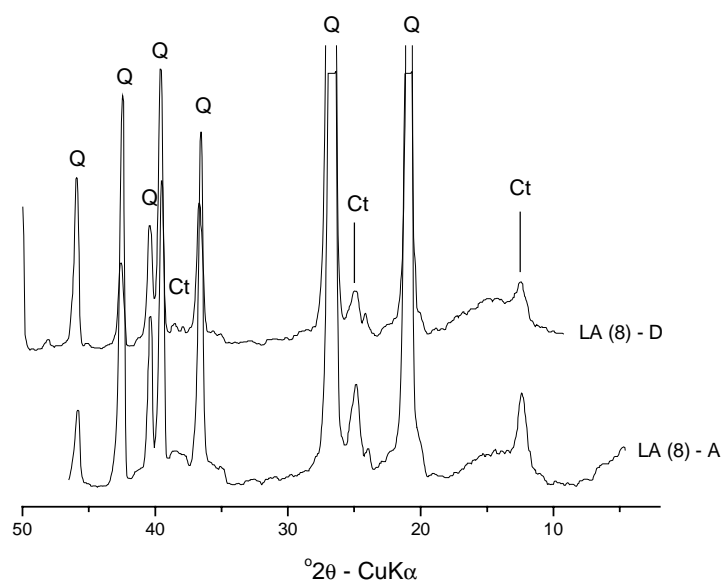
(b)



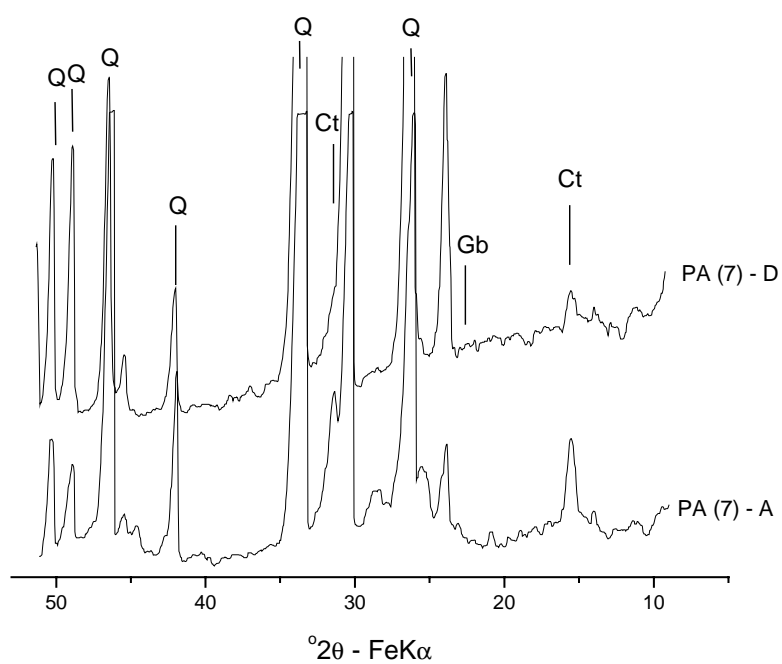
(a)

Ct = caulinita, Gb = gibbsita, Q = quartzo, Gt = goethita, Mc = mica e Hm = hematita

Figura 72 – Difratoigramas de raios X dos solos LU_A (5) e LU_B (6) antes (A) e depois (D) da extração sequencial, excetuando-se a fração residual.



(b)



(a)

Ct = caulinita, Gb = gibbsita, Q = quartzo e Gt = goethita

Figura 73 – Difratoigramas de raios X dos solos PA_A (7) e PA_B (8) antes (A) e depois (D) da extração sequencial, excetuando-se a fração residual.

Por serem os solos PA menos argilosos e por haver possibilidade de ocorrerem pequenas perdas do material mais fino, nos processos de lavagem e centrifugação, pode ser que, entretanto, pelo menos em parte, a redução dos picos de caulinita em relação aos de quartzo tenha-se dado por perda de argila e não por ataque químico, uma vez que a caulinita desse solo é a mais cristalina de todas.

Apesar dos possíveis pequenos problemas observados, considera-se que a metodologia proposta foi bastante satisfatória para amostras de solos altamente intemperizados com diferentes composições químicas e mineralógicas. Além disso, os conhecimentos gerados sobre os mecanismos de atuação de determinadas misturas extratoras podem ser de muita utilidade no refinamento do método proposto e no desenvolvimento e adaptação de outros para diferentes amostras de solos. Contudo, aconselha-se que a extração do Pb seja feita separadamente, caso se mantenha o extrator da fração F2 para os demais metais. Nesse caso, após a fração trocável viria a orgânica, e assim por diante. Outra modificação possível seria a supressão da fração F2 para todos os metais e a extração com o extrator da atual fração F4 antes do hipoclorito. Nesse caso, a fração de metais adsorvidos especificamente computaria todas as superfícies ativas, orgânicas e inorgânicas. Na seqüência, a extração com hipoclorito recuperaria os metais ligados mais fortemente à matéria orgânica. Embora menos sujeita a erros, essa marcha é muito menos seletiva, o que piora a interpretação da biodisponibilidade dos metais.

Outra providência que pode ser tomada para diminuir a interferência do extrator de uma fração em outra é suprimir extrações desnecessárias em função da composição da amostra, o que ainda reduziria o tempo total de extração e a propagação do erro experimental.

5. RESUMO E CONCLUSÕES

O presente trabalho teve como objetivo desenvolver uma metodologia de extração seqüencial de metais pesados (Cu, Cd, Ni, Pb e Zn), em solos altamente intemperizados, a partir de componentes-modelo de frações mineralógicas desses solos. A metodologia foi desenvolvida por otimizações de marchas de extrações dos metais nos componentes-modelo, objetivando a maior recuperação em cada fase, com maior seletividade, e permitindo, ainda, a avaliação de possíveis redistribuições dos metais extraídos.

Para o desenvolvimento da metodologia, obtiveram-se e caracterizaram-se, química, física e mineralogicamente, componentes-modelo dos principais minerais comuns nesses solos. Foram obtidos óxidos de ferro e alumínio naturais, bem como sintetizados, além de caulinita pura e ácidos húmicos. Efetuou-se a incubação destes por uma semana, no pH de máxima retenção. Após terminada a incubação, os componentes-modelo foram lavados, centrifugados e liofilizados, para serem utilizados na otimização das condições de extração para cada fase. A otimização da marcha de extração seqüencial foi feita, utilizando-se extrações discretas dos metais nos modelos incubados, com misturas ternárias ou binárias de reagentes, buscando a maximização da recuperação e a minimização de processos de precipitação e, ou, readsorção, que também foram avaliados.

A partir dos resultados das otimizações e dos ensaios de readsorção, propôs-se uma marcha de extração seqüencial de oito etapas: F1= metal solúvel e trocável (KNO_3 0,1 mol L^{-1}); F2 = metal adsorvido especificamente com baixa intensidade (NaH_2PO_4 0,25 mol L^{-1}); metal associado à fração orgânica (NaClO 0,7 mol L^{-1} , pH 8,5); metal adsorvido especificamente com alta intensidade (NaH_2PO_4 0,167 mol L^{-1} / NaF 0,03 mol L^{-1} / EDTA 0,0083 mol L^{-1} , pH 3,65); metal ocluído em óxidos de Fe amorfos ($\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ 0,4 mol L^{-1} / HCl 0,25 mol L^{-1}); metal ocluído em óxidos de Al (NaOH 1 mol L^{-1} / NaF 0,05 mol L^{-1} / EDTA 0,025 mol L^{-1}); metal ocluído em óxidos de Fe cristalinos (HCl 4,2 mol L^{-1} /ác. ascórbico 0,0375 mol L^{-1} /citrato de sódio 0,03 mol L^{-1}); e fração residual ($\text{HNO}_3/\text{HClO}_4/\text{HF}$). A marcha proposta foi testada em quatro latossolos, sendo um predominantemente caulinitico, um gibbsítico, um goethítico e um quarto hematítico.

Dentre as amostras utilizadas, trabalhou-se com horizontes superficiais e subsuperficiais de cada solo, visando minimizar a influência da matéria orgânica em parte das amostras. Os solos foram incubados, com os metais de interesse, por seis meses, utilizando-se nitratos para os metais Cd, Ni, Pb e Zn e cloreto de cobre. As incubações foram feitas com os valores de pH das soluções corrigidas para os mesmos obtidos em extratos aquosos dos solos utilizados, sendo a umidade mantida em 80% da capacidade de campo. Parte das amostras incubadas foi submetida à calagem, e, após secadas, trituradas e peneiradas, todas as amostras de solo incubadas foram submetidas à marcha de extração seqüencial proposta.

Após a análise dos resultados, chegou-se às seguintes conclusões:

Otimização da metodologia

- As misturas ternárias de reagentes potencializaram a extração de metais pesados de diversas fases, maximizando a extração e minimizando processos de readsorção e precipitação.

- A utilização de componentes-modelo incubados foi de extrema utilidade no estudo da natureza das interações desses modelos com os metais pesados e na escolha de extratores mais adequados, além da possibilidade da averiguação de fenômenos de readsorção e precipitação de metais extraídos.
- O uso de planejamentos estatísticos com misturas propiciou a delimitação de regiões (composições das misturas) que possibilitaram a máxima recuperação dos metais, com mínima agressão às fases sólidas, quando houve necessidade da preservação destas.
- Os diferentes metais testados apresentaram comportamentos diversificados diante dos extratores, de tal forma que não foi conseguida uma mistura de extratores 100% adequada a todos os metais testados, muito menos a toda a gama de metais pesados.
- Alguns extratores, como o fosfato e o hipoclorito, formaram precipitados com o Pb, caso não seja adicionado um agente complexante, como o EDTA, para manter o metal em solução. O mesmo se verificou para o Ni, em relação ao hipoclorito. Portanto, a adição da última extração com o EDTA foi fundamental para que o método proposto por SHUMAN (1983) fosse eficiente para esses e, possivelmente, outros metais.
- Em virtude da precipitação de fosfatos pouco solúveis, o extrator da fração F2 não foi adequado para o Pb e, provavelmente, provocou a geração de artefatos, quando utilizados para este metal.
- A adição de agentes complexantes, como o EDTA e o fluoreto, às misturas extratoras propiciou a minimização dos fenômenos de readsorção/precipitação, além de acelerar processos de dissolução nas frações em que a fase sólida foi destruída.

- Os metais adsorvidos especificamente em óxidos de ferro cristalinos tornaram-se menos lábeis, com o tempo de incubação, perante os extratores, possivelmente por fenômenos de difusão sólida e, ou, co-precipitação, de forma que podem provocar o incremento das frações de metais ocluídos nos óxidos e residual.
- Os extratores para a recuperação de metais incorporados nos óxidos de ferro e alumínio cristalinos otimizados foram altamente eficientes, enquanto extratores tradicionais para essas frações, como o ditionito e o NaOH 1,25 mol L⁻¹, tiveram pouca eficiência na recuperação dos metais, provocando precipitações e readsorções e apresentando menores eficiências e seletividades do que as misturas extratoras otimizadas. Nessas fases foram fundamentais as atuações do ácido ascórbico e do fluoreto, respectivamente, para a dissolução dos óxidos de ferro e alumínio.
- Não basta a destruição de uma determinada fase sólida para que os metais pesados ligados a ela sejam extraídos quantitativamente, dados os problemas de precipitação e readsorção. Assim, embora muito eficiente na dissolução dos óxidos de ferro, o ditionito mostrou-se muito pouco eficiente na recuperação da maioria dos metais pesados testados.
- Não foi possível a obtenção de um método de extração seqüencial 100% seletivo, de forma que frações desnecessárias devem ser eliminadas, buscando maior exatidão e rapidez da análise.
- A utilização de digestão assistida por microondas só foi eficaz na fração residual, uma vez que as altas temperaturas e pressões atingidas decompõem boa parte das misturas extratoras.

Utilização da metodologia nas amostras de solo incubadas

- A metodologia proposta mostrou-se muito satisfatória no fracionamento dos metais testados, nas oito frações, à exceção da fração F2, para o chumbo.
- Possivelmente a fração F2 tenha gerado artefatos no fracionamento do Pb, de modo que, para este metal, a metodologia não deve contemplar essa fração.
- As divisões dos diferentes metais nas frações analisadas apresentaram um comportamento lógico e esperado, e mesmo as fases neoformadas, geradas pelos produtos da extração seqüencial, foram efetivamente solubilizadas pelos extratores adequados.
- As análises por DRX indicaram que, com exceção do ARGISSOLO AMARELO, houve preservação e concentração de minerais silicatados, como caulinita e micas, durante o processo de extração seqüencial.
- As lavagens entre as extrações são etapas fundamentais para reduzir a neoformação de outras fases, que não as preexistentes, e reduzir a interferência na eficiência da extração de determinado extrator, por condições incompatíveis de pH ou Eh.
- O processo de extração com oito etapas é muito mais informativo do que processos com menos etapas, mas pode gerar inconvenientes de redução de seletividade.
- O método desenvolvido apresentou ainda, como vantagem, a rapidez, perante outros processos, que demoram alguns dias.

- Não existe um método que seja adequado para todos os tipos de solos e todos os metais pesados, sendo necessária a adequação para cada caso, o que pode ser feito de forma eficiente com a utilização de planejamentos com misturas extratoras e componentes-modelo adequados.

BIBLIOGRAFIA

- AGUILERA, N.H., JACKSON, M.L. Iron oxide removal from soils and clays. **Soil Sci. Soc. Am. Proc.**, v. 17, p. 359-364, 1956.
- AHNSTROM, Z.S., PARKER, D.R. Development and assessment of a sequential extraction procedure for fractionation of soil cadmium. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 63, p. 1650-1658, 1999.
- ALLISON, J.D., BROWN, D.S., NOVO-GARDAC, K.J. **MINTEQA2/PRODEFA2, a geochemical assessment model for environmental systems: version 3.0**. Athens: USEPA, 1991. 129p.
- ALLOWAY, B.J. Soil processes and the behaviour of metals. In: ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. New York: John Wiley & Sons, 1990a. p. 7-28.
- ALLOWAY, B.J. The origin of heavy metals in soils. In: ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. New York: John Wiley & Sons, 1990b. p. 29-39.
- ANDERSON, P.R., CHRISTENSEN, T.H. Distribution coefficients of Cd, Co, Ni and Zn in soils. **J. Soil Sci.**, v. 39, p. 15-22, 1988.
- ATKINSON, R.J., PARFITT, R.L., SMART, R.S.C. Infra-red study of phosphate adsorption on goethite. **J. Chem. Soc.: Faraday I**, v. 70, p. 1472-1479, 1974.

- AXE, L., ANDERSON, P.R. Experimental and theoretical diffusivities of Cd and Sr in hydrous ferric oxide. **J.Col. Interf. Sci.**, v. 185, p. 436-448, 1997.
- BAKER, D.E. Copper. In: ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. New York: John Wiley & Sons, 1990. p. 151-176.
- BARROS NETO, B., SCARMÍNIO, I.S., BRUNS, R.E. **Planejamento e otimização de experimentos**. Campinas, SP: Editora da UNICAMP, 1995. 299p.
- BARROW, N.J., GERTH, J., BRÜMMER, G.W. Reaction kinetics of the adsorption and desorption of nickel, zinc and cadmium by goethite. II. Modeling the extent and rate reaction. **J. Soil Sci.**, v. 40, p. 437-450, 1989.
- BASTOS, M.E., NEFUSSI, N. **Aspectos toxicológicos de agentes químicos**. In: **Programa internacional de seguridad de las sustancias químicas**. México: Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud., 1986. 138p.
- BENITEZ, L.N., DUBOIS, J.P. Evaluation of the selectivity of sequential extraction procedures applied to the speciation of cadmium in soils. **Intern. J. Environ. Anal. Chem.**, v.74, p. 289-303, 1998.
- BENITEZ, L.N., DUBOIS, J.P. Evaluation of ammonium oxalate for fractionating metallic trace elements in soils by sequential extraction. **Intern. J. Environ. Anal. Chem.**, v.75, p. 261-273, 1999.
- BRIGHENTI, C.R.G. **Avaliação das características físico-químicas dos ácidos húmicos de vermicomposto, através de técnicas quimiométricas de reconhecimento de padrões**. Viçosa: UFV, 2000. 172p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, 2000.
- BRÜMMER, G.W., GERTH, J., TILLER, K.G. Reaction kinetics of the adsorption and desorption of nickel, zinc and cadmium by goethite. I. Adsorption and diffusion of metals. **J. Soil Sci.**, v. 39, p. 37-52, 1988.
- BRUNS, R.E., SCARMÍNIO, I.S. **Sistema computacional ARTHUR para microcomputadores. Manual do usuário**. Campinas: Instituto de Química, Unicamp, 1982. 100p.

- BYRDY, F.A., CARUSO, J.A. Trace metals speciation by HPLC with plasma source mass spectrometry detection. **Environ. Health Perspect.**, v. 103, p. 21-23, 1995. Suppl. 1.
- CAO, Y., CONKLIN, M., BETTERTON, E. Competitive complexation of trace metals with dissolved humic acid. **Environ. Health Perspect.**, v. 103, p. 29-32, 1995. Suppl. 1.
- CARTER, D.L., HEILMAN, M.D., GONZALEZ, C.L. Ethylene glycol monoethyl ether for determining surface area of silicate minerals. **Soil Sci.**, v. 100, n. 5, p. 356-360, 1965.
- CARVALHO JR, I.A. **Influência dos atributos mineralógicos e da matéria orgânica na adsorção de fosfatos, agregação, cor e radiometria de Latossolos do Estado de Minas Gerais.** Viçosa: UFV, 2000. 192p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa, 2000.
- CHAO, T.T. Selective dissolution of manganese oxides from soils and sediments with acidified hydroxylamine hydrochloride. **Soil Sci. Soc. Am. Proc.**, v. 36, p. 764-768, 1972.
- CHAO, T.T., ZHOU, L. Extraction techniques for selective dissolution of amorphous iron oxides from soils and sediments. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 47, p. 225-232, 1983.
- CHEN, Y, SENESI, N., SCHNITZER, M. Information provided on humic substances by E_4/E_6 ratios. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 41, p. 352-358, 1977.
- CLARKSON, T. Health effects of metals: A role for evolution? **Environ. Health Perspect.**, v. 103, p. 9-12, 1995. Suppl. 1.
- COETZEE, P.P., GOUWS, K., PLÜDDEMANN, S., YACOBY, M., HOWELL, S., DRIJVER, L. Evaluation of sequential extraction procedures for metal speciation in model sediments. **Water SA**, v. 21, n. 1, p. 51-60, 1995.
- COFFIN, D.E. A method for determination of free iron oxides in soils and clays. **Can. Journ. Soil Sci.**, v. 43, p. 9-17, 1963.

- COMISSÃO DE FERTILIDADE DO SOLO DO ESTADO DE MINAS GERAIS. **Recomendação para uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais (4ª aproximação)**. Lavras: Editora Magy, 1989. 159p.
- COKER, E.G., MATTHEWS, P.J. Metals in sewage sludge and their potential effects in agriculture. **Wat. Sci. Tech.**, v. 15, p. 209-225, 1983.
- DAS, A.K., CHAKRABORTY, R., CERVERA, M.L., GUARDIA, M. Metal speciation in solid matrices. **Talanta**, v. 42, p. 1007-1030, 1995.
- DAVIES, B.E. Lead. In: ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. New York: John Wiley & Sons, 1990. p. 177-196.
- DOBROVOL'SKII, V.V. Biospheric cycles of heavy metals and regulatory role of soil. **Eurasian Soil Science**, v. 30, n. 4, p. 371-380, 1997.
- EICK, M.J., FENDORF, S.E. Reaction sequence of nickel (II) with kaolinite: mineral dissolution and surface complexation and precipitation. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 62, p. 1257-1267, 1998.
- ELLIOTT, H.A., HERZIG, L.M. Oxalate extraction of Pb and Zn from polluted soils: solubility limitations. **J. Soil Contam.**, v. 8, n. 1, p. 105-116, 1999.
- EMBRAPA. **Manual de métodos de análise do solo**. 2. ed. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 1997. 212p.
- EMBRAPA. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília: Embrapa Produção de Informação, 1999. 411p.
- EMMERICH, W.E., LUND, L.J., PAGE, A.L., CHANG, A.C. Solid phase forms of heavy metals in sewage sludge-treated soils. **J. Environ. Qual.**, v. 11, p. 178-181, 1982.
- FELLEMBERG, G. **Introdução aos problemas de poluição ambiental**. São Paulo: Ed. da Universidade de São Paulo, 1980. 196p.
- FERGUSON, J.E. **The heavy elements. Chemistry, environmental impacts and health effects**. New York: Pergamon Press, 1990. 614p.

- FERNANDES, B. **Retenção e movimento de água no solo**. Viçosa: UFV, 1967. 49p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa, 1967.
- FERNANDES, R.B.A. **Atributos mineralógicos, cor, adsorção e dessorção de fosfatos em Latossolos do Sudeste brasileiro**. Viçosa: UFV, 2000. 280p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa, 2000.
- FERREIRA, M.E., CRUZ, M.C.P. **Micronutrientes na agricultura**. Piracicaba: Associação Brasileira para a Pesquisa da Potassa e do Fosfato/ CNPq., 1991. 724p.
- FONTES, M.P.F. **Iron oxide mineralogy in some brazilian oxisols**. Raleigh: North Carolina State University, 1988. 175p. (Thesis Ph.D.) - North Carolina State University, 1988.
- FONTES, M.P.F., WEED, S.B. Iron oxides in selected Brazilian Oxisols: I. Mineralogy. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 51, p. 1143-1149, 1991.
- FONTES, M.P.F. Carga elétrica superficial de partículas do solo. In: CONGRESSO LATINOAMERICANO DE CIÊNCIA DO SOLO, 13, Águas de Lindóia. **Palestras: Águas de Lindóia: Sociedade Latinoamericana de Ciência do Solo**, 1996. (CD-ROM).
- GAMBRELL, R.P. Trace and toxic metals in wetlands - A Review. **J. Environ. Qual.**, v. 23, p. 883-891, 1994.
- GOMES, P.C. **Fracionamento e biodisponibilidade de metais pesados influenciados por calagem e concentrações de metais em Latossolo Vermelho-Amarelo**. Viçosa: UFV, 1996. 161p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa, 1996.
- GOMES, P.C., FONTES, M.P.F., COSTA, L.M., MENDONÇA, E.S. Extração fracionada de metais pesados em Latossolo Vermelho-Amarelo. **Rev. Bras. Cienc. Solo**, v. 21, p. 543-551, 1997.
- HAYES, M.H.B., MacCARTY, P., MALCOLM, R.L., SWIFT, R.S. The search for the structure: setting the scene. In: HAYES, M.H.B. et al. (Eds.) **Humic substances ii. in search for the structure**. Chichester, 1989. p. 689-733.

- HESTERBERG, D., BRIL, J., CASTILHO, P. Thermodynamic modeling of zinc, cadmium, and copper solubilities in a manured, acidic loamy-sand topsoil. **J. Environ. Qual.**, v. 22, p. 681-688, 1993.
- HINCKLEY, D.N. Variability in "crystalinity" values among the kaolinites deposits of the coastal plain of Georgia and South Carolina. **Clays and clay miner.**, v. 11, p. 229-235, 1963.
- HOLMGREN, G.G.S. A rapid citrate-dithionite extractable iron procedure. **Soil Sci. Soc. Amer. Proc.**, v. 31, p. 210-211, 1967.
- HOWARD, J.L., SHU, J. Sequential extraction analysis of heavy metals using a chelating agent (NTA) to counteract desorption. **Environ. Pollut.**, v. 91, n. 1, p. 89-96, 1996.
- HSU, P.H. Aluminium oxides and oxyhydroxides. In: DIXON, J.B., WEED, S.B. **Minerals in soil environments**. Madison: Soil Science Society of America, 1989. p. 331-378.
- HUGHES, J.C., BROWN, G. A crystalinity index for soil kaolinite and its relation to parent rock, climate, and soil maturity. **J. Soil Sci.**, v. 30, p. 557-563, 1979.
- IYENGAR, S.S., MARTENS, D.C., MILLER, W.P. Distribution and plant availability of soil zinc fractions. **Sci. Soc. Amer. J.**, v. 45, p. 735-739, 1981.
- JACKSON, M.L. **Soil chemistry analysis, advanced course**. 2. ed. Madison: Publicado pelo autor, 1979. 895p.
- JARDIM, W.F. Metais pesados, um dano irreparável. **Rev. Bras. Tecnol.**, v. 14, p. 41-45, 1983.
- JOPONY, M., YOUNG, S.D. The solid-solution equilibria of lead and cadmium in polluted soils. **Eur. J. Soil Sci.**, v. 45, p. 59-70, 1994.
- KABATA-PENDIAS, A., ADRIANO, D.C. Trace metals. p. 139-167. In: REICHCIGL, J.E. (Ed.). **Soil amendments and environmental quality**. 1995. 504p.
- KÄMPF, N., SCHWERTMANN, U. The 5M-NaOH concentration treatment for iron oxides in soils. **Clays and clay miner.**, v. 30, n. 6, p. 401-408, 1982.

- KHEBOIAN, C., BAUER, C.F. Accuracy of selective extraction procedures for metal speciation in model aquatic sediments. **Anal. Chem.**, v. 59, p. 1417-1423, 1987.
- KIM, N.D., HILL, S.J. Sorption of lead and thallium on borosilicate glass and polypropylene: implications for analytical chemistry and soil science. **Environ. Technol.**, v. 14, p. 1015-1026, 1993.
- KINGSTON, H.M., JASSIE, L.B. **Introduction to microwave sample preparation**. Washington: American Chemical Society, 1988. 263p.
- KINNIBURGH, D.G., JACKSON, M.L. Concentration and pH dependence of calcium and zinc adsorption by iron hydrous oxide gel. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 46, p. 56-61, 1982.
- KLUG, H.P., ALEXANDER, L.E. **X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials**. New York: John Wiley & Sons, 1954. 716p.
- KOT, A., NAMIESNIK, J. The role of speciation in analytical chemistry. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 19, n. 2-3, p. 69-79, 2000.
- LADONIN, D.V. Specific adsorption of copper and zinc by some soil minerals. **Eurasian Soil Sci.**, v. 30, n. 12, p. 1326-1332, 1997.
- LADONIN, D.V., MARGOLINA, S.E. Interaction between humic acids and heavy metals. **Eurasian Soil Sci.**, v. 30, n. 7, p. 710-715, 1997.
- LAKE, D.J. Chemical speciation of heavy metals in sewage sludge and related matrices. In: LESTER, J.N. (Ed.). **Heavy metals in wastewater and sludge treatment process**. Florida: CRC Press, 1987a. p. 126-148.
- LAKE, D.J. Sludge disposal to land. In: LESTER, J.N. (Ed.). **Heavy metals in wastewater and sludge treatment process**. Florida: CRC Press, 1987b. p. 92-124.
- LINDSAY, W. L. **Chemical equilibria in soils**. New York: John Wiley & Sons, 1979. 449p.

- LOGAN, E.M., PULFORD, I.D., COOK, G.T., MACKENZIE, A.B. Complexation of Cu^{2+} and Pb^{2+} by peat and humic acid. **Eur. J. Soil Sci.**, v. 48, p. 685-696, 1997.
- LUMSDON, D.G., EVANS, L.J., BOLTON, K.A. The influence of pH and chloride on the retention of cadmium, lead, mercury, and zinc by soils. **J. Soil Contam.**, v. 4, n. 2, p. 1-14, 1995.
- LUMSDON, D.G., FRASER, A.R., RUSSELL, J.D., LIVESEY, N.T. New infrared band assignments for the arsenate ion adsorbed on synthetic goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$). **J. Soil Sci.**, v. 35, p. 381-386, 1984.
- MANN, S.S., RITCHIE, G.S.P. The influence of pH on the forms of cadmium in four west australian soils. **Aust. Soil Res.**, v. 31, p. 255-270, 1993.
- MARTIN NETO, L., NASCIMENTO, O.R., TALAMONI, J., POPPI, N. EPR of micronutrients-humic substances complexes extracted from Brazilian soil. **Soil Sci.**, v. 151, n. 5, p. 369-376, 1991.
- MATOS, A.T., FONTES, M.P.F., JORDÃO, C.P. Mobility and retention of Cd, Zn, Cu and Pb in a brazilian oxisol profile. 15th World Congress of Soil Science, Acapulco, Mexico. **Transactions**, v. 3, p. 193-194, 1994.
- MATOS, A.T., FONTES, M.P.F., JORDÃO, C.P., COSTA, L.M. Mobilidade e formas de retenção de metais pesados no perfil de um Latossolo Vermelho-Amarelo. **Rev. Bras. Cienc. Solo**, v. 20, p. 379-386, 1996.
- MATTHEWS, P.J. Control of metal application rates from sewage sludge utilization in agriculture. **CRC Crit. rev. environ. control**, v. 14, p. 199-250, 1984.
- McBRIDE, M.B. Retention of Cu^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} and Mn^{2+} by amorphous alumina. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 42, p. 27-31, 1978.
- McBRIDE, M.B. Sorption of copper (II) on aluminum hydroxides as affected by phosphate. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 49, p. 843-846, 1985.
- McBRIDE, M.B. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford Press, 1994. 406p.

- McGRATH, S.P., SMITH, S. Chromium and nickel. In: ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. New York: John Wiley & Sons, 1990. p. 125-150.
- McKENZIE, R.M. The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. **Aust. J. Soil Res.**, v. 18, p. 61-73, 1980.
- McKENZIE, R.M. Manganese oxides and hydroxides. In: DIXON, J.B., WEED, S.B. **Minerals in soil environments**. Madison: Soil Science Society of America, 1989. p. 439-465.
- McLAREN, R.G., BACKES, C.A., RATE, A.W., SWIFT, R.S. Cadmium and cobalt desorption kinetics from soil clays: effect of sorption period. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 62, p. 332-337, 1998.
- McLAREN, R.G., CRAWFORD, D.V. Studies on soil copper. I. The fractionation of copper in soils. **J. Soil Sci.**, v. 24, n. 2, p. 172-181, 1973a.
- McLAREN, R.G., CRAWFORD, D.V. Studies on soil copper. II. The specific adsorption of copper by soils. **J. Soil Sci.**, v. 24, n. 2, p. 443-452, 1973b.
- MEHRA, O.P., JACKSON, M.L. Iron oxide removal from soils and clay by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate **Clays and clay miner.**, v. 7, p. 317-327, 1960.
- MILLER, W.P., McFEE, W.W. Distribution of cadmium, zinc, copper, and lead in soils of industrial northwestern Indiana. **J. Environ. Qual.**, v. 12, n. 1, p. 29-33, 1983.
- MILLER, W.P., MARTENS, D.C., ZELAZNY, L.W. Effect of sequence in extraction of trace metals from soil. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 50, p. 598-601, 1986.
- NAGANO, T., NAKASHIMA, S., NAKAYAMA, S., OSADA, K., SENOO, M. Color variations associated with rapid formation of goethite from protoferrihydrite at pH 13 and 40 °C. **Clays and clay miner.**, v. 40, n. 5, p. 600-607, 1992.
- NAIDU, R., BOLAN, N.S., KOOKANA, R.S., TILLER, K.G. Ionic-strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils. **Eur. J. Soil Sci.**, v. 45, p. 419-429, 1994.

- OLIVEIRA, T.S., FONTES, M.P.F., COSTA, L.M., HORN, A.H. Relationship between magnetization and trace elements content of Brazilian soils from different parent materials. **Soil Sci.**, 2000. (No prelo).
- PARFITT, R.L., ATKINSON, R.J., SMART, R.S.C. The mechanism of phosphate fixation by iron oxides. **Soil Sci. Soc. Amer. Proc.**, v. 39, p. 837-841, 1975.
- PARIDA, K.M., DAS, J., DATTA, P. Application of statistical design of experiments in the study of dissolution of goethite (α -FeOOH) in hydrochloric acid in the presence of ascorbic acid. **Hydrometallurgy**, v. 46, p. 271-275, 1997.
- PARKS, G.A., BRUYN, P.L. The zero point of charge of oxides. **J. Phys. Chem.**, v. 66, p. 967-973, 1962.
- PÉREZ-CID, B.N., LAVILLA, I., BENDICHO, C. Speeding up of a three stage sequential extraction method for metal speciation using focused ultrasound. **Anal. Chim. Acta**, v. 360, p. 35-41, 1998.
- PÉREZ-CID, B.N., LAVILLA, I., BENDICHO, C. Use of ultrasonic energy for shortening the sequential extraction of metals from river sediments. **Inter. J. Environ. Anal. Chem.**, v. 73, n. 2, p. 79-92, 1999.
- PICKERING, W.F. Selective chemical extraction of soil components and bound metal species. **CRC-Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. Nov., p. 233-266, 1981.
- PICCOLO, A., STEVENSON, F.J. Infrared spectra of Cu^{2+} , Pb^{2+} , and Ca^{2+} complexes of soil humic substances. **Geoderma**, v. 27, p. 195-208, 1982.
- QUIRK, J.P., POSNER, A.M. Trace element adsorption by soil minerals. In: NICHOLAS, D.J.D., EDGAN, A.R. (Eds.). **Trace elements in soil-plant-animals systems**. New York: Academic Press, 1975. p. 95-107.
- RAMOS, L., HERNANDEZ, L.M., GONZALEZ, M.J. Sequential fractionation of copper, lead, cadmium and zinc in soils from or near Doñana National Park. **J. Environ. Qual.**, v. 23, p. 50-57, 1994.

- RAPIN, F., TESSIER, A., CAMPBELL, P.G.C., CARIGNAN, R. Potential artifacts in the determination of metal partitioning in sediments by a sequential extraction procedure. **Environ. Sci. Technol.**, v. 20, n. 8, p. 836-840, 1986.
- REAL, C., BARREIRO, R., CARBALLEIRA, A. The application of microwave heating in sequential extractions of heavy metals in estuarine sediments. **Sci. Total Environ.**, v. 152, n. 2, p. 135-142, 1994.
- REIS, C., ANDRADE, J.C. Planejamento experimental para misturas usando cromatografia em papel. **Quim. Nova**, v. 19, n. 3, p. 313-319, 1996.
- REYES, I., TORRENT, J. Citrate-ascorbate as a highly selective extractant for poorly crystalline iron oxides. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 61, n. 6, p. 1647-1654, 1997.
- ROSS, S.M. Retention, transformation and mobility of toxic metals in soil. In: **Toxic metals in soil-plant systems**. Bristol: John Wiley & Sons, 1994. cap. 3, p. 63-151.
- RUEDA, E.H., BALLESTEROS, M.C., GRASSI, R. Dithionite as a dissolving reagent for goethite in the presence of EDTA and citrate. Application to soil analysis. **Clays Clay Miner.**, v. 40, n. 5, p. 575-585, 1992.
- RUDD, T., CAMPBELL, A., LESTER, J.N. The use of model compounds to elucidate metal forms in sewage sludge. **Environ. Pollut.**, v. 50, p. 225-242, 1988.
- SADOVNIKOVA, L.K., ZYRIN, N.G. Indices of soil pollution by heavy metals used for soil monitoring. **Soviet. Soil Sci.**, v. 17, n. 6, p. 58-63, 1986.
- SANTILLAN-MEDRANO, J., JURINAK, J.J. The chemistry of lead and cadmium in soil: Solid phase formation. **Soil Sci. Soc. Amer. Proc.**, v. 39, p. 851-855, 1975.
- SCHWERTMANN, U. The influence of aluminium on iron oxides: IX. Dissolution of Al-goethites in 6M HCl. **Clay Miner.**, v. 19, p. 9-19, 1984.
- SCHWERTMANN, U., CAMBIER, P., MURAD, E. Properties of goethites of varying crystallinity. **Clays Clay Miner.**, v. 33, n. 5, p. 369-378, 1985.

- SCHWERTMANN, U., CORNELL, R.M. **Iron oxides in the laboratory - Preparation and characterization**. Weinheim: Verlagsgesellschaft, 1991. 137p.
- SCHWERTMANN, U., TAYLOR, R.M. **Iron oxides**. In: DIXON, J.B., WEED, S.B. **Minerals in soil environments**. Madison: Soil Science Society of America, 1989. p. 379-438.
- SHUMAN, L.M. Zinc, manganese, and copper in soil fractions. **Soil Sci.**, v. 127, n. 1, p. 10-17, 1979.
- SHUMAN, L.M. Separating soil iron- and manganese-oxide fractions for microelement analysis. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 46, p. 1099-1102, 1982.
- SHUMAN, L.M. Sodium hypochlorite methods for extracting microelements associated with soil organic matter. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 47, p. 656-660, 1983.
- SHUMAN, L.M. Fractionation method for soil microelements. **Soil Sci.**, v. 140, n. 1, p. 11-22, 1985.
- SHUMAN, L.M. Effect of liming on the distribution of manganese, copper, iron, and zinc among soil fractions. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 50. p. 1236-1240, 1986.
- SHUMAN, L.M., HARGROVE, W.L. Effect of tillage on the distribution of manganese, copper, iron, and zinc in soil fractions. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 49, p. 1117-1121, 1985.
- SKOOG, D.A., WEST, D.M., HOLLER, F.J. **Fundamentals of analytical chemistry**. 7. ed. New York: Saunders College Publishing, 1996. 870p.
- SPARK, K.M., JOHNSON, B.B., WELLS, J.D. Characterizing heavy-metal adsorption on oxides and oxyhydroxides. **Eur. J. Soil Sci.**, v. 46, p. 621-631, 1995.
- SPARK, K.M., WELLS, J.D., JOHNSON, B.B. The interaction of humic acid with heavy metals. **Aust. J. Soil Res.**, v. 35, p. 89-101, 1997.

- SPOSITO, G., MATTIGOD, S.V. **GEOCHEM: a computer program for the calculation of chemical equilibria in soil solutions and other natural water systems**. Riverside: Kearney Foundation of Soil Science, Univ. of California, 1980. 150p.
- SPOSITO, G., LUND, L.J., CHANG, A.C. Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in solid phases. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 46, p. 260-264, 1982.
- STEVENSON, F.J. Stability constants of Cu^{2+} , Pb^{2+} , and Cd^{2+} complexes with humic acids. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 40, p. 665-672, 1976.
- STEVENSON, F.J. **Humus chemistry**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1994. 496p.
- SUN, X., DONER, H.E. An investigation of arsenate and arsenite bonding structures on goethite by FTIR. **Soil Sci.**, v. 161, n. 12, p. 865-872, 1996.
- TACK, F.M., VERLOO, M.G. Chemical speciation and fractionation in soil and sediment heavy metal analysis: A review. **Intern. J. Environ. Anal. Chem.**, v. 59, p. 225-238, 1995.
- TAN, K.H. Formation of metal-humic acid complexes by titration and their characterization by differential thermal analysis and infrared spectroscopy. **Soil Biol. Biochem.**, v. 10, p. 123-129, 1978.
- TAVARES, T.M., CARVALHO, F.M. Avaliação da exposição de populações humanas a metais pesados no ambiente: exemplos do recôncavo baiano. **Quim. Nova**, v. 15, n. 2, p. 147-153, 1992.
- TESSIER, A., CAMPBELL, P.G.C., BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. **Anal. Chem.**, v. 51, p. 844-851, 1979.
- TIPPING, E., HETHERINGTON, N. B., HILTON, J., THOMPSON, D.W., BOWLES, E., HAMILTON-TAYLOR, J. Artifacts in the use of selective chemical extraction to determine distributions of metals between oxides of manganese and iron. **Anal. Chem.**, v. 57, p. 1944-1946, 1985.

- THOMPSON, S.O., CHESTERS, G. Infra-red spectra and differential thermograms of lignins and soil humic materials saturated with different cations. **J. Soil Sci.**, v. 21, n. 2, p. 265-272, 1970.
- TOKASHIKI, Y., DIXON, J.B., GOLDEN, D.C. Manganese oxide analysis in soils combined x-ray diffraction and selective dissolution methods. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 50, p. 1079-1084, 1986.
- TORRENT, J., SCHWERTMANN, U., BARRÓN, V. The reductive dissolution of synthetic goethite and hematite in dithionite. **Clay Miner.**, v. 22, p. 329-337, 1987.
- URE, A.M. Methods of analysis for heavy metals in soils. In: ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. New York: John Wiley & Sons, 1990. p. 40-82.
- URE, A.M., QUEVAUVILLER, P.H., MUNTAU, H., GRIEPINK, B. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the commission of the european communities. **Intern. J. Environ. Anal. Chem.**, v. 51, p. 135-151, 1993.
- VAN HERCK, P., VAN DER BRUGGEN, B., VOGELS, G., VANDECASTEELE, C. Application of computer modelling to predict the leaching behaviour of heavy metals from MSWI fly ash and comparison with a sequential extraction method. **Waste Manage.**, v. 20, p. 203-210, 2000.
- VOGEL, A.I. **Química analítica qualitativa**. 5. ed. São Paulo: Editora Mestre Jou, 1981. 665p.
- VOGT, C., WERNER, G. Speciation of heavy metals by capillary electrophoresis. **J. Chromat.**, v. 686, p. 325-332, 1994.
- WINISTÖRFER, D. Speciation of heavy metals in extracted soil solutions by a cation exchange batch equilibrium method. **Commun. Soil. Sci. Plant Anal.**, v. 26, n. 7-8, p. 1073-1093, 1995.
- XIAO-QUAN, S., BIN, C. Evaluation of sequential extraction for speciation of trace metals in model soil containing natural minerals and humic acid. **Anal. Chem.**, v. 65, p. 802-807, 1993.

XIANG, H.F., TANG, H.A., YING, Q.H. Transformation and distribution of forms of zinc in acid, neutral and calcareous soils of China. **Geoderma**, v. 66, p. 121-135, 1995.

ZACHARA, J.M., SMITH, S.C., RESCH, C.T., COWAN, C.E. Cadmium sorption to soil separates containing layer silicates and iron and aluminum oxides. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 56, p. 1074-1084, 1992.

ZASOSKI, R.J., BURAU, R.G. Sorption and sorptive interaction of cadmium and zinc on hydrous manganese oxide. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 52, p. 81-87, 1988.

ZIMDAHL, R.L., SKOGERBOE, R.K. Behavior of lead in soil. **Environ. Sci. Technol.**, v. 11, p. 1202-1207, 1977.

APÊNDICES

APÊNDICE A

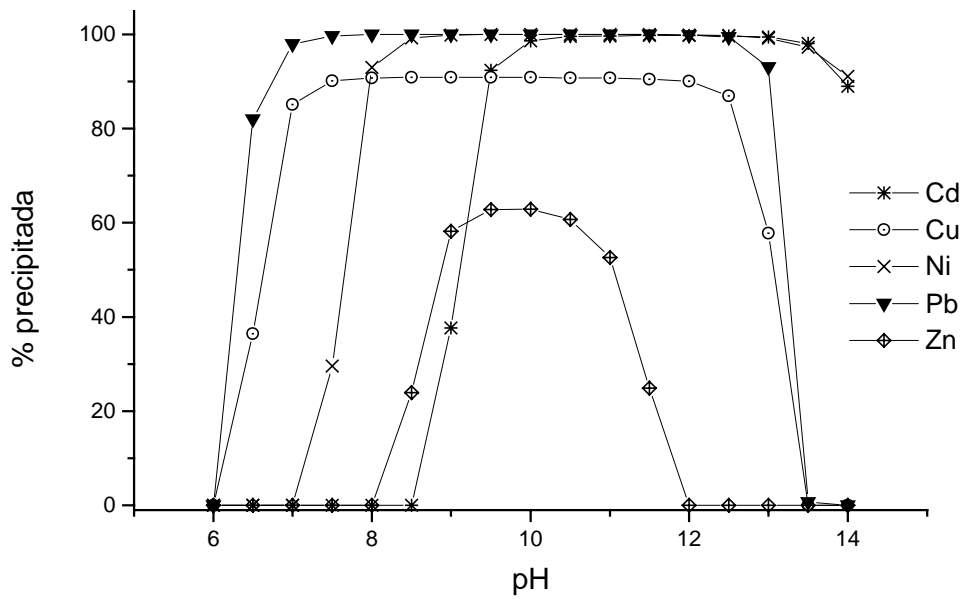


Figura 1A - Curva de precipitação dos hidróxidos metálicos $M(OH)_2$, para $[M] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $[NaCl] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Valores simulados no programa MINTEQA2.

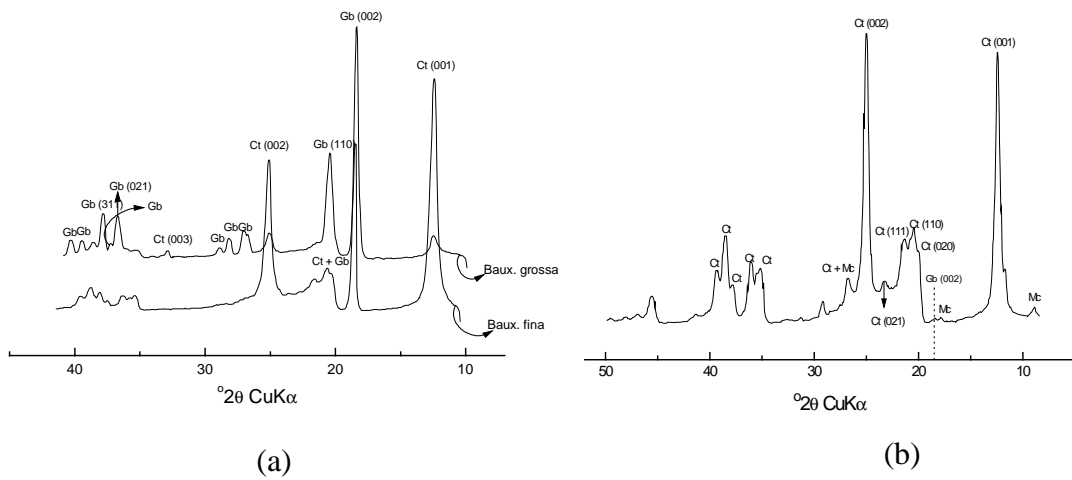


Figura 2A – Difratoigramas de raios X das bauxitas-modelo (a) e da caulinita-modelo (b).

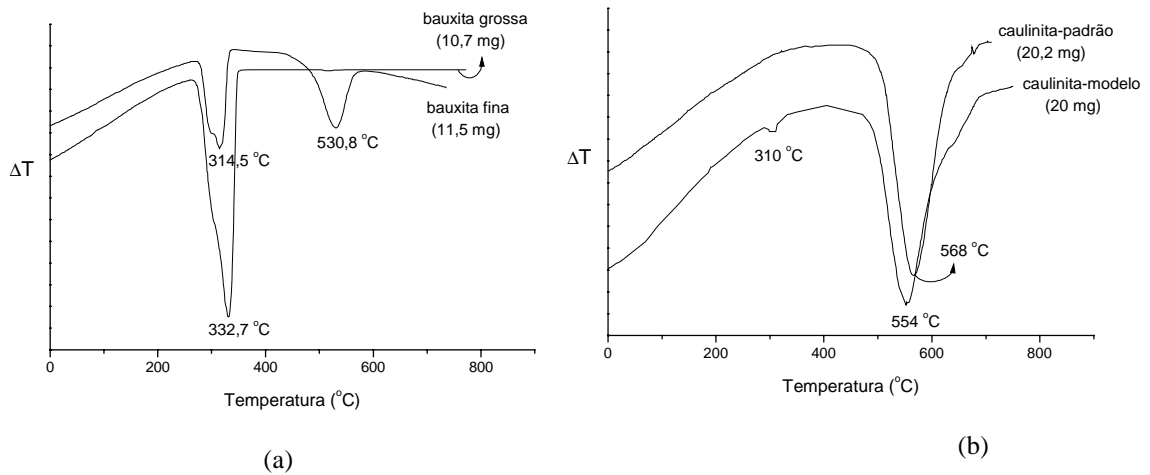


Figura 3A – Curvas de ATD das bauxitas-modelo, da caulinita-padrão da Geórgia e da caulinita-modelo.

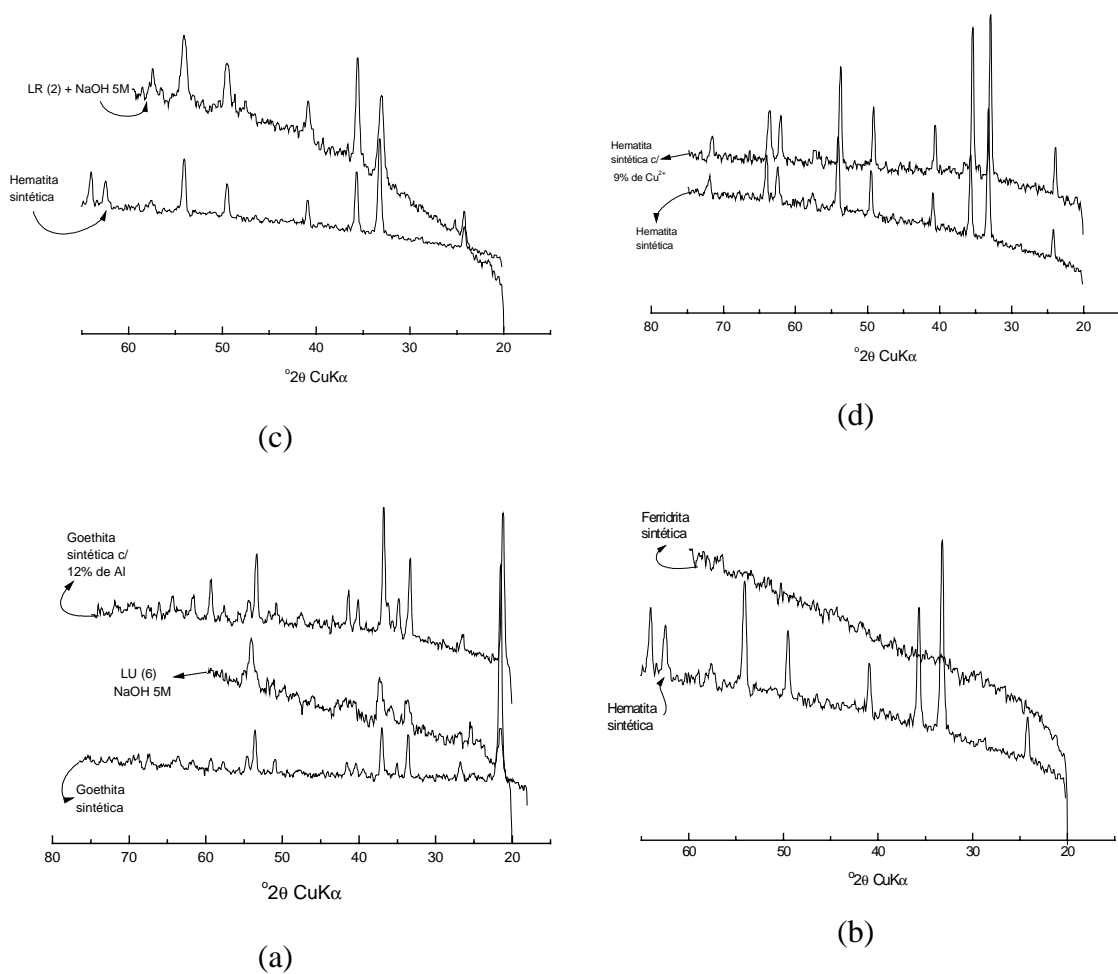
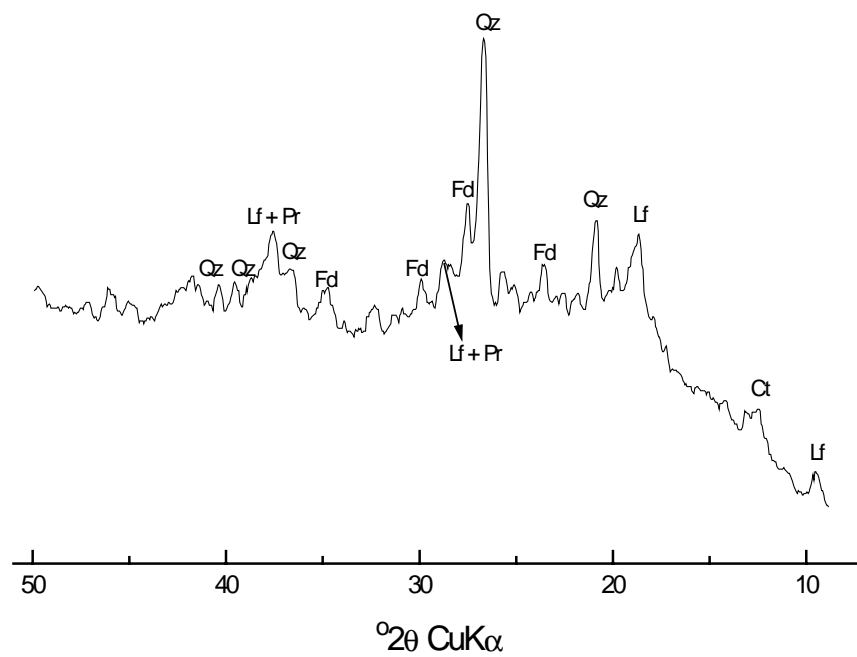


Figura 4A – Difratoigramas de raios X dos óxidos de ferro-modelo: a) goethitas sintéticas e concentradas a partir da amostra 6 (LU), b) hematita sintética e ferridrita, c) hematita sintética e concentrada a partir da amostra 2 (LR) e d) hematita sintética e hematita sintética substituída com 9% de Cu^{2+} .



Pr – pirolusita, Lf – litioforita, Qz- quartzo, Fd – feldspato e Ct - caulinita

Figura 5A – Difratoograma de raios X do MnO₂ natural.

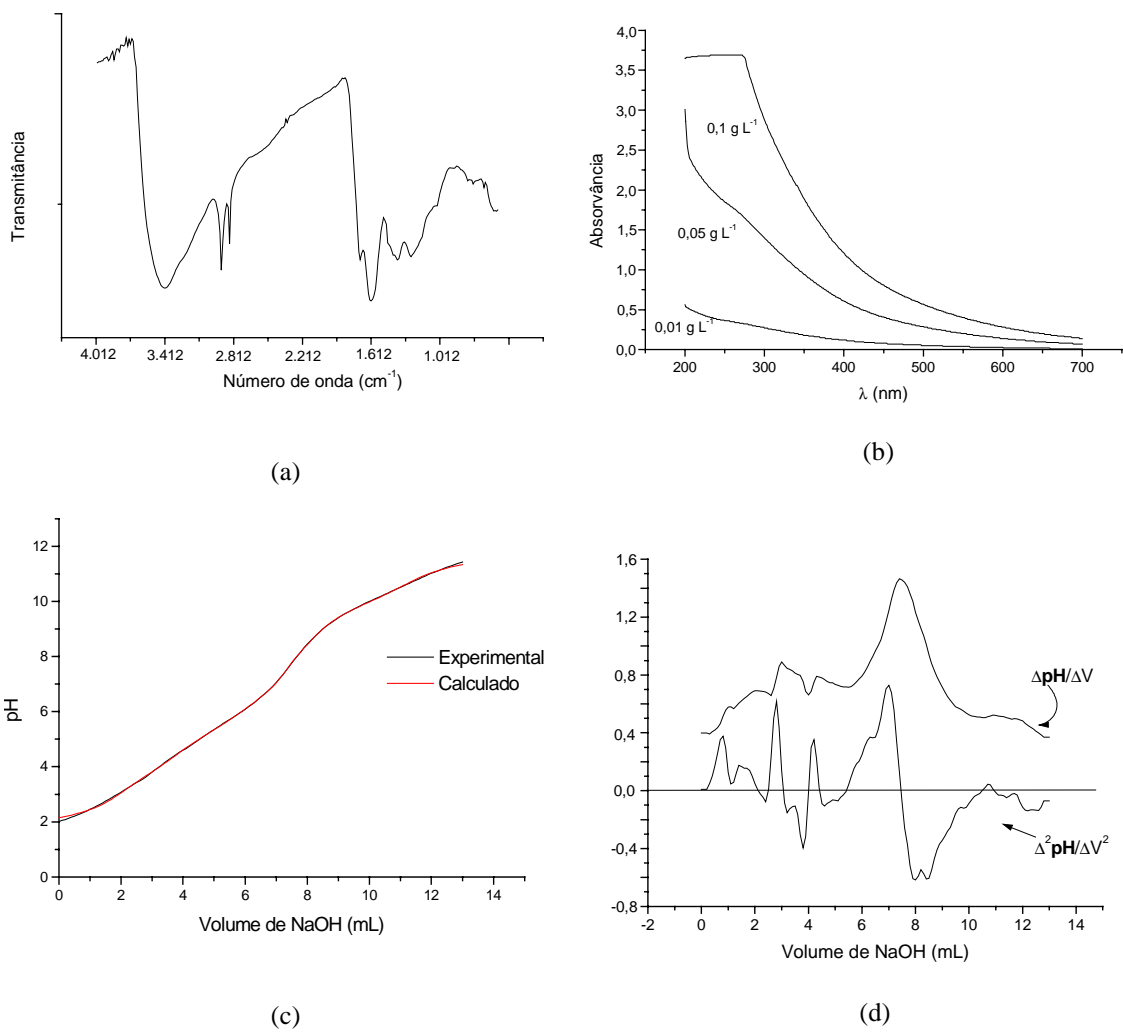
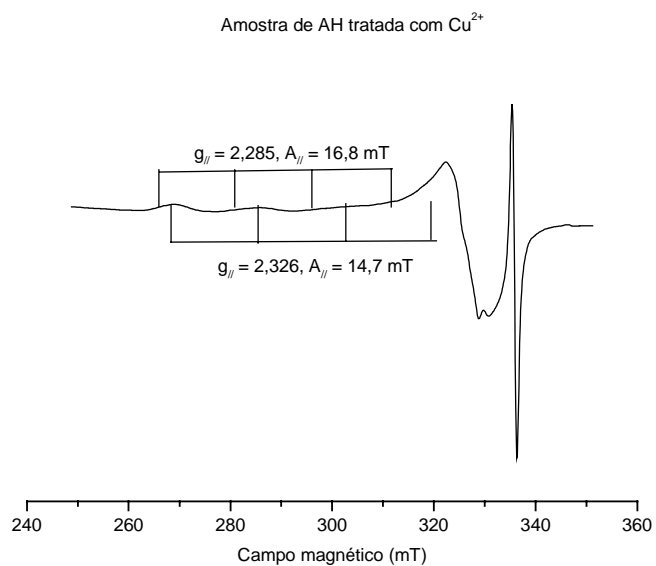
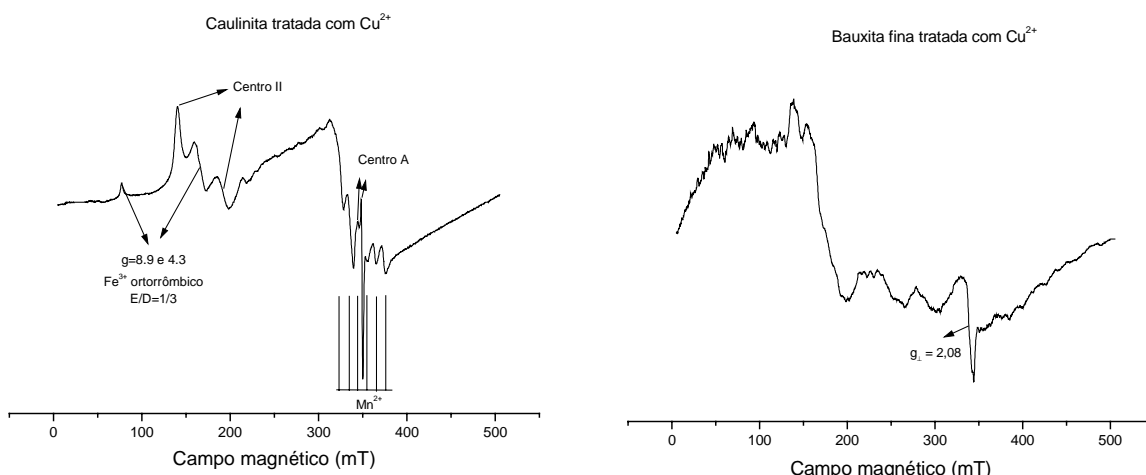


Figura 6A – Espectros de FTIR (a), espectro de UV/visível (b), curva de titulação potenciométrica (c) e derivada segunda da curva de titulação (d) do ácido húmico-modelo.



(a)



(b)

(c)

Figura 7A – Espectro de EPR de componentes-modelo incubados com Cu^{2+} : ácido húmico-modelo (a), caulinita (b) e BF (c).

APÊNDICE B

Quadro 1B – Teste F para escolha de modelos do planejamento de extração de metais adsorvidos especificamente na amostra HmS, com NaH₂PO₄/NaF/EDTA

Metal	Modelo	F _{REG}	F _{FAJ}	F Esc. Mod.	Variância Explicada (R ²)	Var. Máx. Explicada
Cd	Linear	4,30*	266,82**		0,3357	0,9965
	Quadrático	22,04**	77,15**		0,8873	
	Cúbico especial	17,13**	102,44**	c\q 0,05<<4,67	0,8877	
Cu	Linear	7,30**	95,65**		0,4619	0,9921
	Quadrático	27,04**	27,13**		0,9062	
	Cúbico especial	21,65**	34,96**	c\q 0,41<<4,67	0,9090	
Ni	Linear	10,10**	140,92**		0,5431	0,9954
	Quadrático	32,89**	40,29**		0,9215	
	Cúbico especial	27,96**	48,95**	c\q 1,18<4,67	0,9281	
Zn	Linear	13,02**	22,22**		0,6049	0,9761
	Quadrático	19,62**	10,58**		0,8751	
	Cúbico especial	23,09**	8,65**	c\q 5,93>4,67	0,9142	
Pb	Linear	2,36 ^{ns}	80,44**		0,2176	0,9863
	Quadrático	5,99**	55,84**		0,6814	
	Cúbico especial	8,39**	46,78**	c\q 7,18>4,67	0,7948	
Fe	Linear	27,54**	82,16**		0,7642	0,9960
	Quadrático	15,92**	90,26**		0,8505	
	Cúbico especial	42,25**	37,01**	c\q 26,85>4,67	0,9512	

** significativo a 1% de probabilidade, pelo teste F; * significativo a 5% de probabilidade, pelo teste F; e ns não-significativo pelo teste F.

Quadro 2B – Teste F para escolha de modelos do planejamento de extração de metais adsorvidos especificamente na amostra CM, com NaH₂PO₄/NaF/EDTA

Metal	Modelo	F _{REG}	F _{FAJ}	F Esc. Mod.	Variância Explicada (R ²)	Var. Máx. Explicada
Cd	Linear	2,14 ^{ns}	1,31 ^{ns}		0,2008	0,5828
	Quadrático	2,58 ^{ns}	0,62 ^{ns}	-	0,4798	
	Cúbico especial	2,17 ^{ns}	0,66 ^{ns}	-	0,5004	
Cu	Linear	6,03 [*]	1,20 ^{ns}	q\l 4,33>3,34	0,4150	0,6823
	Quadrático	3,47 [*]	1,01 ^{ns}		0,5533	
	Cúbico especial	3,15 [*]	0,94 ^{ns}	c\q 1,23<4,67	0,5925	
Ni	Linear	6,37 ^{**}	3,95 [*]		0,4284	0,8482
	Quadrático	11,33 ^{**}	0,76 ^{ns}		0,8018	
	Cúbico especial	9,07 ^{**}	0,90 ^{ns}	c\q 0,36<<4,67	0,8072	
Zn	Linear	13,68 ^{**}	0,31 ^{ns}	q\l 0,48<3,34	0,6168	0,6857
	Quadrático	4,76 ^{**}	0,45 ^{ns}		0,6294	
	Cúbico especial	4,22 [*]	0,26 ^{ns}	c\q 1,20<4,67	0,6608	
Pb	Linear	7,77 ^{**}	52,79 ^{**}		0,4777	0,9862
	Quadrático	11,08 ^{**}	34,14 ^{**}		0,7983	
	Cúbico especial	11,10 ^{**}	36,21 ^{**}	c\q 3,06<4,67	0,8367	
Si	Linear	35,11 ^{**}	653,03 ^{**}		0,8051	0,9996
	Quadrático	27,19 ^{**}	546,09 ^{**}		0,9066	
	Cúbico especial	105,07 ^{**}	154,98 ^{**}	c\q 47,1 >>4,67	0,9798	
Al	Linear	24,26 ^{**}	1825,60 ^{**}		0,7405	0,9398
	Quadrático	35,78 ^{**}	891,92 ^{**}		0,9274	
	Cúbico especial	29,55 ^{**}	1119,28 ^{**}	c\q 0,81<<4,67	0,9317	

** significativo a 1% de probabilidade, pelo teste F; * significativo a 5% de probabilidade, pelo teste F; e ns não-significativo pelo teste F.

Quadro 3B – Teste F para escolha de modelos do planejamento de extração de metais adsorvidos especificamente na amostra BG, com NaH₂PO₄/NaF/EDTA

Metal	Modelo	F _{REG}	F _{FAJ}	F Esc. Mod.	Variância Explicada (R ²)	Var. Máx. Explicada
Cd	Linear	4,96*	12,83**		0,3685	0,9367
	Quadrático	8,77**	7,06**		0,7580	
	Cúbico especial	7,06**	9,03**	c\q 0,40<<4,67	0,7652	
Cu	Linear	4,90*	24,09**		0,3655	0,9645
	Quadrático	7,74**	16,20**		0,7343	
	Cúbico especial	10,04**	13,32**	c\q 6,45>4,67	0,8225	
Ni	Linear	7,61**	13,04**		0,4723	0,9479
	Quadrático	23,14**	2,68 ^{ns}		0,8921	
	Cúbico especial	18,04**	3,53 ^{ns}	c\q 0,08<<4,67	0,8928	
Zn*	Linear	21,37**	0,95 ^{ns}	q\l 2,31<3,34	0,7154	0,8288
	Quadrático	8,66**	1,07 ^{ns}		0,7557	
	Cúbico especial	6,80**	1,37 ^{ns}	c\q 0,15<<4,67	0,7585	
Pb	Linear	5,82*	183,60**		0,4066	0,9954
	Quadrático	20,34**	63,51**		0,8790	
	Cúbico especial	20,22**	67,08**	c\q 3,25<4,67	0,9032	
Al	Linear	1,30 ^{ns}	422,80**		0,1325	0,9971
	Quadrático	2,42 ^{ns}	456,56**	-	0,4636	
	Cúbico especial	2,02 ^{ns}	587,85**	-	0,4819	

* Embora o teste F escolha o modelo linear, o gráfico do modelo quadrático explica melhor os resultados e será mantido.

** significativo a 1% de probabilidade, pelo teste F; * significativo a 5% de probabilidade, pelo teste F; e ns não-significativo pelo teste F.

Quadro 4B – Teste F para escolha de modelos do planejamento de extração de metais adsorvidos especificamente na amostra BF, com NaH₂PO₄/NaF/EDTA

Metal	Modelo	F _{REG}	F _{FAJ}	F Esc. Mod.	Variância Explicada (R ²)	Var. Máx. Explicada
Cd	Linear	5,20*	9,17**		0,3796	0,9164
	Quadrático	12,49**	2,98 ^{ns}		0,8169	
	Cúbico especial	9,67**	3,97*	c\q 0,01<<4,67	0,8170	
Cu	Linear	8,39**	13,62**		0,4967	0,9522
	Quadrático	10,28**	8,70**		0,7859	
	Cúbico especial	9,76**	9,35**	c\q 2,31<4,67	0,8183	
Ni	Linear	59,06**	3,10 ^{ns}		0,8742	0,9603
	Quadrático	20,72**	5,00*		0,8810	
	Cúbico especial	23,64**	3,72*	c\q 5,43>4,67	0,9160	
Zn	Linear	12,11**	5,73**		0,5876	0,9177
	Quadrático	15,74**	2,09 ^{ns}		0,8490	
	Cúbico especial	12,97**	2,46 ^{ns}	c\q 0,72<<4,67	0,8569	
Pb	Linear	6,01*	17,47**		0,4144	0,9557
	Quadrático	9,11**	10,77**		0,7650	
	Cúbico especial	8,09**	12,58**	c\q 1,46<4,67	0,7887	
Al	Linear	58,53**	282,50**		0,8732	0,9994
	Quadrático	79,97**	130,06**		0,9662	
	Cúbico especial	88,38**	121,68**	c\q 5,31>4,67	0,9761	
Si	Linear	29,22**	23,82**		0,7746	0,9872
	Quadrático	18,45**	23,33**		0,8682	
	Cúbico especial	44,18**	8,89**	c\q 23,6>>4,67	0,9532	

** significativo a 1% de probabilidade, pelo teste F; * significativo a 5% de probabilidade, pelo teste F; e ns não-significativo pelo teste F.

Quadro 5B – Teste F para escolha de modelos do planejamento de extração de metais adsorvidos especificamente na amostra GtAl, com NaH₂PO₄/NaF/EDTA

Metal	Modelo	F _{REG}	F _{FAJ}	F Esc. Mod.	Variância Explicada (R ²)	Var. Máx. Explicada
Cd	Linear	4,02*	6,35**		0,3209	0,8752
	Quadrático	9,99**	1,88 ^{ns}		0,7812	
	Cúbico especial	8,85**	1,92 ^{ns}	c\q 1,47<4,67	0,8034	
Cu	Linear	2,13 ^{ns}	5,13*		0,2004	0,8258
	Quadrático	8,19**	1,16 ^{ns}		0,7452	
	Cúbico especial	6,88*	1,25 ^{ns}	c\q 0,83<<4,67	0,7604	
Ni	Linear	5,93*	17,97**		0,4108	0,9566
	Quadrático	13,09**	7,66**		0,8238	
	Cúbico especial	13,82**	7,08**	c\q 3,90<4,67	0,8645	
Zn	Linear	3,37 ^{ns}	1,28 ^{ns}		0,2843	0,6224
	Quadrático	2,19 ^{ns}	1,22 ^{ns}	-	0,4387	
	Cúbico especial	2,08 ^{ns}	1,17 ^{ns}	-	0,4899	
Pb	Linear	7,87**	24,12**		0,4809	0,9710
	Quadrático	10,75**	15,31**		0,7933	
	Cúbico especial	11,48**	14,91**	c\q 3,92<4,67	0,8412	
Fe	Linear	5,15*	44,18**		0,3772	0,9805
	Quadrático	13,90**	18,99**		0,8324	
	Cúbico especial	14,99**	18,24**	c\q 4,27<4,67	0,8738	

** significativo a 1% de probabilidade, pelo teste F; * significativo a 5% de probabilidade, pelo teste F; e ns não-significativo pelo teste F.

Quadro 6B – Teste F para escolha de modelos do planejamento de extração de metais adsorvidos especificamente na amostra GtS, com NaH₂PO₄/NaF/EDTA

Metal	Modelo	F _{REG}	F _{FAJ}	F Esc. Mod.	Variância Explicada (R ²)	Var. Máx. Explicada
Cd	Linear	4,72*	68,10**		0,3568	0,9868
	Quadrático	31,48**	12,95**		0,9183	
	Cúbico especial	26,09**	16,01**	c\q 0,85<<4,67	0,9233	
Cu	Linear	5,27*	13,35**		0,3828	0,9404
	Quadrático	12,76**	5,04*		0,8201	
	Cúbico especial	10,12**	6,52**	c\q 0,26<<4,67	0,8237	
Ni	Linear	7,87**	53,98**		0,4806	0,9866
	Quadrático	21,41**	19,09**		0,8843	
	Cúbico especial	23,72**	17,50**	c\q 4,96>4,67	0,9163	
Zn	Linear	6,69**	3,28*		0,4404	0,8302
	Quadrático	8,43**	1,17 ^{ns}		0,7506	
	Cúbico especial	7,48**	1,08 ^{ns}	c\q 1,43<<4,67	0,7753	
Pb	Linear	5,10*	88,57**		0,3749	0,9901
	Quadrático	6,98**	69,59**		0,7139	
	Cúbico especial	11,07**	51,65**	c\q 9,28>>4,67	0,8363	
Fe	Linear	1,89 ^{ns}	3,20*		0,1816	0,7475
	Quadrático	3,05*	2,24 ^{ns}	-	0,5216	
	Cúbico especial	2,36 ^{ns}	2,98 ^{ns}	-	0,5218	

** significativo a 1% de probabilidade, pelo teste F; * significativo a 5% de probabilidade, pelo teste F; e ns não-significativo pelo teste F.

Quadro 7B – Teste F para escolha de modelos do planejamento de dissolução de óxidos de ferro cristalinos com as misturas Na₂S₂O₄/EDTA/citrato. Amostra HmS

Metal	Modelo	F _{REG}	F _{FAJ}	F Esc. Mod.	Variância Explicada (R ²)	Var. Máx. Explicada
Cd	Linear	9,76 ^{**}	1,59 ^{ns}		0,4592	0,7569
	Quadrático	5,02 ^{**}	1,53 ^{ns}		0,5565	
	Cúbico especial	4,93 ^{**}	1,32 ^{ns}	c\q 2,56<4,38	0,6091	
Cu	Linear	6,67 ^{**}	1,63 ^{ns}		0,3671	0,7191
	Quadrático	3,09 [*]	1,88 ^{ns}	-	0,4354	
	Cúbico especial	2,51 ^{ns}	2,14 ^{ns}	-	0,4418	
Ni	Linear	0,50 ^{ns}	38,73 ^{**}		0,0418	0,9690
	Quadrático	23,13 ^{**}	6,94 ^{**}		0,8226	
	Cúbico especial	23,11 ^{**}	6,22 ^{**}	c\q 4,25<4,38	0,8795	
Zn	Linear	3,70 [*]	0,74 ^{ns}		0,2432	0,5174
	Quadrático	2,40 ^{ns}	0,55 ^{ns}	-	0,3750	
	Cúbico especial	1,90 ^{ns}	0,64 ^{ns}	-	0,3753	
Pb	Linear	2,25 ^{ns}	4,84 ^{**}		0,1639	0,8231
	Quadrático	11,10 ^{**}	0,92 ^{ns}		0,7351	
	Cúbico especial	9,42 ^{**}	0,92 ^{ns}	c\q 0,99<4,38	0,7483	
Fe	Linear	2,61 ^{ns}	19,84 ^{**}		0,1851	0,9499
	Quadrático	20,70 ^{**}	4,14 [*]		0,8380	
	Cúbico especial	28,85 ^{**}	2,11 ^{ns}	c\q 12,11>4,38	0,9011	

** significativo a 1% de probabilidade, pelo teste F; * significativo a 5% de probabilidade, pelo teste F; e ns não-significativo pelo teste F.

Quadro 8B – Teste F para escolha de modelos do planejamento de dissolução de óxidos de ferro cristalinos com as misturas Na₂S₂O₄/EDTA/citrato. Amostra GtAl

Metal	Modelo	F _{REG}	F _{FAJ}	F Esc. Mod.	Variância Explicada (R ²)	Var. Máx. Explicada
Cd	Linear	28,96**	69,00**		0,7157	0,9947
	Quadrático	20,76**	55,22**		0,8384	
	Cúbico especial	19,33**	55,85**	c\q 2,80<4,38	0,8593	
Cu	Linear	9,76**	1,47 ^{ns}	q\l 10,44>3,10	0,4591	0,7457
	Quadrático	7,26**	0,74 ^{ns}		0,6446	
	Cúbico especial	7,09**	0,46 ^{ns}	c\q 2,86<4,38	0,6912	
Ni	Linear	33,66**	3,74*		0,7453	0,9344
	Quadrático	16,73**	3,60*		0,8070	
	Cúbico especial	13,51**	4,10*	c\q 0,30<<4,38	0,8101	
Zn	Linear	1,66 ^{ns}	2,45 ^{ns}		0,1264	0,6974
	Quadrático	3,88*	1,26 ^{ns}	-	0,4923	
	Cúbico especial	3,27*	1,35 ^{ns}	-	0,5083	
Pb	Linear	13,92**	462,04**		0,5475	0,9987
	Quadrático	32,72**	157,51**		0,8911	
	Cúbico especial	27,95**	171,52**	c\q 1,34<4,38	0,8982	
Fe	Linear	12,17**	2,51 ^{ns}		0,5142	0,8343
	Quadrático	9,62**	1,43 ^{ns}		0,7062	
	Cúbico especial	8,39**	1,42 ^{ns}	c\q 1,37<4,38	0,7260	

** significativo a 1% de probabilidade, pelo teste F; * significativo a 5% de probabilidade, pelo teste F; e ns não-significativo pelo teste F.

Quadro 9B – Teste F para escolha de modelos do planejamento de dissolução de óxidos de ferro cristalinos com as misturas HCl/ácido ascórbico/citrato

Amostra	Modelo	F _{REG}	F _{FAJ}	F Esc. Mod.	Variância Explicada (R ²)	Var. Máx. Explicada
GTAl	Linear	35,63**	80,03**		0,7560	
	Quadrático	153,89**	10,21**		0,9747	0,9961
	Cúbico especial	157,17**	8,80**	c\q 5,37>4,38	0,9803	
HM _S	Linear	78,53**	8,64**		0,8723	
	Quadrático	41,15**	7,99**		0,9114	0,9833
	Cúbico especial	57,42**	4,61*	c\q 13,2>>4,38	0,9477	

** e * significativos a 1 e 5% de probabilidade, respectivamente, pelo teste F.

Quadro 10B – Teste F para escolha de modelos do planejamento de extração de Cu orgânico com as misturas EDTA/DTPA/Na₄P₂O₇. Amostra ácido húmico incubado com Cu

Metal	Modelo	F _{REG}	F _{FAJ}	F Esc. Mod.	Variância Explicada (R ²)	Var. Máx. Explicada
Cu	Linear	4,08*	4,60*		0,3242	
	Quadrático	7,53**	1,73 ^{ns}		0,7289	0,8399
	Cúbico especial	5,89**	2,26 ^{ns}	c\q 0,11<<4,67	0,7312	

** significativo a 1% de probabilidade, pelo teste F; * significativo a 5% de probabilidade, pelo teste F; e ns não-significativo pelo teste F.

Quadro 11B – Teste F para escolha de modelos do planejamento de dissolução de óxidos de alumínio cristalinos com as misturas NaOH/NaF/EDTA. Amostra LP_B

Metal	Modelo	F _{REG}	F _{FAJ}	F Esc. Mod.	Variância Explicada (R ²)	Var. Máx. Explicada
Al	Linear	29,17**	8,25**	q\l 50,79<3,34	0,7744	0,9667
	Quadrático	54,63**	1,16 ^{ns}		0,9512	
	Cúbico especial	42,59**	1,51 ^{ns}	c\q 0,09<<4,67	0,9516	
Si	Linear	79,62**	4,14*	q\l 2,73<3,34	0,9035	0,9752
	Quadrático	31,92**	5,64*		0,9193	
	Cúbico especial	28,69**	6,12*	c\q 1,93<4,67	0,9298	

** significativo a 1% de probabilidade, pelo teste F; * significativo a 5% de probabilidade, pelo teste F; e ns não-significativo pelo teste F.

Quadro 12B – Teste F para escolha de modelos do planejamento de dissolução de óxidos de alumínio cristalinos com as misturas NaOH/NaF/EDTA. Amostra LR_B

Metal	Modelo	F _{REG}	F _{FAJ}	F Esc. Mod.	Variância Explicada (R ²)	Var. Máx. Explicada
Al	Linear	100,37**	6,31**	q\l 18,54>3,34	0,9219	0,9856
	Quadrático	80,56**	3,33*		0,9664	
	Cúbico especial	67,39**	3,87*	c\q 1,02<4,67	0,9688	
Si	Linear	183,24**	2,91 ^{ns}	q\l 3,79>3,34	0,9557	0,9854
	Quadrático	77,46**	3,47*		0,9651	
	Cúbico especial	62,46**	4,32*	c\q 0,53<<4,67	0,9665	

** significativo a 1% de probabilidade, pelo teste F; * significativo a 5% de probabilidade, pelo teste F; e ns não-significativo pelo teste F.

Quadro 13B – Teste F para escolha de modelos do planejamento de dissolução de óxidos de alumínio cristalinos com as misturas NaOH/NaF/EDTA. %Al-%Si

Amostra	Modelo	F _{REG}	F _{FAJ}	F Esc. Mod.	Variância Explicada (R ²)	Var. Máx. Explicada
LP	Linear	6,69**	13,59**		0,4403	0,9468
	Quadrático	13,35**	5,64*		0,8266	
	Cúbico especial	10,51**	7,36**	c\q 0,19<<4,67	0,8291	
LR	Linear	7,61**	41,34**		0,4725	0,9824
	Quadrático	14,91**	19,93**		0,8419	
	Cúbico especial	14,49**	21,27**	c\q 2,48<4,67	0,8699	

** e * significativos a 1 e 5% de probabilidade, respectivamente, pelo teste F.

Quadro 14B – Teste F para escolha de modelos do planejamento de dissolução de óxidos de manganês com as misturas NH₂OH.HCl/HNO₃/glicina. Amostra MnO₂ nat.

Metal	Modelo	F _{REG}	F _{FAJ}	F Esc. Mod.	Variância Explicada (R ²)	Var. Máx. Explicada
Mn	Linear	39,10**	16,56**		0,7727	0,9835
	Quadrático	99,49**	2,48 ^{ns}		0,9614	
	Cúbico especial	122,90**	1,12 ^{ns}	c\q 10,32>4,38	0,9749	
Cd	Linear	19,88**	4,91**		0,6335	0,9333
	Quadrático	26,54**	1,32 ^{ns}		0,8690	
	Cúbico especial	24,64**	1,05 ^{ns}	c\q 2,85<4,38	0,8861	
Cu	Linear	16,53**	12,31**		0,5897	0,9608
	Quadrático	63,59**	0,95 ^{ns}		0,9408	
	Cúbico especial	58,61**	0,67 ^{ns}	c\q 2,94<4,38	0,9487	
Ni	Linear	21,33**	27,12**		0,6497	0,9840
	Quadrático	78,70**	3,75*		0,9516	
	Cúbico especial	133,06**	0,98 ^{ns}	c\q 20,54>4,38	0,9768	
Zn	Linear	6,80**	8,58**		0,3716	0,9173
	Quadrático	6,86**	6,42**		0,6317	
	Cúbico especial	15,12**	2,37 ^{ns}	c\q 21,4>>4,38	0,8268	
Pb	Linear	29,48**	19,09**		0,7194	0,9821
	Quadrático	46,75**	6,32**		0,9212	
	Cúbico especial	56,91**	4,22*	c\q 9,41>4,38	0,9473	

** significativo a 1% de probabilidade, pelo teste F; * significativo a 5% de probabilidade, pelo teste F; e ns não-significativo pelo teste F.

Quadro 15B – Teste F para escolha de modelos do planejamento de dissolução de óxidos de manganês com as misturas NH₂OH.HCl/HNO₃/glicina. Amostra MnO₂ sint.

Metal	Modelo	F _{REG}	F _{FAJ}	F Esc. Mod.	Variância Explicada (R ²)	Var. Máx. Explicada
Mn	Linear	13,29**	198,60**		0,5361	0,9970
	Quadrático	45,77**	47,62**		0,9196	
	Cúbico especial	55,07**	36,89**	c\q 9,08>>4,38	0,9456	
Cd	Linear	13,27**	12,68**		0,5358	0,9568
	Quadrático	28,44**	3,45*		0,8767	
	Cúbico especial	22,66**	3,99*	c\q 0,11<<4,38	0,8774	
Cu	Linear	2,39 ^{ns}	9,23**		0,1718	0,8977
	Quadrático	19,72**	1,21 ^{ns}		0,8313	
	Cúbico especial	15,66**	1,40 ^{ns}	c\q 0,05<<4,38	0,8318	
Ni	Linear	11,29**	11,41**		0,4954	0,9484
	Quadrático	27,94**	2,65 ^{ns}		0,8748	
	Cúbico especial	24,63**	2,61 ^{ns}	c\q 1,89<4,38	0,8861	
Zn	Linear	3,64*	3,29*		0,2405	0,7848
	Quadrático	7,12**	1,25 ^{ns}		0,6403	
	Cúbico especial	6,59**	1,10 ^{ns}	c\q 1,94<4,38	0,6753	
Pb	Linear	27,09**	107,06**		0,7020	0,9964
	Quadrático	86,72**	21,05**		0,9560	
	Cúbico especial	81,62**	20,47**	c\q 3,43<4,38	0,9627	

** significativo a 1% de probabilidade, pelo teste F; * significativo a 5% de probabilidade, pelo teste F; e ns não-significativo pelo teste F.