

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE AGRONOMIA - DEPARTAMENTO DE SOLOS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA - CIÊNCIA DO SOLO

EXTRAÇÃO SEQUENCIAL DE METAIS PESADOS DO SOLO

Otávio Raymundo Lã

SEROPÉDICA RJ
OUTUBRO 1998

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE AGRONOMIA - DEPARTAMENTO. DE SOLOS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA - CIÊNCIA DO SOLO

EXTRAÇÃO SEQUÊNCIAL DE METAIS PESADOS DO SOLO

Otavio Raymundo Lã

Sob a Orientação do Professor
Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho

*Tese submetida como requisito parcial para
obtenção do grau de **Magister Scientiae** em
Agronomia, Área de Concentração em
Ciência do Solo.*

SEROPÉDICA RJ
OUTUBRO 1998

EXTRATORES SEQUÊNCIAIS DE METAIS PESADOS DO SOLO

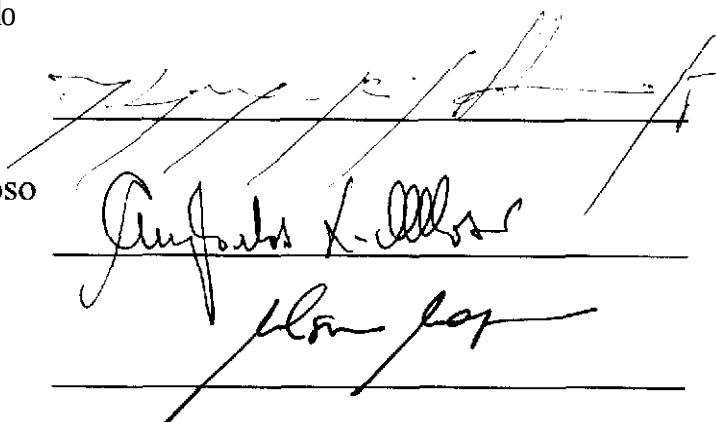
Otávio Raymundo Lã

APROVADA EM: 23/10/1998

Prof. Nelson Moura Brasil do
Amaral Sobrinho
Depto de Solos UFRRJ

Prof. Ary Carlos Xavier Velloso
Depto de Solos UFRRJ

Prof. Nelson Mazur
Depto de Solos UFRRJ



The image shows three handwritten signatures, each written on a horizontal line. The first signature is at the top, the second in the middle, and the third at the bottom. The signatures are written in dark ink and are somewhat stylized.

“Viver é a arte de realizar sonhos“

Josélio

Aos Meus Queridos “Cabritinhos”

Gabriel e Beatriz

AGRADECIMENTOS

- Ao Professor Ary Carlos, pela confiança depositada, orientação e amizade.
- Ao Professor Nelson Moura, pela orientação, objetividade e paciência.
- Ao Professor Nelson Mazur, pela estatística, formatação da tese e paciência.
- Aos Professores Lúcia Helena e Marcos Gervásio e, ao Laboratorista Anselmo, pela indicação dos solos, ajuda na coleta e análises e, amizade.
- Às Professoras Sonia Regina, Sandra Barros e Marian Liz, pelo empréstimo da capela, revisão, sugestões, carinho e amizade.
- Aos Professores Evelton e Maurício Goulart, pelo método de abertura dos solos e, pelas bombas de Teflon.
- Às Professoras Ana, Leila e Antonia, pelos momentos de descontração, sugestões, revisão, fraternidade, carinho e amizade.
- Aos Professores José Carlos Netto e Cristina Maria, pela estatística, sugestões, revisão, carinho e amizade.
- Ao Professor Paulo Guilherme, do Departamento de Matemática, pela estatística.
- Ao Pesquisador Wilson Araújo, pelo uso de alguns dados de sua dissertação.
- À Denise do PICDT, pela revisão.
- Ao Departamento de Química, pela oportunidade concedida à realização deste trabalho.
- A todos, que de maneira direta ou indireta, contribuíram para a realização deste trabalho.
- Ao bom Deus por este momento.

Í n d i c e

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. INTERAÇÃO ENTRE OS METAIS PESADOS E OS COMPONENTES DO SOLO	5
2.1.1. ADSORÇÃO POR COLÓIDES INORGÂNICOS	5
2.1.2. ADSORÇÃO POR COLÓIDES ORGÂNICOS	13
2.1.3. SELETIVIDADE DOS CATIONS METALICOS AOS DIFERENTES COMPOSTOS DOS SOLOS	17
2.2. FORMAS DE COMBINAÇÃO DE METAIS TRAÇOS EM SOLOS E SOLOS TRATADOS COM LODO DE ESGOTO	19
2.3. EXTRATORES DE METAIS PESADOS	24
2.3.1. ÁGUA	24
2.3.2. SAIS SIMPLES	24
2.3.3. ÁCIDO ACÉTICO	26
2.3.4. ACETATOS	26
2.3.5. ÁCIDO OXÁLICO	27
2.3.6. CITRATO DE SÓDIO	27
2.3.7. FLUORETOS	27
2.3.8. EDTA	28
2.3.9. PIROFOSFATO DE SÓDIO E POTÁSSIO	29
2.3.10. OXALATO ÁCIDO DE AMÔNIO	30
2.3.11. HIDROXILAMINA HIDROCLORÍDRICA	33
2.3.12. DITIONITO DE SÓDIO	35
2.3.13. HIPOCLORITO DE SÓDIO	35
2.3.14. PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO	36
2.3.15. ÁCIDOS FORTES	37
2.4. EXTRAÇÃO SEQUÊNCIAL DE METAIS PESADOS	37
2.4.1. PRINCIPAIS PROBLEMAS ENCONTRADOS NA EXTRAÇÃO SEQUÊNCIAL	38
2.4.1.1. SELETIVIDADE DOS REAGENTES PARA DETERMINADA FORMA	42

2.4.1.2. ESCOLHA DA SEQUENCIA PARA OS REAGENTES NA APLICAÇÃO DO MÉTODO DE EXTRAÇÃO	45
2.4.1.3. REDISTRIBUIÇÃO E READSORÇÃO DE METAIS EM FASES POSTERIORES	46
2.4.1.4. VARIAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE TRABALHO	49
2.4.2. DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE RESIDUAL E/OU TOTAL DE METAIS TRAÇOS PRESENTES EM AMOSTRAS DE SOLOS E SEDIMENTOS	51
2.4.3. COMENTÁRIOS GERAIS	53
2.4.4. MÉTODOS ESCOLHIDOS PARA O PRESENTE TRABALHO	55
2.4.4.1. MÉTODO DE TESSIER	55
2.4.4.2. MÉTODO DE KELLER	56
2.4.4.3. MÉTODO DE MILLER	57
3. MATERIAL E MÉTODOS	59
3.1. SOLO	59
3.2. INCUBAÇÃO DOS SOLOS COM METAIS TRAÇOS Cd e Pb	61
3.3. PROCEDIMENTOS DE EXTRAÇÃO SEQUENCIAL	62
3.4. ABERTURA DAS AMOSTRAS DE SOLOS (DIGESTÃO ACIDA E OXIDANTE)	65
3.5. DETERMINAÇÃO DOS METAIS PESADOS NOS EXTRATOS	65
3.6. ANÁLISE ESTATÍSTICA	66
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
4.1. COMPARAÇÃO ENTRE MÉTODOS, SOLOS E DOSES	69
4.1.1. EXTRAÇÃO DE Fe	69
4.1.1.1. FRAÇÃO LÁBIL	69
4.1.1.2. EXTRAÇÃO DO Fe SOLUVEL EM ACIDO E ESPECIFICAMENTE TROCÁVEL	72
4.1.1.3. EXTRAÇÃO DO Fe LIGADO AOS ÓXIDOS	78
4.1.1.4. EXTRAÇÃO DO Fe LIGADO À MATÉRIA ORGÂNICA	84
4.1.1.5. FRAÇÃO DO Fe RESIDUAL	86
4.1.2. EXTRAÇÃO DO Mn	89
4.1.2.1. FRAÇÃO LÁBIL	89
4.1.2.2. EXTRAÇÃO DO Mn SOLUVEL EM ACIDO E ESPECIFICAMENTE TROCÁVEL	94
4.1.2.3. EXTRAÇÃO DO Mn LIGADO AOS ÓXIDOS	96
4.1.2.4. EXTRAÇÃO DO Mn LIGADO À MATÉRIA ORGÂNICA	101

4.1.2.5. FRAÇÃO DO Mn RESIDUAL	102
4.1.3. EXTRAÇÃO DO Cd	104
4.1.3.1. FRAÇÃO DO Cd LÁBIL	104
4.1.3.2. EXTRAÇÃO DO Cd SOLUVEL EM ACIDO E ESPECIFICAMENTE TROCÁVEL	110
4.1.3.3. EXTRAÇÃO DO Cd LIGADO AOS ÓXIDOS	113
4.1.3.4. EXTRAÇÃO DO Cd LIGADO À MATÉRIA ORGÂNICA	117
4.1.3.5. FRAÇÃO DO Cd RESIDUAL	120
4.1.4. EXTRAÇÃO DO Pb	123
4.1.4.1. FRAÇÃO LÁBIL	123
4.1.4.2. EXTRAÇÃO DO Pb SOLUVEL EM ACIDO E ESPECIFICAMENTE TROCÁVEL	128
4.1.4.3. EXTRAÇÃO DO Pb LIGADO AOS ÓXIDOS	131
4.1.4.4. EXTRAÇÃO DO Pb LIGADO À MATÉRIA ORGÂNICA	136
4.1.4.5. FRAÇÃO DO Pb RESIDUAL	139
4.2. CONSIDERAÇÕES FINAIS	142
5. LITERATURA CONSULTADA	152

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de corte transversal da superfície da gibsitita	9
Figura 2. Relação entre a quantidade de Cu e Ca adsorvidos em montmorilonita em diferentes Ph	11
Figura 3. Reações de ligação de íons metálicos aos ácidos húmicos	15
Figura 4. Esquema de Extração Seqüencial para o método de Tessier et al. (1979)	62
Figura 5. Esquema de Extração Seqüencial para o método de Keller & Vedy (1994)	63
Figura 6. Esquema de Extração Seqüencial para o método de Miller et al. (1986)	64
Figura 7. Distribuição percentual de Fe no solo Latossolo (sem as frações óxido de Fe cristalino e amorfo do método de Miller e residual)	74
Figura 8. Distribuição percentual de Fe no solo Brunizem (sem as frações óxido de Fe cristalino e amorfo do método de Miller e residual)	75
Figura 9. Distribuição percentual de Fe no solo orgânico (sem as frações óxido de Fe cristalino e amorfo do método de Miller e residual)	76
Figura 10. Distribuição percentual de Fe no solo latossolo	81
Figura 11. Distribuição percentual de Fe no solo brunizem	82
Figura 12. Distribuição percentual de Fe no solo orgânico	88
Figura 13. Distribuição percentual de Mn, considerando os diferentes níveis de adição de Cd e Pb no solo latossolo	91
Figura 14. Distribuição percentual de Mn, considerando os diferentes níveis de adição de Cd e Pb no solo brunizem	92
Figura 15. Distribuição percentual de Mn, considerando os diferentes níveis de adição de Cd e Pb no solo orgânico	93

Figura 16. Distribuição percentual de Cd, considerando os diferentes níveis de adição de Cd no solo latossolo	107
Figura 17. Distribuição percentual de Cd, considerando os diferentes níveis de adição de Cd no solo brunizem	108
Figura 18. Distribuição percentual de Cd, considerando os diferentes níveis de adição de Cd no solo orgânico	109
Figura 19. Distribuição percentual de Pb, considerando os diferentes níveis de adição Pb no solo latossolo	125
Figura 20. Distribuição percentual de Pb, considerando os diferentes níveis de adição de Cd e Pb no solo brunizem	126
Figura 21. Distribuição percentual de Pb, considerando os diferentes níveis de adição de Cd e Pb no solo orgânico	127

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Seqüências de seletividade de adsorção para diversos metais	19
Tabela 2. Métodos de extração seqüencial	40
Tabela 3. Efeito do cátion na extração de metais traços trocáveis em solos tratados e não com lodo de esgoto	43
Tabela 4. Efeito do ânion na extração de metais traços trocáveis em solos	43
Tabela 5. Comparação entre a forma de atuação esperada e a encontrada experimentalmente de reagentes utilizados no método do BCR, em cima de alguns substratos individuais, na extração de Cu, Ni e Zn	45
Tabela 6. Comparação entre a quantidade extraída calculada e a encontrada experimentalmente para um solo modelo(em mg.kg-1)	48
Tabela 7. Caracterização física e química dos solos utilizados no experimento	60
Tabela 8. Parâmetros instrumentais utilizados para a determinação, por espectrometria por absorção atômica em chama	66
Tabela 9. Limite de Detecção (LD) (*)	67
Tabela 10. Esquema de análise de variância	68
Tabela 11. Quadro de recomposição das frações para efeito de comparação entre métodos	68
Tabela 12. Extração de Fe lábil (em mg kg-1 de solo)	70
Tabela 13. Constantes globais de formação de complexos (b)	71
Tabela 14. Características de extração dos reagentes utilizados nos diferentes métodos (sem o residual)	73
Tabela 15. Extração acumulada até Fe solúvel em ácido e especificamente trocável (mg de Fe kg-1 de solo)	78
Tabela 16. Extração de Fe ligado aos óxidos (mg de Fe kg-1 de solo)	79

Tabela 17. Extração acumulada de Fe ligado aos óxidos (mg de Fe.kg-1 de solo)	83
Tabela 18. Extração de Fe ligado organicamente (em mg de Fe kg-1 de solo)	85
Tabela 19. Extração acumulada de Fe até a fração orgânica (mg de Fe kg-1 de solo)	86
Tabela 20. Extração de Fe residual (em mg de Fe kg-1 de solo)	87
Tabela 21. Extração de Mn lábil (mg de Mn kg-1 de solo)	89
Tabela 22. Extração de Mn solúvel em ácido e especificamente trocável (mg de Mn kg-1 de solo)	94
Tabela 23. Extração acumulada de Mn solúvel em ácido e especificamente trocável (em mg de Mn kg-1 de solo)	95
Tabela 24. Extração de Mn ligado aos óxidos (em mg de Mn kg-1 de solo)	97
Tabela 25. Extração acumulada de Mn ligado aos óxidos (em mg de Mn.kg-1 de solo)	98
Tabela 26. Extração de Mn orgânico (em mg de Mn kg-1 de solo)	101
Tabela 27. Extração acumulada de Mn até a fração orgânica (mg de Mn kg-1 de solo)	102
Tabela 28. Extração de Mn residual (em mg de Mn.kg-1 de solo)	103
Tabela 29. Extração do Cd lábil (em mg de Cd kg-1 de solo)	105
Tabela 30. Extração de Cd solúvel em ácido e especificamente trocável (mg de Cd kg-1 de solo)	112
Tabela 31. Extração acumulada até Cd solúvel em ácido ou especificamente trocável (em mg de Cd kg-1 de solo)	113
Tabela 32. Extração de Cd ligado aos óxidos (em mg de Cd kg-1 de solo)	115

Tabela 33. Extração acumulada de Cd ligado aos óxidos (em mg de Cd kg-1 de solo)	116
Tabela 34. Extração de Cd ligado à matéria orgânica (em mg de Cd.kg-1 de solo)	118
Tabela 35. Extração acumulada de Cd até a fração orgânica (mg de Cd.kg-1 de solo)	121
Tabela 36. Extração do Cd residual (em mg de Cd.kg-1 de solo)	122
Tabela 37. Extração do Pb lábil (em mg de Pb.kg-1 de solo)	124
Tabela 38. Extração de Pb solúvel em ácido ou especificamente trocável (em mg de Pb kg-1 de solo).	129
Tabela 39. Extração acumulada de Pb solúvel em ácido ou especificamente trocável(mg de Pb.kg-1 de solo)	130
Tabela 40. Extração de Pb associado aos óxidos (em mg de Pb.kg-1 de solo)	132
Tabela 41. Extração acumulada de Pb ligado aos óxidos (em mg de Pb kg-1 de solo)	135
Tabela 42. Extração do Pb orgânico (em mg de Pb.kg-1 de solo)	137
Tabela 43. Extração acumulada de Pb até a fração orgânica (mg de Pb kg-1 de solo)	139
Tabela 44. Extração de Pb residual (em mg de Pb kg-1 de solo)	140
Tabela 45. Frações principais encontradas na distribuição de Cd e Pb, pelos diferentes solos e métodos	144

RESUMO

O estudo de metais pesados adicionados ao solo é importante no sentido de se poder avaliar as formas mais biodisponíveis e residuais. Cada metal apresenta uma característica específica de ligação com os mais variados compostos dos solos. Estas ligações dependem, entre outras coisas, da quantidade e qualidade dos metais, da mineralogia e morfologia das argilas silicatadas e dos óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn, bem como o tipo e teor de matéria orgânica presentes no solo. Com o objetivo de verificar o comportamento de três métodos de extração sequencial de metais pesados, foram escolhidos três solos com características físico-químicas bem distintas: um Latossolo Vermelho Amarelo, um Brunizem Avermelhado e um Orgânico. Os solos foram incubados com doses crescentes de Cd e Pb. Os níveis de incorporação de Cd e Pb foram: nível 0 (sem adição de Cd e Pb), nível 1 (4 e 50 mg.Kg⁻¹ de solo em Cd e Pb, respectivamente) e nível 2 (8 e 100 mg.Kg⁻¹ de solo em Cd e Pb, respectivamente). Após um período de incubação de 19 meses, foram aplicados três métodos de extração sequencial: Tessier, Miller e Keller & Vedy, procedendo-se a leitura dos extratos em aparelho de espectrofotometria de absorção atômica, por chama. Confirmando resultados

encontrado na literatura, o Pb, em relação ao Cd, ligou-se mais fortemente aos compostos do solo, e no solo Brunizem, a maior ligação ocorreu, provavelmente, devido ao maior pH deste solo bem como o elevado teor de óxidos amorfos. Comparando os métodos de extração seqüencial, o de Keller & Vedy, foi o que se mostrou mais diferente em relação aos demais, com os metais se apresentando mais fortemente ligados ao solo. Houve uma maior diferença na distribuição das frações principais entre os métodos de Tessier e de Miller, e principalmente para o Pb. Observou-se uma grande diferença na eficiência na extração de metais pesados pelos diferentes reagentes e, principalmente para a fração dos metais ligados aos óxidos, e que, fatores tais como: menor relação solo/extrator e maior acidez dos reagentes empregados, quase sempre resultavam em maiores quantidades extraídas. A maior temperatura do reagente extrator resultou também em maior extração, só que com diminuição da especificidade do mesmo, associado a uma forte readsorção e redistribuição de metais para as fases seguintes. Todos os métodos falharam sistematicamente, ao extraírem o metal pesado da fração óxido, de um solo Orgânico em que não se detectou material inorgânico. Provavelmente, a extração ocorreu não pelos reagentes principais associados a esta fração, mas sim devido a maior acidez dos mesmos. Dos métodos utilizados, principalmente para os solos ácidos, o de Keller & Vedy, parece ser o menos indicado para mostrar a distribuição espacial dos metais nos diferentes compostos dos solos, seja pelo não uso de um reagente associado a fração do metal especificamente trocável e/ou ácido solúvel, seja pela pouca especificidade dos reagentes utilizados para as frações dos metais ligados aos óxidos de Mn e de Fe. O método de Tessier, mostrou-se pouco apropriado, tanto pelo uso do $MgCl_2$, que parece ter uma especificidade maior por alguns metais, como pela readsorção e redistribuição de metais, acentuada pela

elevada temperatura do extrator utilizado para a fração óxido. Enquanto que, para o método de Miller o principal problema foi o excessivo número de reagentes extratores, que diminuem assim, a especificidade dos reagentes posteriores.

SUMMARY

The study of heavy metals added to a soil is important to evaluate its most bioavailable and residual forms. Each metal displays a specific bonding with different components of the soil. These bonds are qualitative and quantitatively dependent upon the metals, the mineralogy and morphology of the silicated clays. They also depend on the amount of Fe, Al and Mn oxides and hydroxides, as well as on type and contents of the organic material present in the soil. The scope of this work was to verify the behavior of three different sequential extraction methods for heavy metals in three soils of very distinct physicochemical characteristics, and incubated with increasing doses of Cd and Pb. The following soils were employed: Red Yellow Latossolo, Reddish Brunizem and Organic. For this study, Cd and Pb levels of incorporation were: level 0 (no addition of Cd and Pb); level 1 (4 and 50 mg.kg⁻¹ contents of Cd and Pb, respectively, in the soil); and level 2 (8 and 100 mg.kg⁻¹ contents of Cd and Pb, respectively, in the soil). After a period of 19 months of incubation, the following three sequential extraction methods were employed: Tessier, Miller and Keller & Verdy. The extracts were then analyzed by Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS). Our results are in accord with

literature data and show that Pb is more strongly bonded than Cd to the components of the soil. In Brunizem the bonding increase is probably due to the higher pH for this soil as well as to the high amount of amorphous oxides. A comparison of the sequential extraction methods shows that the method of Keller & Verdy gives quite different results than the other two, with metals being much more bonded to the soil. A larger difference in the distribution of the main fractions between the methods of Tessier and Miller was observed, especially for the Pb case. It was also observed a quite large difference in the extraction efficiency of heavy metals by the different reagents, mainly for the fraction containing metals bonded to the oxides. In these cases, factors such as a lower soil/extractor relationship and a higher acidity of the reagents invariably resulted in an increase on the amount of extracted material. An increase in the extractor temperature also resulted in the increase of the extraction efficiency. However, in this case a decrease in the specificity of the extractor, associated to a strong metal readsorption and redistribution to the following phases, was observed. All methods systematically failed in extracting the heavy metal from the oxide fraction in an organic soil where inorganic materials were not detected. The extraction probably occurred due to the higher acidity of the main components associated to this fraction, and not to their presence. Among the employed methods, mainly for the acid soils, the one from Keller & Verdy seems to be less convenient to show the spatial distribution of metals in the different compounds of the soil. This can be due either to the absence of a specific reagent associated to a fraction of the metal specifically exchanged and/or to a soluble acid, or to the lower specificity of the reagents employed for the fractions of the metals bonded to Fe and Mn oxides. The method of Tessier is not appropriated by several reasons, such as the need of employing MgCl_2 , a reagent that shows a higher specificity for some metals, the

readorption and redistribution of all metals, and finally by the high temperature needed for the extractor when working with the oxide fraction. The large number of extracting reagents was the main problem for the method of Miller, since in this case a decrease in the specificity when further reagents are employed is often observed.

1. INTRODUÇÃO

A deposição de rejeitos industriais nas últimas décadas tem levado a necessidade de pesquisas a uma compreensão maior da interação dos elementos químicos com a biosfera. Nos solos, torna necessário o entendimento dos processos que promovem o acúmulo dessas substâncias. Acompanhando a deposição, observa-se que a distribuição de poluentes entre as fases solúvel e sólida do solo caminha gradualmente para uma situação de equilíbrio. O tempo para atingir o equilíbrio depende da forma do poluente original e das características do solo, que é um ambiente reativo constituído de três fases que estão em equilíbrio, quais sejam:

- Fase sólida: partículas minerais, restos orgânicos, raízes de plantas;
- Fase solúvel: água subterrânea, água de chuva, excreta biológica, produtos de reações bioquímicas; e
- Fase gasosa: gases atmosféricos e provenientes de reações bioquímicas.

Os metais pesados ligados à fase sólida podem tornar-se móveis por mudanças no pH do solo, temperatura, potencial redox, decomposição da matéria orgânica do solo, processos de lixiviação e troca iônica, e por atividade microbiológica (Kennedy et al, 1997). A compreensão desses

processos pode auxiliar no desenvolvimento de métodos para tratamento dos sítios contaminados, através de descarga ou lixiviação, adição de agentes quelatantes, ou da aplicação de técnicas eletroquímicas (Sims, 1990; Assink, 1988, citados por Sheppard & Thibault, 1992**Erro! Indicador não definido.**).

Os metais pesados no solo estão associados a diversas formas geoquímicas:

- (i) solúvel;
- (ii) trocável;
- (iii) ligado à matéria orgânica;
- (iv) associado com oxihidróxidos de Fe, Mn, Al, carbonatos,
- (v) sulfetos e residual (Shuman, 1979).

Várias técnicas são utilizadas para fracionar os metais do solo e sedimentos (Shuman, 1979,1985; Tessier, 1979), lodo de esgoto (Stover, 1976) e solos corrigidos com lodo de esgoto (Emmerich et al., 1982; Sposito et al., 1982a,b).

Uma dessas técnicas consiste na extração simples onde um reagente, ou um conjunto de reagentes, extrai de uma só vez os metais pesados ligados a uma ou mais formas geoquímicas no solo, de maneira a se correlacionar, por exemplo, com a fração biodisponível às plantas.

Em outra técnica denominada de extração seqüencial, uma amostra é extraída sucessivamente com diferentes reagentes quantificando, desta maneira, a concentração dos metais em cada forma geoquímica.

Segundo Tessier et al. (1979), os métodos de extração simples são bastante rápidos e econômicos, porém, é muito difícil identificar um reagente simples e efetivo na separação quantitativa das formas.

Nos estudos de contaminação de solo, é pouco provável que os métodos de extração simples possam detalhar informações necessárias para o planejamento de políticas ambientais, especialmente quando não há consenso em relação aos reagentes analíticos apropriados e condições para as faixas de trabalho ambientais encontradas (Gibson & Farmer, 1986). Por outro lado, apesar dos métodos de extração seqüencial serem mais dispendiosos, tais métodos informam mais claramente sobre a distribuição físico-química e da disponibilidade dos metais pesados nos sedimentos, solos, etc... (Fizman et al., 1984).

Apesar dos métodos de extração seqüencial mostrarem uma visão da distribuição dos metais pesados no solo, inúmeros trabalhos com metais pesados no solo raramente podem ser comparados devido a diversos fatores: (i) uso de diferentes reagentes em concentrações variadas, que acabam extraindo diferentes quantidades de metais pesados; (ii) pouca especificidade dos reagentes em extrair uma determinada fase, o que seria de pouco uso na comparação com um mais específico; e (3) diferentes condições físicas e químicas do solo, que acabam influenciando em uma interação maior ou menor dos metais pesados com os minerais e com a matéria orgânica presentes no solo.

Deste modo, para um melhor entendimento de como é operada a extração de metais pesados do solo, deve-se levar em consideração tanto o solo como os extratores destes metais.

Considerando que a qualidade e quantidade de metais traços interferem no tipo de ligação, e que cada solo tem um comportamento diferente em termos de sítios de ligação, este trabalho teve por objetivo

- VERIFICAR O COMPORTAMENTO DE TRÊS MÉTODOS DE EXTRAÇÃO SEQUENCIAL DE METAIS PESADOS, EM TRÊS SOLOS COM CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DISTINTAS, INCUBADOS COM DOSES CRESCENTES DE Cd E Pb.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 INTERAÇÃO ENTRE OS METAIS PESADOS E OS COMPONENTES DO SOLO

2.1.1 ADSORÇÃO POR COLÓIDES INORGÂNICOS

A atividade dos metais pesados no solo é controlada por inúmeras reações químicas e pela atuação de processos físicos e biológicos. A concentração do metal na solução do solo dependerá da forma na qual se encontra o elemento no solo (forma orgânica, solúvel ou insolúvel, precipitado como fase sólida, adsorvido a colóides, etc...). Isto faz com que a concentração do metal pesado na fase solúvel seja governada por:

- equilíbrios ácido-base;
- complexação com ligantes orgânicos e inorgânicos;
- precipitação e dissolução da fase sólida;
- reações de oxirredução e troca catiônica,

além das formas solúveis do metal, que podem ser assimiladas por plantas e microorganismos, ou passar à água de drenagem e se perder no perfil (Gonzalez, 1986)

A adsorção é considerada o mais importante mecanismo regulador da concentração de Zn, Cu e Cd, na solução do solo (Boekhold et al., 1991; Guadalix e Pardo, 1995; citados por Yuan e Lavikulich, 1997).

A adsorção de metais traços nos solos varia de solo para solo, determinado pelas propriedades como: pH, CTC, matéria orgânica, argila e conteúdo de óxidos amorfos (McBride, 1989).

Os colóides de Fe e Mn são capazes de adsorver grandes quantidades de metais pesados (McKenzie, 1972, 1980; Zasoski e Buran, 1988; citados por Zhang et al. 1997, Backes et al., 1995). A adsorção destes metais poderá ocorrer por colóides orgânicos (Stevenson, 1977; Zunino et al., 1979), e inorgânicos, entre os quais se incluem os minerais de argila e óxidos, oxihidróxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn (Stahl e James, 1991, citado por McBride, 1989, Kinniburgh et al., 1976; Hodges e Zelazny, 1983). Maguirre et al. (1981), mostraram que o poder adsorvente das argilas era maior que o dos hidróxidos e, entre as primeiras, era maior para a montmorilonita do que para a illita e caolinita.

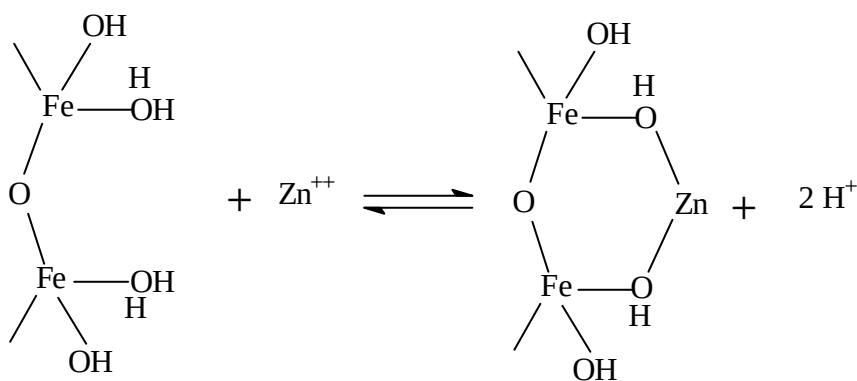
Hodges & Zelazny (1983), estudando as interações entre caolinita e hidróxido de Al, comprovaram a existência de dois processos de adsorção:

- a) Adsorção não específica, onde o íon ficava adsorvido mas a troca iônica seria bem fácil; e
- b) Adsorção específica, onde o íon se fixava em lugares muito específicos, mediante desidroxilação do complexo de Al adsorvido.

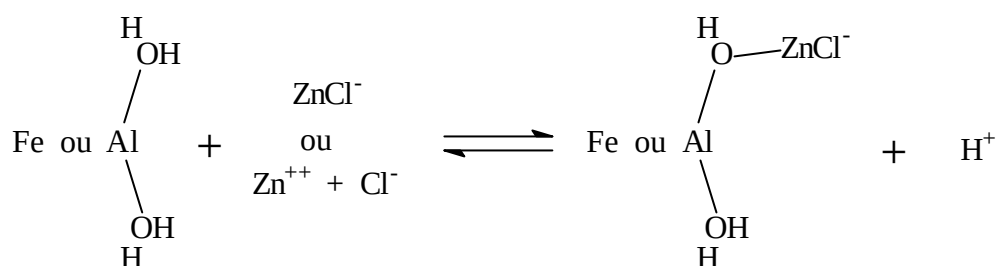
A taxa de adsorção específica seria maior quando na solução houvesse uma baixa concentração do cátion, e à medida que se aumentasse a sua concentração do mesmo, haveria também um incremento da adsorção, porém, esta se faria em sítios não específicos. Navrot et al. (1978), citados por Hendricson e Corey (1981), observaram que a adição de grandes quantidades de metais para o estudo da adsorção acabam

ocupando tanto os sítios específicos quanto a grande quantidade dos sítios não específicos, diminuindo, com isto, a contribuição de um sítio mais específico.

Hidrólise e adsorção são vistos como fenômenos associados devido ao envolvimento de OH^- na adsorção de espécies hidroximetálicas pelo óxido. O aumento do pH leva a uma hidrólise parcial dos metais pesados ($\text{M}(\text{OH})^+$) e ao aumento da adsorção, de forma que para muitos metais pesados esta pode ser irreversível. Para muitos pesquisadores há uma grande afinidade da superfície adsorvente pela forma hidrolisada do íon metálico, podendo existir dois ou mais tipos de adsorção. Eles também sugerem para a adsorção específica uma estrutura fechada e com enlace em ponte e, para a adsorção não específica, uma estrutura aberta que mantém a reversibilidade da reação (Kalbasi et al., 1978a; Maguirre et al., 1981; e Hodges & Zelazny, 1983).



Kalbasi et al.(1978b), trabalhando com hidróxidos de Fe e Al, sugeriu que para a adsorção não específica somente um próton seria liberado e, além disso, a estrutura seria aberta.



A presença de ligantes capazes de interferir com os íons metálicos pode ter grande efeito sobre o comportamento adsorptivo, e este papel tem de ser considerado nos sistemas naturais, já que pode tornar mais solúveis determinados metais traços (Maguirre et al., 1981)

A adsorção é acompanhada de liberação de prótons, que se originariam tanto da superfície adsorvente quanto da primeira camada de hidratação do íon adsorvido e, que a superfície, devido à afinidade pela forma hidrolisada, poderia desprezar o equilíbrio com a solução, de tal maneira que se produziria um grande incremento na adsorção. A máxima adsorção para cada elemento acontece num pH um pouco menor que o requerido para a precipitação dos próprios hidróxidos (Gonzalez, 1986). Para Farraw et al. (1980), citados por Maguirre et al. (1981), os prótons são considerados os maiores competidores pelos sítios de adsorção. A entrada de um cátion divalente no sítio leva a saída de 1 a 2 H^+ , o que diminui o pH. Muitas das argilas, estudadas por Maguirre et al. (1981), tiveram pouca capacidade adsorptiva em $\text{pH}=4,0$. Portanto, quanto menor o pH, menor será a capacidade de retenção de metais pesados.

A adsorção depende diretamente do grau de cristalinidade e da morfologia da superfície do adsorvente (McBride, 1989). Por exemplo, acredita-se que a superfície dominante da gibsita e da boemita sejam

inativas na adsorção devido aos grupamentos OH^- , presentes nestas superfícies, estarem coordenados por, pelo menos, dois íons Al^{+++} .

A Figura 1 revela que a ligação do grupamento OH^- da gibbsite é eletrostaticamente satisfeita e não tem tendência à coordenação posterior com cátions metálicos.

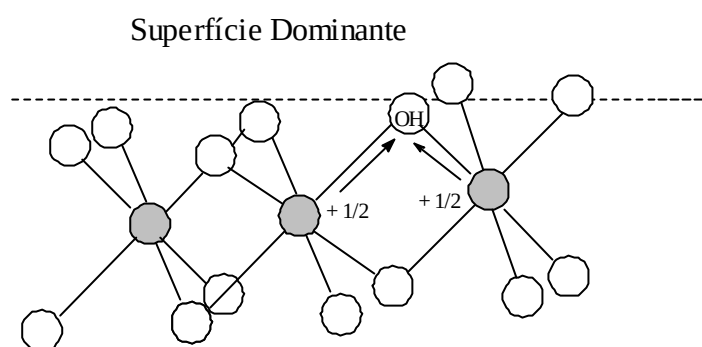
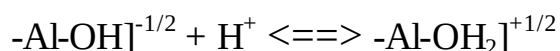
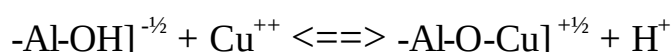


Figura 1 Esquema de corte transversal da superfície da gibbsite
O grupamento OH está balanceado, não precisando se ligar a outros íons externos. (Mcbride, 1989)

Em contraste, a superfície defeituosa e bordos de óxidos (e em menor extensão óxidos cristalinos) possuem grupamentos OH^- coordenados a um átomo de Al. Os átomos de oxigênio desses grupamentos não têm sua carga formal completada pelo cátion estrutural, de maneira que eles tendem a protonar.



A carga do oxigênio poderá ser compensada por um cátion multivalente como o Cu^{++} :



Observa-se que os óxidos são também responsáveis pela adsorção de ânions (por exemplo, o fosfato) e cátions metálicos, e que esses sítios têm uma alta densidade de sítios de ligação na superfície de óxidos e

aluminossilicatos pobremente cristalinos. A adsorção dependerá do grau de cristalinidade e da morfologia da superfície do adsorvente (McBride, 1989).

Takahashi & Imai (1983), mostraram três tipos de reações de adsorção:

- (i) uma de troca, a baixo pH e/ou baixa concentração do metal;
- (ii) outra produzida como hidróxido metálico precipitado, seguido de dissolução e posterior adsorção na superfície coloidal, em condições de alto pH e concentração,
- (iii) e um terceiro mecanismo, ainda desconhecido, segundo os autores, que ocorre a valores de pH e concentrações intermediárias em relação às anteriores.

A Figura 2 exemplifica os três tipos de adsorção para Ca e Cu em montmorilonita, considerando diferentes concentrações e diferentes valores de pH.

Verifica-se que em baixas concentrações o comportamento de adsorção do Ca foi bem parecido com o do Cu, não importando o pH do meio reacional. Com o aumento da concentração dos íons, observou-se uma certa diferenciação entre a adsorção do Cu e Ca. Em valores de pH intermediários e igual a 7,0, a maior adsorção deveu-se, provavelmente, pela formação de $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Em valores intermediários, pode ter havido a formação de precipitado na superfície da argila, apesar de o produto de solubilidade (aquoso) não ter sido atingido. A explicação para tal fato, segundo Farrah e Pickering (1967,1976), citados por Takahashi e Imai (1983), é a de que as argilas atuam como centros de nucleação para espécies hidroxiladas e, com isto, facilitam a formação do precipitado.

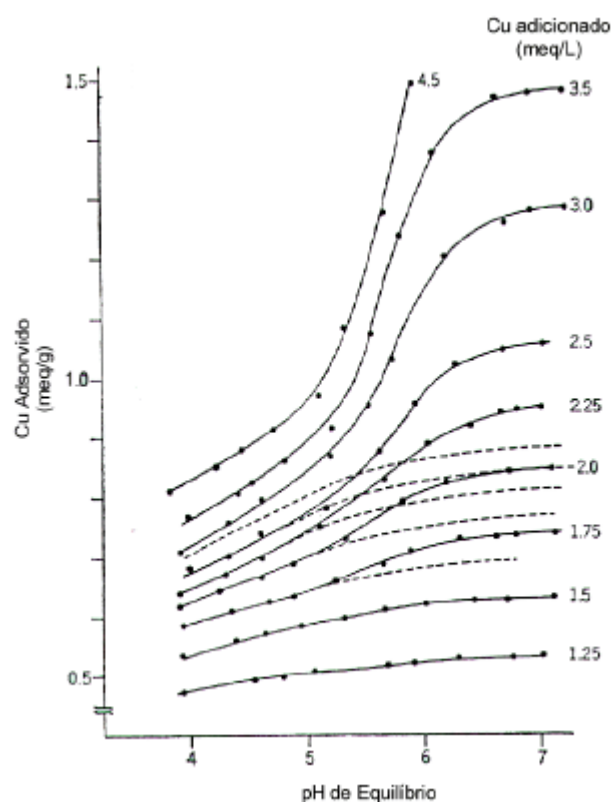


Figura 2. Relação entre a quantidade de Cu e Ca adsorvidos em montmorilonita em diferentes pH.

(linha do Ca - - -, linha do Cu —)

(fonte: Takahashi e Imai, 1983)

Maguirre et al. (1981) observou que em pH maior do que 6,0, pouquíssimos metais traços restariam na solução do solo, o que, por um lado é bom, em se tratando de metais pesados e, por outro, ruim em termos de micronutrientes para as plantas.

Takahashi e Imai (1983) observaram que certos minerais de argila adsorviam cátions metálicos pesados em concentrações maiores que a sua capacidade de troca.

Karan et al. (1983), citados por McBride (1989), constataram que a adsorção específica ocorria a baixo pH, e que a reação de alta

especificidade ocorria a pH maiores, com a conseqüente formação de espécies metálicas hidrolisadas.

Como os metais não são isotopicamente trocáveis, e presumindo não estarem em equilíbrio com a fase solúvel, a conversão observada de metais de uma forma lábil (isotopicamente trocável) em não lábil, é uma indicação de que a adsorção envolve processos que não são inteiramente reversíveis.

Em estudos de adsorção de longa duração, percebeu-se que a adsorção de metais pesados por óxidos de Fe e Al, acontecia em duas etapas:

- (i) uma rápida, na superfície de troca ou de adsorção, seguida
- (ii) por um processo lento e contínuo de adsorção.

A adsorção lenta tem sido caracterizada como:

- (i) substituição por um íon da matriz (penetração no látice);
- (ii) passagem do íon para a fase sólida, através de um processo ativo (cristalização); e
- (iii) difusão dos íons nos pequeníssimos poros (Kou, 1986; Burns, 1976; Anderson et al, 1973; McKenzie, 1967,1970, 1972; citados por Ainsworth et al., 1994; Barrow, 1986; Bruemer et al., 1988; Barrow et al., 1989, McBride, 1991; citados por Backes et al., 1995; e Kinniburgh e Jackson, 1981).

Quase sempre é necessária uma energia maior de ativação para a reversibilidade da dessorção do que para adsorção (McBride 1991, citado Backers et al, 1995).

Estudos de adsorção e dessorção de Pb^{++} em goetita, têm mostrado que a etapa da reação de adsorção é rápida e, provavelmente, controlada

por difusão ($\sim 2 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$), ao passo que a dessorção é muito lenta ($\sim 6 \times 10^2 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$), provavelmente limitada pela energia de ativação requerida para quebrar a ligação superfície-Pb (Hayes & Leckie, 1986; citado por McBride, 1989).

A dessorção de metais, em função do tempo, foi inversamente relacionada ao raio iônico. O raio iônico do metal (Me^{++}) determina se o mesmo será incorporado ou não ao óxido, e também qual a razão desta incorporação (Ainswoth et al., 1994).

2.1.2 ADSORÇÃO POR COLÓIDES ORGÂNICOS

A matéria orgânica tem afinidade pelos metais pesados presentes no solo. Em razão de sua configuração e profusão de grupos fenólicos e carboxílicos, tal afinidade se manifesta de duas formas: a matéria orgânica proporciona sítios de adsorção (específicos ou não), sendo, portanto, similar à adsorção de argilas e hidróxidos, e atua também como agente quelatante do metal na solução do solo.

Os quelatos são de grande importância, pois podem manter o metal em solução a um pH tal, que este poderia estar precipitado. Considera-se importante o papel exercido por esses quelatos no transporte de metais no solo, bem como em tornar indisponíveis os metais pesados, devido à precipitação e envelhecimento do complexo formado (Stevenson, 1977). Maguirre et al. (1981), a exemplo do que ocorre com os colóides inorgânicos, encontraram um aumento da adsorção com o aumento do pH e atribuíram isso a dissociação dos grupos fenólicos e carboxílicos.

Stevenson & Ardakani (1972), citados por Gonzalez (1986), mostraram que os ácidos húmicos e fúlvicos poderiam formar complexos

solúveis e insolúveis com cátions polivalentes, porém, devido ao relativo baixo peso molecular e à grande profusão de grupos ácidos, os complexos com ácidos fúlvicos seriam mais móveis. Zunino et al. (1979), comprovaram que os complexos mais estáveis eram produzidos com a união da matéria orgânica e metal, através de grupos fenólicos e carboxílicos na mesma molécula, existindo sítios de adsorção com alta especificidade quando o metal estava presente em baixas concentrações.

Stevenson (1977), estudando a natureza da ligação entre matéria orgânica e metal pesado, sugeriu dois tipos de união que permitiriam a formação de complexos do tipo 1:2 e 1:1. Os complexos 1:2 seriam formados a baixo pH (inferior ao requerido para a formação do óxido hidratado) e baixa relação Me^{++} /ácido húmico. Neste complexo, o metal se unia a duas moléculas individuais e produzia estruturas encadeadas tipo quelato. Quando a relação Me^{++} /ácido húmico fosse maior, o complexo do tipo 1:1 formava-se em maior quantidade. Com o aumento do pH (próximo ao requerido para a formação do precipitado) e maior a relação M^{++} /ácido húmico, formavam-se complexos 1:1. Com a deprotonação de grupamentos ácidos fracos, pelo aumento do pH (por exemplo COOH), haveria ligação do tipo salina (iônica) nestes. O complexo 1:1 implica na atuação de dois grupos funcionais. A união do tipo eletrostática necessita de um só grupo ligado ao cátion dando uma estrutura aberta. Na Figura 3, podem ser observadas estas ligações.

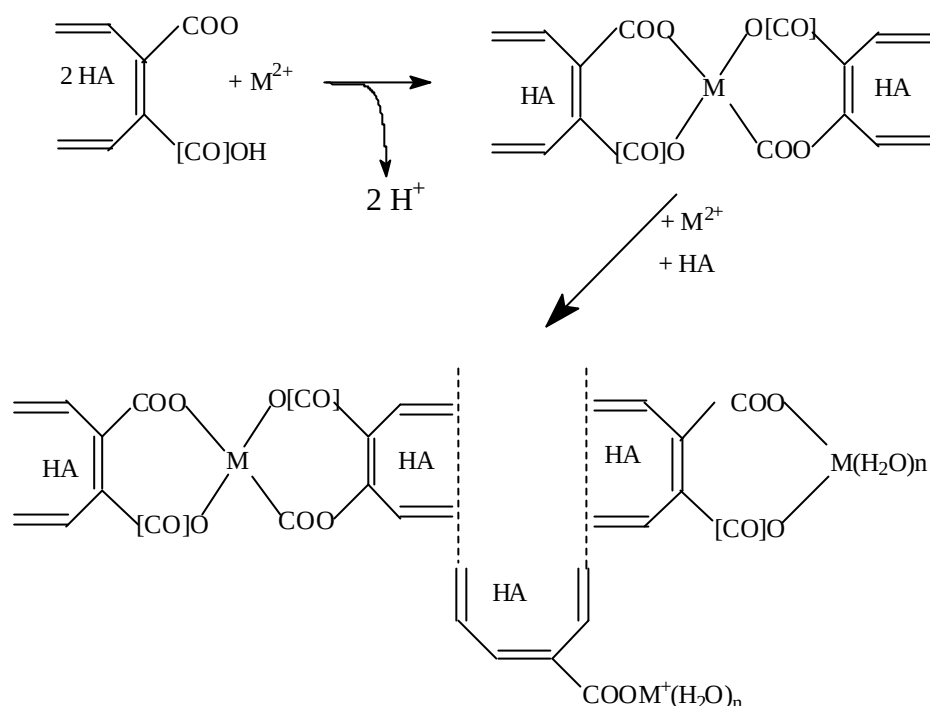


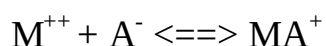
Figura 3: Reações de ligação de íons metálicos aos ácidos húmicos.

O íon metálico está retido como:

- (a) complexo do tipo 2 :1 (dois ligantes para um metal);
- (b) complexo do tipo 1:1 (1 ligante para 1 metal); e
- (c) ligação do tipo eletrostática, do metal com o grupamento COOH isolado (Stevenson, 1977).

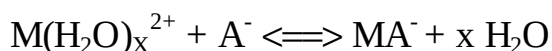
Ainda que a ligação com a matéria orgânica possa ser vista como um processo de troca iônica entre H^+ e íons metálicos com o grupamento funcional ácido, o alto grau de seletividade mostrado pela matéria orgânica para certos metais, sugere que alguns metais coordenem-se diretamente, formando os chamados complexos de esfera interna com o grupamento funcional. Van Dijk (1971) e Chean (1973), citados por McBride (1978), mostraram uma forte reação de complexação da matéria orgânica com Cu^{++} e Fe^{+++} .

Trabalhos, envolvendo a titulação potenciométrica de M^{++} ($M^{++} = Ca^{++}, Cd^{++}, Zn^{++}, Pb^{++}, e Cu^{++}$) ligada na matéria orgânica, têm sido interpretados como formando o seguinte complexo:



onde A^{-} é o ligante orgânico dissociado (Marinsky et al. 1980). Esta interpretação contrasta com a hipótese de que os metais ligados à matéria orgânica o fazem numa reação de quelação ou complexação, com mais de um grupamento funcional. Evidências espectroscópicas revelam que alguns metais (ex. Mn^{++}) não formam complexos de esfera interna com a matéria orgânica (Alberts et al., 1976; McBride, 1978).

A complexação de esfera externa pode passar para complexos de esfera interna em altos níveis de adsorção, com um equilíbrio entre a coordenação de esfera interna e externa, a qual é sensível a fatores tais como: a extensão de ocupação do sítio pelo metal, pH, e estado de hidratação:



O grau de ocupação do sítio afeta o equilíbrio porque pequenas quantidades do metal podem se ligar naqueles sítios com altíssima preferência para o metal. O pH elevado gera uma grande população superficial de ligantes complexantes, A^{-} , e parece favorecer a formação de complexação de esfera interna de metais, que são retidos como íons hidratados em baixo pH (McBride, 1978).

A desidratação de complexos orgânicos metálicos tende a forçar o metal a uma coordenação mais direta com ligantes orgânicos pela remoção da água competidora. A formação de complexos internos ou complexos externos dependerá das condições experimentais. Contudo, muitas evidências mostram a tendência de Cu^{++} e VO^{++} , por exemplo, de formar complexos internos, enquanto que muitos dos outros metais de transição

(ex. Mn^{++} , Fe^{++} , Co^{++}) e metais alcalinos terrosos (Ca^{++} , Mg^{++}) tendem a formar complexos externos (McBride 1989).

Complexos de caolinita com ácidos húmicos têm uma propensão maior a adsorver Cd do que a argila sozinha. A quantidade de Cd adsorvido está diretamente relacionada ao conteúdo de ácidos húmicos do complexo e, mais especificamente, à quantidade de grupamentos carboxílicos existentes (Taylor e Theng, 1995).

Dessorção de metais de transição na matéria orgânica, um processo envolvendo deslocamento de ligantes orgânicos pela água, não tem sido estudada. Dados da razão de adsorção e dessorção em turfa indicam que aqueles metais que se ligam fortemente à matéria orgânica (ex. Pb^{++} , Cu^{++}) são mais rapidamente adsorvidos e mais lentamente dessorvidos (Bunzl et al., 1976). Por causa da maior interação na adsorção esperada para complexos internos, formado entre ligantes orgânicos e metais como Cu, a dessorção necessariamente precisará que uma grande energia de ativação seja usada para dessorver o metal.

2.1.3 SELETIVIDADE DOS CÁTIOS METÁLICOS AOS DIFERENTES COMPOSTOS DOS SOLOS

O estudo da seqüência de seletividade pode ajudar a entender o comportamento da adsorção e dessorção dos metais em relação aos diversos compostos do solo. A afinidade de metais traços pelos diversos compostos dos solos, depende da quantidade e do tipo de sítios existentes, da concentração e do tipo de metais competidores, do tempo de adsorção, do pH do solo, e das condições experimentais. Raio iônico e valência do metal, eletronegatividade, caráter ácido-base de Lewis e constantes de hidrólises são usados para o estudo da seletividade encontrada nos

diversos trabalhos, porém, nenhum destes itens conseguiu explicar sozinho o processo de adsorção ou de dessorção (Farraw et al., 1980, citado por Maguirre et al., 1981, Hendricson e Corey, 1981; Kuo e Mikkelsen, 1979).

Hendricson & Corey (1981, encontraram que a adsorção depende do grau de ocupação dos sítios de adsorção (i.e. quantidade de metal adsorvido relativo à quantidade de sítios de adsorção existentes), da qualidade e quantidade de metais competidores, além de outros fatores já citados. Numa condição real de grande ocupação dos sítios, os restantes apesar, de serem específicos, podem ser ocupados por outros metais. Por exemplo, em altas concentrações, Cd^{++} parece ter uma mesma afinidade que o Ca^{++} , pelos sítios de ligação do solo. Entretanto, em baixos níveis de adsorção, Cd^{++} é fortemente preferido ao Ca^{++} (Hendricson & Corey, 1981).

Em geral, metais dentro de um grupo na tabela periódica e tendo idêntica carga, tendem a ter uma razão de troca mais rápida com o aumento do seu raio iônico. Entretanto, alguns metais não seguem esta regra. Por exemplo, Cu^{++} tem uma razão de troca para ligantes menores, quando comparado a outros metais de transição (Cotton & Wilkinson, citado por McBride, 1989; Puls & Bohn, 1988).

A superfície dos óxidos possui seletividade para certos metais pesados e, ainda, se sua ordem de preferência estiver aproximada, estará de acordo com a tendência do metal em se hidrolisar (Gerth & Brummer, 1983, citado por McBride, 1989). Na Tabela 1 estão apresentadas algumas seqüências de seletividade, encontradas na literatura.

Tabela 1. Sequências de seletividade de adsorção para diversos metais.

Composto	Ordem de Seletividade de adsorção	Autor do Trabalho	Citação feita por:
turfa	$Pb^{++} > Cu^{++} > Cd^{++} \cong Zn^{++} > Ca^{++}$	Bunzi et al., 1976	
Fe amorfo	$Pb^{++} > Cu^{++} > Zn^{++} > Ni^{++} > Cd^{++} > Co^{++} > Sr^{++} > Mg^{++}$	Loveland e Digby, 1984	-
Al amorfo	$Cu^{++} > Pb^{++} > Zn^{++} > Ni^{++} > Co^{++} > Cd^{++} > Mg^{++} > Sr^{++}$	Loveland e Digby, 1984	
ácido fúlvico	$Cu^{++} > Mn^{++} > Mg^{++} > Ca^{++}$	Murray e Linder, 1984	-
Fe e Al amorfos	$Cu^{++} > Zn^{++} > Ni^{++} > Cd^{++}$	Quirk e Posner, 1975	Soon e Bates, 1982
ácido húmico	$Cu^{++} > Cd^{++} > Zn^{++} > Ni^{++}$	Kemdorf e Schnitzer, 1980	Soon e Bates, 1982
goetita	$Cu^{++} > Pb^{++} > Zn^{++} > Co^{++} > Cd^{++}$	Forbes et al., 1976	Puls e Bohn, 1988
Fe amorfo	$Pb^{++} > Cu^{++} > Zn^{++} > Cd^{++}$	Benjamin e Leckie, 1981	Puls e Bohn, 1988
solos origem vulcânica	$Pb^{++} > Cu^{++} > Zn^{++} > Cd^{++} > Ni^{++}$	Biddappa et al., 1981	Puls e Bohn, 1988
solos com óxidos Fe	$Zn^{++} > Ni^{++} > Cd^{++}$	Tiller, 1984	Puls e Bohn, 1988
hematita	$Pb^{++} > Cu^{++} > Zn^{++} > Co^{++} > Ni^{++}$	McKenzie, 1980	Puls e Bohn, 1988
Fe amorfo	$Pb^{++} > Cu^{++} > Zn^{++} > Ni^{++} > Cd^{++} > Co^{++} > Sr^{++} > Mg^{++}$	Kinniburgh et al., 1976	-

2.2 FORMAS DE COMBINAÇÃO DE METAIS TRAÇOS EM SOLOS E SOLOS TRATADOS COM LODO DE ESGOTO

Conforme visto anteriormente, a força de ligação dos metais pesados depende do tipo e quantidade do metal pesado, da mineralogia presente (aluminossilicatos e óxidos, oxihidróxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn), do grau de cristalinidade dos minerais presentes; da quantidade e qualidade da matéria orgânica presente; pH do solo; tempo de contato do metal com os sítios de ligação; etc.... Com todas estas variáveis anteriores e com o instrumental existente atualmente, fica quase impossível de se saber se um determinado solo consegue "armazenar", com segurança uma quantidade de metal pesado proveniente, por exemplo, de um rejeito siderúrgico, sem contaminar, no entanto, aquíferos subterrâneos, ou se o metal está numa forma facilmente biodisponível.

O procedimento atualmente utilizado, para se tentar identificar estas formas de ligação tem sido através do uso de reagentes extratores pesados. Porém, o seu uso na maioria das vezes não tem sido feito de forma adequada e os resultados obtidos destas extrações, têm sido utilizados como se o método fosse absoluto.

Os metais pesados são encontrados nos solos e sedimentos, nas seguintes formas físico-químicas:

- 1) Solúvel: como íons livres, ou como complexos solúveis com ânions inorgânicos ou ligantes orgânicos.
- 2) Trocável: retidos predominantemente por força eletrostática por colóides do solo, que possuem carga permanente, ou carga negativa pH-dependente (matéria, orgânica, e óxidos de Fe, Al e Mn). Por conceito, cátions trocáveis são isotopicamente trocáveis e podem também ser deslocados por cátions básicos comumente presentes na solução do solo, ou do lodo. Entretanto, a distinção entre cátions ligados eletrovalentemente e covalentemente não é tão clara assim. Alguns cátions podem ser rapidamente presos por ligações eletrovalentes e depois passarem lentamente a se combinar covalentemente. Os cátions básicos simples passam então a deslocá-los, só que bem mais lentamente, e isto se a ligação for pouco covalente.
- 3) Adsorção Específica: os metais de transição são fortemente retidos em sítios específicos por ligações predominantemente coordenadas ou covalentes (Miller et al., 1986). Íons retidos por esta via apresentam uma velocidade rápida na adsorção, e lenta na dessorção. Estes íons são liberados mais lentamente, se comparados aos trocáveis, e são mais facilmente deslocados por outros metais traços ou por H^+ , do que cátions básicos (Hodgson, 1963, citado por Miller, 1981).

Existem vários estádios intermediários na ligação dos metais traços com os compostos do solo, indo desde adsorvidos

superficialmente (ligações fracamente covalentes), até formas estruturais, como reações de dissolução, precipitação, transformações microbianas, e outras reações do solo que alteram a natureza da superfície do solo (Miller, 1981). Ocorre em diversos compostos, indo desde um pequeno número de sítios específicos constantes em argilas ou outras superfícies minerais, até em maiores quantidades, em sítios, na superfície de precipitados amorfos de aluminossilicatos, sílica, ou óxidos de ferro, de alumínio, de manganês, ou na zona de alteração da superfície cristalina ou microcristalina de precipitados de óxidos, carbonatos, fosfatos, etc.. A quantidade de sítios de adsorção específica normalmente varia com o pH, e podendo existir aqueles, que retêm H_3O^+ ou metais traços, mas não cátions alcalinos terrosos ou alcalinos (Himer & Barber, 1957, citado por Beckett, 1989). A retenção de cátions adsorvidos especificamente pode tornar-se mais forte com o tempo, com a difusão do cátion para dentro do precipitado, ou com um rearranjo local de íons no látice, aumentando a sua cristalinidade. Em alguns casos, a cristalização de um precipitado amorfo poderia comprimir cátions estranhos oclusos; eles poderiam, então, tornar-se concentrados no exterior, na zona amorfa (McBride, 1981, citado por Beckett, 1989).

- 4) Retidos em Material Orgânico: nesta categoria, os cátions metálicos traços (normalmente complexados com a matéria orgânica) estão associados a resíduos resistentes provenientes do metabolismo microbiano, ou imobilizados em células vivas, ou recentemente mortas. Neste grupo, está a matéria

orgânica insolúvel, floculada ou complexada com cátions complexantes, principalmente ferro e alumínio, metais traços como o cobre e também por cátions básicos como cálcio. Em algumas situações, os colóides orgânicos estarão fortemente associados com óxidos de ferro e alumínio (Smith & Mitchell, 1984).

- 5) Oclusos em óxidos de ferro, alumínio, ou manganês: normalmente, a superfície de óxidos e hidróxidos de ferro e de manganês são fortes “seqüestradores” (agentes “scavengers”) de metais pesados (Chao, 1972). Esta grande capacidade em adsorver metais traços da solução é controlada pelo pH e cristalinidade destes compostos. Os óxidos amorfos adsorvem grandes quantidades destes metais. Com a passagem destes para formas mais cristalinas, os cátions adsorvidos podem tornar-se oclusos na estrutura cristalina, ou podem ser expelidos para a camada superficial amorfa externa. Muitos autores têm separado estes óxidos em vários graus de cristalinidade, tais como: "amorfo", "amorfo em raios-X", "cristalino", ou "cristalino em raios-X". Outros distinguem estágios entre a forma bem cristalinizada e a menos cristalinizada, em amorfas ou "gel", e esses fizeram a sua classificação, de acordo com a solubilidade destes óxidos frente ao ditionito (Pawluck, 1972). Óxidos de ferro e manganês são distinguidos também, como sendo "facilmente, moderadamente, ou dificilmente reduzíveis", de acordo com os reagentes que os dissolvam. A facilidade em liberar cátions metálicos oclusos dependerá da solubilidade do óxido que o

contenha. O termo "ferro livre", como é comumente usado, inclui todo o ferro presente em compostos cristalinos ou amorfos, exceto naqueles látices cristalinos de minerais não óxidos.

- 6) Novos precipitados (carbonatos, sulfetos, fosfatos, hidróxido, etc... mas freqüentemente não especificados): os precipitados podem ser os compostos recentemente formados a partir dos metais, embora isto seja mais provável no lodo transformado do que no solo. Neste caso, eles usualmente contêm mais do que um metal traço e, freqüentemente, formam cristais misturados ou mistura de cristalitos com os correspondentes sais dos maiores elementos, geralmente cálcio ou ferro. Menores quantidades de cátions traços podem ser incorporados a novos precipitados de compostos de cálcio, magnésio, ferro ou alumínio, que eles formam, ou podem ser adsorvidos na superfície amorfa de tais precipitados, de onde podem ser trocáveis, ou passar para uma adsorção mais específica logo depois na superfície da camada cristalina (Beckett, 1989).

2.3 EXTRATORES DE METAIS PESADOS

O levantamento a seguir apresenta os extratores mais comumente utilizados na extração de metais pesados, junto às formas presumíveis por eles extraídos (Beckett, 1989).

2.3.1 ÁGUA

Remove os íons que estão livres na solução do solo, e também aqueles que estão na forma de complexos solúveis. Sims & Patrick (1978), citados por Becket (1989), dividiram a fração solúvel em água, em íons livres e íons complexados por matéria orgânica.

2.3.2 SAIS SIMPLES

Alguns trabalhos têm estimado íons "trocáveis" (Jarvis, 1986, Neilsen et al., 1986, Miller & Mcfee, 1983, citados por Becket, 1989; Stover et al., 1976, Shuman, 1979; Harrison et al. 1981; Emmerich et al. 1982, McLaren et al., 1986, "trocáveis por sais neutros" (Miller et al., 1986), "trocável e solúvel-água", ou adsorção não específica (McLaren & Crawford, 1973; Yengar et al., 1981, citados por Becket, 1989) de metais traços do solo, lodo, etc., com a extração com soluções relativamente fortes de cloretos ou nitratos de potássio, magnésio e cálcio.

KCl	- 2 molL ⁻¹	(Himes & Barber, 1957, citado por Becket, 1989)
KNO ₃	- 0,5 molL ⁻¹	(Emmerich et al., 1982; Sposito et al., 1982b)
	- 1 molL ⁻¹	(Stover et al., 1976, Schalcha et al. 1982; Miller & Mcfee, 1983, citado por Becket, 1989)
CaCl ₂	- 0,05 molL ⁻¹	(McLaren & Crawford, 1973; Shuman, 1979)
	- 0,5 molL ⁻¹	(McLaren et al., 1986)
Ca(NO ₃) ₂	- 0,25 molL ⁻¹	(Miller et al., 1986)
	- 0,5 molL ⁻¹	(Miller et al., 1986)
MgCl ₂	- 0,5 molL ⁻¹	(Gibbs, 1973, 1977, citado por Becket, 1989)
	- 1 molL ⁻¹	(Schuman, 1979; Tessier et al., 1979; Harrison et al., 1981)

Presume-se que estes reagentes atuem como fonte de cátions deslocadores de metais traços seguros em sítios orgânicos e/ou inorgânicos predominantemente por forças eletrovalentes. Entre os sais simples, os preferidos são os de amônio e, particularmente o acetato de amônio, no sentido de que íons amônio e acetato podem ter efeitos complexantes

específicos iguais (Neilsen et al., 1986, citado por Becket, 1989). Assim, acredita-se que o acetato de amônio extraia metais de transição do revestimento de partículas de sedimentos, ao passo que MgCl_2 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ não (Gibbs, 1973,1977, citado por Becket, 1989). O acetato de amônio também mobilizou mais matéria orgânica que $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ CaCl_2 (Mclaren & Crawford, 1973).

De modo geral, os ácidos "moles"¹ são melhores deslocadores de cátions metálicos, que estão seguros por forças mais covalentes do que os "ácido duros" de Lewis. O magnésio, por exemplo, é mais forte do que o cálcio no deslocamento de cobalto e zinco em minerais (Tiller et al., 1972, citado por Becket, 1989). Sais de Mg são usados para estimar "especificamente adsorvidos" (Tessier et al., 1979; Iyengar et al., 1981, citado por Becket, 1989) ou metais "adsorvidos" (Gibbs, 1973,1977, citado por Becket, 1989) e formas mais fortemente seguras em geral (Tiller et al., 1972, citado por Becket, 1989).

¹ Os íons metálicos são ácidos moles ou duros, dependendo da estabilidade de seus complexos com certos ligantes (Pearson, 1963, citado por Huheey, 1972). Metais considerados ácidos duros são pequenos e pouco polarizáveis (pouca tendência a sofrerem deformação) e têm preferência de ligação com bases duras, que são também ligantes pequenos e pouco polarizáveis. Os metais considerados moles são maiores e mais polarizáveis, e combinam-se preferencialmente com bases moles, que são ligantes grandes e fortemente polarizáveis.

A definição incorpora as reações ácido-base usualmente aceitas (H^+ é um ácido duro, OH^- e NH_3 são bases duras), e além disso um grande número de reações que envolvem a formação de complexos simples e de complexos com ligação " π ".

Os metais alcalinos, alcalinos terrosos e alguns metais de transição com elevado número de oxidação são ácidos duros, e que se ligam preferencialmente com bases na seguinte ordem (dentro de cada grupo):

$$\begin{aligned} \text{N} &>> \text{P} > \text{As} > \text{Sb} \\ \text{O} &>> \text{S} > \text{Se} > \text{Te} \\ \text{F} &> \text{Cl} > \text{Br} > \text{I} \end{aligned}$$

Os metais de transição com baixo número de oxidação são ácidos moles, e que se ligam preferencialmente com bases na seguinte ordem (dentro de cada grupo):

$$\begin{aligned} \text{N} &<< \text{P} > \text{As} > \text{Sb} \\ \text{O} &<< \text{S} < \text{Se} \sim \text{Te} \\ \text{F} &< \text{Cl} < \text{Br} < \text{I} \end{aligned}$$

2.3.3 ÁCIDO ACÉTICO

Ácido acético 1 mol L^{-1} tem sido usado para dissolver carbonatos e algum óxidos de ferro e manganês (Gupta & Chen, 1975, citado por Becket, 1989).

2.3.4 ACETATOS

Soluções de acetato de amônio e cloreto de amônio (Gibbs, 1973, 1977, citado por Becket, 1989, Shuman, 1979) são freqüentemente usadas para medir a CTC do solo, ou íons trocáveis. Assim, seu uso pode estimar os metais trocáveis em outros sais; 1 mol L^{-1} de acetato de amônio a pH 5,0 tem sido usado para medir metais traços "íons trocáveis" (Förstner et al., 1981, citado por Becket, 1989) e, a pH 6,7 ou pH 7,0, para medir metais traços "trocáveis", "trocável não específico", ou íon-trocável (Viets, 1962; Luoma & Jenne, 1976; Wilber & Hunter, 1979; Iyengar et al., 1981, citados por Beckett, 1989; Rendell et al., 1980; Soon & Bates, 1982).

Acetato de amônio também pode ser adicionado a outros extratores fortes, de maneira a bloquear a readsorção de metais traços liberados por estes (Förstner et al., 1981; Hickey & Kittrick, 1984, citados por Beckett, 1989). A pH 8,2 tem sido utilizada para medir íons trocáveis sem dissolver carbonatos (Tessier et al., 1979). Por outro lado, pode extrair metais ligados ou oclusos em óxido de ferro (Hickey & Kittrick, 1984, citado por Beckett, 1989) e, possivelmente, atacar óxidos de ferro e manganês, mas não tem efeito na matéria orgânica ou no óxido de ferro "livre" (Tessier et al., 1979). É assumido que o ânion acetato tem algum efeito complexante (Tessier et al., 1979).

2.3.5 ÁCIDO OXÁLICO

Chao & Zhou (1983), usaram ácido oxálico ($0,33 \text{ mol L}^{-1}$) a 92°C para dissolver óxidos livres e minerais primários, por complexação, e Ball & Beaumont (1972) usaram o oxalato ácido de amônio. Segundo Le Riche & Weir (1963), citado por Becket (1989), o ácido oxálico ataca silicatos minerais. Foi observado por Olmstead et al. (1930), citado por Becket (1989), que o oxalato é um complexante muito forte para o cálcio e também um melhor dispersante que NaOH e Na_2CO_3 .

2.3.6 CITRATO DE SÓDIO

Soluções de citrato de sódio ($0,25 \text{ mol L}^{-1}$) são usadas como extratoras para óxidos de ferro (Stover et al., 1976), ou metais traços em óxidos de ferro. O citrato também tem sido usado para dissolver revestimentos de alumínio, de maneira a liberar sílica cimentada (Mehra & Jackson, 1960, citado por Becket, 1989).

2.3.7 FLUORETOS

Os fluoretos de sódio e potássio têm sido usados como extratores para metais traços em solos e lodos, principalmente por causa do poder complexante do ânion fluoreto.

Os mais específicos efeitos de extratores com fluoreto parece ser em aluminossilicatos amorfos, gels e alofanos, onde o alumínio extraível pode ser liberado por oxalato de amônio ácido (escuro), ou ditionito (Loveland & Bullock, 1976).

2.3.8 EDTA

Soluções de EDTA são usadas para extrair metais traços de óxidos, oxihidróxidos ou hidróxidos de ferro, ou para dissolver, liberando os metais traços adsorvidos ou oclusos nestes:

- 0,1 mol L⁻¹ EDTA - para extrair metais traços oclusos em óxidos de ferro não cristalino ou pobremente cristalino (Miller & Mcfee, 1983, citado por Becket, 1989);
- 0,1 mol L⁻¹ EDTA para extrair de alguns óxidos (mas menos rigorosamente que o pirofosfato) (Mclaren & Crawford, 1973);
- EDTA (pH 10) foi usado para remover ferro de óxido amorfo (Jeanroy et al., 1986, citado por Becket, 1989)
- 0,1 mol L⁻¹ EDTA (pH 4,4-6,0) tamponado com ácido acético/ acetato de amônio) acredita-se que extraia óxido de ferro amorfo em raios-X (Boggard, 1976, citado por Becket, 1989);
- EDTA - dissolve compostos amorfos de ferro, mas não formas de ferro cristalinas (Jeanroy et al., 1986, citado por Becket, 1989);
- 0,1 mol L⁻¹ EDTA (pH 10, 80°C) dissolve ferro complexado por matéria orgânica e também óxido amorfo de ferro, como pirofosfato (Jeanroy & Guillet, 1981, citado por Becket, 1989).
- Mclaren & Crawford (1973) mostraram que EDTA 0,1 mol L⁻¹ foi menos efetivo que pirofosfato na dispersão da matéria orgânica.

2.3.9 PIROFOSFATO DE SÓDIO E POTÁSSIO

O pirofosfato foi originalmente introduzido nos estudos de floculação do solo e estrutura do solo como um extrator para a matéria orgânica do solo e, particularmente, para a matéria orgânica floculada e complexada por cálcio ou por ferro ou alumínio, o qual dispersava pela complexação dos cátions floculantes. Bremner & Lees (1949, citado por Beckett, 1989) introduziram o uso de pirofosfato como um agente dispersante para a matéria orgânica do solo, no sentido de que a eficiência de um sal neutro em dispersar a matéria orgânica dependia da sua eficiência em remover íons metálicos do complexo orgânico pela formação de complexos solúveis. O pirofosfato provou ser o mais eficiente dos reagentes neutros que eles examinaram.

McLaren & Crawford (1973) observaram que o pirofosfato extraía mais matéria orgânica coloidal que EDTA e, de acordo com Miller et al. (1986), mobilizava mais matéria orgânica que H_2O_2 ou NaOCl, e esta eficiência aumentava com o pH. Alguns trabalhos têm mostrado que o pirofosfato pode dissolver algumas frações de óxido de ferro, alumínio, manganês, presumivelmente com algum dos metais traços que eles contenham (Beckett, 1989).

Schalscha et al. (1982) encontraram que as quantidades de metais traços extraídas de um solo, por pirofosfato, não se correlacionavam com o conteúdo total de matéria orgânica. Jarvis (1984, citado por Beckett, 1989), por outro lado, encontrou que quantidades consideráveis de manganês extraído do solo foi proporcional ao seu conteúdo total de carbono orgânico. Rendell et al. (1980) sustentaram que pirofosfato dissolvia óxido

"livre" associado a colóides orgânicos, particularmente de ferro e alumínio, mas uma quantidade menor de ferro "livre" de material inorgânico.

Pirofosfato tem sido usado para extrair metais traços que são "organicamente ligados", ou seguros por "adsorção específica" nos sítios orgânicos (McKeague, 1967; Bascomb, 1968; McLaren & Crawford, 1973; Schalscha et al., 1982; McLaren et al., 1986; Miller et al., 1986; Rappaport et al., 1986).

Segundo McLaren et al. (1986) e Miller et al. (1986) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de pirofosfato de sódio, ou potássio dissolve formas reduzíveis de compostos de manganês e que eles parcialmente dissolviam óxidos de Mn. Martin & Reeve (1957), citados por Becket (1989), sugeriram que pirofosfato de sódio era um extrator mais eficiente para alumínio (particularmente) e ferro que acetil-acetona porque carregava íons sódio com ele. A pH 7,0 o pirofosfato de sódio dissolvia quantidade substancial de alumínio do solo. Jarvis (1986, citado por Becket, 1989) encontrou que alumínio trocável dissolvido do solo por pirofosfato estava correlacionado ao total de matéria orgânica.

2.3.10 OXALATO ÁCIDO DE AMÔNIO

O extrator oxalato ácido de amônio é um descendente direto do reagente de Tamm's. Na dissolução de óxidos de ferro e alumínio, etc., eles liberam metais traços adsorvidos ou oclusos nestes. Geralmente, a mistura ácido oxálico-oxalato de amônio é usada a pH 3,25 (algumas vezes a pH 3,0), correspondendo a $0,175 \text{ mol L}^{-1}$ de oxalato de amônio + $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido oxálico (McLaren et al., 1986).

A ação de oxalato de amônio ácido é muito sensível à iluminação. De Endredy (1963), citado por Becket (1989), demonstrou que ele era potencializado pela iluminação próximo ao U.V.(366 nm), onde dissolvia também hematita e clareava amostras do solo, dissolvendo todo o óxido de ferro. Schwertmann (1964), citado por Becket (1989), usou $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de oxalato de amônio + $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido oxálico a pH 3,0 e mostrou que a capacidade de extração aumentava nesta ordem: escuro < iluminação difusa < luz do sol < ultravioleta, e que sob luz ultravioleta, era tão efetivo quanto o ditionito.

Muitos trabalhos têm adotado os dois extremos: no escuro, ou iluminação UV. O primeiro supostamente dissolvendo óxido de ferro amorfo e, o último, dissolvendo também óxidos cristalinos (Schwertmann, 1964, Iyengar et al., 1981; Jeanroy et al., 1986, citados por Becket, 1989; McLaren & Crawford, 1973; Stover et al., 1976, Shuman, 1979; McLaren et al., 1986; Miller et al., 1986; Rappaport et al., 1986).

Oxalato ácido de amônio no escuro, dissolveu:

- magnetita parcialmente, mas muito pouco a goetita cristalina ou betonita (Chao & Zhou, 1983);
- óxidos de ferro amorfo em raios-X ou hidróxidos (Smith & Mitchell, 1984);
- óxidos hidróxidos "gels" e amorfos envelhecidos, e complexos de ferro fulvato, mas não de ferro humato, e neste aspecto é equivalente ao pirofosfato a pH 7,0 (Jeanroy et al., 1986, citado por Becket, 1989);
- oxihidróxidos de ferro pobremente cristalizados (Förstner et al., 1981, citado por Becket, 1989);

- somente aqueles óxidos de ferro "raios-X-amorfo", "produtos amorfos de recente intemperismo"; ele dissolve pouco ferro de goetita e hematita, mas foi mais efetivo que ditionito em dissolver alumínio amorfo (McKeague & Day, 1966, citado por Becket, 1989);
- um pouco de ferro de óxido cristalino, mas quantidades significativas de óxido de ferro amorfo, e em dissolver mais ferro e alumínio que pirofosfato (McKeague, 1967);
- tem pouco efeito em minerais cristalinos (Smith & Mitchell, 1984);

Sob iluminação de UV, observou-se que o oxalato de amônio dissolve:

- todas as formas de ferro, incluindo complexos Fe-orgânico (Jeanroy et al., 1986, citado por Becket, 1989);
- todos os óxidos de ferro (Miller et al., 1986);
- goetita e outros óxidos de ferro, mas não gibsitita ou boemitita (provavelmente o alumínio extraído vem das inclusões no látice da goetita), saindo um resíduo branco acinzentado, se lavado com uma solução fresca de oxalato e, então, com $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ KCl para recuperar o ferro readsorvido. Ele também extrai igualmente alguma matéria orgânica, provavelmente com metais traços ligados (Le Riche & Weir, 1963, citado por Becket, 1989);
- hidróxidos de alumínio cristalinos ou não e oxihidróxidos (Jarvis, 1986, citado por Becket, 1989);

- óxidos hidróxidos "gels" e amorfos envelhecidos e complexos de ferro fulvato, mas não de ferro humato e, neste caso, é equivalente ao pirofosfato a pH 7,0 (Jeanroy et al., 1986, citado por Becket, 1989);
- mais ferro que o ditionito; constantemente hematita, mas não remove ferro de montmorilonita ferrífera, deixando a amostra completamente branqueada. Sob radiação UV, o pH parece não importar, enquanto maior que 7,0 (De Endredy, 1963, citado por Becket, 1989).

2.3.11 HIDROXILAMINA HIDROCLORÍDRICA

A hidroxilamina hidrocloreídrica ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) em pH 1, ou 2 é um moderado agente redutor usado para a redução do óxido de manganês, liberando metais traços adsorvidos ou oclusos neste. Sua eficiência aumenta com a temperatura e acidez. A hidroxilamina hidrocloreídrica $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, não acidificada, tem um pH de 3,6, tanto que é usualmente acidificada com ácido nítrico, clorídrico ou acético.

Chao (1972) observou que hidroxilamina hidrocloreídrica $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 1) dissolvia muito manganês e somente uma pequena quantidade de ferro em vários solos, e que, a quantidade solubilizada era menor para os dois metais quando o ácido acompanhante passava a ter a sua concentração igual a 0,01M. Decidiu trabalhar o pH da solução igual a 2,0, para separar os metais traços provenientes de óxidos de ferro e de manganês, e também para evitar hidrólise dos cátions liberados.

Em outro trabalho, Chao & Zhou (1983) constataram que hidroxilamina hidrocloreídrica $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ em HCl $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ a 70°C dissolvia uma quantidade substancial de óxido de ferro amorfo e uma

significativa quantidade de óxidos de ferro cristalino e que, a 50° C, o mesmo reagente pouco dissolvia os óxidos cristalinos de ferro, mas que, entretanto, dissolvia óxido de ferro amorfo, na mesma extensão que oxalato ácido de amônio no escuro. Miller et al. (1986) encontraram que hidroxilamina hidrocloreídrica 0,01 mol L⁻¹ em HNO₃ 0,1 mol L⁻¹ dissolvia manganês reduzível do solo, mas não compostos reduzíveis de ferro, e não tinha significativo efeito em muitos óxidos de ferro, embora hidroxilamina hidrocloreídrica 0,25 mol L⁻¹ em HCl 0,25 mol L⁻¹ dissolvesse óxidos de ferro não cristalino.

Assim, hidroxilamina hidrocloreídrica 0,1 mol L⁻¹ em HNO₃ 0,2 mol L⁻¹ tem sido usada para dissolver concreções de manganês (Stover et al., 1976), metais traços oclusos em óxidos de manganês (Miller et al., 1986), ou "óxidos de manganês facilmente reduzíveis" (Wilber & Hunter, 1979, citado por Becket, 1989); hidroxilamina hidrocloreídrica 0,1 mol L⁻¹ em HNO₃ 0,01 mol L⁻¹ (pH=2,0) tem sido usada para dissolver metais traços oclusos em óxidos de manganês (Miller et al., 1986) e manganês facilmente reduzível, de óxidos de ferro amorfo ou parcialmente amorfo (Mclaren et al., 1986). Em pH menor, este extrator pode dissolver outros óxidos (Tokashiki et al., 1986, citado por Becket, 1989).

2.3.12 DITIONITO DE SÓDIO

O ditionito de sódio é usado como extrator por causa de sua capacidade para reduzir óxidos de ferro cristalino, liberando os metais traços oclusos. Uma solução 4% de ditionito de sódio tem um pH aproximado de 3,5 e pode dissolver todos os óxidos de ferro e muitos complexos orgânicos de ferro (Bascomb, 1968).

Soluções de 1-4% de ditionito de sódio têm sido usadas em $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ de citrato de sódio + $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido cítrico, ou em $0,175 \text{ mol L}^{-1}$ de citrato de sódio + $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ ácido cítrico, ou em $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ de citrato de sódio + 1 mol L^{-1} NaHCO_3 , ou em 1% de citrato trissódico, ou ajustado a pH 5,8 com NaOH e em outros meios precisamente menos indicados (Coffin, 1963; Schwertmann, 1964; Mackenzie, 1954; Mitchell & Mackenzie, 1954, citados por Becket, 1989; Tessier et al., 1979).

O ditionito à temperatura ambiente pode dissolver "óxidos moderadamente reduzíveis" (Gupta & Chen, 1975, citado por Becket, 1989), óxidos amorfos de ferro, goetita cristalina, maghemita, magnetita e lepidocrocita (Pawluck, 1972).

O ditionito parece não dissolver os complexos orgânicos de ferro ou pelo menos não dissolve todas as formas orgânicas de ferro (Gibbs, 1973, 1977; Jeanroy et al., 1986, citados por Becket, 1989).

2.3.13 HIPOCLORITO DE SÓDIO

Hipoclorito de sódio é um agente oxidante comumente usado para dissolver matéria orgânica não estrutural. No presente contexto, ele tem sido usado para estimar metais traços "ligados organicamente" (Shuman, 1979; Miller et al., 1986), presumivelmente pela destruição de grupamentos orgânicos ou moléculas com os quais são atacados. NaOCl é usado a pH 9,6 (Miller et al., 1986), e em solução a 6% ($0,8 \text{ mol L}^{-1}$) em pH 8,5 e 85°C , onde mobiliza cobre ligado organicamente, que também é dissolvido por oxalato ácido de amônio (Kuo et al., 1983, citados por Becket, 1989).

2.3.14 PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

Peróxido de hidrogênio é geralmente usado, como o NaOCl, para destruir matéria orgânica e, além disto liberar metais traços retidos por ela. Frequentemente ele é usado em baixo pH, o que pode ter outros efeitos não relacionados com o peróxido, mas que evita a precipitação de hidróxido metálicos.

Vários trabalhos têm extraído amostras com H_2O_2 30% em pH aproximado a 2 (em $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ou $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido nítrico), uma ou duas vezes, a temperatura ambiente (Rendell et al., 1980), ou com aquecimento a 85°C , ou 100°C (Shuman, 1979; Tessier et al., 1979; Harrison et al., 1981; Miller et al., 1986), e tem sido mostrado como dissolvendo também carbonatos e óxidos (Miller et al., 1986), e reduzindo alguns óxidos de manganês (Shuman, 1979; Miller et al., 1986), possivelmente formando oxalato de ferro, ou alumínio (Shuman, 1979) da matéria orgânica atacada.

Segundo Rendell et al.(1980), uma parte substancial do cobre livre na mistura reacional poderia ser readsorvida. Para prevenir isto, em vários trabalhos têm sido adicionados deslocadores junto ao peróxido, como por exemplo acetato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,0), ou tem reextraído a mistura reacional no final da reação com acetato de amônio 1 mol L^{-1} em HNO_3 6% (Gupta & Chen, 1975; Wilber & Hunter, 1975; Förstner et al., 1981, citados por Becket, 1989), ou acetato de amônio $3,2 \text{ mol L}^{-1}$ em HNO_3 20% (Tessier et al., 1979; Harrison et al., 1981), ou MgCl_2 1 mol L^{-1} (Shuman, 1979).

2.3.15 ÁCIDOS FORTES

Os metais traços "residuais" remanescentes, após os extratores listados previamente, ou a quantidade total de metais traços, têm sido estimados pela digestão em ácido forte.

Algumas combinações de ácidos usadas são HNO_3 1 mol L^{-1} (Silvieira & Sommers, 1977, citado por Becket, 1989); HNO_3 4 mol L^{-1} (Emmerich et al., 1982; Sposito et al., 1982); HNO_3 concentrado a 180°C (Förstner et al., 1981, citado por Becket, 1989); HNO_3 concentrado e H_2O_2 (Miller & Mcfee, 1983, citado por Becket, 1989); HNO_3 & HClO_4 (Gupta & Chen, 1975; Cottenie et al., 1983, citados por Becket, 1989); HF e HClO_4 (Tessier et al., 1979); HF (McLaren et al., 1986; Miller et al., 1986) e H_2O régia (Miller et al., 1986), dentre outras.

2.4 EXTRAÇÃO SEQUENCIAL DE METAIS PESADOS

Na extração sequencial, um grupo de reagentes é utilizado de maneira a se poder distinguir os cátions metálicos ligados a diferentes formas. Supõe-se que eles sejam hábeis em extrair sucessivamente as frações de metais ocorrendo nos diferentes estados. Conceitualmente, o material sólido pode ser fracionado em formas específicas, o qual pode ser seletivamente extraído pelo uso de reagentes apropriados (Tessier et al., 1979). O primeiro problema em criar um esquema de extração para metais traços, é o de selecionar reagentes que sejam efetivos em solubilizar uma dada forma do elemento no solo, e que seja também relativamente seletivo para uma dada forma particular (Miller et al., 1986). Tessier et al. (1979) verificaram na literatura as formas de compostos mais prováveis de estarem ocorrendo em sedimentos e, a partir daí, usaram reagentes comumente utilizados em

análise química de solos, bem como aqueles utilizados nos estudos de partição de metais traços em sedimentos e material particulado. Tessier et al., al. (1979) consideraram cinco etapas de extração de metais: trocável, ligado a carbonatos (ou especificamente adsorvido), ligado a óxidos de Fe e Mn, ligado à matéria orgânica e residual.

Diversos métodos de extração seqüencial foram desenvolvidos nas três últimas décadas com o intuito de observar o comportamento dos metais em formas mais específicas tais como: de matrizes como lodo de esgoto, solos corrigidos com lodo de esgoto, solos alcalinos ou não, diferentes tipos de sedimentos, solos contaminados ou não com metais pesados, etc... (Tabela 2). Muitos deles foram adaptados a partir de outros métodos, principalmente dos métodos de Tessier et al (1979, Shuman et al. (1979) e Maclaren & Crawford (1979).

2.4.1 PRINCIPAIS PROBLEMAS ENCONTRADOS NA EXTRAÇÃO SEQUENCIAL:

Solos e sedimentos constituem numa mistura complexa de fragmentos minerais e produtos decompostos, refletindo a natureza da rocha de origem, o grau de degradação e lixiviação introduzidos pelos ciclos de intemperismo, e a influência externa de restos de plantas e/ou de contaminantes introduzidos pela atividade humana (Shan & Chen, 1993). A superfície dos constituintes orgânicos e inorgânicos do solo é bastante heterogênea. Existem sítios de adsorção de mesma (ou próxima) energia, distribuídos pelos mais variados constituintes do solo. Em função disto, o procedimento definido operacionalmente (pelas frações de constituintes do solo) parece não ser muito correto, até pela multiplicidade de sítios existentes no solo (Calvet et al., 1990). Outras variáveis também afetam o

resultado final de uma análise de extração seqüencial, tais como: a seletividade dos reagentes para determinada forma do solo, a seqüência escolhida para os reagentes na aplicação do método, a redistribuição e readsorção de metais em fases posteriores e as condições experimentais da extração.

Tabela 2. Métodos de extração sequencial

Autor(es)	Trocável	Fração associada com carbonatos	Fração associada com óxidos	Fração associada com matéria orgânica	Fração residual / quantidade total
McLaren & Crawford(1973)	0,05N CaCl ₂	2,5% CH ₃ COOH	0,1M (COOH) ₂ + 0,175M (COONH ₄) ₂ pH=3,5	1M K ₄ P ₂ O ₇	HF
Stover et al.(1976)	1M KNO ₃ + NaF		0,1M EDTA pH=6,5	0,1M Na ₄ P ₂ O ₇	1M HNO ₃
Gatehouse et al.(1977)		1M CH ₃ COOH + CH ₃ COONH ₄ pH=4,5	0,1 M NH ₂ OH + 1M CH ₃ COONH ₄ pH=4,5	30% H ₂ O ₂	HF - HClO ₄
Filipek & Owen(1979)		1M CH ₃ COOH	0,25 M NH ₂ OH.HCl em 25% (v/v)CH ₃ COOH	30% H ₂ O ₂ acidificado	HNO ₃ - HF - HClO ₄
Tessier et al.(1979)	1M MgCl ₂ ou CH ₃ COONa (pH=8,2)	1M CH ₃ COOH + CH ₃ COONH ₄ pH=5,0	0,04 M NH ₂ OH.HCl em 25% (v/v)CH ₃ COOH (96°C) ou 0,3M Na ₂ S ₂ O ₄ + 0,175M Citrato-Na+ 0,025M ác. cítrico	0,02M HNO ₃ + 30% H ₂ O ₂ pH=2, (85°C) 2h + 30% H ₂ O ₂ + HNO ₃ , pH=2 (85°C), 3h + 3,2M CH ₃ COONH ₄ em 20% HNO ₃	HF - HClO ₄
Förstner et al.(1979)	0,2M BaCl ₂		0,1 M NH ₂ OH.HNO ₃ + 25% (v/v)CH ₃ COOH+ HCl	30% H ₂ O ₂ + NH ₄ OH	HF - HClO ₄
Schalcha et al.(1980)	1M KNO ₃	0,5M NaF pH=6,5	0,1M EDTA pH=6,5 dupla extração	0,1M Na ₄ P ₂ O ₇	1M HNO ₃
Garcia-Miragaya(1981)	1N CaCl ₂	25% (v/v)CH ₃ COOH	0,05M EDTA pH=7,0	0,1N Na ₄ P ₂ O ₇	HF
Badri & Aston(1981)		1M CH ₃ COONH ₄ + 0,5M CH ₃ COO)2Mg	0,25 M NH ₂ OH.HCl pH=2,0	30% H ₂ O ₂ 1M CH ₃ COONH ₄	
Förstner et al.(1981)	1M CH ₃ COONH ₄ pH=7,0		(1) 0,1 M NH ₂ OH.HCl + 0,01M HNO ₃ pH=2 (2) 0,2M (COOH) ₂ + 0,2M (COONH ₄) ₂ pH=3,0	30% H ₂ O ₂ HNO ₃ pH=2, (85°C) 1M CH ₃ COONH ₄	HNO ₃ (180°C) continua

Tabela 2. Métodos de extração sequencial

Autor(es)	Trocável	Fração associada com carbonatos	Fração associada com óxidos	Fração associada com matéria orgânica	Fração residual / quantidade total
Greffard et al. (1981)		resina-H ⁺	(1) (COONa) ₂ (2) (COONa) ₂ + UV	30% H ₂ O ₂ (40°C)	
Sposito et al. (1982)	0,5M KNO ₃		0,5M Na ₂ EDTA pH=6,5 dupla extração	0,5M NaOH	4M HNO ₃ (80°C)
Dekeyser et al. (1983)		1M CH ₃ COONH ₄ pH=5,0	(1) 0,1 M NH ₂ OH.HCl (2) 0,2M (COONH ₄) ₂ + (HCOOH) ₂ , pH=3,3 (3) mesmo que (2) + UV		HF - HNO ₃ - HCl
Kuo et al. (1983)	1M MgCl ₂		(1) (COONa) ₂ (2) citrato ditionito bicarbonato	6% NaClO ₄ (85°C)	HNO ₃ - HClO ₄
Meguelatti et al. (1983)	1M BaCl ₂	1M CH ₃ COOH + 0,6M CH ₃ COONa	0,1 M NH ₂ OH + 25% (v/v) CH ₃ COOH	0,02M HNO ₃ + 30% H ₂ O ₂ + 3,2M CH ₃ COONH ₄	HF - HCl
Shuman (1985)	1M Mg(NO ₃) ₂ pH=7		(1) 0,1 M NH ₂ OH.HCl pH=2 (2) 0,2M (COONH ₄) ₂ + (HCOOH) ₂ , pH=3,0 (3) mesmo que (2) + ácido ascórbico		HF - HNO ₃ - HCl
Gibson & Farmer (1986)	1M CH ₃ COONH ₄ pH=7	1M CH ₃ COONa pH=5	(1) 0,1M NH ₂ OH.HCl + 0,01M HNO ₃ (2) 1M NH ₂ OH.HCl em 25% (v/v) CH ₃ COOH	30% H ₂ O ₂ + 0,02M HNO ₃ (85°C)	água régia + HF

Fonte: Calvet et al. (1990)

A maior parte das referências sobre extração seqüencial em solos e sedimentos usa os métodos como se eles fossem por si só perfeitos, desconsiderando as diversas interferências que possam existir. Nirel & Morel (1990) criticaram o uso intenso da técnica de extração seqüencial, aplicada a sedimentos, sem a necessária validação do método. A inexistência até hoje de um método padrão, bem como de amostras certificadas, torna ainda mais difícil a solução do problema.

2.4.1.1 SELETIVIDADE DOS REAGENTES PARA DETERMINADA FORMA

Nenhum esquema de fracionamento é totalmente efetivo em dissolver as distintas formas de elementos traços (Tessier & Campbell, 1988, citado por Nirel et al., 1990). Uma solução extratora, por exemplo, poderá dissolver menos da fração alvo e mais de uma outra fração não desejada. Como cada reagente tem uma eficiência específica, poderá ser observado que cada etapa de alguns esquemas propostos irão, operacionalmente, recuperar frações diferentes do solo, em relação à(s) fração(ões) anterior(es) e posterior(es) (Berti & Jacobs, 1996). Esta falta de seletividade dos extratores é um dos principais responsáveis pela baixa eficiência dos métodos (Hirner, 1992; Morabito, 1995; Nowak, 1995). Resultados sobre a extração de cobre (Cu) mostram que a determinação do cobre adsorvido especificamente e na forma trocável, é mais empírica do que a sugerida na literatura, sendo dependente de parâmetros usados na etapa de extração, como tipo e concentração dos reagentes. Miller (1981), trabalhando com montmorilonita, ácidos húmicos, óxido de ferro pouco cristalino e birnessita, observou que diferentes quantidades de cobre, eram deslocadas por diversos sais em concentrações variadas, e que a concentração do sal

era mais importante na extração do Cu, que o tipo de ânion ou cátion utilizado. Por outro lado, segundo Calvet et al. (1990), em solos tratados com lodo de esgoto, a simples mudança do ânion e/ou do cátion já alterava a quantidade extraída de metais traços na fração trocável. Portanto, para um dado ânion, a natureza do cátion acompanhante influencia na quantidade de metal dessorvido (Tabela 3).

Tabela 3. Efeito do cátion na extração de metais traços trocáveis em solos tratados e não com lodo de esgoto

Reagente	solo não tratado		solo tratado	
	Zn	Cu	Zn	Cu
BaCl ₂	1,26	0,45	3,85	0,60
MgCl ₂	1,95	traços	3,81	traços
NH ₄ CH ₃ COO	1,74	0,80	4,86	1,06
NaCH ₃ COO	9,45	0,48	33,74	2,40

Fonte Calvet et al., 1990

Como pode ser observado na Tabela 3, a quantidade de Cu⁺⁺ extraída foi maior com Ba⁺⁺ do que com Mg⁺⁺. Entretanto, a quantidade de Zn⁺⁺ dessorvido não. Na⁺ foi mais eficiente que NH₄⁺ na dessorção de Zn⁺⁺ para os dois solos e cobre para os solos tratados. A ação dispersiva do Na⁺ nas argilas minerais pode ter sido a causa deste comportamento. Na Tabela 4, verifica-se um comportamento semelhante com o encontrado para os cátions. O efeito extrator do ânion acetato é marcante, e isto deve-se ao seu grande poder complexante, se comparado aos íons NO₃⁻, Cl⁻ e ClO₄⁻.

Tabela 4. Efeito do ânion na extração de metais traços trocáveis em solos

Reagente	Zn	Cu
NH ₄ CH ₃ COO	1,74	0,80
NH ₄ NO ₃	0,10	traços
NH ₄ Cl	0,26	traços
NH ₄ ClO ₄	0,29	traços

Fonte Calvet et al., 1990

Para metais associados com os óxidos de Mn e Fe, diversos reagentes são utilizados e em concentrações as mais variadas (Tabela 2), como por exemplo, o uso de hidroxilamina clorídrica, em concentrações iguais a 0,1M (pH=2) e 0,01M (pH=1), respectivamente, para os métodos de Keller e de Miller, para a extração dos mesmos metais associados aos óxidos de Mn. Keller & Vedy (1994), se depararam com a falta de especificidade dos reagentes. Usaram H_2O_2 e extraíram Cd e Cu de um horizonte que não tinha matéria orgânica. Tessier et al. (1990), citados por Keller & Vedy (1994), observaram modificações na estrutura interna de esmectita “ferrosa” após o tratamento redutor. O reagente H_2O_2 passou a ser, então, um forte agente solubilizante para argilas minerais (esmectita e clorita) e isto, é devido ao uso anterior da hidroxilamina, que diminuiu a estabilidade da argila. O H_2O_2 pode dissolver, ainda, algum óxido de Mn. Tentando resolver este problema, Tessier et al. (1979) fizeram a extração da matéria orgânica, após a extração do óxido de Mn, mas, alguns metais da fração orgânica podem ser liberados durante a extração com a hidroxilamina em 25% de HOAc (pH=2), antes de se usar o H_2O_2 , graças a um possível ataque do Mn(IV) solubilizado à matéria orgânica, em pH relativamente ácido (Ma & Uren, 1995). Os extratores $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ e NaOH, usados também para a matéria orgânica, podem atacar argila e outros aluminossilicatos (Robbins et al, 1984, citados por Hirner, 1992). Um outro reagente oxidante que tem sido utilizado é o NaOCl tamponado em pH=8,5 (Shuman, 1985). Este reagente foi considerado como de menor ataque aos compostos amorfos e argilas minerais do solo, mas pode oxidar algum MnO_2 a MnO_4^- e, assim dissolver algum óxido de Mn. Uma outra dificuldade com o NaOCl é que ele freqüentemente vem contaminado com zinco, sendo de difícil purificação (Anderson e O’Connor, 1972; Uren et al., 1988; citados por Ma

e Uren, 1995). Além disto, a extração da matéria orgânica por agentes oxidantes é incompleta cuja causa são alguns compostos mais refratários (Hirner, 1992). Whalley & Grant (1994), trabalhando com substratos individuais, aplicaram o método de extração sequencial do BCR a cada um deles, e encontraram a forma de atuação constante na Tabela 5. Como pode ser observado nessa Tabela 5, a especificidade dos reagentes é irregular. Não é claro se os metais são liberados porque os reagentes têm diferentes propriedades químicas, ou se porque um novo reagente, que foi adicionado ao sistema, tem um menor pH (Whalley e Grant, 1994).

Tabela 5. Comparação entre a forma de atuação esperada e a encontrada experimentalmente de reagentes utilizados no método do BCR, em cima de alguns substratos individuais, na extração de Cu, Ni e Zn

Substrato	Reagente esperado de extrair mais metal	Extrato onde se encontrou uma maior quantidade do metal	Mecanismo assumido
CaCO ₃	HOAc	HOAc	ácido-base
Ferridrita	NH ₂ OH.HCl	HOAc	redução
A. Húmico	H ₂ O ₂ /NH ₄ OH	p/ Cu - H ₂ O ₂ /NH ₄ OH p/ Ni - NH ₂ OH.HCl p/Zn - HOAc e NH ₂ OH.HCl	oxidação
Caolinita	?HOAc	HOAc	troca iônica
Feldspato de K	?HOAc	HOAc	troca iônica
Montmorilonita	?HOAc	NH ₂ OH.HCl	troca iônica
MnO ₂	NH ₂ OH.HCl	NH ₂ OH.HCl	redução

Fonte: Whalley e Grant, 1994

2.4.1.2 ESCOLHA DA SEQUÊNCIA PARA OS REAGENTES NA APLICAÇÃO DO MÉTODO DE EXTRAÇÃO

Os resultados experimentais para a determinação das formas dos metais são dependentes da sequência de reagentes. A quantidade de metais, obtida por certos extratores, dependerá da aplicação direta na amostra, ou após os outros extratores (Kabata Pendias, 1993, citado por Nowak, 1995; Hirner, 1992; Morabito, 1995; Miller, 1981; Miller et al. 1986; Keller &

Vedy, 1994). Miller et al. (1986) testaram a ordem de extração de Cu, Mn e Fe em um solo com grande teor de óxidos de Fe e Mn, utilizando $K_4P_2O_7$ e hidroxilamina clorídrica. Ao usarem o $K_4P_2O_7$ antes da hidroxilamina, encontraram que a quantidade extraída de Mn, no somatório das duas extrações, foi bem menor que a extração na ordem invertida. Entretanto, apesar do pirofosfato também atacar parcialmente o óxido de Mn, o menor valor pode ser atribuído a uma eficiência menor de extração da hidroxilamina, pelo ao aumento de pH provocado pela extração anterior. Chao (1972), observou que a eficiência da hidroxilamina é altamente dependente do pH. Para os solos com baixo teor de óxidos de Fe e Mn, a quantidade recuperada pelo somatório das duas extrações não diferiu, porém, se o pirofosfato foi utilizado primeiramente, esta fração teve um valor elevado. O uso de muitas etapas de extração poderá diminuir mais ainda a especificidade dos reagentes adicionados posteriormente, mesmo com a escolha de reagentes mais específicos, devido às alterações que podem ocorrer no substrato pela adição de reagentes.

2.4.1.3 REDISTRIBUIÇÃO E READSORÇÃO DE METAIS EM FASES POSTERIORES

Durante as diversas etapas de extração, que podem durar de 30 minutos até 24 horas, os metais extraídos por uma determinada fase podem ser adsorvidos em outras fases, seja pela presença de sítios específicos disponíveis, seja pela criação de novos sítios de ligação, provocado pela modificação dos compostos do solo, pelos reagentes utilizados. Beckett (1989), discorrendo sobre esta questão, achava que este problema não seria muito sério nos estágios iniciais dos métodos de extração seqüencial, pois os reagentes utilizados seriam cátions deslocadores ou complexantes

suaves, e que estes não alterariam substancialmente a amostra. Já para os extratores mais fortes, isto provavelmente iria acontecer, pois um complexante forte poderia retirar algum componente da fase sólida, levando à modificação desta, ou um outro reagente poderia, ao atacar determinado composto, liberar os metais traços oclusos e/ou adsorvidos. Shan e Chen (1993), trabalhando com um modelo sintético de solo e conhecendo sua composição centesimal, verificaram que para o Fe, a redistribuição acontecia desde a primeira extração, para o Pb e Mn a partir da segunda extração. Neste trabalho, foi utilizado montmorilonita, ilita, calcita, hematita, pirolusita e ácido húmico, na proporção centesimal de 40; 40; 5; 5; 5, e 5%, respectivamente, para o preparo do solo sintético. Utilizaram o método de Tessier et al. (1979), com extração seqüencial em cada componente, em separado, de maneira a se saber a quantidade de metal associado a cada um deles, em cada fase. Após a mistura, foram encontrados os seguintes valores mostrados na Tabela 6 (valores calculados a partir do percentual obtido na extração seqüencial individual de cada componente), e os valores obtidos experimentalmente utilizando o solo sintético, para as diversas frações e para os metais Mn, Fe e Pb. Percebe-se que para Fe e Mn, várias porções esperadas nas frações solúvel, trocável, e associada aos óxidos de Fe e Mn foram redistribuídas e adsorvidas nas frações 4 e 5 (Tabela 6).

Tabela 6. Comparação entre a quantidade extraída calculada e a encontrada experimentalmente para um solo modelo(em mg.kg⁻¹).

metal	etapa 1		etapa 2		etapa 3		etapa 4		etapa 5	
	cal	exp	cal	exp	cal	exp	cal	exp	cal	exp
Mn	9,8	10	43	22,7	22471	11800	97	10117	74	566
Fe	18,8	nd	72,8	11,2	795	186	1016	1019	33205	33098
Pb	nd	nd	33,6	7,6	8,7	17,3	2,4	16,8	65	79

Fonte: Shan & Chen, 1993

*-etapas de 1 a 5, correspondem às etapas de extração do método de Tessier (Figura 4);

me = metal; cal = quantidade calculada; exp = quantidade encontrada experimentalmente

Tipping et al. (1985) observaram evidência direta de redistribuição, quando óxido de Mn foi seletivamente separado de óxido de ferro pelo uso de hidroxilamina. A análise por microscopia eletrônica, antes da extração, mostrou que o Pb estava associado ao MnO₂, mas que, apesar disto, foi encontrado na fase do óxido de ferro. A razão de transferência de uma grande quantidade de Pb foi atribuída à adsorção deste no óxido de ferro, durante a extração com hidroxilamina. Diversos pesquisadores têm questionado a readsorção e redistribuição de metais pesados (Meguellati, 1982; Nirel, 1987; Martin et al., 1987, citados por Nirel & Morel, 1990; Tipping et al., 1985; Kheboian & Bauer, 1987; Hirner, 1992, Shan e Chen, 1993, Calvet et al., 1990; Rendell et al., 1980). Belzile et al. (1989), citados por Nirel (1990), mostraram que o problema de redistribuição de elementos traços durante a extração seqüencial, não era tão severo quanto propalado por alguns pesquisadores. Nirel (1990), no entanto, questionou a metodologia utilizada por estes autores para encontrarem os seus resultados. Parece que a composição mineralógica diferente, levava a diferentes eficiências na extração e na readsorção. Tack et al.(1996), trabalhando com amostras de sedimento, fizeram dois tipos de extração: uma seqüencial com o método de Tessier e, outra, em paralelo com os mesmos reagentes utilizados no método seqüencial, só que aplicados

separadamente e diretamente no sedimento. Eles observaram que para o Cu, a aplicação dos reagentes anteriores no procedimento seqüencial, provavelmente influenciou no arranjo físico das fases, resultando em recuperação mais eficiente deste metal durante a extração seqüencial do que daquela durante a extração simples (quantidade recuperada nas frações não residuais).

2.4.1.4 VARIAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE TRABALHO

Além dos problemas relacionados à pouca seletividade dos extratores, readsorção e redistribuição dos elementos e seqüência de aplicação dos reagentes, a falta de padronização das condições experimentais dificultam, ainda mais, uma possível comparação entre trabalhos de pesquisa. Um mesmo procedimento de extração seqüencial, aplicado em condições experimentais diferentes, pode levar a diferentes distribuições dos metais nas várias frações (Kersten e Forstner, 1986; Rapin et al., 1986, citados por Morabito, 1995; Rauret et al. 1989). Diversos trabalhos comentados mais à frente, mostram a interferência no resultado final na extração de metais traços, conforme a variação das condições de trabalho, tais como: temperatura de extração; relação solo/solução extratora; velocidade e tipo de agitação da amostra; tempo de duração da extração.

Lopez-Sanchez et al. (1993), testando dois métodos de extração seqüencial (Tessier e BCR), detectaram que estes extraíam os metais traços das formas não residuais com diferentes eficiências. Consideraram que isto deveu-se às condições experimentais usadas para isolar cada fração. No procedimento do BCR, a extração do metal associado a carbonatos foi feita com HOAc 0,11 M (pH=2,5); já no procedimento de Tessier, empregou-se HOAc 1M (pH=5), com diferentes tempos de agitação. O extrator de

metais relacionados com óxido de ferro e Mn, em ambos os métodos usa $\text{NH}_2\text{OH}.\text{HCl}$, em $\text{pH}=2$, e concentrações diferentes, sendo 0,04M e 0,1M para Tessier e BCR, respectivamente, e temperaturas completamente diferentes, sendo ambiente para BCR e de 96°C para Tessier. O tempo de extração e o sistema de agitação também foram diferentes.

Ma & Uren (1995), ao usarem tampão acetato (pH de 4,7 e 5,0) para extrair os metais traços associado à fração carbonato em solos, encontraram valores relativamente elevados para o extraído. Creditaram isto ao tampão acetato, que nestes pH tem a capacidade de dissolver óxidos de Mn facilmente reduzíveis que poderiam, então, reagir com a matéria orgânica (em pH ácido), liberando mais metais traços.

Dudka et al. (1993), citados por Nowak (1995), usando o método de Tessier para extração de metais traços de solos próximos a rodovias, mostraram que os seus resultados experimentais, para a determinação das formas dos metais, foram dependentes dos seguintes fatores: o tipo de reagente, a seqüência de reagentes, as condições de extração e razão solo/solução extratora. Rauret et al. (1989) e Pfeifer et al. (1982), encontraram diferentes concentrações extraídas de metais traços, dependendo da relação sólido/solução extratora utilizada, e observaram que as maiores extrações aconteciam em menores razões. Estudos com metais traços DTPA-extraível, têm mostrado pouco efeito da razão solo/solução extratora e velocidade de agitação, mas Cu e Zn ácido solúvel parecem ter a quantidade extraída aumentada com o aumento do tempo de agitação e razão solo/solução extratora (Soltonpour et al., 1976, Sorensen et al., 1971, Neusbauser e Hartenstein, 1980, citados por Miller, 1981).

Bermond (1988), citado por Calvet et al. (1990), usando o H_2O_2 encontrou que a quantidade extraída de metais traços, era tempo-dependente. Como resultado, a quantidade de metais assumidos de estarem associados à matéria orgânica, depende do tempo de contato entre o solo e a solução extratora. Oake et al. (1992), trabalhando com a extração de metais de lodo de esgoto, encontrou que a quantidade total extraída permaneceu a mesma, mas que, variando os tempos de extração, o perfil de distribuição dos metais mudava, e isto, diferentemente para cada metal.

2.4.2 DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE RESIDUAL E/OU TOTAL DE METAIS TRAÇOS PRESENTES EM AMOSTRAS DE SOLOS E SEDIMENTOS

Na última etapa de um procedimento de extração seqüencial tem-se a extração quantitativa do resíduo final. A determinação pura e simples da quantidade total de metais presentes numa amostra ambiental, não fornece a provável fração biodisponível, e nem a mobilidade dos elementos traços presentes. Entretanto, pode dar a quantidade residual (não biodisponível), ajudando a entender a mobilidade dos metais traços ao longo do solo.

Procedimentos mais recentes usam bombas de teflon e/ou microondas, associados a ácidos minerais fortes e agentes oxidantes, em elevadas temperaturas e pressão, e que são efetivos em dissolver resíduos orgânicos e inorgânicos, exceto para alguns minerais mais resistentes, que necessitam, então, de fusão alcalina e sem os riscos externos de contaminação e perdas por volatilização dos elementos.(Hirner, 1992; Abreu, et al., 1996; Wilson et al., 1997).

Nos métodos mais tradicionais, as misturas dos ácidos concentrados HF, HCl, HNO_3 , HClO_4 , associados ou não ao reagente oxidante H_2O_2 , têm

sido intensamente utilizados, porém são limitados na sua extração porque a temperatura não pode ser elevada, sob pena de se perder metais mais voláteis, como o Cd e o Pb. Por outro lado, uma baixa temperatura de extração, não garante a solubilização de compostos orgânicos e inorgânicos mais refratários (Tessier et al, 1979, Pai et al. 1993). Para Chester et al. (1986), Nirel (1987), Martin et al. (1987), Stathan e Chester (1988), citados por Nirel (1990), a fase residual de elementos traços, a concentração do elemento permanece inalterada num intervalo de tempo relativamente curto, apesar de algumas mudanças, antropogênicas ou naturais, nos experimentos.

Conceitualmente, a fração residual permanece inalterada, porém a questão da redistribuição e readsorção, na prática, acabam alterando os valores residuais encontrados de acordo com o método de extração seqüencial e amostra ambiental utilizados (solo ou sedimento).

Em trabalho com absorção atômica em chama, observou-se que o ácido perclórico diminuía substancialmente o sinal, quanto maior fosse a concentração do ácido presente, chegando 43% de decréscimo para o Cd, com a concentração do ácido em 1 mol L^{-1} , mostrando a necessidade de se evaporar o ácido, para diminuir ou evitar este problema de diminuição do sinal. Alguns resultados encontrados na literatura, em que o somatório das frações anteriores foi maior que o total extraído, podem ser devido a esta parcial evaporação do ácido (Julshamn, 1977).

Por outro lado, Wilson et al. (1997), observaram que a combinação de HF com água régia melhorava a digestão dos compostos do solos, mas que a recuperação total dos metais era dependente do tipo de solo e da metodologia usada para a digestão. O HNO_3 65%, utilizado por Miller et al.

(1986), extraiu de 60 a 80% do metal associado ao solo. Já a água régia dissolveu todos os metais da amostra de solos, exceto aqueles ligados a silicatos e, a percentagem extraída variou de 60 a 100%, dependendo da composição da amostra (FAC, 1986; Baghdady e Sippola, 1983, citados por Keller & Vedy, 1994).

2.4.3 COMENTÁRIOS GERAIS

Entre os diversos trabalhos encontrados na literatura, muitos sequer citam os diversos problemas encontrados num procedimento de extração seqüencial, e o utilizam este como se fosse absoluto. Alguns poucos trabalhos criticam o uso e solicitam a devida validação dos métodos de extração, enquanto outros comentam que tais problemas existem, porém, acabam utilizando os resultados. A seguir, estão alguns destes comentários:

-Whalley et al. (1994), comentando a respeito da redistribuição e da falta de seletividade dos reagentes:

“...Entretanto, não parece que alguma daquelas qualidades mais específicas atribuídas à extração seqüencial possam ser invalidadas por estes dados....”

-Whaley et al. (1994):

“...De modo ideal, o reagente só deve atacar aquela fase para o qual está sendo empregado. Resultados que mostram esta relação, incentivam o uso da extração seqüencial. Por outro lado, se o método não mostra tanta especificidade, não incentiva e, até leva ao abandono de tais métodos. “Minha sugestão é que um método alternativo (seqüencial) para o estudo de metais ligados aos sedimentos, seja criado”

-Tack (1996), comparando a extração de metais traços de sedimentos com o uso do procedimento seqüencial e individual (aplicação direta do extrator no sedimento):

“...Conseqüentemente, a extração seqüencial não fornece sólidas evidências, e deverá sempre ser interpretada com extremo cuidado, e no contexto de outras observações. Entretanto, a extração seqüencial tem mostrado o seu valor, a despeito de sérias limitações. A extração seqüencial é, além disto, um procedimento tedioso e consumidor de tempo. Este contratempo é ainda mais relevante quando consideramos as limitações dos resultados obtidos em relação ao esforço dispensado na extração....”

-Salim et al. (1996):

“...É sabido que os métodos de extração seqüencial são afetados por problemas de não seletividade dos reagentes e readsorção dos elementos. Entretanto, o valor da técnica de extração seqüencial tem sido adequadamente demonstrado por numerosos estudos em sedimentos poluídos, solos urbanos, solos corrigidos com lodo de esgoto e solos próximos a rodovias....”

-Davidson et al. (1994):

“...Embora, os reagentes usados no procedimento de extração seqüencial possam ser pouco eficientes em atacar formas específicas, podendo os resultados obtidos, variar com diferentes esquemas de extração (Robinson, 1984/1985) e diferentes condições experimentais usadas (Tipping et al., 1985; Rauret et al, 1989), ainda assim ajudam com as informações obtidas em tais estudos(Batley, 1989)....”

-Chlopeka et al. (1996):

“...Embora estes procedimentos experimentais sejam criticados em variados graus, as metodologias alternativas, e o uso de métodos diretos como microanálise e difração de raios-X não são suficientemente sensíveis ou ainda estão pouco desenvolvidos. As dificuldades associadas com os procedimentos de extração, incluem a sensibilidade do procedimento de extração as variáveis tais como: esquema de extração, tempo de contato entre solo e extrator, redistribuição e readsorção dos metais em fases posteriores, pouca seletividade dos extratores, e a possibilidade de que formas nominalmente extraída, não correspondam a situações de campo. Apesar de tais dificuldades, a análise de extração seqüencial ainda é o procedimento mais usado para o estudo de solos e sedimentos contaminados, e continua a ajudar em análises experimentais, a avaliar a biodisponibilidade de metais (Campbell e Tessier, 1989)

2.4.4 MÉTODOS ESCOLHIDOS PARA O PRESENTE TRABALHO

Entre os vários métodos encontrados na literatura, foram escolhidos os métodos de Tessier, de Keller e de Miller para este trabalho, principalmente pela diversidade dos reagentes empregados, propalada especificidade de alguns reagentes com relação a algumas frações, e também pelo intenso uso destes métodos em inúmeros trabalhos de extração de metais pesados do solo.

2.4.4.1 MÉTODO DE TESSIER

É o mais utilizado entre todos os métodos de extração. Foi criado por Tessier et al. (1979) para a determinação de metais pesados em sedimentos, mas teve o seu uso estendido para solos contaminados (Xian, X.,1987; Sheppard, M. I. & Thibault, D. H., 1992; Jordan, C. P. & Nickless, G., 1989; Calvet et al., 1990; Moura Brasil,1993; Arunachalam et

al. 1996, Boughriet et al, 1995, Chlopeka et al., 1996; Li et al., 1995; Ma e Rao, 1997; Nowak, 1995; Tack et al., 1996; Twardowska e Kyziol, 1996; McGrath, 1996). Na seqüência de reagentes utilizados no método de Tessier, determinam-se as seguintes frações: trocável, ligado a carbonatos, ligado a oxihidróxidos de Fe e Mn, ligado à matéria orgânica e residual. Em solos oxídicos (intemperizados e ácidos), os reagentes para a fração carbonato (adsorvido) extraem os metais ligados eletrostaticamente aos componentes do solo e/ou fracamente adsorvidos (Beckett, 1989). A fração dos metais ligados aos oxihidróxidos pelos reagentes utilizados, não especifica em qual óxido estaria o metal ligado e nem também o grau de cristalinidade destes. Xian (1987), trabalhando com solos contaminados com rejeito siderúrgico mostrou que apesar de o método de extração seqüencial ser bastante limitado, o procedimento de extração seqüencial era importante no sentido de "fotografar" as formas geoquímicas, que poderiam estar presentes no solo.

2.4.4.2 MÉTODO DE KELLER

Este método é uma adaptação de Tessier et al. (1979) e Shuman (1979) apresentado por Keller & Vedy em 1994. O método de Keller & Vedy (1994) foi incorporado ao projeto por fazer parte da metodologia de rotina do laboratório de Química do Solo da UFRRJ

2.4.4.3 MÉTODO DE MILLER

O método de Miller (1986), desenvolvido para solos contaminados com metais pesados, apresenta as seguintes frações: solúvel, trocável (com sal neutro), adsorvido especificamente, ácido solúvel, ocluso em óxido de Mn, matéria orgânica, óxido de ferro amorfo, óxido de ferro cristalino e

residual. Este método em relação ao anterior tem a fração trocável mais subdividida. Além disto, a concentração do reagente para os metais oclusos em MnO_2 é cerca de 10 vezes inferior ao proposto no método de Keller & Vedy (1994). Os reagentes foram selecionados entre aqueles citados na literatura, como sendo seletivo para as formas mais ou menos específicas de metais traços do solo. A dessorção por prótons foi originalmente usada por Nelson & Mesteld (1955), citado por Miller et al.(1986), para solubilizar a porção de Zn adsorvido não extraível com sal neutro, e que foi também posteriormente adotada por McLaren & Crawford (1973), para o fracionamento de cobre. Jenne's (1977), citado por Miller et al.(1986), mostrou que um metal adsorvido especificamente seria dessorvido por um elemento químico similar e Miller et al.(1986) utilizaram $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ para deslocar cobre. O reagente ácido é capaz de dissolver algumas fases de hidróxidos pobremente cristalinos e carbonatos destes metais (Miller et al., 1986) e, assim, pode ser esperada uma solubilização a mais do que tais formas presentes no solo. Para a fração orgânica é utilizado o pirofosfato por ser muito mais efetivo que NaOCl e H_2O_2 na remoção dos metais pesados desta fração. Como no método de Shuman (1985), é possível separar a fração de metais pesados ligados aos óxidos de ferro em amorfa e cristalina. Na fração amorfa, o reagente é o mesmo (oxalato de amônio no escuro), só que com menor concentração que no método de Shuman (1985). Na fração ligada ao ferro cristalino, o reagente utilizado é o mesmo da fração anterior, só que agora em presença de luz UV. Este método foi utilizado por Berti & Jacobs (1996), só que sem a fração trocável especificamente.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 SOLO

Selecionou-se solos com diferentes mineralogias da fração argila, cujo objetivo é o de verificar a especificidade de determinados reagentes como extratores de metais pesados. Os três solos usados, neste estudo, foram coletados de pontos já amplamente estudados e foram classificados e caracterizados pelo Serviço Nacional de Levantamento e Conservação do Solo (latossolo e brunizem) e Conceição (1979), (orgânico). Os solos utilizados foram:

Latossolo Vermelho-Amarelo álico podzólico - Localizado no lado direito da estrada, após Japuíba, em direção a Cachoeiras de Macacu, na altura do km 30, Cachoeiras de Macacu -RJ (SNLCS/EMBRAPA,1979);

Brunizen Avermelhado - Localizado na Av. Brasil km 36,5 em direção a Santa Cruz, depois da Vila Kennedy, Rio de Janeiro -RJ; (SNLCS/EMBRAPA,1979)

Orgânico álico - Localizado na Reta dos 700, a 150 metros após a ponte sobre o rio Piranema em direção ao Canal de Santo Inácio, lado direito, a 300 metros deste, Itaguaí -RJ. (Conceição,1979)

Coletou-se amostras do horizonte B do latossolo e do brunizen com a finalidade de diminuir a concentração da matéria orgânica na fração argila

típicas destes solos. Para o solo orgânico, a coleta foi feita à profundidade de 45 cm para se reduzir possível contaminação antropogênica com metal pesado. Posteriormente, as amostras foram secas ao ar, destorroadas e passadas em peneira de 2 mm de abertura.

Tabela 7. Caracterização física e química dos solos utilizados no experimento

SOLO	Profundidade	Terra fina	Areia grossa	Areia fina	Silte	Argila	Argila disp.	Grau flocul.	$\frac{\text{silte}}{\text{argila}}$	
	cm.			g. kg^{-1}				%		
LVA ⁽¹⁾	180	980	240	100	80	580	0	100	0,14	
BRU ⁽¹⁾	80	100	30	80	370	520	460	11	0,71	
ORG ⁽²⁾	45	-	-	-	-	-	-	-	-	

SOLO	pH H ₂ O	pHKCl	Ca+Mg	K	Na	Valor S	Al	H	Valor T	V%
					cmol kg^{-1}					
LVA ⁽¹⁾	4,8	4,0	0,4	0,02	0,08	0,50	3,20	1,90	5,60	9
BRU ⁽¹⁾	5,9	3,6	40,5	0,03	1,44	42,0	1,4	4,80	48,3	87
ORG ⁽²⁾	4,5	3,7	4,0	0,04	0,2	4,2	9,6	20,3	34,1	14

SOLO	$\frac{100 * \text{Al}}{\text{Al} + \text{S}}$	P	C	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FEO escuro	FEO UV	TiO ₂	Ki	Kr	$\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{Al}_2\text{O}_3}$
				mg kg^{-1}		g. kg^{-1}						
LVA	86	4	2,3	214,0	211,0	79,0	0,1	28,4	8,7	1,72	1,39	4,19
BRU	3	5	3,9	318,0	186,0	149,0	29,1	24,1	15,8	2,91	1,92	1,96
ORG	70	53	126,6	-	-	-	0,0	0,0	-	-	-	-

Fonte: ⁽¹⁾ SNLCS, 1979 ⁽²⁾ Conceição, 1989

A mineralogia do Latossolo é composta, predominantemente, por caulinita, goetita e gibsitita. No Brunizem, encontrou-se vermiculita aparentemente predominante, caulinita mal cristalizada, mica e vestígios de esmectita. Na determinação dos óxidos amorfo e cristalino, utilizou-se o reagente oxalato ácido de amônio (no escuro e sob luz ultravioleta) para estas frações, após o uso de pirofosfato de potássio (para o ferro ligado organicamente). No solo orgânico, não foi encontrado areia, silte e argila, após a oxidação com H₂O₂. O material orgânico continha 10,7% de ácido fúlvico, 44,2% de ácido húmico e 45,1% de humina.

3.2 INCUBAÇÃO DOS SOLOS COM METAIS TRAÇOS Cd e Pb

Adicionou-se nos três solos 2 doses de Cd e Pb com o objetivo de verificar o efeito da distribuição destes metais nas diferentes fases do solo

nível 0	sem adição de metal pesado
nível 1	adição de 4 e 50 mg kg ⁻¹ de solo de Cd e Pb respectivamente, (na forma de Cd(NO ₃) ₂ e Pb(NO ₃) ₂)
nível 2	adição de 8 e 100 mg kg ⁻¹ de solo de Cd, e Pb respectivamente, (na forma de Cd(NO ₃) ₂ e Pb(NO ₃) ₂)

As quantidades adicionadas no nível 1 foram baseadas nas concentrações médias destes metais pesados, encontradas em solos contaminados (Alloway, 1990). Pesou-se 300 g de TFSE, para cada solo, dosagem e repetição, em saco de polietileno. Incorporou-se solução contendo Cd e Pb em cada uma delas (após desconto da umidade-105° C), considerando o solo e a dosagem respectiva. Adicionou-se água deionizada, intermitentemente, para que houvesse a “reação” do metal pesado com o solo. As amostras ficaram incubadas durante 18 meses e, após esse período, foram novamente destorroadas, secas e submetidas à extração sequencial por meio de 3 métodos.

3.3 PROCEDIMENTOS DE EXTRAÇÃO SEQUENCIAL

Código da Fração	Descrição da etapa	Nome da fração
T1	1,0 ($\pm 0,0001$)g + 8 ml de MgCl_2 1 mol L^{-1} agitar por 1 hora	$\rightarrow$ Fração sal neutro trocável
T2	8 ml de CH_3COONa 1mol L^{-1} + CH_3COOH 1 mol L^{-1} (pH 5) agitar por 5 horas	$\rightarrow$ Fração ácido solúvel
T3	20 ml de $\text{NH}_2\text{OH}.\text{HCl}$ 0,04 mol L^{-1} em 25%v/v de CH_3COOH (pH 2) a 96°C por 6 horas (agitar esporadicamente)	$\rightarrow$ Fração oclusa óx. de Fe e Mn
T4	3 ml de 0,02mol L^{-1} de HNO_3 + 5 ml de H_2O_2 30% (pH 2) a 85°C por 2 horas, + 3 ml de H_2O_2 30% (pH 2 em HNO_3) a 85°C por 3 horas, +5 ml $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ 3,2mol L^{-1} em HNO_3 20% (agitar esporadicamente)	$\rightarrow$ Fração ligada organicamente
T5	(i) 2 ml de HClO_4 + 10 ml HF + (ii) 1 ml de HClO_4 + 10 ml HF (100 -150°C)+ (iii) 1 ml de HClO_4 aquecendo até secura e então solubilizada com HCl 12N	$\rightarrow$ Fração residual:

Figura 4. Esquema de Extração Sequencial para o método de Tessier et al. (1979)

Código da Fração	Descrição da etapa	Nome da fração
K1	1,0 ($\pm 0,0001$) g de amostra + 10 ml de H ₂ O agitar por 1 hora e centrifugar por 20 min.	↘ Fração aquo-solúvel
K2	10 ml de NaNO ₃ 0,1 mol L ⁻¹ agitar por 1 hora + 10 ml de H ₂ O agitar por 15 min e centrifugar por 20 min.	↘ Fração sal neutro trocável
K3	20 ml de NH ₂ OH.HCl 0,1 mol L ⁻¹ em HNO ₃ 0,01mol L ⁻¹ agitar por 2 horas e centrifugar por 20 min.	↘ Fração ligada ao óxido de Mn
K4	20 ml de NH ₂ OH.HCl 1 mol L ⁻¹ / CH ₃ COOH 25% agitar por 4 horas (repetir 2 vezes para amostras ricas em Fe e Mn) e centrifugar por 20 min.	↘ Fração ligada ao óxido de Fe
K5	5 ml de H ₂ O ₂ 30% + 3 ml de HNO ₃ 0,02 mol L ⁻¹ (85°C até secar) + 5 ml de H ₂ O ₂ 30%, descansar a solução por uma noite, levar em banho maria por 5 horas e centrifugar por 20 min.	↘ Fração ligada organicamente
K6	3 ml de HNO ₃ 65% + 2 ml de HCl 30% aquecer em banho maria a 95 °C por 1 hora e centrifugar por 20 min	↘ Fração residual

Figura 5. Esquema de Extração Sequencial para o método de Keller & Vedy (1994)

Código da Fração	Descrição da etapa	Nome da fração
M1	0,5 ($\pm 0,0001$) g de amostra + 20 ml de H ₂ O agitar por 16 horas	Fração aquo-solúvel
M2	20 ml de Ca(NO ₃) ₂ 0,05mol L ⁻¹ agitar por 16 horas	
M3	20 ml de Cu(NO ₃) ₂ 0,05mol L ⁻¹ + 0,1mol L ⁻¹ Ca(NO ₃) ₂ , agitar por 16 horas	Fração sal neutro trocável
M4	20 ml de CH ₃ COOH 0,44mol L ⁻¹ + Ca(NO ₃) ₂ 0,1 mol L ⁻¹ agitar por 8 horas	
M5	20 ml NH ₂ OH.HCl 0,01 mol L ⁻¹ + HNO ₃ 0,1mol L ⁻¹ , agitar por 30 minutos	Fração adsorção específica
M6	20 ml de K ₄ P ₂ O ₇ 0,1mol L ⁻¹ , agitar por 24 horas	
M7	20 ml de (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ 0,175 mol L ⁻¹ + H ₂ C ₂ O ₄ 0,1 mol L ⁻¹ agitar no escuro por 4 horas	Fração ácido solúvel
M8	20 ml do reagente oxalato, 85°C, sob luz ultravioleta, por 3 horas agitar esporadicamente	
M9	1 ml de água-régia + 10 ml de HF, 110°C por 2 horas (bomba de teflon)	Fração ligada ao óxido de Mn
		Fração ligada organicamente
		Fração lig. óxido Fe amorfo
		Fração lig. óxido Fe cristalino
		Fração residual:

Figura 6. Esquema de Extração Sequencial para o método de Miller et al. (1986)

3.4 ABERTURA DAS AMOSTRAS DE SOLOS (DIGESTÃO ÁCIDA E OXIDANTE)

Procedimento padrão para a abertura de material ambiental, utilizado pela PUC (Casartelli, 1992; Miekeley et al., 1994).

- (i) Pesagem de 1 ($\pm 0,0001$)g do solo, e transferência deste para uma bomba de Teflon com tampa rosqueada.
- (ii) Adicionar à bomba, 15 mL de água régia e mais 10 mL de HF, fechando a bomba e deixando em banho-de-areia com aquecimento em torno de 155° C durante a noite.
- (iii) Retirar a bomba do aquecimento e, após resfriada, abri-la e tornar a aquecer, evaporando a solução até secura.
- (iv) Adicionar 10 mL da mistura HF e HNO₃ (1:1), tampar e deixar por 3 horas (155° C). Depois de resfriado, evaporar até secura. Repetir esta etapa uma vez.
- (v) Adicionar 5 mL da mistura HNO₃ e HClO₄ (1:1), tampar e deixar por 3 horas (155°C). Depois de resfriado, evaporar até que cessem os fumos brancos.
- (vi) Adicionar ao resíduo seco uma mistura de HNO₃ e H₂O₂ (1:1), tendo o cuidado de não perder a solução. Evaporar até quase secura e repetir por mais uma vez esta etapa, retomando com HNO₃ 1 mol L⁻¹ e levando esta solução à marca de 25,00 mL em balão volumétrico.

3.5 DETERMINAÇÃO DOS METAIS PESADOS NOS EXTRATOS

Após a obtenção de todos os extratos, procedeu-se a determinação no aparelho de espectrometria de absorção atômica por chama (CG-AA-7000).

Em todas as etapas de determinação utilizou-se o branco para a construção da curva analítica padrão. Na Tabela 8, estão apresentados os parâmetros utilizados para a determinação dos metais traços, no aparelho de espectrometria da absorção atômica em chama. Em todas as etapas, determinou-se também a concentração dos metais Mn e Fe, presentes nos extratos, com o objetivo de se verificar a capacidade extratora de alguns reagentes apontados na literatura, como sendo específicos para determinadas formas do solo.

Tabela 8. Parâmetros instrumentais utilizados para a determinação, por espectrometria por absorção atômica em chama.

Elemento	Comprimento de onda (nm)	Fenda (nm)	Corrente da Lâmpada (mA)	Tipo de Chama
Cd	228,8	0,5	3,0	ar-acet. (oxid.)
Pb	283,3	0,5	5,0	ar-acet. (oxid.)
Mn	279,8	0,2	5,0	ar-acet. (esteq.)
Fe	248,3	0,2	7,0	ar-acet. (oxid.)
Fe	372,0	0,2	7,0	ar-acet. (oxid.)

3.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os tratamentos constaram de três métodos de extração sequencial (Tessier, Keller e Miller) aplicados em três solos (latossolo, brunizem e orgânico), incubados com três doses de Cd e Pb (0,0 e 0,0; 4,0 e 50,0; 8,0 e 100,0 mg kg⁻¹, respectivamente) e quatro repetições. Os dados foram

avaliados como um fatorial 3 x 3 x 3 nas diferentes extrações de cada método (3 x 3 x 2 para a fração dos metais especificamente trocáveis e ou ácido solúveis já que o método de Keller não apresenta esta fração). O programa utilizado para execução das análises foi o SAEG 5.W. Nos tratamentos e/ou interações significativas a $p \leq 0,05$ pelo teste F (Tabela 10), aplicou-se o teste de Tukey, a fim de se comparar as médias entre os diversos tratamentos.

Tabela 9. Limite de Detecção (LD) (*)

código da fração	LD			
	Cd	Pb	Mn	Fe
T1	0,0027	0,0520	0,0140	0,0300
T2	0,0029	0,0378	0,0050	0,0160
T3	0,0033	0,0421	0,0080	0,0140
T4	0,0029	0,0571	0,0040	0,0210
K1	0,0024	0,0330	0,0037	0,0500
K2	0,0027	0,0330	0,0045	0,0160
K3	0,0036	0,0340	0,0061	0,0220
K4	0,0035	0,0500	0,0039	0,0220
K5	0,0022	0,0282	0,0040	0,0170
M1	0,0028	0,0333	0,0036	0,0220
M2	0,0038	0,0426	0,0078	0,0490
M3	0,0022	0,0582	0,0107	0,0850
M4	0,0016	0,0262	0,0033	0,0662
M5	0,0032	0,0268	0,0041	0,0330
M6	0,0028	0,0303	0,0063	0,0700
M7	0,0040	0,0181	0,0063	0,0140
M7 (**)	-	-	-	0,1330
M8	0,0045	0,0500	0,0063	0,0140
M8 (**)	-	-	-	0,1330

(*) Limite de detecção = $(3 \times S)/m$, em mg L^{-1} ; "S = desvio padrão; m= coeficiente angular"

(**) leitura de Fe nos extratos em 372,0 nm

Como os métodos continham números diferentes de frações de metais pesados, os extratos foram agrupados, segundo o que os autores

dos próprios métodos acreditavam que cada reagente extraía, como mostrado na Tabela 11, abaixo.

Tabela 10. Esquema de análise de variância

Fonte de Variação (exceto fração do adsorvido)	Graus de Liberdade	Fonte de Variação (só para a fração do adsorvido)	Graus de Liberdade
Métodos (ME)	2	Métodos (ME)	1
Solos (SO)	2	Solos (SO)	2
Doses (DO)	2	Doses (DO)	2
ME x SO	4	ME x SO	2
ME x DO	4	ME x DO	4
SO x DO	4	SO x DO	4
ME x SO x DO	8	ME x SO x DO	4
Tratamentos	26	Tratamentos	17
Resíduo	81	Resíduo	54
Total	107	Total	71

Tabela 11. Quadro de recomposição das frações para efeito de comparação entre métodos

Métodos	Lábil	Frações ^(*) de metais pesados			Residual ^(**)
		Adsorvido	Ligado aos óxidos de Fe e Mn	Ligado à matéria orgânica	
Tessier	T1	T2	T3	T4	T5
Keller	K1+K2	-	K3+K4	K5	K6
Miller	M1+M2	M3+M4	M5+M7+M8	M6	M9

^(*) Códigos equivalentes, mostrados nas Figuras 4; 5 e 6

^(**) Fração Residual obtida pela diferença entre a concentração total de metais pesados (digestão dos solos pelo método da PUC (Casartelli, 1992; Miekeley et al. 1994)) e o somatório das frações anteriores (exclusive residual).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 COMPARAÇÃO ENTRE MÉTODOS, SOLOS E DOSES

A discussão dos resultados será feita de acordo com a seqüência de adição dos reagentes para cada método, partindo-se daqueles com menor poder de extração (metais dissolvidos na solução do solo, ou ligados eletrostaticamente aos compostos do solo), em direção aos ácidos concentrados usados na digestão das amostras de solo.

4.1.1 EXTRAÇÃO DE Fe

4.1.1.1 FRAÇÃO LÁBIL

A fração denominada de lábil, neste trabalho, é composta pelo somatório das frações aquo-solúvel e sal neutro trocável. Tal associação foi feita em razão de (i) o método de Tessier não apresentar a fração aquo-solúvel e, no entanto, extrair bem mais que os outros métodos para esta fração (para os metais adicionados ao solo); (ii) dependendo da quantidade de matéria orgânica do solo, boa parte dos metais pesados retirados poderão estar na forma de complexos orgânicos solúveis, mas que, em razão do equilíbrio formado (complexos estáveis), não estariam prontamente disponíveis para as plantas e microorganismos (Alloway, 1988) e, no entanto, estes complexos e os íons livres seriam também

retirados pelo extrator sal neutro trocável; e (iii) a fração considerada biodisponível, além dos aquo-solúveis e sal neutro trocáveis, poderia englobar também os metais pesados fracamente adsorvidos (Ure et al., 1993). Na rizosfera, compostos orgânicos (ácidos e/ou agentes complexantes) produzidos por plantas e microorganismos, alteram a forma de ligação dos metais com o solo, tornando-os mais ou menos biodisponíveis (Alloway, 1988).

Na extração do ferro, verifica-se que, apesar da concentração do MgCl_2 , a quantidade extraída é apenas 1,5 vezes maior (em média) do que a extraída no método de Keller (Tabela 12), podendo ser explicado pelas duas extrações nesse método como também a menor relação solo/solução extratora no de Keller (Tabela 14).

Os complexos com o cloreto são ligeiramente mais fracos para o Fe^{+++} que os formados para Cd e Pb, sendo, portanto, menor o efeito do ânion na extração do metal, diferentemente do que poderá ser observado mais à frente na extração do Cd (Tabela 13). Associado a isto, tem-se que o provável efeito da carga dos íons Mg^{++} e Ca^{++} (íons divalentes) em relação ao Na^+ (monovalente), na extração dos outros metais, foi relativamente diminuído na extração do ferro por este ser trivalente e, portanto, estar mais associado eletrostaticamente aos compostos do solo pela maior carga.

Tabela 12. Extração de Fe lábil (em mg kg^{-1} de solo)

Amostras de solos	Métodos					
	Tessier		Keller		Miller	
	T1		K1+K2		M1+M2	
Latossolo	28,04	ab B	21,71	ab B	141,99	b A
Brunizem	40,46	a B	25,19	a C	271,72	a A
Orgânico	17,83	b B	9,94	b B	136,99	b A
Solos	28,78	B	18,95	C	183,57	A

* Comparação das amostras pelo teste de Tukey, em nível de significância de 5%. Resultados com letras iguais não diferem significativamente. Letras minúsculas, comparação entre linhas. Letras maiúsculas, comparação entre colunas.

A quantidade extraída de ferro pelo método de Miller foi bem superior aos outros dois, o que poderia comprovar a afirmativa acima. As duas primeiras extrações dos métodos de Keller e Miller ocorrem em presença de água, porém, a quantidade relativa de solo/água e também o tempo de extração no método de Miller parecem influir mais na quantidade extraída. No método de Keller, o tempo de extração é de 1 hora e no de Miller 16 horas.

Tabela 13. Constantes globais de formação de complexos (β)

ligantes	constantes (log β)	íon central				
		Cd ⁺²	Pb ⁺²	Fe ⁺³	Mn ⁺²	Al ⁺³
NO ₃ ⁻	log β_1	0,40	1,18	1,00	-	-
	log β_2	-	-	-	-	-
Cl ⁻	log β_1	2,05	1,62	1,45	0,95	-
	log β_2	2,60	2,44	2,10	-	-
	log β_3	2,40	2,04	1,10	-	-
	log β_4	2,90	1,00	-0,85	-	-
OH ⁻	log β_1	4,17	6,90	11,87	3,90	9,04
	log β_2	8,33	10,80	21,17	?	?
	log β_3	9,02	13,30	30,67	8,30	?
	log β_4	<8,60	-	-	-	33,0
P ₂ O ₇ ⁴⁻	log β_1	5,6	11,24	?	-	-
	log β_2	4,18	14,00	5,55	-	-
	log β_3	-	-	-	-	-
CH ₃ COO ⁻	log β_1	1,30	2,52	3,20	1,20	-
	log β_2	2,28	4,00	-	-	-
	log β_3	2,42	6,40	-	-	-
	log β_4	2,00	8,50	-	-	-
C ₂ O ₄ ⁻²	log β_1	4,00	?	9,40	3,82	7,30
	log β_2	5,77	6,54	16,20	5,25	13,0
	log β_3	-	-	20,20	-	16,3

Fonte: Lurie (1975)

A relação solo/extrator é de 1:40 no método de Miller e de 1:10 no de Keller (Tabela 14). Esta associação tempo de extração e relação solo/extrator resultou numa remoção maior no latossolo pelo método de Miller de, aproximadamente, 8,5 vezes em relação ao Keller na fase

aquo-solúvel (Figura 7); já nos solos orgânico e brunizem, cerca de 12 e 17 vezes, respectivamente (Figura 8 e Figura 9).

4.1.1.2 EXTRAÇÃO DO Fe SOLÚVEL EM ÁCIDO E ESPECIFICAMENTE TROCÁVEL

Segundo Emmerich et al. (1982), citado por Mazur (1997), a terminologia de frações extraídas, tal como adsorvida e carbonato, não quer dizer que o metal esteja somente na forma adsorvida e de carbonato, mas extraível com aquele reagente; e a forma química indicada como extraída por esses reagentes não quer dizer formas específicas do metal, cujas formas de combinação estão sendo investigadas, mas sim que as formas do metal são quimicamente semelhantes e extraíveis com os mesmos reagentes específicos.

Metal especificamente adsorvido, tem sido definido empiricamente por Tiller e Hodgson (1962) como sendo ácido extraível (i.e, CH_3COOH 2,5%), e por Jenne (1977) como sendo extraível por outros metais de transição (citados por Miller, 1981). Segundo Miller (1981), a determinação do metal pesado adsorvido especificamente, ou sal neutro trocável, parece ser mais empírica do que o sugerido na literatura, sendo dependente de parâmetros usados na etapa de extração (tipo e concentração dos reagentes).

O termo fração solúvel em ácido e especificamente trocável utilizado aqui, engloba toda a gama de metais que não estão apenas eletrostaticamente associados aos solos, mas até aqueles “quase estruturalmente ligados” (exclusive), que podem ser retirados ou por um íon mais específico para o sítio ocupado, ou por um ligante mais efetivo ou por H^+ (baixo valor de pH).

Tabela 14. Características de extração dos reagentes utilizados nos diferentes métodos (sem o residual).

código da fase	extrator principal	reagente acompanhante	pH	temperatura (°C)	tempo de extração (horas)	relação solo:extrator	usado para fração	Observações
T1	MgCl ₂ 1molL ⁻¹	-	7	ambiente	1	1:8	solúvel	
T2	CH ₃ COOH 1molL ⁻¹ + CH ₃ COONa 1molL ⁻¹	-	5	ambiente	5	1:8	trocável adsorvido	
T3	NH ₂ OH.HCl 0,04molL ⁻¹	CH ₃ COOH 25%v/v	2	96	6	1:20	óxidos Fe/Mn	
T4	H ₂ O ₂ 30%	0,02molL ⁻¹ HNO ₃ + HNO ₃ 20%+ NH ₄ CH ₃ COO 3,2molL ⁻¹	2	85	5	1:16	fração orgânica	
K1	H ₂ O	-	7	ambiente	1	1:10	solúvel em água	
K2	NaNO ₃ 0,1molL ⁻¹	-	7	ambiente	1,25	1:10	trocável em sal neutro	
K3	NH ₂ OH.HCl 0,1molL ⁻¹	HNO ₃ 0,01molL ⁻¹	2	ambiente	2	1:20	óxido de Mn	
K4	NH ₂ OH.HCl 1molL ⁻¹	CH ₃ COOH 25%	2	ambiente	4	1:20	óxido de Ferro	solos com + Fe, +reagente
K5	H ₂ O ₂ 30%	HNO ₃ 0,02molL ⁻¹	<2	85		1:13	orgânico	
M1	H ₂ O	-	7	ambiente	16	1:40	solúvel em água	
M2	Ca(NO ₃) ₂ 0,5molL ⁻¹	-	7	ambiente	16	1:40	trocável em sal neutro	
M3	Cu(NO ₃) ₂ 0,05molL ⁻¹	Ca(NO ₃) ₂ 0,1molL ⁻¹	<7	ambiente	16	1:40	trocável específico	
M4	CH ₃ COOH 0,44molL ⁻¹	Ca(NO ₃) ₂ 0,1molL ⁻¹	2,5	ambiente	8	1:40	ácido solúvel	
M5	NH ₂ OH.HCl 0,01molL ⁻¹	HNO ₃ 0,1molL ⁻¹	1	ambiente	0,5	1:40	óxido de Mn	
M6	K ₄ P ₂ O ₇ 0,1molL ⁻¹	-	±11	ambiente	24	1:40	orgânico	
M7	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ 0,175molL ⁻¹ + H ₂ C ₂ O ₄ 0,1molL ⁻¹	-	3,5	ambiente	4	1:40	óxido amorfo de ferro	extração no escuro
M8	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ 0,175molL ⁻¹ + H ₂ C ₂ O ₄ 0,1molL ⁻¹	-	3,5	85	3	1:40	óxido cristalino de ferro	extração sob UV

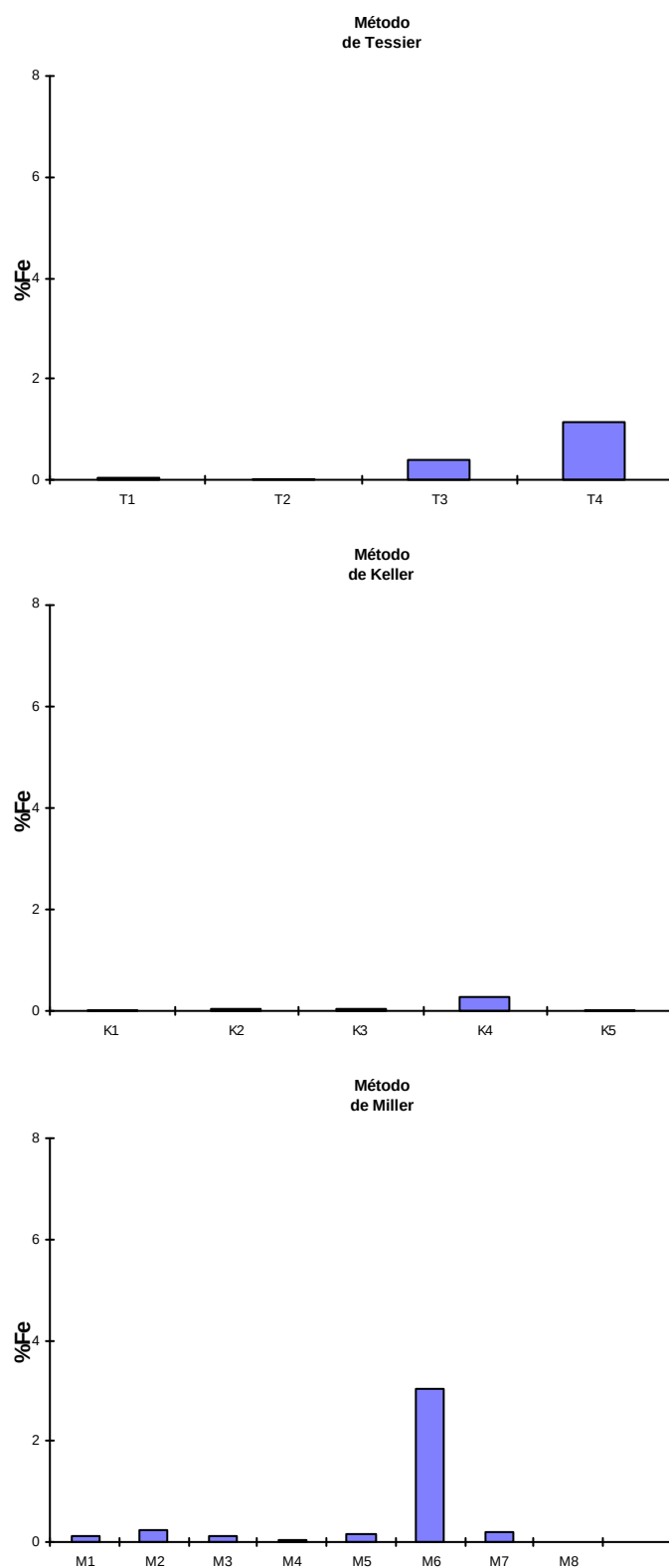


Figura 7. Distribuição percentual de Fe no solo Latossolo (sem as frações óxido de Fe cristalino e amorfo do método de Miller e residual).

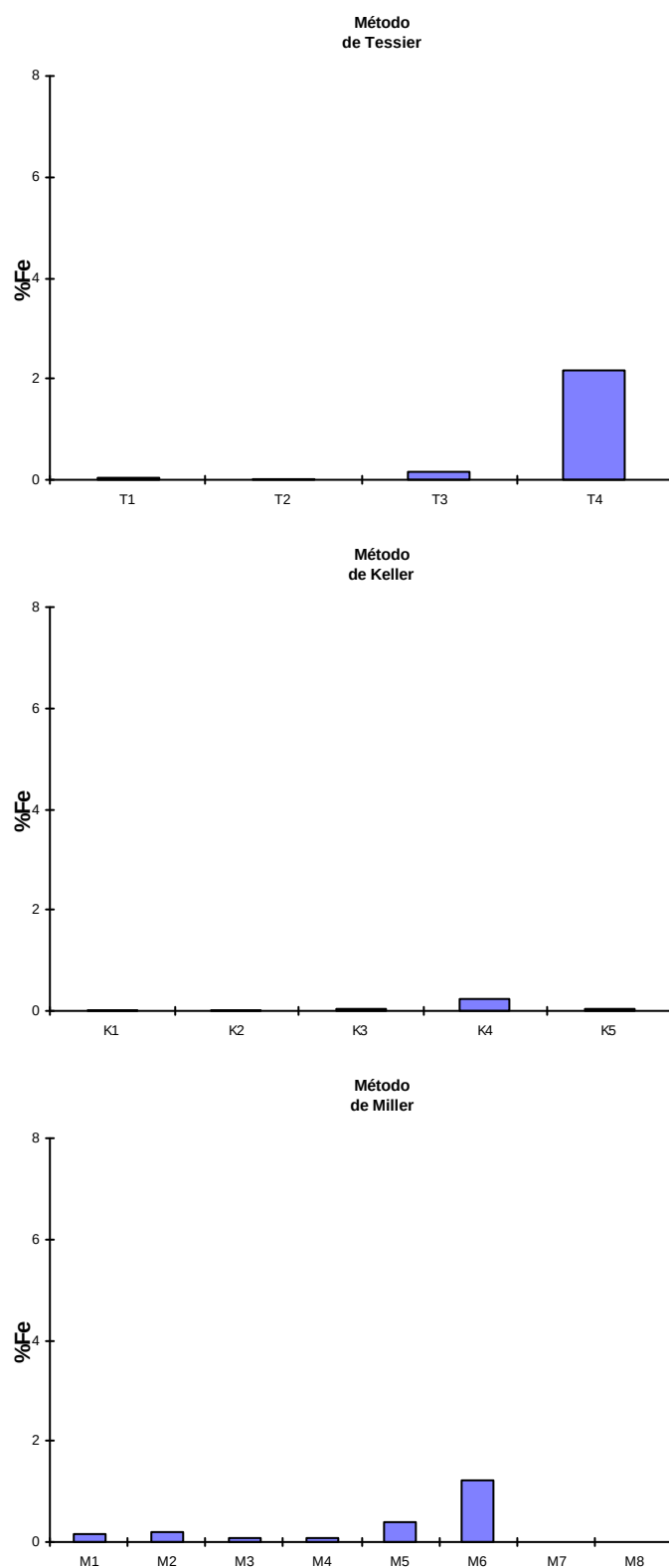


Figura 8. Distribuição percentual de Fe no solo Brunizem (sem as frações óxido de Fe cristalino e amorfo do método de Miller e residual).

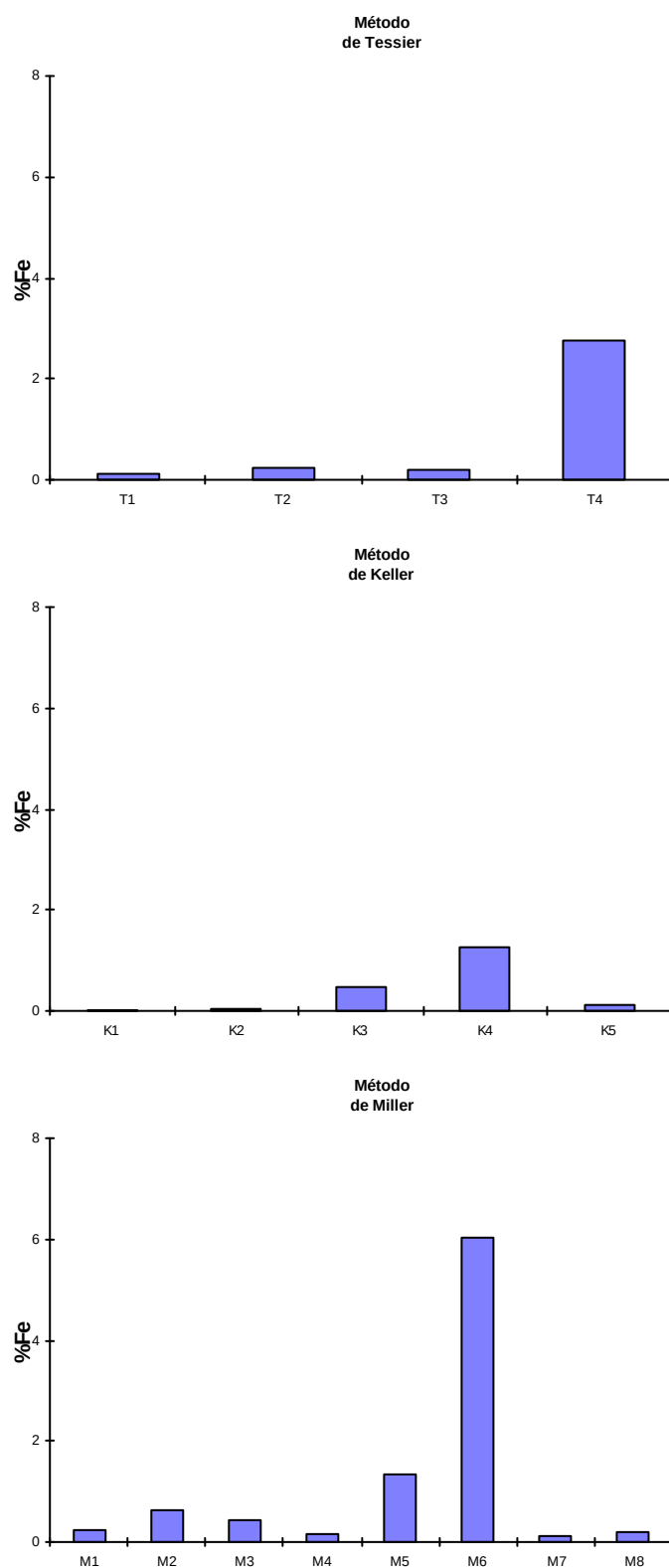


Figura 9. Distribuição percentual de Fe no solo orgânico (sem as frações óxido de Fe cristalino e amorfo do método de Miller e residual).

Na fração do metal solúvel em ácido e especificamente trocável, a discussão não será feita com o método de Keller pois nele não se usa reagente para esta fração.

Em todos os solos, apesar de na fração lábil o método de Miller ter retirado mais ferro, o extrator $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ extraiu bem mais ferro que o tampão acetato ($\text{pH}=5,0$) do método de Tessier (Tabela 47, em anexo). Nos solos latossolo (Figura 7) e brunizem (Figura 8), 7,2 e 6,5 vezes mais, respectivamente. No solo orgânico foi apenas de 1,8 vezes maior, o que poderia mostrar que este ferro estaria mais covalentemente ligado à matéria orgânica. A maior extração do $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ pode ter sido, também, pela menor relação solo/extrator no método de Miller, comparado ao de Tessier 1:40 e 1:8, respectivamente, bem como o tempo de extração de 16 e 5 horas, respectivamente (Tabela 14).

A fração ácido solúvel, para o latossolo, extraiu quase a metade em relação ao ferro extraído com $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, para o brunizem, 79% do Cu-extraível e para o orgânico 34%. Este alto percentual para o brunizem poderia significar, em princípio, a dissolução de algum óxido de Mn, devido a menor acidez do extrator M4, como observado por Ma & Uren (1995).

No acumulado do ferro extraído até a fração solúvel em ácido, os reagentes do método de Miller extraíram bem mais que a fração adsorvida do de Tessier, e isto para todos os solos (Tabela 15). Este resultado, provavelmente, deve-se ao maior número e maior tempo de extrações, reagentes potencialmente mais fortes ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (complexação) e CH_3COOH (maior acidez)) e menor relação solo/solução extratora em todas as fases, em relação ao método de Tessier.

Tabela 15. Extração acumulada até Fe solúvel em ácido e especificamente trocável (mg de Fe kg⁻¹ de solo).

Amostras de solos	Métodos	
	Tessier	Miller
	T1+T2	M1+M2+M3+M4
Latossolo	35,20 a B	220,07 b A
Brunizem	51,34 a B	397,60 a A
Orgânico	54,08 a B	226,51 b A
Solos	46,87 B	281,39 A

Comparação das amostras pelo teste de Tukey, em nível de significância de 5%. Resultados com letras iguais não diferem significativamente. Letras minúsculas, comparação entre linhas. Letras maiúsculas, comparação entre colunas.

4.1.1.3 EXTRAÇÃO DO Fe LIGADO AOS ÓXIDOS

Na Tabela 16, observa-se no latossolo que as quantidades de ferro extraídas pelo reagente T3 foram similares ao somatório dos reagentes K3 e K4, apesar do maior tempo de extração dos últimos e, da concentração da hidroxilamina do primeiro ser 2,5 e 25 vezes menor que a dos outros, respectivamente, e de se ter adicionado uma quantidade maior do reagente K4, em função da maior quantidade de ferro existente no latossolo (Tabela 14). Os dados demonstram que no latossolo, talvez pela maior cristalinidade dos óxidos, a temperatura e a acidez influenciaram na extração de ferro. Chao & Zhou (1983) observaram que hidroxilamina 0,25 mol L⁻¹ em HCl 0,2 mol L⁻¹ e a 70°C dissolvia uma quantidade substancial de óxido amorfo de ferro e uma fração significativa de óxidos cristalinos, e que o mesmo reagente a 50°C dissolvia muito menos óxido cristalino e, óxido amorfo na mesma extensão que oxalato de amônio no escuro, caracterizando, dessa forma, a importância do pH e da temperatura na eficiência da hidroxilamina.

Tabela 16. Extração de Fe ligado aos óxidos (mg de Fe kg⁻¹ de solo)

Amostras de solos	Métodos					
	Tessier		Keller		Miller	
	T3		K3+K4		M5+M7+M8	
Latossolo	157,04	a B	123,92	a B	20089,83	b A
Brunizem	124,61	a B	211,85	a B	37499,07	a A
Orgânico	31,62	a A	261,84	a A	256,13	c A
Solos	104,43	B	199,20	B	19281,67	A

* Comparação das amostras pelo teste de Tukey, em nível de significância de 5%. Resultados com letras iguais não diferem significativamente. Letras minúsculas, comparação entre linhas. Letras maiúsculas, comparação entre colunas.

No brunizem, a fração associada ao óxido de ferro do método de Keller não foi estatisticamente diferente ao extraído por Tessier, apesar da menor concentração da hidroxilamina utilizada neste último. Os reagentes do método de Keller, utilizados para a fração associada ao óxido de Mn (K3), extraíram menos que os do método de Tessier. Uma concentração maior da hidroxilamina utilizada não se traduziu em maior extração de ferro.

Na comparação do extraído só pelo reagente M5, que tem uma concentração de hidroxilamina de 10 a 100 vezes menor que os reagentes K3 e K4, respectivamente, constata-se que neste caso algum outro fator pode estar interferindo mais na extração, pois M5 extraiu, na média do brunizem, 275,69 mg kg⁻¹ contra 211,42 mg kg⁻¹ do somatório de K3 com K4. Provavelmente, isto deveu-se à ação dos vários extratores anteriores do Método de Miller, potencialmente mais fortes (comparado aos outros métodos), que podem ter modificado um pouco a matriz, associado ao menor pH e menor relação solo/extrator do reagente M5, em comparação aos outros, facilitando, com isto, esta maior extração de ferro, apesar da menor concentração da hidroxilamina.

A modificação do solo por extratores anteriores parece estar mais claro para solos pouco intemperizados, como no brunizem, que tem uma grande quantidade de óxidos amorfos.

O reagente utilizado para a extração de metais associados aos óxidos amorfos, no método de Miller, extraiu quantidades maiores de ferro no brunizem do que no latossolo, o que é razoável, pois o brunizem tem maior teor de óxidos amorfos de ferro (Figura 11). No latossolo, onde se tem um maior teor de óxidos cristalinos, o reagente para o óxido amorfo extraiu pouquíssimo ferro, o que demonstra a sua relativa especificidade para o óxido amorfo.

O poder extrator do oxalato ácido de amônio (no escuro), comparado ao da hidroxilamina (em T3 e K4), foi superior. Já o oxalato ácido de amônio (M8), em presença de luz ultravioleta, conseguiu efetivamente solubilizar o óxido e reduzir o Fe e principalmente no latossolo, onde perto de 50% do ferro total foi extraído (óxido mais cristalino) (Figura 10). Segundo Miller et al. (1986), este reagente dissolve todas as formas de óxidos de ferro.

Para o latossolo (Figura 7), o reagente T3 foi tão eficiente na extração do ferro quanto o somatório do extraído pelos reagentes M5 e M7 (extrator para a fração óxido amorfo) e isto, provavelmente, porque o método de Miller teve mais extratores, que retiraram mais ferro que o de Tessier, até a extração da fração óxido.

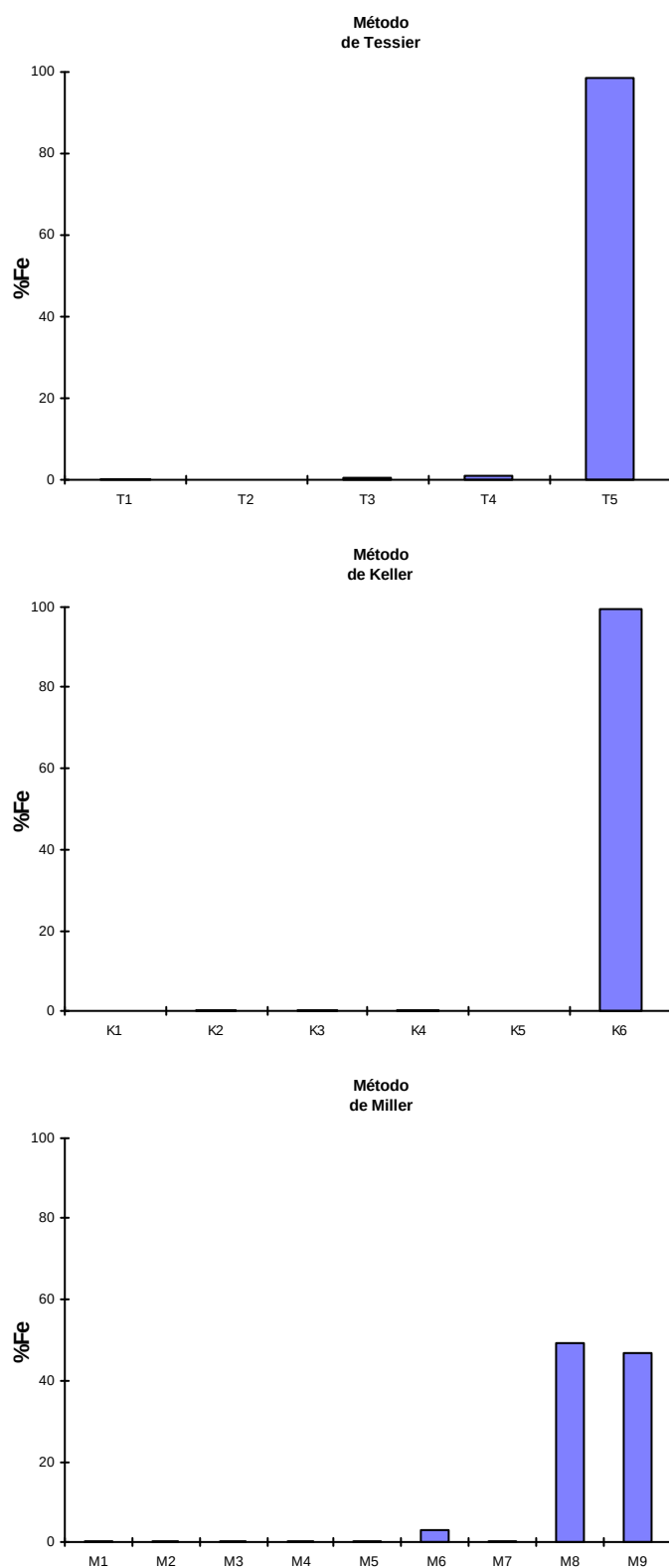


Figura 10. Distribuição percentual de Fe no solo latossolo.

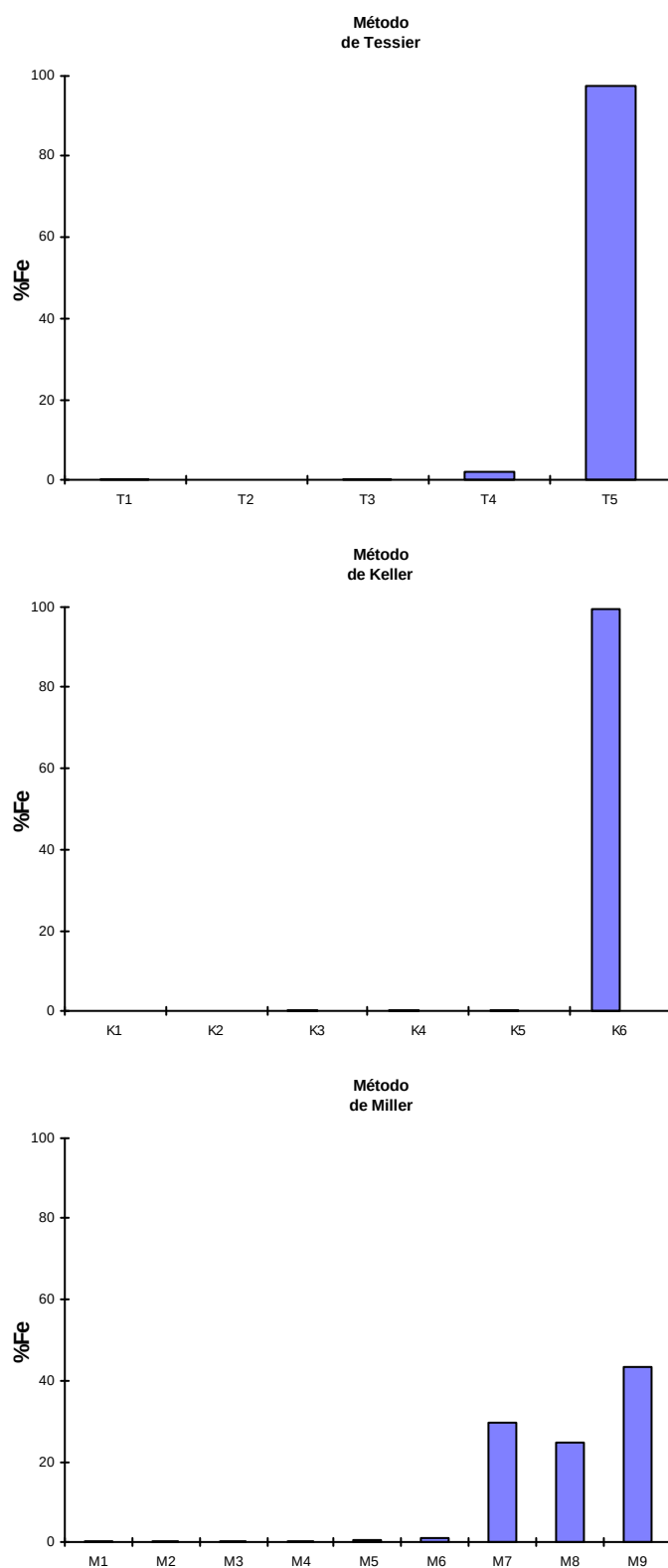


Figura 11 Distribuição percentual de Fe no solo brunizem.

Tabela 17. Extração acumulada de Fe ligado aos óxidos (mg de Fe.kg⁻¹ de solo)

Amostras de solos/nível	Métodos					
	Tessier		Keller		Miller	
	T ⁽¹⁾		K ⁽²⁾		M ⁽³⁾	
Latossolo	192,25	a B	145,63	a B	20309,89	b A
Brunizem	175,95	a B	237,05	a B	38744,04	a A
Orgânico	85,70	a A	271,77	a A	482,64	c A
Solos	151,30	B	218,15	B	19563,07	A

⁽¹⁾ Somatório das frações T1, T2 e T3 de Tessier; ⁽²⁾ Somatório das frações K1, K2, K3 e K4 de Keller; ⁽³⁾

Somatório das frações M1, M2, M3, M4, M5, M7 e M8 de Miller

Na fração óxido, principalmente nos solos latossolo e brunizem, o método de Keller extraiu mais do que o de Tessier, ou seja, o que não foi extraído antes nas primeiras frações foi removido nesta.

No solo orgânico (Figura 9), a fração extraída com o reagente K3 provavelmente foi devido ao baixo pH (próton deslocável), já que o acumulado do ferro, extraído até este reagente, aproxima-se ao acumulado até o reagente T3.

A extração com hidroxilamina 1 mol L⁻¹ utilizada por Keller & Vedy (1994), para a solubilização dos óxidos de ferro nos 3 solos estudados, mostrou não ter seletividade ao extrair ferro de um solo orgânico, que não tinha óxido de ferro e nem argila silicatada e, além disto, demonstrou pouca eficiência, pois extraiu pouco ferro da fração óxido e, principalmente no brunizem, que tem um grande teor de óxidos amorfos de Fe.

A extração com hidroxilamina 0,04 mol L⁻¹ (T3) do método de Tessier (temperatura de 96°C) demonstrou ser mais eficiente que o reagente K4 do método de Keller (Figura 7, Figura 8, e Figura 9). No método de Tessier, contudo, pode ter ocorrido, com maior intensidade, redistribuição dos metais extraídos e conseqüente readsorção em frações posteriores,

provavelmente com a criação de novos sítios de adsorção, devido à temperatura do reagente.

Pelos resultados encontrados nos solos brunizem e latossolo, provavelmente ocorreu um ataque nos óxidos presentes nestes solos, devido, principalmente, ao grande número de extrações anteriores, que podem ter modificado a matriz, ou então pode ter ocorrido a redistribuição e readsorção. Porém, para que esta última situação tenha ocorrido, e pela grande quantidade de ferro extraída em todos os solos, deveríamos ter também o Cd associado a esta fração redistribuída e, no entanto não se detectou este metal com a extração pelo pirofosfato, que é um agente complexante (extração do Cd associado a fração orgânica a seguir, na tabela 34), e portanto, a questão de readsorção pelo pirofosfato pode ser descartada.

Verificou-se a falta de especificidade dos extratores da fase óxido e em todos os métodos, pois extraíram o metal de um solo orgânico em que não se detectou a presença de compostos inorgânicos (Figura 9).

4.1.1.4 EXTRAÇÃO DO Fe LIGADO À MATÉRIA ORGÂNICA

Na Tabela 18, verifica-se que o extrator do método de Miller (pirofosfato de potássio), foi mais eficiente na extração do ferro ligado à fração orgânica nos solos latossolo e orgânico, do que o de Tessier, e este mais que o do de Keller. No brunizem, o reagente do método de Tessier (T4) extraiu quantidades significativamente superiores ao método de Miller (M6), e este ao do de Keller.

No brunizem, que tem um teor maior de ferro, apresenta, além disto, um percentual de matéria orgânica superior ao do latossolo e, no entanto, extraiu-se mais com o reagente do método de Tessier. No latossolo, além da menor quantidade de matéria orgânica, tem-se predominantemente óxidos com maior grau de cristalinidade. Pode estar acontecendo no Brunizem uma maior readsorção de Fe proveniente da extração T3, devido a maior temperatura do reagente associado a maior quantidade de óxidos amorfos neste solo, apesar do maior número de fases extratoras com menor relação solo/extrator e maior tempo de extração do método de Miller (Figura 8).

Tabela 18. Extração de Fe ligado organicamente (em mg de Fe kg⁻¹ de solo)

Amostras de solos	Métodos					
	Tessier T4		Keller K5		Miller M6	
Latossolo	465,26	b B	7,80	a C	1244,85	a A
Brunizem	1496,95	a A	31,57	a C	847,37	b B
Orgânico	415,03	b B	20,85	a C	903,18	b B
Solos	792,42	B	20,07	C	998,46	A

* Comparação das amostras pelo teste de Tukey, em nível de significância de 5%. Resultados com letras iguais não diferem significativamente. Letras minúsculas, comparação entre linhas. Letras maiúsculas, comparação entre colunas.

Ao se considerar o acumulado até a extração anterior, percebe-se, em todos os solos, que o método de Miller foi superior aos outros (Figuras 10, 11 e 12).

Hickey & Kittrich (1984), citado por Beckett (1989) e, Harrison et al. (1981) mostraram que o aumento da temperatura do reagente T3 do método de Tessier, dissolvia mais os óxidos de Fe e Mn presentes no solo. O reagente T3 extraiu a temperatura de 96°C, e ele, provavelmente, atacou parcialmente os óxidos de ferro do brunizem e, provocou a readsorção na fração orgânica, como observado por Rendell et al. (1980). Como no

latossolo deve-se ter algum percentual de óxidos amorfos e que também o reagente T3 pode ter solubilizado algum óxido que estivesse numa forma menos cristalina, pode ter acontecido uma pequena readsorção na fração seguinte (matéria orgânica), porém, em menor escala que no solo brunizem, que tem um maior teor de óxidos amorfos e, conseqüentemente mais sítios de adsorção.

Tabela 19. Extração acumulada de Fe até a fração orgânica (mg de Fe kg⁻¹ de solo)

Amostras de solos	Métodos					
	Tessier		Keller		Miller	
	T ⁽¹⁾		K ⁽²⁾		M ⁽³⁾	
Latossolo	657,51	b B	153,43	a C	1530,11	a A
Brunizem	1672,90	a A	268,62	a B	1520,52	a A
Orgânico	500,73	c B	292,63	a C	1335,47	b A
Solos	943,72	B	238,23	C	1462,03	A

⁽¹⁾ Somatório do extraído pelos reagentes T1+T2+T3+T4, por Tessier; ⁽²⁾ Somatório do extraído pelos reagentes K1+K2+K3+K4+K5, por Keller; ⁽³⁾ Somatório do extraído pelos reagentes M1+M2+M3+M4+M5+M6, por Miller.

4.1.1.5 FRAÇÃO DO Fe RESIDUAL

A escolha do método de digestão do solo -método da PUC (Casartelli, 1992; Miekeley et al., 1994) deveu-se à incapacidade dos reagentes utilizados nos próprios métodos, em mostrar efetivamente o total de determinado metal no solo e, além disto, a dificuldade em se comparar o residual com reagentes de diferentes forças extratoras. O procedimento utilizado pelo método de Tessier para a determinação do total, que é mais forte que os dos métodos de Keller e de Miller, mostrou-se mais eficiente (resultados não mostrados) apenas para o latossolo. Para os solos brunizem e orgânico, observou-se (visualmente) que restava ainda muito material orgânico e inorgânico sem digerir, em relação ao método da PUC.

O método da PUC (Casartelli, 1992; Miekely et al., 1994), apesar de bem demorado e, embora não conseguisse solubilizar totalmente as amostras do brunizem e orgânico (material mais refratário), digeriu mais que o reagente do método de Tessier.

A fração residual para todos os solos e métodos foi obtida através da diferença entre a digestão total das amostras e o somatório das frações extraídas em cada amostra, considerando cada metal e método de extração sequencial.

O Fe residual (Tabela 20) obtido pelo método de Tessier e de Keller, para os solos brunizem e latossolo, não diferiram estatisticamente entre si. Já o de Miller teve o Fe da fração residual menor que os outros dois métodos (Figura 12). Esta diferença deve-se ao poder extrator do oxalato ácido de amônio, que consegue solubilizar especificamente os óxidos de Fe e Al.

Grande parte do Fe residual do método de Keller e de Tessier deve-se à ineficiência dos reagentes anteriores em atacar os óxidos amorfos e cristalinos presentes no solo. No solo orgânico, para os 3 métodos, não houve diferença significativa para o Fe residual (Tabela 20).

Tabela 20. Extração de Fe residual (em mg de Fe kg⁻¹ de solo)

Amostras de solos	Métodos					
	Tessier		Keller		Miller	
Latossolo	40163,80	b A	40667,89	b A	19266,57	b B
Brunizem	66910,93	a A	68315,22	a A	29839,80	a B
Orgânico	14548,09	c A	14756,19	c A	13663,00	c A
Solos	40540,94	A	41246,44	A	20923,13	B

* Comparação das amostras pelo teste de Tukey, em nível de significância de 5%. Resultados com letras iguais não diferem significativamente. Letras minúsculas, comparação entre linhas. Letras maiúsculas, comparação entre colunas.

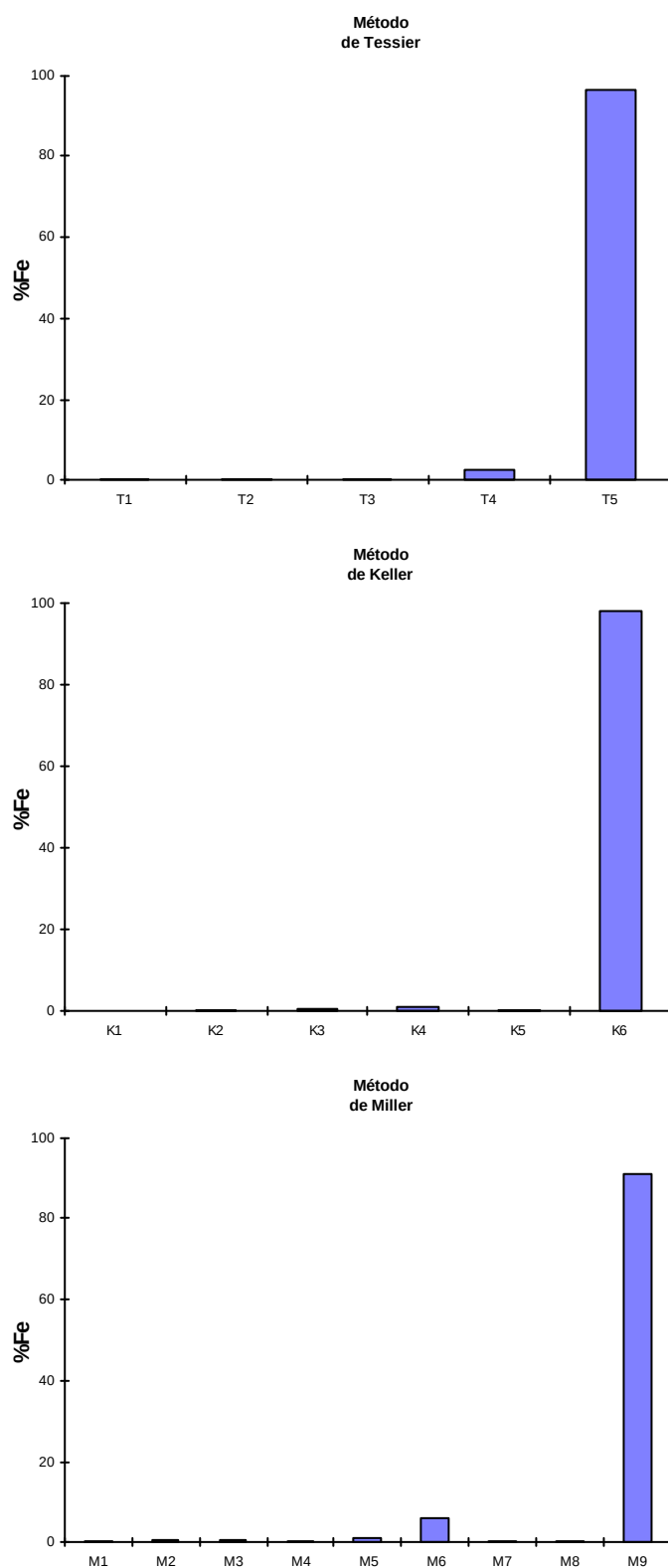


Figura 12. Distribuição percentual de Fe no solo orgânico.

4.1.2 EXTRAÇÃO DO Mn

4.1.2.1 FRAÇÃO LÁBIL

Na Tabela 21, os reagentes do método de Miller extraíram mais Mn que o de Tessier, em quase todas as amostras, e este mais que o de Keller. A alta concentração de sal neutro trocável no método de Tessier e no de Miller e, principalmente, menor relação solo/solução extratora (1:40) e maior tempo de extração (16 horas) são as prováveis razões para a maior extração do método de Miller comparado ao de Tessier. A maior capacidade extratora do cloreto em relação ao nitrato, deixa de ter sentido aqui, já que os complexos Mn-Cl⁻ são fraquíssimos (Tabela 13).

Tabela 21. Extração de Mn lábil (mg de Mn kg⁻¹ de solo)

Amostras de solos	Métodos					
	Tessier		Keller		Miller	
	T1		K1+K2		M1+M2	
Latossolo	10,41	a B	5,46	a C	13,63	a A
Brunizem	6,12	b B	1,33	c C	7,57	c A
Orgânico	9,70	a B	3,58	b C	14,84	b A
Solos	8,74	B	3,46	C	12,01	A

(*) Comparação das amostras pelo teste de Tukey, em nível de significância de 5%. Resultados com letras iguais não diferem significativamente. Letras minúsculas, comparação entre linhas. Letras maiúsculas, comparação entre colunas.

No latossolo, apesar da grande diferença de concentração, a carga do cátion utilizado, bem como relação solo/solução extratora nos 3 métodos, obteve-se uma extração média de 5,46 mg kg⁻¹ na fração lábil pelo método de Keller, e de 10,41 mg kg⁻¹ no método de Tessier, e 13,62 mg.kg⁻¹ para o método de Miller (Tabela 21). No solo orgânico, houve a extração de uma quantidade maior de Mn, sendo pouco acima de 50% no método de Tessier, e aproximadamente 80% e 20% nos métodos de Miller e de Keller,

respectivamente, em relação ao total de Mn em cada solo, comprovando com o encontrado por Alberts et al. (1976) e McBride (1978), de que o Mn^{++} se liga fracamente à matéria orgânica do solo (Figura 13 e Figura 15). Este percentual, relativamente alto, deve-se provavelmente à alta concentração salina dos métodos de Tessier e Miller, e também à baixa relação solo/extrator nos métodos de Keller e Miller.

Apesar da maior concentração de Mn encontrada na análise total de metais no brunizem, este apresentou uma extração menor, quando comparado aos outros solos, dentro de um mesmo método, provavelmente devido ao maior teor de sítios de adsorção, maior pH do solo e de parte deste Mn estar preso estruturalmente. A porcentagem extraída foi menor no brunizem, tendo os seguintes valores médios nos métodos de Tessier e de Miller: de 2,1%:e 2,6%, respectivamente. No método de Keller, a porcentagem extraída, também da fração lábil, foi de apenas 0,32% em relação ao total (Figura 14). Esta baixa porcentagem extraída de Mn já demonstra que esse elemento está retido em formas mais fortemente ligadas (material de origem).

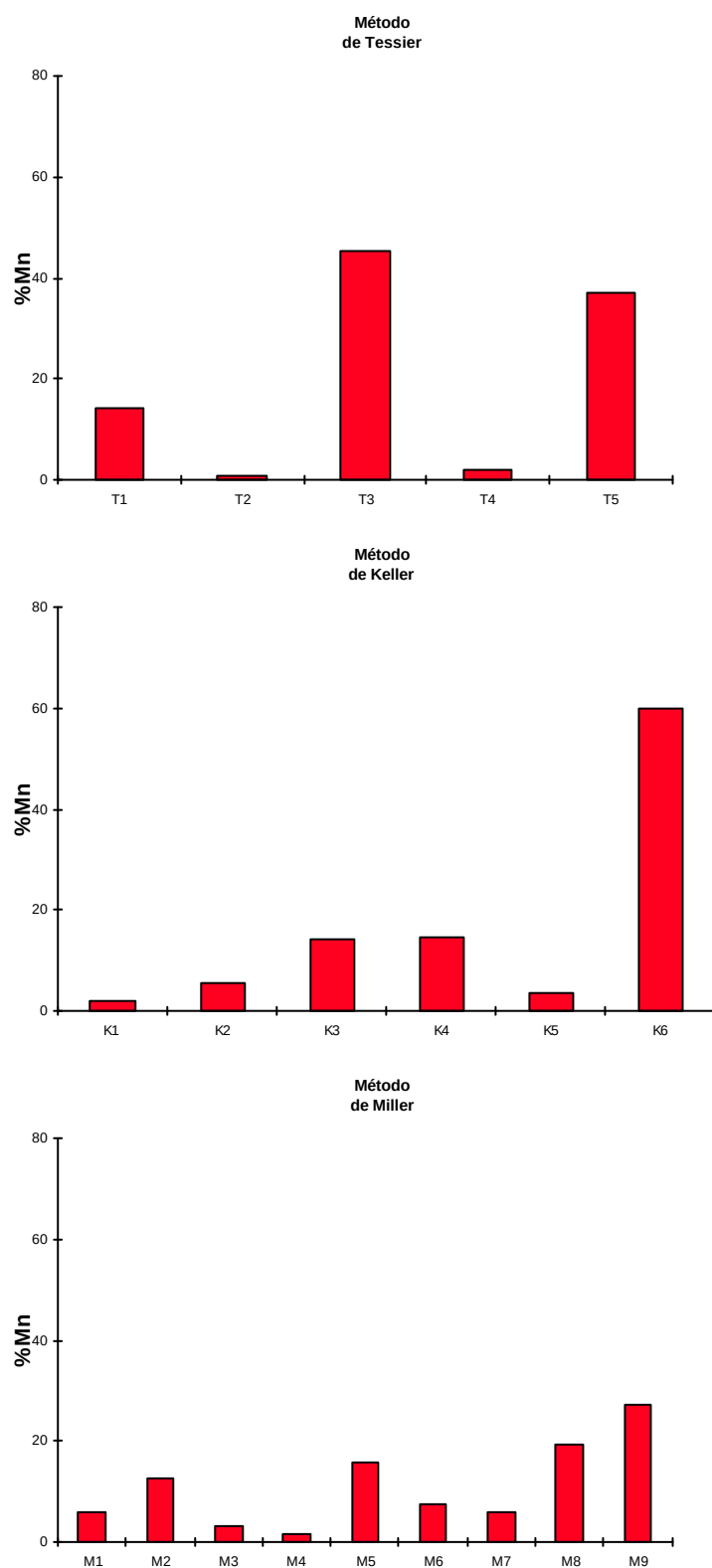


Figura 13 Distribuição percentual de Mn, considerando os diferentes níveis de adição de Cd e Pb no solo latossolo

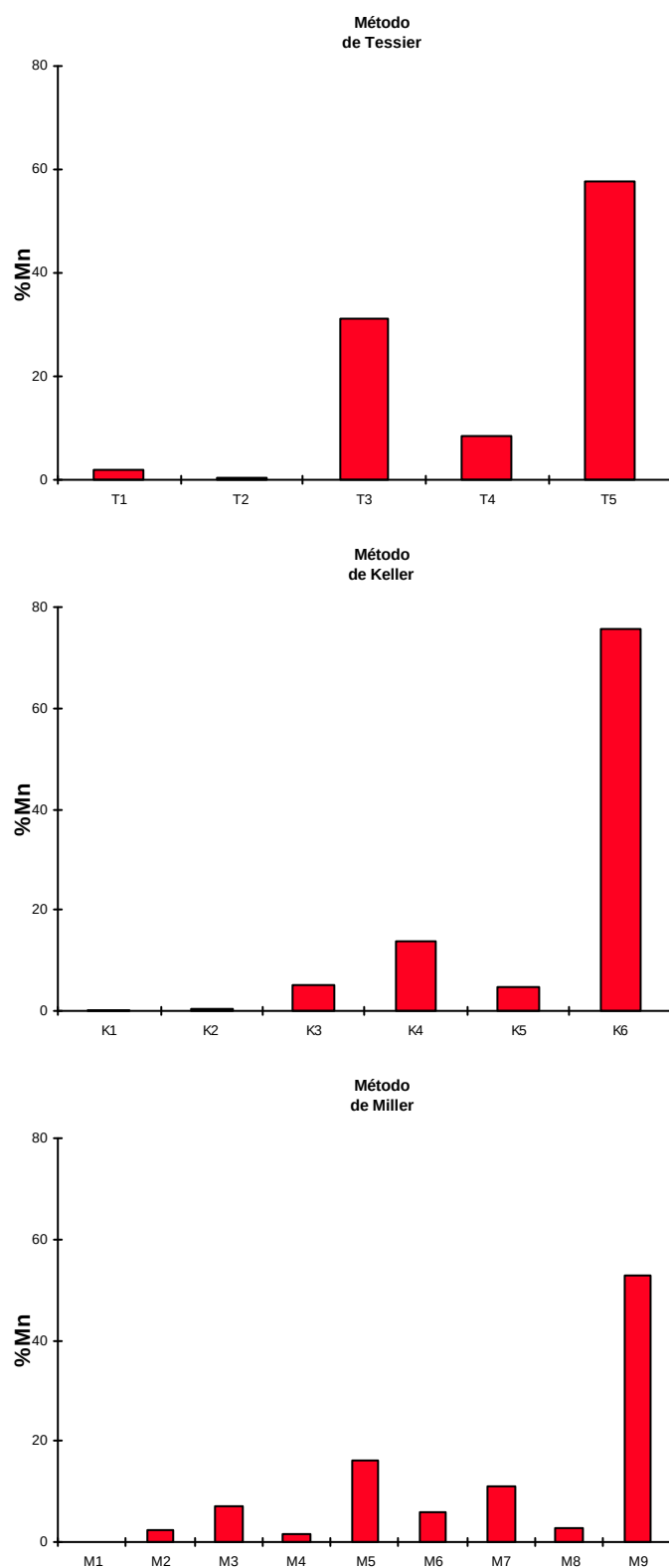


Figura 14 Distribuição percentual de Mn, considerando os diferentes níveis de adição de Cd e Pb no solo brunizem

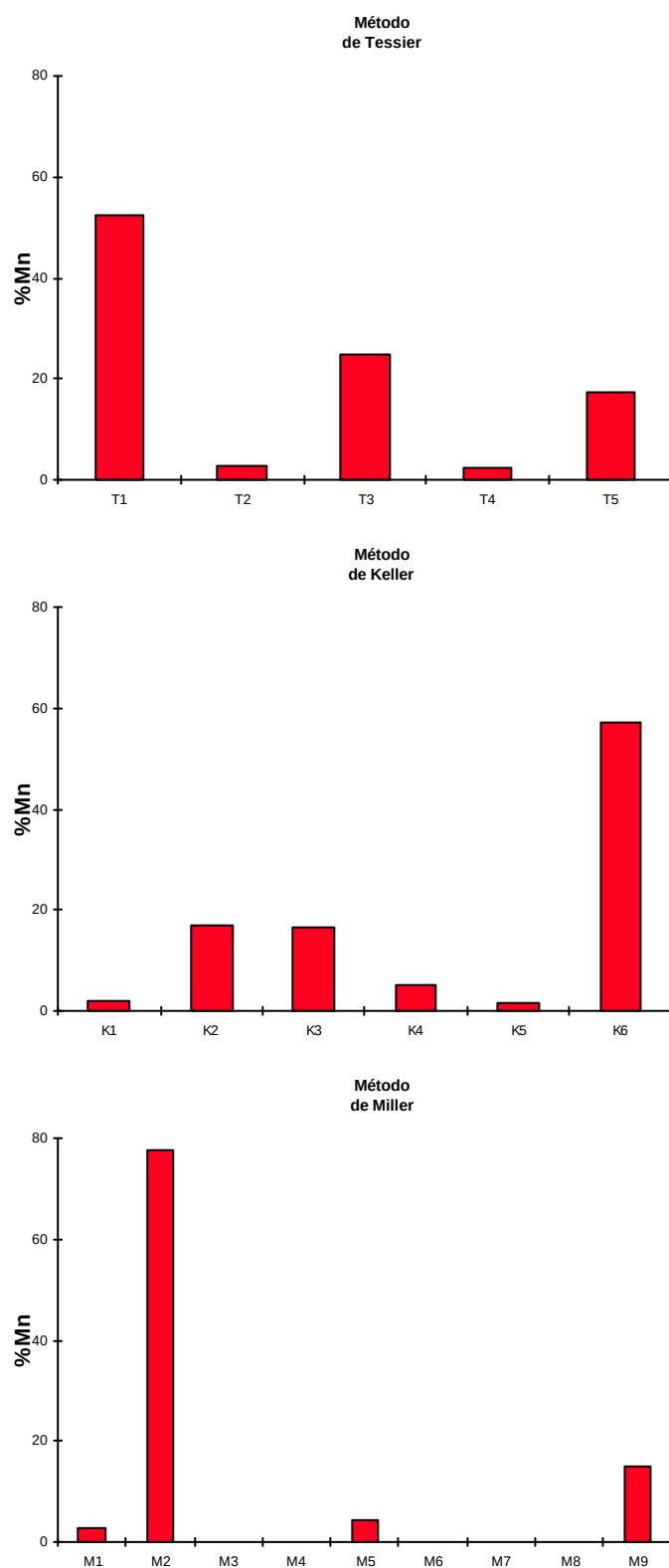


Figura 15 Distribuição percentual de Mn, considerando os diferentes níveis de adição de Cd e Pb no solo orgânico

4.1.2.2 EXTRAÇÃO DO Mn SOLÚVEL EM ÁCIDO E ESPECIFICAMENTE TROCÁVEL

No latossolo e brunizem, a quantidade de Mn (Figuras 13 e 14) extraída pelo método de Tessier (T2), foi quase a metade da quantidade extraída pela fração ácido solúvel de Miller (M4). Três fatores podem ter contribuído para esta diferença: (i) maior tempo de extração no método de Miller (8 horas) em relação ao de Tessier (5 horas); (ii) menor relação solo/solução extratora em Miller (1:40), se comparado ao de Tessier (1:8), como pode ser observado na Tabela 14; (iii) apesar da grande concentração do tampão acetato, este atua em pH=5, enquanto que o CH₃COOH 0,44M o pH é de 2,5, o que estaria estimulando uma troca maior de H⁺ por Mn⁺⁺. Ma & Uren (1995) observaram que o tampão acetato (em pH de 4,7 e 5,0) podia extrair metais traços associados a frações posteriores (óxido de Mn e matéria orgânica) e que quanto menor o pH, maior a dissolução de óxido de Mn facilmente reduzível, que poderia, então, reagir com a matéria orgânica liberando os metais associados.

Tabela 22. Extração de Mn solúvel em ácido e especificamente trocável (mg de Mn kg⁻¹ de solo)

Amostras de solos	Métodos	
	Tessier	Miller
	T2	M3+M4
Latossolo	0,71 b B	3,83 b A
Brunizem	1,93 a B	26,23 a A
Orgânico	0,52 b A	0,00 c B
Solos	1,05 B	10,02 A

* Comparação das amostras pelo teste de Tukey, em nível de significância de 5%. Resultados com letras iguais não diferem significativamente. Letras minúsculas, comparação entre linhas. Letras maiúsculas, comparação entre colunas.

No solo orgânico, pelo método de Miller, não se conseguiu extrair quantidades detectáveis, enquanto que no de Tessier só se extraiu, em média, 2,8% em relação ao total (Figura 15). Isto provavelmente aconteceu porque na fração lábil o método de Miller foi mais eficiente em extrair o Mn (efeito salino; 2 etapas de extração; maior tempo de extração, e menor razão solo/solução extratora) em relação ao de Tessier (80% para 52%). Haja vista que não somente no solo orgânico, mas em todos os outros solos, o acumulado do método de Miller foi significativamente maior ao de Tessier e, provavelmente retirou todo o Mn adsorvido. O $MgCl_2$ retirou também parte do Mn do solo orgânico.

Tabela 23. Extração acumulada de Mn solúvel em ácido e especificamente trocável (em mg de Mn kg^{-1} de solo)

Amostra de solos	Métodos			
	Tessier		Miller	
	T1+T2		M1+M2+M3+M4	
Latossolo	11,11	a B	17,45	b A
Brunizem	8,04	b B	33,81	a A
Orgânico	10,21	a B	14,84	c A
Solos	9,79	B	22,03	A

Comparação das amostras pelo teste de Tukey, em nível de significância de 5%. Resultados com letras iguais não diferem significativamente. Letras minúsculas, comparação entre linhas. Letras maiúsculas, comparação entre colunas.

A quantidade acumulada extraída até a fração ácido solúvel no método de Miller, no latossolo, foi 1,6 vezes superior ao do de Tessier até a fração tampão de pH=5; para o brunizem foi 4,2 vezes maior e para o orgânico foi 1,5 vezes maior (Tabela 23). Esta maior extração do método de Miller, em relação ao de Tessier deve-se (i) à menor relação solo/extrator, (ii) maior tempo de extração para cada extrator, (iii) quantidade maior de frações extradoras e (iv) poder de extração do $Cu(NO_3)_2$, (v) bem como da fração ácido solúvel que tem pH de 2,5 (ação do H^+).

4.1.2.3 EXTRAÇÃO DO Mn LIGADO AOS ÓXIDOS

Na literatura verifica-se que o poder de extração da hidroxilamina está diretamente relacionado a sua concentração, à qualidade e concentração do ácido acompanhante, pH e tempo de extração (Chao & Zhou, 1983). No presente trabalho, pelos métodos de Tessier, de Keller e de Miller, temos 4 modos de uso da hidroxilamina (T3, K3, K4 e M5), apresentados na Tabela 14.

No latossolo, pode-se verificar que a quantidade de Mn extraída com o reagente T3, na média das dosagens, foi 1,6 vezes superior ao somatório do extraído pelos reagentes K3 e K4 (Figura 13). Considerando-se que, para este solo, o método de Tessier, em relação ao de Keller, já tinha extraído mais que o dobro até a fração do óxido (exclusive); que no método de Keller utilizou-se um tempo maior de extração (para amostras com concentrações elevadas de ferro, o tempo de extração foi de 8 horas) com concentrações bem maiores que a do reagente T3 (2,5 vezes e 25 vezes maior que as concentrações de K3 e K4, respectivamente, em relação a T3), e que no reagente K4 utilizou-se também CH_3COOH a 25% v/v, como em T3, pode-se concluir que a concentração da hidroxilamina e o tipo e a concentração do ácido acompanhante têm uma influência maior na extração. Entretanto, as características provavelmente, mais importantes para a extração de metais são o pH (como visto anteriormente para o Fe), a temperatura de extração e a relação solo/solução extratora (Tabela 14). Rauret et al. (1989) e Pfeifer et al. (1982) verificaram grande variação nas concentrações de metais extraídos, dependendo da relação solo/extrator utilizado, e que as maiores concentrações ocorriam em menores razões.

Tabela 24. Extração de Mn ligado aos óxidos (em mg de Mn kg⁻¹ de solo)

Amostras de solos	Métodos					
	Tessier		Keller		Miller	
	T3		K3+K4		M5+M7+M8	
Latossolo	32,93	b A	21,04	b B	29,70	b A
Brunizem	91,42	a A	56,60	a B	87,45	a A
Orgânico	4,56	c A	4,02	c A	0,84	c A
Solos	42,97	A	27,22	C	39,33	B

* Comparação das amostras pelo teste de Tukey, em nível de significância de 5%. Resultados com letras iguais não diferem significativamente. Letras minúsculas, comparação entre linhas. Letras maiúsculas, comparação entre colunas.

No brunizem (Figura 14), o reagente M5 conseguiu extrair mais Mn que o reagente K3, provavelmente pela maior acidez e menor relação solo/extrator em M5 (Tabela 14), apesar de a concentração do reagente K3 ser 10 vezes superior ao do M5. Chao (1972) mostrou que a solução de hidroxilamina 0,1 M em HNO₃ 0,1 M (pH=1) extraía mais Mn de vários solos e também uma pequena porcentagem de ferro e, ainda, que a hidroxilamina 0,1 M em HNO₃ 0,01M (pH=2) extraía menos Mn e pouquíssimo ferro.

No solo orgânico, o reagente K3 extraiu mais do que o reagente M5, provavelmente porque grande quantidade de Mn já foi retirada por M2 (efeito salino e menor relação solo/extrator), como pode ser observado na Figura 15.

O reagente T3, que tem uma concentração 2,5 vezes menor que a concentração do K3, extraiu mais em todos os solos, nas seguintes proporções para o latossolo, brunizem e orgânico: 1:3,2, 1:5,8, e 1:1,5, respectivamente.

Tabela 25. Extração acumulada de Mn ligado aos óxidos (em mg de Mn.kg⁻¹ de solo)

Amostras de solos	Métodos					
	Tessier		Keller		Miller	
	T ⁽¹⁾		K ⁽²⁾		M ⁽³⁾	
Latossolo	44,04	b A	26,50	b B	47,15	b A
Brunizem	99,47	a B	57,93	a C	121,25	a A
Orgânico	14,77	c A	7,60	c B	15,67	c A
Solos	52,76	B	30,68	C	61,36	A

⁽¹⁾ Somatório das frações T1, T2 e T3 de Tessier; ⁽²⁾ Somatório das frações K1, K2, K3 e K4 de Keller; ⁽³⁾ Somatório das frações M1, M2, M3, M4, M5, M7 e M8 de Miller.

A soma das quantidades de Mn extraído com os reagentes K3 e K4, para cada solo (média das dosagens), comparada com a do método de Tessier (Tabela 24), fornece a seguinte relação de extração do Keller/Tessier, respectivamente, para os solos latossolo, brunizem e orgânico: 1:1,6; 1:1,6 ; e 1:1,2. Nos solos brunizem e orgânico, a força extratora do reagente T3 é superior aos do de Keller, apesar das concentrações das hidroxilaminas K3 e K4 serem bem superiores em relação à primeira. No solo orgânico não houve diferença significativa. Como (i) o ácido acompanhante de T3 tem a mesma concentração que o usado em K4; (ii) o tempo gasto na extração foi igual para os solos latossolo e brunizem (6 horas), comparado ao extrator do método de Keller (Tabela 14); (iii) a relação solo/extrator foi menor também no método de Keller que no de Tessier; e (iv) a concentração da hidroxilamina do reagente K4 ser 25 vezes superior ao de T3 e, ainda assim, extraiu menos que M5, este resultado vem reforçar a afirmativa anterior de que a temperatura deve ter muita influência na extração do Mn. Provavelmente, T3 esteja retirando metal associado aos óxidos de Fe e Mn. Hickey & Kittrich (1984), citado por Beckett (1989) e Harrison et al.(1981), mostraram que hidroxilamina

0,04 mol L⁻¹ em 25% CH₃COOH e temperatura de 96 C, extraía metais traços ligados aos óxidos de Fe e Mn com um certo grau de cristalinidade.

No brunizem (Figura 14), a quantidade de Mn extraída com o reagente K4 (fração óxido de ferro), não parece diferir significativamente para o extraído pelo somatório das frações dos óxidos amorfos (M7) e cristalinos (M8) do método de Miller, apesar de no acumulado, até estas frações, os reagentes do método de Miller terem retirado mais que os reagentes do de Keller (Tabela 25). No latossolo, o método de Miller extraiu 1,7 vezes mais que a fração associada aos óxidos de ferro do de Keller. Este comportamento na extração dos óxidos de ferro amorfos e cristalinos, em relação ao extrator K4, pode ser devido ao maior poder de extração (complexação e redução) do oxalato ácido de amônio (Tabela 13), e menor relação solo/solução extratora dos reagentes utilizados. Segundo Chao & Zhou (1983), uma solução de hidroxilamina 0,25 mol L⁻¹, em 25% CH₃COOH a 70°C, dissolvia da mesma forma os óxidos de ferro amorfo, que oxalato ácido de amônio no escuro. Isto vem confirmar ainda mais a influência da temperatura, pois o reagente M7 (oxalato ácido de amônio) conseguiu extrair muito mais (10000% mais) Fe que o reagente K4 (hidroxilamina 1 mol L⁻¹ em 25% de CH₃COOH), só que em temperatura ambiente (Tabela 14), apesar de a concentração da hidroxilamina ser 4 vezes superior àquela usada no trabalho de Chao e Zhou (1983).

No solo orgânico, o reagente K4 extraiu ainda em torno de 5,2% de Mn, provavelmente devido à acidez do CH₃COOH (baixo pH), e não pela concentração da hidroxilamina (1 mol L⁻¹), pois não foi observada a presença de óxidos neste solo (Tabela 48, em anexo). No método de Miller, a hidroxilamina 0,01 mol L⁻¹ (concentração 100 vezes menor que a de K4),

tem como ácido acompanhante o HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. No entanto, extraiu 4,5% de Mn com uma relação solo/solução extratora 2 vezes menor, porém, com um tempo de extração 8 vezes menor que no de Miller (Tabela 14).

O acumulado extraído até a fração óxido, no latossolo (Tabela 25), pelo método de Miller (65,1%) não diferiu estatisticamente do de Tessier (60,7%). Já para o método de Keller (36,5%) foi significativamente menor em relação aos outros dois métodos.

No solo orgânico, não houve diferença significativa entre o extraído pelos três métodos. Para o acumulado até a fração óxido, o método de Keller extraiu menos que os outros dois, que não diferiram entre si. Verifica-se (Figura 15) a falta de especificidade com os reagentes T3, principalmente, K3, K4 e M5 (Tabela 14), extraíndo o metal da fração óxido em um solo em que não foi detectada a presença de óxidos. A menor extração obtida pelo reagente do método de Miller deve-se provavelmente às extrações anteriores (menor relação solo/extrator e alta concentração do reagente para a fração lábil).

No brunizem, o acumulado foi significativamente maior no método de Miller (41,3%), do que no de Tessier (33,9%), e, este, que o de Keller (19,8%). O maior poder extrator no método de Miller deve-se sobretudo à extração feita pelos reagentes da fração do ácido solúvel e especificamente trocável, M3 (principalmente) e M4, que significativamente extraíram mais metal que o reagente T2.

4.1.2.4 EXTRAÇÃO DO Mn LIGADO À MATÉRIA ORGÂNICA

O pirofosfato de potássio utilizado no método de Miller, no latossolo, extraiu significativamente mais Mn que os reagentes utilizados no método de Tessier e de Keller (Tabela 26), sem contar que haverá ainda para o método de Miller outras extrações relativas aos óxidos amorfo e cristalino. Não houve diferença entre o extraído pelos métodos de Tessier e de Keller, apesar de no acumulado das frações anteriores (Tabela 25), o método de Keller ter extraído quantidades de Mn inferiores significativamente ao de Tessier.

Tabela 26. Extração de Mn orgânico (em mg de Mn kg⁻¹ de solo)

Amostras de solos	Métodos					
	Tessier		Keller		Miller	
	T4		K5		M6	
Latossolo	1,62	b B	2,68	b B	5,53	b A
Brunizem	24,67	a A	13,61	a C	17,64	a B
Orgânico	0,47	b A	0,28	c A	0,00	c B
Solos	8,92	A	5,52	C	7,72	B

* Comparação das amostras pelo teste de Tukey, em nível de significância de 5%. Resultados com letras iguais não diferem significativamente. Letras minúsculas, comparação entre linhas. Letras maiúsculas, comparação entre colunas.

O método de Tessier, no solo brunizem, embora tenha extraído quantidades maiores no acumulado das frações anteriores, conseguiu extrair significativamente mais que os outros dois métodos (Tabela 26). Uma provável explicação, para este comportamento, é o efeito dos reagentes anteriores, que podem ter modificado a matriz pois o aquecimento em T3 pode ter favorecido a formação de novos sítios de readsorção, e conseqüente redistribuição e readsorção, e os reagentes acompanhantes de T4 (Tabela 14), que também podem estar diminuindo a quantidade readsorvida do Mn liberado. O $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ 3,2 mol L⁻¹ foi utilizado por

Tessier et al. (1979) para diminuir a readsorção de metais na fração posterior (fração residual). Com o somatório das frações restantes do método de Miller, o acumulado de Mn, extraído por este método, será significativamente superior aos outros dois (Tabela 25).

Tabela 27. Extração acumulada de Mn até a fração orgânica (mg de Mn kg⁻¹ de solo)

Amostras de solos	Métodos					
	Tessier		Keller		Miller	
	T ⁽¹⁾		K ⁽²⁾		M ⁽³⁾	
Latossolo	45,66	b A	29,18	b B	34,35	b B
Brunizem	124,13	a A	71,54	a C	98,66	a B
Orgânico	15,24	c A	7,88	c B	15,67	c A
Solos	61,68	A	36,20	B	49,56	AB

⁽¹⁾ Somatório do Mn extraído pelos reagentes T1+T2+T3+T4, por Tessier; ⁽²⁾ Somatório do Mn extraído pelos reagentes K1+K2+K3+K4+K5, por Keller; ⁽³⁾ Somatório do Mn extraído pelos reagentes M1+M2+M3+M4+M5+M6, por Miller.

O método de Miller não extraiu quantidades detectáveis no solo Orgânico, provavelmente porque o Mn foi extraído nas frações anteriores, caracterizando a baixa seletividade dos extratores utilizados, nesse método, para as frações anteriores à orgânica, o que pode ser comprovado na Tabela 27, em que o acumulado extraído pelos métodos de Tessier e de Miller não diferem estatisticamente (Figura 15).

4.1.2.5 FRAÇÃO DO Mn RESIDUAL

No latossolo e brunizem a fração residual do método de Keller foi significativamente maior que a do método de Miller e de Tessier.

No solo orgânico, não houve diferença entre os 3 métodos. Comparando os métodos de Tessier e de Miller, para os solos latossolo e brunizem, não houve diferença significativa (Tabela 28).

Tabela 28. Extração de Mn residual (em mg de Mn.kg⁻¹ de solo)

Amostras solos	Métodos					
	Tessier		Keller		Miller	
Latossolo	27,00	b B	43,49	b A	19,98	b B
Brunizem	170,77	a B	223,36	a A	156,01	a C
Orgânico	3,21	c A	10,58	c A	2,78	c A
Solos	66,99	B	92,47	A	59,59	C

* Comparação das amostras pelo teste de Tukey, em nível de significância de 5%. Resultados com letras iguais não diferem significativamente. Letras minúsculas, comparação entre linhas. Letras maiúsculas, comparação entre colunas

O Mn mais fracamente ligado foi retirado nas frações anteriores do método de Miller, provavelmente devido ao maior tempo de extração, menor relação solo/extrator, etc. (Tabela 14). O menor residual do método de Miller em relação ao de Tessier, no solo brunizem, pode ser devido ao reagente oxalato ácido de amônio, que pode ter atacado alguma argila silicatada e retirado Mn estrutural, como observado por Le Riche & Weir (1963), citados por Beckett (1989).

No Brunizem, comparando o extraído pelo método de Keller com o de Tessier, observa-se que pode ter ocorrido readsorção. Até a fração óxido, o método de Tessier extraiu mais que o de Keller. Na fração orgânica, ainda assim o método de Tessier extraiu bem mais que o de Keller, apesar de se utilizar o mesmo extrator (H₂O₂ 30%).

4.1.3 EXTRAÇÃO DO Cd

4.1.3.1 FRAÇÃO DO Cd LÁBIL

Na Tabela 29, verifica-se nos níveis 1 e 2 do latossolo e o nível 2 no solo orgânico, que o extrator MgCl_2 1 mol L^{-1} conseguiu extrair uma quantidade significativamente maior que a soma das extrações com água e $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ do método de Miller, e mais que a soma das extrações com água e NaNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ do método de Keller para todos os solos. Embora o tempo de extração seja superior e a relação solo/solução extratora menor, nos métodos de Keller e de Miller (Tabela 14), o reagente utilizado no método de Tessier (MgCl_2) provavelmente conseguiu também extrair de frações posteriores ao sal neutro trocável, devido à alta concentração do sal e relativo poder complexante do cloreto em relação ao nitrato, conforme Tabela 13, em que as constantes de formação do complexo com o cloreto (Cd-Cl) são superiores a do nitrato (Cd-NO_3).

Tiller (1972), citado por Beckett (1989), observou que os ácidos de Lewis classificados como moles são melhores deslocadores de metais mais covalentemente ligados que os duros. Dos três cátions extratores utilizados, apesar de todos duros, o Mg^{++} tem o caráter mais mole que o Ca^{++} e o Na^+ e, portanto, tem um maior poder extrator que os outros íons. Associado a isto, tem-se o Cd^{++} , que é também um ácido mole de Lewis e que tem a tendência de se ligar a bases moles, como o Cl^- e ^-OH , por exemplo (Pulls & Bohn, 1988), deslocando o equilíbrio de ligação do Cd^{++} dos sítios de adsorção do solo. Para o Cd (Tabela 13), o MgCl_2 (T1) é um reagente pouco específico para a fração lábil.

Tabela 29. Extração do Cd lábil (em mg de Cd kg⁻¹ de solo)

Amostras de solos	Métodos								
	Tessier			Keller			Miller		
	T1			K1+K2			M1+M2		
Latossolo 0	0,00	c	B	0,16	c	A	0,00	c	B
Latossolo 1	3,77	b	A	1,42	b	C	3,19	b	B
Latossolo 2	7,54	a	A	2,96	a	C	6,84	a	B
Média Latos	3,77	a	A	1,51	a	C	3,34	a	B
Brunizem 0	0,34	c	A	0,12	a	A	0,00	c	B
Brunizem 1	3,64	b	A	0,32	a	B	3,36	b	A
Brunizem 2	7,38	a	A	0,56	a	B	7,31	a	A
Média Bruni	3,79	a	A	0,33	b	B	3,55	a	A
Orgânico 0	0,10	c	A	0,11	b	A	0,00	c	B
Orgânico 1	2,86	b	A	0,34	ab	B	3,20	b	A
Orgânico 2	7,45	a	A	0,82	a	C	5,74	a	B
Média Organ	3,47	a	A	0,43	b	C	2,98	b	B
Solos	3,68		A	0,76		C	3,29		B

Resultados com letras iguais não diferem significativamente. Letras minúsculas, comparação entre linhas. Letras maiúsculas, comparação entre colunas.

A menor extração do método de Keller, deve-se, provavelmente, à baixa concentração e carga dos íons do sal utilizado na extração (NaNO₃ 0,1 mol L⁻¹).

Apesar da dosagem crescente de metal adicionado, não houve diferença significativa, pelo método de Keller, entre as dosagens 0, 1 e 2 no solo brunizem, mostrando que neste solo, provavelmente devido a maior quantidade de sítios de adsorção, maior pH do solo, maior quantidade de óxidos amorfos, etc., o Cd foi mais fortemente retido que nos outros solos. O reagente NaNO₃ 0,1 mol L⁻¹ (K2) não foi sensível em detectar o aumento da dosagem. Este extrator foi utilizado pelos autores do método porque ele estima os metais biodisponíveis às plantas (Gupta, 1989, citado por Keller e Vedy, 1994). Pelos resultados apresentados na Tabela 29, pode-se inferir que este seja inadequado para se quantificar a fração lábil no brunizem, haja

vista a quantidade extraída pelos outros sais. Este, porém, tem uma vantagem em relação ao $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e MgCl_2 1 mol L^{-1} utilizados pelos métodos de Miller e de Tessier, respectivamente, que é a sua baixa concentração salina, interferindo muito pouco na determinação dos metais por espectrofotometria de absorção atômica.

Verifica-se em todos os solos (Figura 16, Figura 17 e Figura 18), que a fração lábil, nas amostras onde adicionou-se cádmio (níveis 1 e 2), apresentam percentual médio extraído acima de 60% nos métodos de Tessier e de Miller, em relação ao total encontrado para cada amostra. Usando o método de Keller, para as mesmas amostras, extraiu-se em torno de 30% para o solo latossolo e menos que 10% para os solos brunizem e orgânico.

No método de Tessier (Figura 16, Figura 17 e Figura 18) para todos os solos, e nas amostras onde foi adicionado Cd (nível 1 e 2), observou-se que a porcentagem em relação ao total extraído para cada amostra, diminuiu bruscamente no residual, passando a fração lábil a ser mais importante, se comparada às amostras sem adição do metal (nível 0). No método de Miller, para todos os solos, houve uma redução percentual na fração associada aos óxidos e também acréscimo da fração lábil, conforme o aumento da dosagem de Cd adicionado aos solos. Por este método, a percentagem na fração residual foi menor em relação aos outros métodos, provavelmente porque parte do metal foi extraído antes por extratores mais fortes.

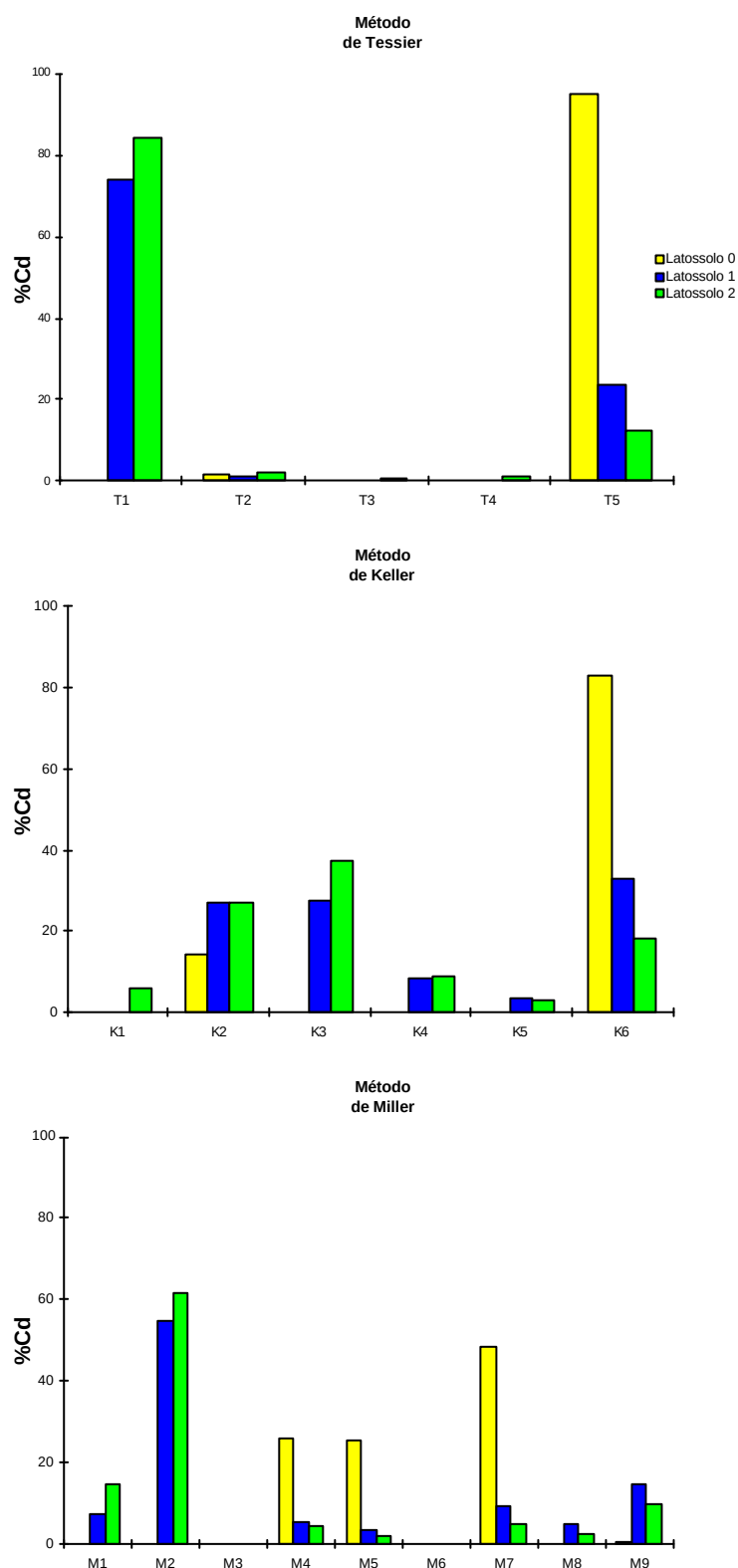


Figura 16. Distribuição percentual de Cd, considerando os diferentes níveis de adição de Cd no solo latossolo

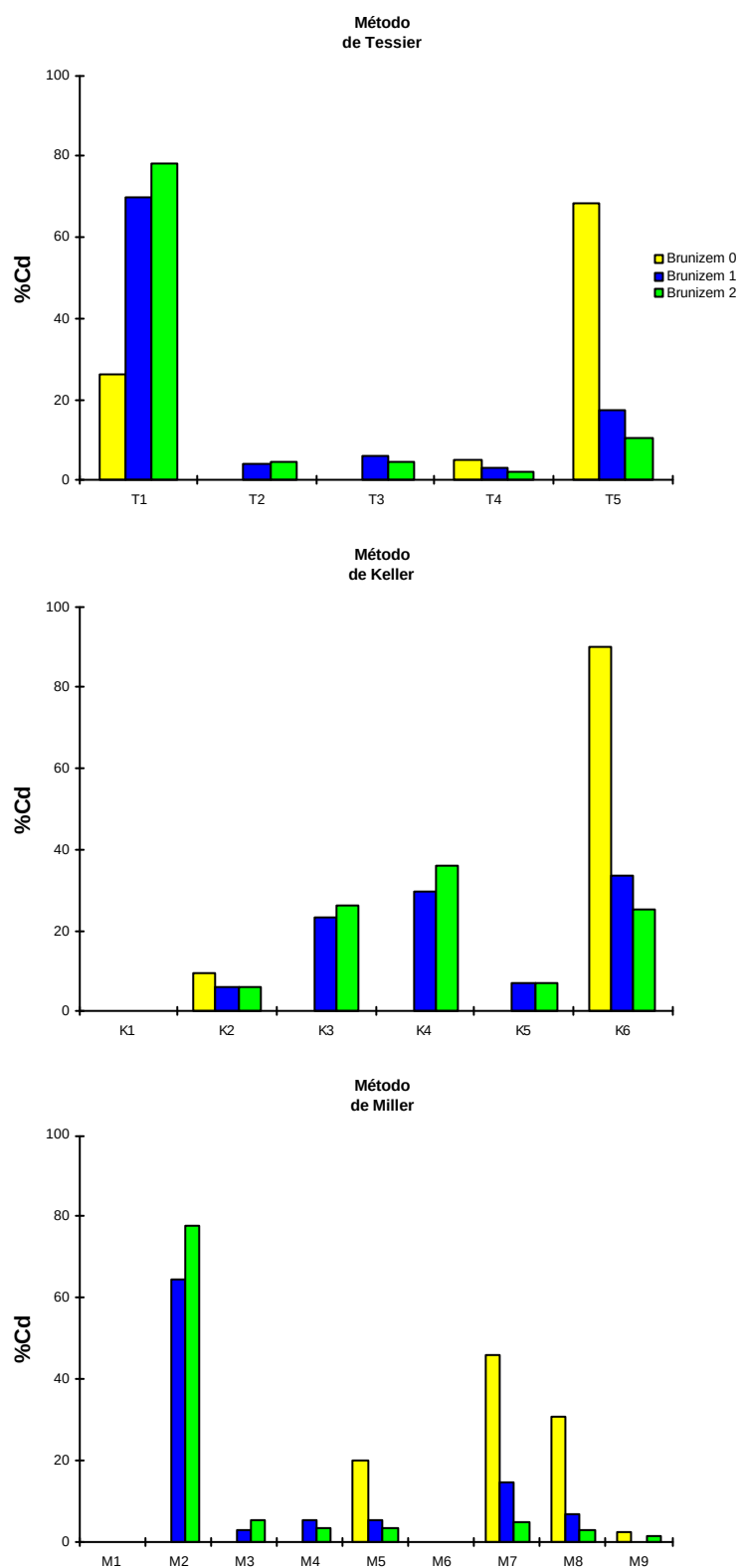


Figura 17. Distribuição percentual de Cd, considerando os diferentes níveis de adição de Cd no solo brunizem

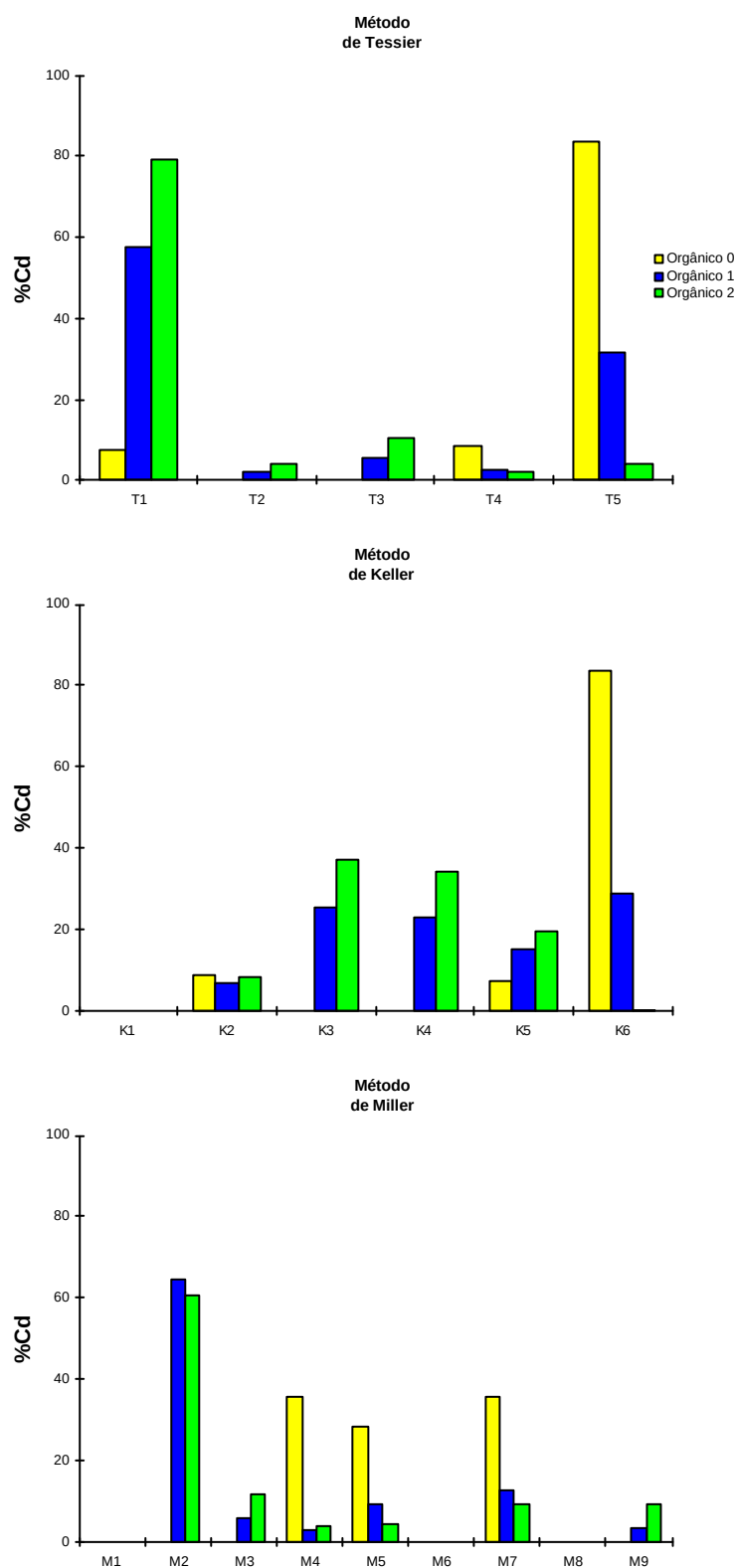


Figura 18. Distribuição percentual de Cd, considerando os diferentes níveis de adição de Cd no solo orgânico

No método de Keller, tem-se também uma redução da percentagem na fração residual e com conseqüente acréscimos nas frações associadas aos óxidos, nos solos orgânico e brunizem, e lábil e óxido para o latossolo. Esta distribuição, observada para o método de Keller, no solo latossolo, em relação aos outros, deve-se, provavelmente, ao maior teor de sítios de ligação encontrados nos solos orgânico e brunizem (matéria orgânica e óxidos amorfos de ferro e alumínio). Segundo McBride (1989), a adsorção depende diretamente do grau de cristalização e da presença de grupos funcionais na superfície do adsorvente. O latossolo, por ser mais intemperizado, apresentou um teor maior de óxidos cristalinos e menos óxidos amorfos e matéria orgânica que os outros solos (Tabela 7).

O latossolo foi o que apresentou a maior percentagem de Cd extraído, na fração lábil, podendo-se concluir que neste solo o perigo de contaminação ambiental é maior, pois o Cd teve uma afinidade menor pelos óxidos altamente cristalizados. Além disto, um menor pH nos solos latossolo e orgânico (Tabela 7) desfavorece a adsorção específica na superfície de óxidos, oxihidróxidos de Fe e Al (Sposito, 1989, citado por Araújo, 1998).

4.1.3.2 EXTRAÇÃO DO Cd SOLÚVEL EM ÁCIDO E ESPECIFICAMENTE TROCÁVEL

Nos métodos de Tessier e de Miller (Tabela 30), o Cd extraído aumentou significativamente para os solos brunizem e orgânico, conforme o aumento do nível do metal adicionado ao solo. Para o latossolo não houve um comportamento dominante.

Nesta fração, pelo método de Miller, Cu extraível (M3) + ácido solúvel (M4), foi significativamente maior para todos os solos e níveis, exceto para o nível 0 do brunizem, quando comparado ao extraído por Tessier (Tabela 30). Isto pode ser explicado da seguinte maneira: a extração do latossolo pelo MgCl_2 1 mol L^{-1} , da extração anterior (T1), pode ter retirado pequena quantidade do metal mais covalentemente ligado, pois mesmo com as duas extrações do adsorvido do método de Miller, com diferentes tempos de extração e menor relação solo/solução extratora (Tabela 14), o acumulado dos dois métodos (fração lábil + adsorvido) não diferiu significativamente (Tabela 31).

Os reagentes do método de Miller para a fração solúvel em ácido e especificamente trocável, $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ e CH_3COOH), podem ter retirado Cd de frações posteriores pela elevada acidez do ácido acético utilizado ($\text{pH}=2,5$) e do alto poder de deslocamento e complexação do Cu (nos solos brunizem e orgânico). Ma & Uren (1995) observaram que o tampão acetato (em pH 4,7 e 5,0) extraia metais traços associados a frações posteriores (óxido de Mn e matéria orgânica), pois quanto menor o pH maior a dissolução do óxido de Mn facilmente reduzível, que poderia, então, reagir com a matéria orgânica, liberando os metais associados. MacLaren & Crawford (1973), e Gupta e Chen (1975), citados por Beckett (1989), verificaram que um valor menor de pH levava a um ataque parcial de óxidos de Fe e Mn.

Um outro fator que favorece a maior extração no método de Miller é que tem-se duas extrações para a fração solúvel em ácido e especificamente trocável (a primeira com 16 horas e a segunda com 8 horas), e relação

solo/solução extratora bem diferente, se comparada ao tampão de pH=5,0 do método de Tessier.

Tabela 30. Extração de Cd solúvel em ácido e especificamente trocável (mg de Cd kg⁻¹ de solo)

Amostra de solos	Métodos		
	Tessier		Miller
	T2	M3+M4	
Latossolo 0	0,00 b B	0,30 ab A	
Latossolo 1	0,07 ab B	0,27 b A	
Latossolo 2	0,17 a B	0,41 a A	
Média Latos	0,08 b B	0,33 c A	
Brunizem 0	0,00 c A	0,00 c A	
Brunizem 1	0,21 b B	0,45 b A	
Brunizem 2	0,42 a B	0,86 a A	
Média Bruni	0,21 a B	0,44 b A	
Orgânico 0	0,00 c B	0,46 b A	
Orgânico 1	0,11 b B	0,46 b A	
Orgânico 2	0,40 a B	1,51 a A	
Média Organ	0,17 a B	0,81 a A	
Solos	0,15 B	0,52 A	

* Comparação das amostras pelo teste de Tukey, em a nível de significância de 5%. Resultados com letras iguais não diferem significativamente. Letras minúsculas, comparação entre linhas. Letras maiúsculas, comparação entre colunas.

O Cu(NO₃)₂ não conseguiu extrair Cd em quantidades detectáveis no latossolo, diferentemente do que ocorreu no brunizem e orgânico (Figuras 16, 17 e 18), provavelmente porque no latossolo o metal estava mais frouxamente ligado, saindo então, na fração anterior. Já no brunizem e orgânico, por se ligar mais fortemente aos sítios de adsorção (Tabela 1) deslocou o Cd mais fortemente associado aos óxidos e à matéria orgânica do solo.

Tabela 31. Extração acumulada até Cd solúvel em ácido ou especificamente trocável (em mg de Cd kg⁻¹ de solo)

Amostra de solos	Métodos			
	Tessier		Miller	
	T1+T2		M1+M2+M3+M4	
Latossolo 0	0,00	c B	0,30	c A
Latossolo 1	3,84	b A	3,46	b A
Latossolo 2	7,71	a A	7,25	a A
Média Latos	3,86	ab A	3,67	a A
Brunizem 0	0,34	c A	0,00	c B
Brunizem 1	3,85	b A	3,81	b A
Brunizem 2	7,80	a A	8,17	a A
Média Bruni	4,00	a A	3,99	a A
Orgânico 0	0,10	c A	0,46	c A
Orgânico 1	2,97	b B	3,66	b A
Orgânico 2	7,85	a A	7,24	a B
Média Organ	3,64	b A	3,79	a A
Solos	3,83	A	3,82	A

Comparação das amostras pelo teste de Tukey, em nível de significância de 5%. Resultados com letras iguais não diferem significativamente. Letras minúsculas, comparação entre linhas. Letras maiúsculas, comparação entre colunas.

No nível 2, tanto no solo brunizem quanto no solo orgânico, a quantidade extraída foi superior a 3 vezes, em relação ao nível 1 para a fração Cu extraível. Porcentualmente, em relação ao total extraído em cada amostra, a quantidade extraída foi menor que duas vezes, em relação aos níveis 1 e 2 para o brunizem e orgânico. Em princípio, poderia se inferir que, quanto maior a contaminação do solo, maior importância desta fase, já que esta aumentou porcentualmente em relação ao total extraído, dentro de cada nível e dentro de cada solo (Figura 16, Figura 17 e Figura 18).

4.1.3.3 EXTRAÇÃO DO Cd LIGADO AOS ÓXIDOS

Na literatura (Ure et al., 1993, Alloway, 1988), até pelos reagentes utilizados, encontrou-se que as frações lábil e solúvel em ácido e

especificamente trocável, constituiriam as frações mais biodisponíveis, enquanto que as frações ligadas aos óxidos, matéria orgânica e residual seriam as frações mais estáveis e de menor solubilidade, portanto, pouco ou não biodisponíveis. Na extração do Cd, o método de Keller apresenta um comportamento diferente em relação aos outros dois métodos, pois não apresenta a fração solúvel em ácido, que poderia extrair parte do Cd adsorvido na superfície de óxidos amorfos e matéria orgânica

O reagente para o óxido de Mn do método de Keller (K3) extraiu mais Cd que o de Miller (M5) (Figuras 16, 17 e 18). Neste método tem-se um tempo maior de extração, i.e, 2 horas (Keller) em relação a 0,5 hora (Miller); maior concentração de K3 (10 vezes maior), comparado ao M5 (Tabela 14). O pH é menos ácido quando comparado ao de Miller, porém, esta diferença deve-se principalmente aos extratores utilizados para as frações anteriores do método de Miller. No acumulado (exclusive fração óxido), conseguiram extrair quantidades superiores a 50% do Cd em todos os solos, enquanto que no método de Keller o máximo que se conseguiu extrair (na média de cada solo) foi de 25%. Na Tabela 33 o acumulado da fração óxido do método de Miller foi superior a todas as amostras do método de Keller.

Pelo método de Miller, nos solos latossolo e brunizem, não houve diferença significativa entre o extraído e os níveis adicionados do metal, dentro do mesmo solo (Tabela 32). O mesmo aconteceu com o extraído pelo método de Tessier. Como o método de Miller, no acumulado até a fração solúvel em ácido, não apresentou diferença significativa em relação ao de Tessier para estes dois solos, isto poderia significar que o reagente do método de Tessier dissolveu apenas parcialmente os óxidos, ou que os

extratores do método de Miller estariam retirando não somente o Cd associado aos óxidos, o nativo do solo, mas também de frações posteriores, já que sistematicamente extraiu mais Cd que o de Tessier.

Tabela 32. Extração de Cd ligado aos óxidos (em mg de Cd kg⁻¹ de solo)

Amostras de solos	Métodos					
	Tessier		Keller		Miller	
	T3		K3+K4		M5+M7+M8	
Latossolo 0	0,00	b B	0,00	c B	0,85	a A
Latossolo 1	0,00	b C	1,81	b A	0,90	a B
Latossolo 2	0,07	a C	4,15	a A	0,85	a B
Média Latos	0,02	b C	1,99	b A	0,87	b B
Brunizem 0	0,00	b B	0,00	c B	1,25	a A
Brunizem 1	0,31	a C	2,76	b A	1,40	a B
Brunizem 2	0,43	a C	5,82	a A	1,10	a B
Média Bruni	0,25	a C	2,86	a A	1,25	a B
Orgânico 0	0,00	c B	0,00	c B	0,83	b A
Orgânico 1	0,29	b C	2,41	b A	1,12	a B
Orgânico 2	0,97	a B	6,74	a A	1,31	a B
Média Organ	0,42	a C	3,05	a A	1,09	a B
Solos	0,23	C	2,63	A	1,07	B

* Comparação das amostras pelo teste de Tukey, em nível de significância de 5%. Resultados com letras iguais não diferem significativamente. Letras minúsculas, comparação entre linhas. Letras maiúsculas, comparação entre colunas.

Pelos valores encontrados na extração do Fe, percebe-se que os reagentes M7 e M8 são fortes solubilizadores de óxidos, e que a hidroxilamina, apesar da concentração do reagente K4 (1 mol L⁻¹) do método de Keller, tem pouco efeito no ataque dos óxidos. Observa-se, aqui, a pouca eficiência da hidroxilamina (K4) usada para dissolver os óxidos de ferro. A provável razão de se ter na fração óxido (método de Miller) Cd de frações posteriores (residual), é que, segundo LeRiche & Weir (1963), citados por Beckett (1989), o ácido oxálico pode atacar também minerais silicatados.

No latossolo, apesar disto, o acumulado extraído para os níveis 1 e 2, não diferiu significativamente para os métodos de Tessier e de Miller. Para o brunizem, o método de Miller foi significativamente maior que o de Tessier, e no solo orgânico só não teve o mesmo resultado para o nível 2 de aplicação (Tabela 33).

Tabela 33. Extração acumulada de Cd ligado aos óxidos (em mg de Cd kg⁻¹ de solo)

Amostras de solos	Métodos					
	Tessier		Keller		Miller	
	T ⁽¹⁾		K ⁽²⁾		M ⁽³⁾	
Latossolo 0	0,00	c B	0,16	c B	1,15	c A
Latossolo 1	3,89	b A	3,23	b B	4,36	b A
Latossolo 2	7,79	a A	7,11	a B	8,10	a A
Média Latos	3,90	b B	3,50	a C	4,54	c A
Brunizem 0	0,34	c B	0,12	c B	1,25	c A
Brunizem 1	4,16	b B	3,08	b C	5,21	b A
Brunizem 2	8,23	a B	6,38	a C	9,26	a A
Média Bruni	4,24	a B	3,19	b C	5,24	a A
Orgânico 0	0,10	c B	0,11	c B	1,29	c A
Orgânico 1	3,26	b B	2,76	b C	4,78	b A
Orgânico 2	8,81	a A	7,57	a B	8,55	a A
Média Organ	4,06	ab B	3,48	ab C	4,87	b A
Solos	4,07	B	3,39	C	4,88	A

⁽¹⁾ Somatório das frações T1, T2 e T3 de Tessier; ⁽²⁾ Somatório das frações K1, K2, K3 e K4 de Keller; ⁽³⁾ Somatório das frações M1, M2, M3, M4, M5, M6, M7 e M8 de Miller.

No método de Keller, para todas as dosagens, dentro de um mesmo solo, houve diferença significativa, demonstrando que por este método o Cd adicionado ao solo estaria chegando até a fração ligada aos óxidos.

Observando a Figura 18, e considerando que no solo orgânico não foi encontrado argila silicatada e nem óxidos, todos os métodos retiraram um percentual razoável de Cd associado aos óxidos e, principalmente no de

Keller que extraiu nos níveis 1 e 2 cerca de 50% e 70%, respectivamente, caracterizando a pouca especificidade desses reagentes para a fração óxido. Segundo Hirner (1992), Morabito (1995) e Nowak (1995), esta falta de especificidade dos extratores é um dos principais responsáveis pela baixa eficiência dos métodos. No método de Keller, se fosse acrescentado um reagente para extrair o Cd solúvel em ácido, este valor encontrado provavelmente seria reduzido.

4.1.3.4 EXTRAÇÃO DO Cd LIGADO À MATÉRIA ORGÂNICA

Verifica-se que na fração orgânica não se conseguiu detectar Cd pelo método de Miller, e isto talvez tenha ocorrido porque os reagentes utilizados nas frações anteriores foram hábeis em retirar também o Cd associado a esta fração, o que é bastante provável, ou então o pirofosfato não foi eficiente em extrair, uma vez que esta fração antecede ainda a aplicação do oxalato, que ataca os óxidos de ferro em duas etapas (Tabela 34), demonstrando, de forma inequívoca, que um número grande de extrações reduz a eficiência do método de extração seqüencial, como observado por Tack et al (1996).

Segundo Bascomb (1968), o pirofosfato de sódio ou de potássio tem pouco efeito em óxidos de ferro e alumínio e, embora quantitativamente não remova a matéria orgânica, parece remover aquelas frações que são mais ativas em ligar os metais. Miller et al (1986) mostraram que o pirofosfato era muito mais efetivo em remover metais pesados da fração orgânica que o NaOCl e H₂O₂.

Tabela 34. Extração de Cd ligado à matéria orgânica (em mg de Cd.kg⁻¹ de solo)

Amostras de solos	Métodos					
	Tessier		Keller		Miller	
	T4		K5		M6	
Latossolo 0	0,00	b A	0,00	c A	0,00	a A
Latossolo 1	0,00	b B	0,19	b A	0,00	a A
Latossolo 2	0,08	a B	0,25	a A	0,00	a C
Média Latos	0,03	b B	0,16	c A	0,00	a B
Brunizem 0	0,07	b A	0,00	c B	0,00	a B
Brunizem 1	0,15	a B	0,38	b A	0,00	a C
Brunizem 2	0,18	a B	0,67	a A	0,00	a C
Média Bruni	0,13	a B	0,36	b A	0,00	a C
Orgânico 0	0,11	b A	0,10	c A	0,00	a B
Orgânico 1	0,14	b B	0,76	b A	0,00	a C
Orgânico 2	0,22	a B	1,83	a A	0,00	a C
Média Organ	0,16	a B	0,90	a A	0,00	a C
Solos	0,11	B	0,47	A	0,00	C

* Comparação das amostras pelo teste de Tukey, em nível de significância de 5%. Resultados com letras iguais não diferem significativamente. Letras minúsculas, comparação entre linhas. Letras maiúsculas, comparação entre colunas.

No método de Keller, para todos os solos, verifica-se um acréscimo entre as dosagens dentro de cada solo, o que corresponderia que o Cd adicionado estaria adsorvido na fração orgânica. A não detecção de Cd, pelo método de Miller, e no caso do de Tessier, para os níveis 1 e 2 de todos os solos, o fato de estas amostras serem significativamente menores que aquelas do de Keller, pode ter como explicação que os reagentes utilizados para as frações anteriores, nos métodos de Miller e Tessier, extraíram o Cd ligado também à matéria orgânica. Isto é confirmado na Tabela 35, com a extração acumulada de Cd, pelos respectivos métodos. No latossolo e brunizem, o acumulado extraído pelos métodos de Tessier e de Miller não diferem tanto. No solo orgânico (à exceção do nível 2 do solo orgânico), o método de Miller extraiu mais que os outros métodos, e isto sem contar com as extrações dos óxidos amorfos (M7) e cristalinos (M8).

No latossolo, o maior teor de óxidos cristalinos, o menor teor de matéria orgânica (e, portanto, o menor número de sítios disponíveis para a adsorção), e o baixo pH, podem ter resultado numa extração maior nas frações anteriores e, provavelmente o Cd da matéria orgânica tenha sido adsorvido fracamente, através da formação de complexos de esfera externa (Sposito, 1989, citado por Araújo, 1998).

No brunizem, apesar do maior teor de matéria orgânica e do pH do solo mais elevado, o Cd provavelmente estava também adsorvido fracamente. A primeira reação de hidrólise, que favorece a ligação do Cd com os compostos do solo, acontece num pH mais elevado que o deste solo (5,9). Segundo Hsu (1989), citado por Araújo (1998), os cátions de menor afinidade pelo O, por exemplo o Cd, podem liberar o H^+ da água ou do OH da superfície dos óxidos, apenas em maiores valores de pH, formando complexos do tipo Al-OH-M. Para aqueles com alta afinidade (Cr, Cu, Pb), o H^+ pode ser liberado mesmo em baixos valores de pH, formando complexos do tipo Al-O-M.

No método de Tessier, observa-se um ligeiro acréscimo do Cd extraído no solo orgânico, do nível 1 para 2, o que, a princípio, corresponderia ao Cd adicionado chegando a esta fração. Entretanto, ocorreu um decréscimo no valor percentual, mostrando que pelo método de Tessier, quanto maior for a dosagem do metal pesado adicionado, maior será a extração pelos reagentes anteriores. Verifica-se também para o latossolo, tanto no método de Tessier quanto no de Keller, que as quantidades extraídas de Cd foram menores em relação aos outros dois solos, provavelmente devido à menor quantidade de matéria orgânica presente (Tabela 7), menor pH neste solo, o que dificulta a ligação do metal.

Pelos valores de concentração do Cd extraído pelo método de Tessier na matéria orgânica, e pela distribuição deste nas (Figura 16, Figura 17 e Figura 18), provavelmente aconteceu a readsorção do Cd, proveniente da fração anterior e que, provavelmente, foi pequena porque grande parte dele já fora extraído antes, até pelas características de ligação deste metal aos sítios de adsorção do solo.

Na média do acumulado extraído de Cd até a fração orgânica (Tabela 35), para todos os solos, o método de Tessier extraiu tanto quanto o método de Miller. Neste ainda haverá mais duas extrações (frações dos metais associados aos óxidos amorfo e cristalino). Quando forem acrescentadas às extrações restantes de Miller, o acumulado será superior ao do método de Tessier e ao do de Keller (Tabela 33).

4.1.3.5 FRAÇÃO DO Cd RESIDUAL

No latossolo, nas amostras em que foi adicionado Cd não houve diferença significativa entre a fração residual do extraído pelo método de Tessier e a do de Miller, nem na de Tessier e na de Keller e porém, o residual entre os métodos de Miller e o de Keller teve significativa diferença como pode ser observado na Tabela 36. Considerando a média dos níveis no latossolo, o método de Miller teve um residual significativamente menor e, provavelmente, devido ao maior número de extratores anteriores, associado ao comportamento mais frouxo de ligação do Cd aos sítios de adsorção dos compostos do solo.

Tabela 35. Extração acumulada de Cd até a fração orgânica (mg de Cd.kg⁻¹ de solo)

Amostras de solos	Métodos					
	Tessier		Keller		Miller	
	T ⁽¹⁾		K ⁽²⁾		M ⁽³⁾	
Latossolo 0	0,00	c B	0,20	c A	0,59	c A
Latossolo 1	3,90	b A	3,42	b A	3,64	b A
Latossolo 2	7,87	a A	7,35	a B	7,45	a B
Média Latos	3,94	b A	3,66	b B	3,89	b A
Brunizem 0	0,41	c A	0,16	d A	0,26	c A
Brunizem 1	4,31	b A	3,45	c B	4,09	b A
Brunizem 2	8,41	a A	7,05	b B	8,51	a A
Média Bruni	4,38	a A	3,55	b B	4,29	a A
Orgânico 0	0,21	c B	0,21	d B	0,83	c A
Orgânico 1	3,40	b B	3,52	c B	4,13	b A
Orgânico 2	9,03	a A	9,40	a A	7,66	a B
Média Organ	4,21	a A	4,38	a A	4,21	a A
Solos	4,18	A	3,86	B	4,13	A

⁽¹⁾ Somatório do Pb extraído pelos reagentes T1+T2+T3+T4, por Tessier; ⁽²⁾ Somatório do Pb extraído pelos reagentes K1+K2+K3+K4+K5, por Keller; ⁽³⁾ Somatório do Pb extraído pelos reagentes M1+M2+M3+M4+M5+M6, por Miller.

No solo brunizem e nos níveis onde adicionou-se o metal, a fração residual pelo método de Miller foi significativamente menor que o de Tessier, e este que o de Keller. Como neste solo há um teor maior de argila silicatada (Tabela 7), parte do Cd associado ao residual pode ter sido retirado pelos reagentes M7 e M8 do método de Miller. Segundo Le Riche & Weir (1963), citados por Beckett (1989), o reagente oxalato ácido de amônio, além de atacar os óxidos de ferro e alumínio, podem atacar também argila silicatada.

Como os reagentes dos outros métodos não conseguem solubilizar os óxidos (amorfo ou não) em grande quantidade, esta diferença significativa para o brunizem e latossolo provavelmente deve-se aos reagentes M7 e M8, que solubilizaram os óxidos (e os metais associados a

estes) e que nos outros métodos passaram para a fase residual (Figura 16 e Figura 17).

Tabela 36. Extração do Cd residual (em mg de Cd.kg⁻¹ de solo)

Amostras solos	Métodos					
	Tessier		Keller		Miller	
Latossolo 0	1,10	a A	0,96	b A	0,01	b B
Latossolo 1	1,20	a AB	1,68	a A	0,74	a B
Latossolo 2	1,10	a AB	1,62	a A	0,87	a B
Média Latos	1,14	a A	1,42	b A	0,54	a B
Brunizem 0	0,88	a A	1,13	c A	0,03	a B
Brunizem 1	0,90	a B	1,76	b A	0,00	b C
Brunizem 2	1,00	a B	2,36	a A	0,15	a C
Média Bruni	0,93	a B	1,75	a A	0,06	b C
Orgânico 0	1,08	a A	1,08	a A	0,00	c B
Orgânico 1	1,57	a A	1,44	a A	0,18	b B
Orgânico 2	0,38	b AB	0,01	b B	0,86	a A
Média Organ	1,01	a A	0,85	c A	0,35	ab B
Solos	1,02	B	1,34	A	0,32	C

* Comparação das amostras pelo teste de Tukey, em nível de significância de 5%. Resultados com letras iguais não diferem significativamente. Letras minúsculas, comparação entre linhas. Letras maiúsculas, comparação entre colunas.

No brunizem, na extração do Cd, o método de Miller apresentou um residual sistematicamente menor que o de Keller.

No solo orgânico, devido provavelmente ao maior número de fases, no método de Miller, e ao fato de o oxalato ácido de amônio poder também extrair ferro e alumínio de complexos orgânicos e, o metal pesado associado a estes, possivelmente até mais eficientemente que o pirofosfato (Le Riche, 1963; Jarvis, 1986; Jeanroy et al., 1986; citados por Beckett 1989; McKeague, 1967; Chao & Zhou, 1983), o método de Miller (na média das dosagens) teve um residual significativamente menor que os outros métodos (Tabela 36).

4.1.4 EXTRAÇÃO DO Pb

4.1.4.1 FRAÇÃO LÁBIL

Verifica-se na Tabela 37, que no Brunizem, o Pb ligou-se a formas mais estáveis do solo que o Cd. Não foi possível detectar Pb na fração lábil deste solo, apesar da capacidade dos diferentes reagentes dos métodos utilizados (exceção da amostra Brunizem 2 extraída pelo método de Tessier). Tal situação deve ter sido favorecida pelas seguintes razões: (i) maior pH deste solo (5,9) comparado com os outros solos, o que facilitaria a hidrólise do Pb, podendo levar à formação de ligações mais covalentes do metal com os compostos do solo (Gerth e Brumer, 1983, citado por McBride, 1989), (ii) maior teor de óxidos amorfos de ferro e Mn, que proporcionariam uma quantidade maior de sítios disponíveis para a ligação; e (iii) maior capacidade do Pb, em relação ao Cd, em se ligar a fases mais estáveis do solo, como pode ser observado na Tabela 1.

Observa-se na Figura 19, Figura 20 e Figura 21 que, quanto maior a dosagem adicionada de Pb, maior a extração na fração lábil, inclusive com um aumento na porcentagem extraída. Isto foi observado para os 3 métodos e nos 3 solos, principalmente no latossolo. Pela quantidade extraída de chumbo, apesar da grande diferença entre os extratores, percebe-se que esse elemento apresentou a mesma tendência do Cd, uma biodisponibilidade crescente na seguinte ordem: brunizem < orgânico < latossolo, com o aumento do nível aplicado, correlacionado ao teor dos sítios de adsorção, pH do solo e teor de óxidos amorfos de Fe e Mn.

Tabela 37. Extração do Pb lábil (em mg de Pb.kg⁻¹ de solo)

Amostras de solos	Métodos					
	Tessier		Keller		Miller	
	T1		K1+K2		M1+M2	
Latossolo 0	0,00	c B	5,31	b A	0,00	c B
Latossolo 1	30,89	b A	8,02	b B	10,67	b B
Latossolo 2	66,08	a A	11,89	a B	67,33	a A
Média Latos	32,32	a A	8,40	a C	26,00	a B
Brunizem 0	0,00	b A	0,00	a A	0,00	a A
Brunizem 1	0,00	b A	0,00	a A	0,00	a A
Brunizem 2	9,85	a A	0,00	a B	0,00	a B
Média Bruni	3,28	c A	0,00	b B	0,00	c B
Orgânico 0	2,58	c A	0,00	a B	0,00	b B
Orgânico 1	15,29	b A	0,00	a B	0,00	b B
Orgânico 2	44,32	a B	0,00	a C	59,60	a A
Média Organ	20,73	b A	0,00	b B	19,87	b A
Solos	18,78	A	2,80	C	15,29	B

(*) Comparação das amostras pelo teste de Tukey, em nível de significância de 5%. Resultados com letras iguais não diferem significativamente. Letras minúsculas, comparação entre linhas. Letras maiúsculas, comparação entre colunas.

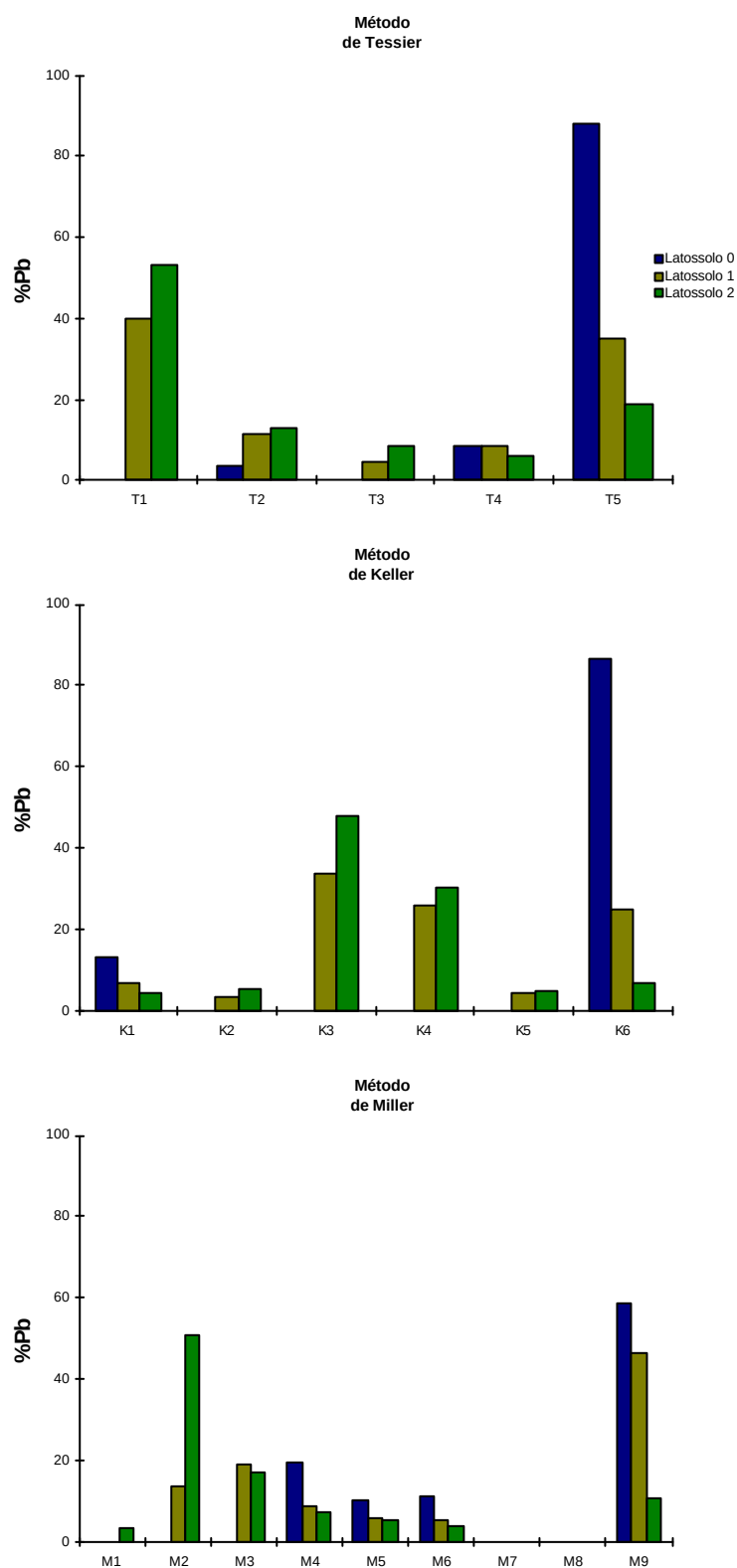


Figura 19. Distribuição percentual de Pb, considerando os diferentes níveis de adição Pb no solo latossolo.

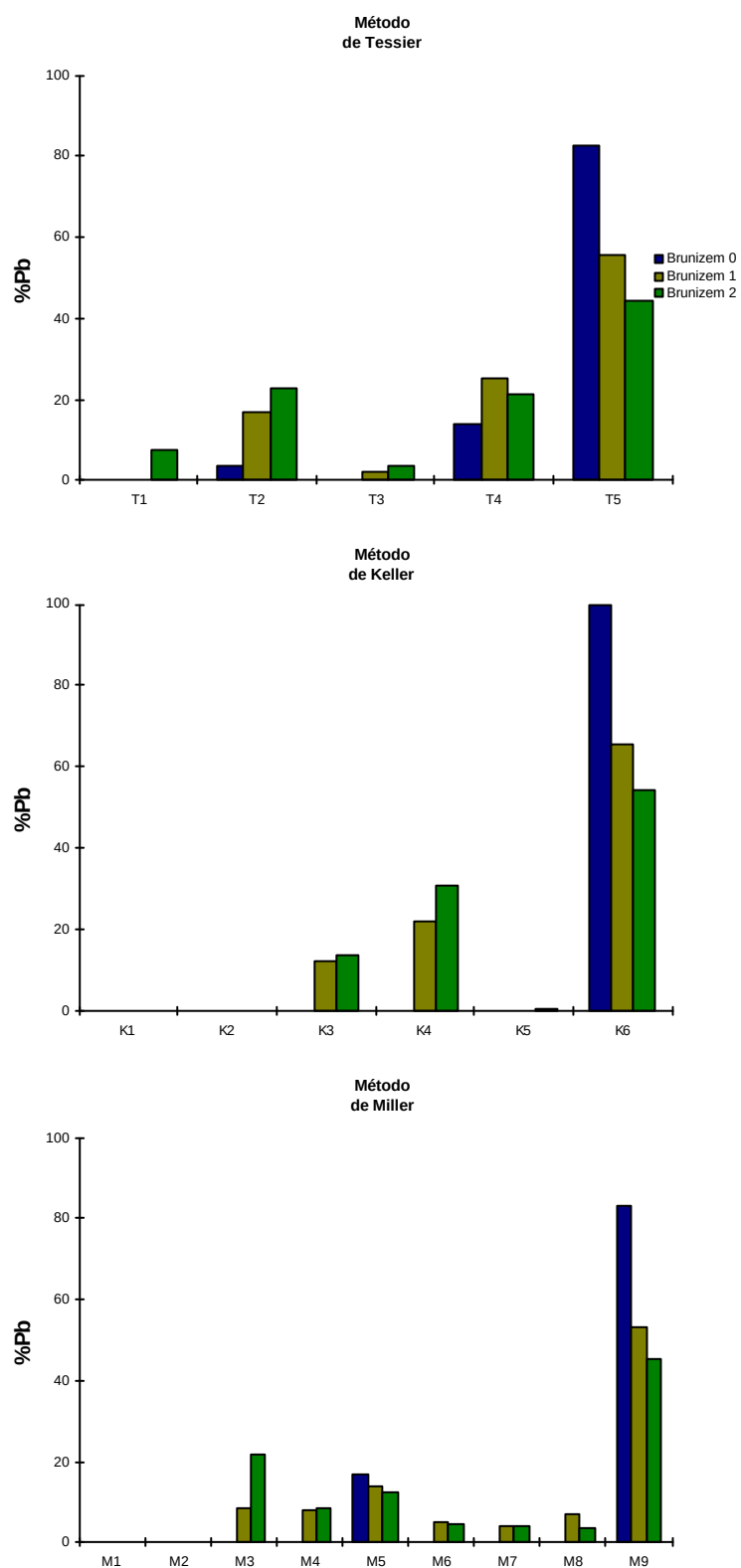


Figura 20. Distribuição percentual de Pb, considerando os diferentes níveis de adição de Cd e Pb no solo brunizem.

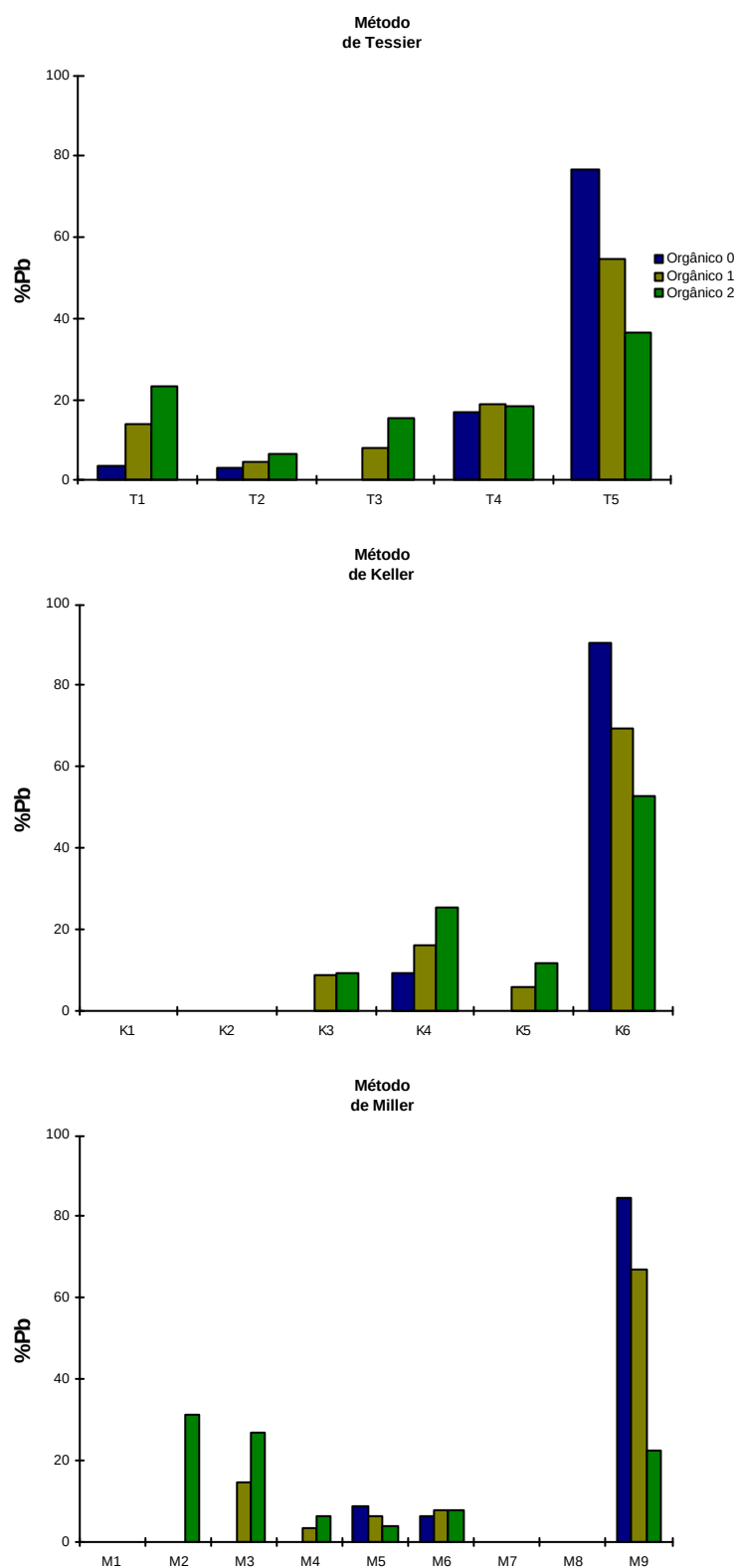


Figura 21. Distribuição percentual de Pb, considerando os diferentes níveis de adição de Cd e Pb no solo orgânico.

4.1.4.2 EXTRAÇÃO DO Pb SOLÚVEL EM ÁCIDO E ESPECIFICAMENTE TROCÁVEL

Observando-se a Tabela 38 e as Figura 19, 20 e 21, verifica-se que no método de Tessier todos os solos e níveis apresentaram um aumento, tanto na quantidade quanto na porcentagem extraída o, que permite considerar a importância desta fração com o aumento da quantidade de Pb adicionado ao solo. A fração de Pb adsorvido, extraída com $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, aumentou em todos os solos e com o nível aplicado. No entanto, somente para os solos brunizem e orgânico é que esta fração também aumentou porcentualmente (em relação ao total extraído) chegando a quase 2 vezes no orgânico e 2,5 vezes no brunizem. Conforme visto na Tabela 1, a adsorção de Pb é mais forte do que a de Cd nos solos estudados. Percebe-se que em relação ao Cd, o Pb caminha mais para uma situação de ligações mais fortes e, aí, os extratores utilizados após a fração lábil, passam a ter maior importância.

Para todos os solos, nas amostras em que se adicionou Pb, o somatório das frações M3 e M4, do método de Miller conseguiu extrair significativamente mais Pb que o T2 de Tessier, exceto para a amostra Brunizem 1 (Tabela 38).

Tabela 38. Extração de Pb solúvel em ácido ou especificamente trocável (em mg de Pb kg⁻¹ de solo).

Amostras de solos	Métodos			
	Tessier		Miller	
	T2		M3+M4	
Latossolo 0	1,35	c B	7,81	c A
Latossolo 1	8,96	b B	21,68	b A
Latossolo 2	16,12	a B	31,04	a A
Média Latos	8,81	b B	20,18	b A
Brunizem 0	1,37	c A	0,00	c B
Brunizem 1	14,05	b A	14,10	b A
Brunizem 2	29,40	a B	38,54	a A
Média Bruni	14,94	a B	17,55	b A
Orgânico 0	1,96	b A	0,00	c B
Orgânico 1	5,19	b B	19,96	b A
Orgânico 2	12,55	a B	63,94	a A
Média Organ	6,57	b B	27,97	a A
Solos	10,11	B	21,90	A

* Comparação das amostras pelo teste de Tukey, em nível de significância de 5%. Resultados com letras iguais não diferem significativamente. Letras minúsculas, comparação entre linhas. Letras maiúsculas, comparação entre colunas.

A fração Cu extraível do método de Miller no solo orgânico, em relação ao extraído pelo de Tessier (tampão), foi 3 vezes maior para o nível 1, e maior que 4 vezes para o nível 2. O Pb extraído pelo Cu(NO₃)₂ nestes solos, parece ser o Pb adsorvido da matéria orgânica dos solos e/ou da fração dos óxidos amorfos de Fe, Mn e Al, já que o Pb da fração orgânica do método de Tessier foi bastante superior ao somatório da fração orgânica, mais a fração do Pb ligado aos óxidos do solo do método de Miller, e principalmente no nível 2, que no de Tessier, chega a ser 3 vezes maior que o somatório de todas as frações associadas aos óxidos do Miller.

Tabela 39. Extração acumulada de Pb solúvel em ácido ou especificamente trocável (mg de Pb.kg⁻¹ de solo)

Amostra de solos	Métodos			
	Tessier		Miller	
	T1+T2		M1+M2+M3+M4	
Latossolo 0	1,35	c B	7,81	c A
Latossolo 1	39,86	b A	32,35	b B
Latossolo 2	82,20	a B	98,37	a A
Média Latos	41,14	a B	46,18	a A
Brunizem 0	1,37	c A	0,00	c B
Brunizem 1	14,05	b A	14,10	b A
Brunizem 2	39,25	a A	38,54	a A
Média Bruni	18,22	c A	17,55	b A
Orgânico 0	4,54	c A	0,00	c B
Orgânico 1	20,47	b A	19,96	b A
Orgânico 2	56,87	a B	123,54	a A
Média Organ	27,29	b B	47,83	a A
Solos	28,88	B	37,19	A

Comparação das amostras pelo teste de Tukey, em nível de significância de 5%. Resultados com letras iguais não diferem significativamente. Letras minúsculas, comparação entre linhas. Letras maiúsculas, comparação entre colunas.

Na Tabela 1 observa-se que, para alguns óxidos amorfos, o cobre é adsorvido mais seletivamente que o Pb, podendo, portanto, deslocar este último de óxidos. Estes solos, além disto, têm mais matéria orgânica e o Cu tem uma forte ligação com ela (alto poder de complexação), o que poderia levar ao deslocamento do Pb mais fortemente ligado à matéria orgânica.

O acumulado de Pb extraído pelos métodos de Tessier e de Miller, até a fração solúvel em ácido e especificamente trocável, não diferiu estatisticamente para o solo brunizem, independente do nível aplicado. Nos solos orgânico e latossolo, na média dos níveis adicionados, o método de Miller extraiu significativamente mais que o de Tessier (Tabela 39).

4.1.4.3 EXTRAÇÃO DO Pb LIGADO AOS ÓXIDOS

No método de Miller (Figuras 19, 20 e 21), a quantidade de Pb extraída nos 3 solos, para o extrator da fração óxidos e oxihidróxidos de Mn (M5), e o extraído no solo brunizem nas frações dos óxidos de Fe amorfo e cristalino, provavelmente demonstram a real quantidade do metal associada aos óxidos de Mn e Fe, já que anteriormente foram utilizados reagentes extratores relativamente fortes, inclusive para retirar metais mais covalentemente ligados ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ e CH_3COOH), e um tempo maior de extração e com menor relação solo/extrator e, no entanto, a quantidade extraída parece não diferir significativamente para cada extrator. Observa-se também no método de Keller, para a fração associada ao óxido de Mn (reduzidor moderadamente fraco), que a quantidade extraída foi maior no latossolo. Isto demonstra que este solo tem menor capacidade de adsorver metais pesados, pela menor quantidade de sítios de adsorção em relação aos solos brunizem e orgânico, e também pelo pH mais ácido.

Comparando a extração de Cd (Tabela 33) e Pb (Tabela 41) até a fração óxido nos níveis onde adicionou-se os metais, verifica-se que para o Cd, e em todos os solos, a concentração do acumulado extraído pelo método de Tessier foi significativamente superior ao de Keller. Já a quantidade extraída pelo método de Keller, exclusivamente na fração óxido, foi significativamente superior ao extraído por Tessier (Tabela 32). Como a maior extração pelo método de Tessier aconteceu na fração lábil e, nesta, os extratores do método de Keller retiraram quantidades bem menores, isto confirma que como o Cd é menos adsorvido no solo (em relação ao Pb) e tem uma forte tendência a se ligar ao cloreto (Tabela 13), provavelmente muito do Cd encontrado na fração óxido pelo método de Keller seria o Cd

fracamente adsorvido, i.e, solúvel em ácido e que não foi retirado por não ter o extrator para esta fração no método.

Tabela 40. Extração de Pb associado aos óxidos (em mg de Pb.kg⁻¹ de solo)

Amostras de solos	Métodos							
	Tessier		Keller			Miller		
	T3		K3+K4			M5+M7+M8		
Latossolo 0	0,00	c B	0,00	c B		4,09	a A	
Latossolo 1	3,55	b B	46,21	b A		4,75	a B	
Latossolo 2	10,38	a B	96,75	a A		6,80	a C	
Média Latos	4,64	b B	47,65	a A		5,21	b B	
Brunizem 0	0,00	b B	0,00	c B		6,32	c A	
Brunizem 1	1,94	a C	28,78	b A		21,08	b B	
Brunizem 2	4,73	a C	57,72	a A		25,70	a B	
Média Bruni	2,22	c C	28,84	c A		17,70	a B	
Orgânico 0	0,00	c B	6,56	c A		6,09	a A	
Orgânico 1	8,99	b B	27,34	b A		7,38	a B	
Orgânico 2	28,73	a B	65,90	a A		7,65	a C	
Média Organ	12,57	a B	33,27	b A		7,04	b C	
Solos	6,48	C	36,59	A		9,98	B	

* Comparação das amostras pelo teste de Tukey, em nível de significância de 5%. Resultados com letras iguais não diferem significativamente. Letras minúsculas, comparação entre linhas. Letras maiúsculas, comparação entre colunas.

Para o Pb, à exceção do acumulado extraído no solo orgânico, o método de Keller extraiu quantidades significativamente superiores ao do método de Tessier, tanto em relação ao acumulado quanto ao extraído na fração óxido (Tabela 41). Comparativamente ao Cd, o Pb está fortemente ligado aos óxidos amorfos do brunizem (adsorvido mais especificamente), pois mesmo com valores de complexação do cloreto com o Pb sendo próximas ao de Cd-Cl, retirou-se uma quantidade menor de Pb na fração lábil. No solo brunizem, o acumulado do Pb extraído até a fração solúvel em ácido foi estatisticamente diferente para os métodos de Tessier e de Miller. No entanto, a quantidade extraída na fração óxido pelo de Tessier foi

significativamente menor (para os níveis 1 e 2), que os métodos de Keller e de Miller. O extraído pela fração do óxido de Mn nos métodos de Keller e Miller foi superior ao extraído pelo método de Tessier (T3).

No latossolo, observa-se na (Figura 19), que o somatório das frações lábil e solúvel em ácido e especificamente trocável, nos métodos de Tessier e de Miller, foi menor que o somatório da fração óxido do de Keller (K3+K4). Isto demonstra que muito do Pb retirado pelos reagentes das frações K3 e K4, poderia ser extraído anteriormente com uma concentração salina pouco maior que aquela empregada na fração lábil deste método e/ou uma solução que retirasse o metal adsorvido, indicando que boa parte do metal estaria fracamente adsorvido aos compostos do solo. Apesar disto, o acumulado do método de Keller até a fração óxido (Tabela 41), no latossolo, foi superior ao do de Tessier. Como na fração anterior do método de Tessier usou-se tampão acetato, que pode ter solubilizado algum óxido mais facilmente reduzível, e na fração posterior (metal ligado à matéria orgânica (Tabela 42)) as quantidades extraídas pelos métodos de Tessier e de Keller não diferiram significativamente, observa-se que para o Pb, os reagentes do método de Keller podem ter retirado uma quantidade ligada seletivamente aos óxidos.

No solo orgânico, o acumulado do Pb extraído pelo método de Tessier foi superior (na média do solo) ao de Keller. Observa-se aqui (Figura 21) o mesmo comportamento encontrado para o Cd da fração óxido no solo orgânico. Como visto anteriormente, neste solo não detectou-se a presença de argila silicatada e nem de óxidos. No entanto, os métodos de Tessier e de Keller extraíram uma boa porcentagem do Pb associado aos óxidos, mostrando a pouca especificidade dos reagentes

utilizados. O método de Miller teve uma pequena extração na fração associada ao óxido de Mn e não foi encontrado Pb nas frações dos óxidos amorfos e cristalinos, muito provavelmente porque os reagentes anteriores à fração óxido, por este método, retiraram este metal adsorvido, principalmente $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, e CH_3COOH .

Na fração associada aos óxidos de Mn do método de Miller, a porcentagem extraída diminuiu do nível 1 para o 2, em relação ao total. Este decréscimo talvez tenha sido função da capacidade do extrator $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, que nos solos brunizem e orgânico, tiveram como quantidade extraída 2,5 e 3 vezes maior no nível 2 em relação ao 1, respectivamente. No latossolo, a dosagem 2 foi apenas 1,5 vezes maior que o nível 1, porém, na extração da fração lábil, extraiu-se 6 vezes mais no nível 2 que no 1. Esta diferença no comportamento entre os níveis pode significar que parte do Pb do nível 2 teve uma interação menor com os compostos do solo, provavelmente pela diminuição dos sítios de adsorção através do preenchimento destes pelos metais adicionados.

A maior quantidade extraída de Pb associada aos óxidos de Fe, pelo método de Keller, no solo brunizem, talvez tenha ocorrido devido ao CH_3COOH 25%, e não ao reagente principal (hidroxilamina 1M), já que no método de Tessier, somente com o tampão acetato a $\text{pH}=5,0$, foi extraído 14,05 mg de Pb kg^{-1} de solo e 29,40 mg kg^{-1} , para os níveis 1 e 2, respectivamente, e no de Keller extraiu-se na fração do metal associado ao óxido de ferro, para os mesmos níveis, 18,55 e 39,88 mg kg^{-1} , com um pH bem menor ($\text{pH}=2,5$), associado a uma relação solo/extrator menor, e maior tempo de extração em Keller (8 para 5 horas, nos solos com maior teor de Fe). No brunizem (Figura 20), a porcentagem extraída de Pb na fração

associada ao óxido de Mn, no nível 1, foi menor no método de Keller (12,2%) em relação ao de Miller (14,0%), ocorrendo uma inversão no nível 2 (13,9% para 12,2%, respectivamente). Tal situação parece não diferir significativamente, apesar de no método de Miller, o acumulado, até a fração anterior (fração do metal solúvel em ácido e especificamente trocável), ter sido extraído bem mais que o de Keller, demonstrando que para o brunizem, mesmo sendo a concentração de hidroxilamina 10 vezes superior à outra (ambas a frio), não resultou em uma extração maior.

Tabela 41. Extração acumulada de Pb ligado aos óxidos (em mg de Pb kg⁻¹ de solo)

Amostras de solos	Métodos					
	Tessier		Keller		Miller	
	T ⁽¹⁾		K ⁽²⁾		M ⁽³⁾	
Latossolo 0	1,35	c B	5,31	c B	11,90	c A
Latossolo 1	43,41	b B	54,23	b A	37,10	b C
Latossolo 2	92,58	a B	108,63	a A	105,17	a A
Média Latos	45,78	a C	56,06	a A	51,39	b B
Brunizem 0	1,37	c A	0,00	c B	6,32	c A
Brunizem 1	15,99	b C	28,79	b B	35,18	b A
Brunizem 2	43,98	a C	57,72	a B	64,23	a A
Média Bruni	20,45	c C	28,84	c B	35,25	c A
Orgânico 0	4,54	c A	6,57	c A	6,09	c A
Orgânico 1	29,46	b A	27,34	b A	27,34	b A
Orgânico 2	85,59	a B	65,90	a C	131,19	a A
Média Organ	39,88	b B	33,27	b C	54,87	a A
Solos	35,37	C	39,39	B	47,17	A

⁽¹⁾ Somatório das frações T1, T2 e T3 de Tessier; ⁽²⁾ Somatório das frações K1, K2, K3 e K4 de Keller; ⁽³⁾ Somatório das frações M1, M2, M3, M4, M5, M7 e M8 de Miller.

No latossolo (Figura 19), nas frações associadas aos óxidos amorfos e cristalino (método de Miller), não se detectou o metal nestas frações pois provavelmente os reagentes anteriores extraíram todo o Pb que estava associado aos óxidos.

Para os métodos de Tessier e de Keller, houve diferença significativa entre os níveis dentro de um mesmo solo, mostrando que nestes métodos, parte do metal pesado adicionado chega até a fração dos óxidos. No método de Miller, tal fato só aconteceu para o solo brunizem e, como nos outros solos não houve diferença significativa entre os níveis, e considerando também a maior força extratora dos reagentes anteriores, pode-se considerar que o que se extraiu nestes solos foi o Pb, que veio do seu ambiente de origem (Tabela 40).

4.1.4.4 EXTRAÇÃO DO Pb LIGADO À MATÉRIA ORGÂNICA

De todos os métodos, o que mais extraiu Pb ligado à fração orgânica nos solos brunizem e orgânico, foi o de Tessier, se comparado aos outros dois. Quando forem somadas as duas extrações restantes do método de Miller, este terá o acumulado superior aos outros dois. No método de Tessier, para os solos brunizem e orgânico (Tabela 42), verifica-se um aumento na quantidade extraída com o aumento do nível de metal adicionado ao solo, demonstrando que, por este método, o Pb adicionado foi adsorvido a fração orgânica. Entretanto, observou-se também uma redução na porcentagem total extraída, o que leva a se considerar que, com o aumento da dosagem, a contribuição dessa fração na adsorção do Pb diminui.

Tabela 42. Extração do Pb orgânico (em mg de Pb kg⁻¹ de solo)

Amostras de solos	Métodos					
	Tessier		Keller		Miller	
	T4		K5		M6	
Latossolo 0	3,45	a A	0,00	b B	4,65	a A
Latossolo 1	6,67	ab A	3,45	a A	4,14	a A
Latossolo 2	7,59	a A	6,25	a A	4,76	a A
Média Latos	5,91	c A	3,24	b B	4,52	b AB
Brunizem 0	5,10	c A	0,00	b B	0,00	b B
Brunizem 1	21,30	b A	0,00	b C	4,03	a B
Brunizem 2	27,17	a A	1,01	a C	6,00	a B
Média Bruni	17,85	b A	0,34	c C	3,34	b B
Orgânico 0	11,36	c A	0,00	c C	4,52	c B
Orgânico 1	20,39	b A	6,41	b B	8,96	b B
Orgânico 2	34,32	a A	22,76	a B	14,77	a C
Média Organ	22,02	a A	9,72	a B	9,41	a B
Solos	15,26	A	4,43	C	5,76	B

* Comparação das amostras pelo teste de Tukey, em nível de significância de 5%. Resultados com letras iguais não diferem significativamente. Letras minúsculas, comparação entre linhas. Letras maiúsculas, comparação entre colunas.

O método de Tessier conseguiu extrair mais Pb em todos os solos que o de Keller, e que o de Miller nos solos brunizem e orgânico. A diferença observada em relação ao método de Keller pode ser devido à maior extração obtida na fração óxido pelos reagentes K3 e K4, talvez pela menor redistribuição e readsorção do que no método de Tessier. Segundo Rendell et al. (1980), a hidroxilamina 0,04 mol L⁻¹ em 25% de CH₃COOH a 96°C, não ataca a matéria orgânica, porém há uma substancial readsorção de cátions deslocados da mistura reacional, passando para a fração seguinte do método de Tessier. Como o Pb forma ligações mais fortes com os compostos do solo (mesmo em solos ácidos), pode estar acontecendo a extração de uma quantidade do Pb que foi readsorvido a partir da extração anterior, pois apresenta maiores valores extraídos em relação aos outros métodos e, principalmente, para os solos orgânico e brunizem, que

apresentam uma quantidade maior de sítios disponíveis para a adsorção (matéria orgânica e óxidos amorfos no brunizem e matéria orgânica no solo orgânico). A provável redistribuição observada na fração óxido do método de Tessier parece não ser importante no de Keller e, provavelmente, pelo uso da hidroxilamina na temperatura ambiente, o que diminui o poder desta na criação de novos sítios de adsorção.

Na fração orgânica, pelo método de Keller, pode ter acontecido a redistribuição para a fração seguinte (residual), por não se usar o NaCH_3COO no reagente K5, que em T4 e limita a readsorção de metais. No acumulado até a fração óxido, e em todos os solos, o método de Keller extraiu mais que o de Tessier. No entanto, devido à provável readsorção, a fração residual, na média dos solos brunizem e orgânico, foi superior em Keller que em Tessier (Figura 20, Figura 21).

No latossolo, pela baixa extração verificada no método de Keller, os extratores anteriores podem ter atacado a matéria orgânica, retirando o Pb covalentemente ligado (provavelmente nas extrações ácidas de K3 e K4), pois no acumulado até esta fração, o método de Keller foi superior ao de Tessier (Tabela 41) e, ainda, para os solos brunizem e orgânico.

No solo orgânico, na extração do pirofosfato de K (método de Miller), conseguiu-se detectar o Pb adicionado chegando até a fração orgânica.

Tabela 43. Extração acumulada de Pb até a fração orgânica (mg de Pb kg⁻¹ de solo)

Amostras de solos	Métodos					
	Tessier		Keller		Miller	
	T ⁽¹⁾		K ⁽²⁾		M ⁽³⁾	
Latossolo 0	4,81	c B	5,31	c B	16,54	c A
Latossolo 1	50,08	b B	57,68	b A	41,25	b C
Latossolo 2	100,18	a B	114,89	a A	109,93	a A
Média Latos	51,69	b B	59,29	a A	55,91	b AB
Brunizem 0	6,46	c A	0,00		6,32	c A
Brunizem 1	37,29	b A	28,79	b B	29,85	b B
Brunizem 2	71,15	a A	58,74	a B	60,23	a B
Média Bruni	38,30	c A	29,17	c B	32,13	c B
Orgânico 0	15,90	c A	6,57	c B	10,60	c AB
Orgânico 1	49,85	b A	33,75	b B	36,30	b B
Orgânico 2	119,92	a B	88,66	a C	145,95	a A
Média Organ	61,89	a A	42,99	b B	64,28	a A
Solos	50,63	A	43,82	B	50,77	A

⁽¹⁾ Somatório do Pb extraído pelos reagentes T1+T2+T3+T4, por Tessier; ⁽²⁾ Somatório do Pb extraído pelos reagentes K1+K2+K3+K4+K5, por Keller; ⁽³⁾ Somatório do Pb extraído pelos reagentes M1+M2+M3+M4+M5+M6, por Miller.

4.1.4.5 FRAÇÃO DO Pb RESIDUAL

Pelo método de Keller (Tabela 44) e para todos os solos, houve diferença significativa entre as dosagens dentro de cada solo, mostrando que, por este método, o Pb adicionado chegou até a fração residual. No método de Miller e de Tessier, esta característica apareceu somente no brunizem.

Tabela 44. Extração de Pb residual (em mg de Pb kg⁻¹ de solo)

Amostras solos	Métodos					
	Tessier		Keller		Miller	
Latossolo 0	35,29	a A	34,79	a A	23,56	b B
Latossolo 1	27,12	ab AB	19,52	b B	35,95	a A
Latossolo 2	23,46	b A	8,75	c B	13,71	b AB
Média Latos	28,63	c A	21,02	c B	24,41	c AB
Brunizem 0	30,64	c A	37,11	c A	30,78	c A
Brunizem 1	46,43	b AB	54,93	b A	44,51	b B
Brunizem 2	57,32	a B	69,74	a A	58,24	a B
Média Bruni	44,80	b B	53,93	b A	44,51	b B
Orgânico 0	52,48	b A	61,82	c A	57,78	b A
Orgânico 1	59,88	ab B	75,98	b A	73,43	a A
Orgânico 2	69,05	a B	100,30	a A	43,01	c C
Média Organ	60,47	a B	79,37	a A	58,07	a B
Solos	44,63	B	51,44	A	42,33	B

* Comparação das amostras pelo teste de Tukey, em nível de significância de 5%. Resultados com letras iguais não diferem significativamente. Letras minúsculas, comparação entre linhas. Letras maiúsculas, comparação entre colunas.

No método de Keller, na média dos níveis de adição do metal em cada solo, a fração residual foi significativamente superior aos métodos de Tessier e de Miller nos solos orgânico e brunizem. Provavelmente porque parte do metal se ligou à matéria orgânica e aos óxidos amorfos do solo, e este óxido, que foi dissolvido pelo oxalato ácido de amônio pelo método de Miller, foi para a fração residual pelo de Keller. Até a fração óxido do solo brunizem (Tabela 41), o método de Keller foi significativamente superior ao de Tessier. Na fração orgânica (Tabela 43), com o mesmo reagente principal, o método de Tessier extraiu mais que o outro. Pode-se deduzir que o motivo para o residual maior do método de Keller deveu-se provavelmente à redistribuição e readsorção na fração orgânica, pelo não uso de um reagente (NH₄CH₃COO) que impedisse e/ou diminuísse esta questão, como utilizado pelo reagente do método de Tessier (Tabela 14).

Esta provável readsorção pode estar diretamente ligada ao número de sítios de ligação dos óxidos de ferro e alumínio existentes no solo brunizem, junto com a temperatura de extração e, que, pela ineficiência do reagente K5, passou para a fase residual.

No latossolo não houve diferença significativa entre o residual obtido pelo método de Tessier e o de Miller. No entanto, o método de Keller teve um residual menor que o de Miller. Tal resultado deve-se ao maior poder de extração dos reagentes K3 e K4 do método de Keller em extrair mais eficientemente o Pb (Figura 19), e que no acumulado da fração óxido foi superior aos métodos de Tessier e de Miller.

No solo orgânico, o método de Tessier teve um Pb residual significativamente menor que o de Keller, provavelmente devido à força extratora dos reagentes anteriores que podem ter modificado a matriz. Na Figura 21, nas amostras onde adicionou-se o Pb, observa-se que, embora o método de Tessier tenha extraído mais Pb até a fração óxido que o de Keller, ainda assim o reagente do método de Tessier (T4), que utiliza a mesma concentração que o de Keller (K5), conseguiu extrair mais metal que o outro na fração orgânica, gerando um residual maior no método de Keller. Pode ter acontecido, também, a provável readsorção observada no solo brunizem.

4.2 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A adsorção de metais traços varia em função de características e propriedades do solo, como: CTC, pH, matéria orgânica, argila e conteúdo de óxidos, especialmente os amorfos. Elliot et al. (1989), citados por Araújo (1998), mostraram que, em condições ácidas, o fenômeno da adsorção é mais importante no controle da biodisponibilidade de metais, enquanto que em condições neutras a alcalinas, reações de precipitação e complexação passam a ter maior importância. Em solos intemperizados, ácidos e oxídicos a capacidade de adsorção dos solos tem maior dependência do teor de matéria orgânica e de óxidos presentes, especialmente os amorfos, pois estes apresentam muitos sítios (grupos funcionais reativos) passíveis de adsorverem os metais pesados. No presente trabalho observou-se no latossolo (inclusive para o Pb, que conseguiu ser adsorvido em valores mais baixos de pH), que os extratores salinos da fração trocável conseguiram retirar acima de 40% (do total encontrado em cada amostra de solo), enquanto que no brunizem, para os mesmos níveis adicionados, o extraído ficou abaixo de 10% (em média). O pH mais elevado do brunizem influenciou, provavelmente, nesta diferença de adsorção. Além dessa característica, esse solo tem um maior teor de óxidos amorfos e matéria orgânica, que, possivelmente, também contribuíram para a maior retenção do Pb.

Numa escolha futura de um solo para “armazenamento” de um rejeito com elevados teores de metais pesados (siderúrgico, por exemplo), além de outras variáveis, deve-se levar em consideração principalmente o teor de óxidos amorfos presentes no solo, pois estes participam na adsorção de metais pesados.

Hsu (1989), citado por Araújo (1998), mostrou que cada metal tem uma característica própria de ligação com os compostos do solo, de acordo com o caráter mole ou duro dos ácidos e bases de Lewis. Em função desta característica, teremos metais pesados mais biodisponíveis do que outros. No presente trabalho, apesar dos diferentes extratores utilizados, o Cd e o Pb apresentaram uma distribuição bem distinta dentro das prováveis fases, como pode ser observado na Tabela 45.

Na extração do metal adicionado ao solo, cada extrator conseguiu atingir (uns mais e outros menos) uma determinada fase do solo (lábil, óxido, etc), dependendo da força do extrator em liberar os metais adsorvidos. Alguns extratores de metais pesados apresentaram uma especificidade maior por determinados grupos de metais enquanto que em outros não. Observou-se que o poder de extração do reagente $MgCl_2$ (T1) utilizado no método de Tessier estava relacionado à elevada concentração salina, carga do cátion, mas também de uma outra característica importante relacionada ao caráter mole ou duro dos ácidos e bases de Lewis. Verificou-se nos metais Cd e Mn, um adicionado (Cd) e outro já presente no solo (Mn), um comportamento diferente neste sentido. Estes dois elementos apresentaram uma tendência menor para fazer ligações mais fortes com os grupos funcionais do solo (principalmente em pH mais ácido), entretanto o Cd^{++} interagiu mais fortemente. Apesar disto, o Cd^{++} , que é um ácido mole de Lewis, conseguiu associar-se mais fortemente com o Cl^- (base mole de Lewis proveniente do $MgCl_2$), que o Mn^{++} (ácido duro de Lewis) e, portanto, na extração do Cd ocorreu uma interação maior na ligação (Tabela 13), contribuindo mais na extração deste metal do que na do Mn.

Tabela 45. Frações principais encontradas na distribuição de Cd e Pb, pelos diferentes solos e métodos

Métodos	Latossolo		Brunizem		Orgânico	
	Cd	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb
Tessier	lábil (principalmente)	lábil (principalmente)	lábil (principalmente)	especificamente trocável e/ou ácido solúvel orgânico residual (principalmente)	lábil (principalmente)	lábil
	residual	residual	óxidos residual		óxidos residual	óxidos residual (principalmente)
Keller	especificamente trocável e/ou ácido solúvel óxidos	óxidos (principalmente)	óxidos (principalmente)	óxidos	óxidos (principalmente)	óxidos
		residual	residual	residual (principalmente)	residual	residual (principalmente)
	residual					
Miller	lábil (principalmente)	lábil (principalmente)	lábil (principalmente)	especificamente trocável e/ou ácido solúvel óxido	lábil (principalmente)	lábil,
	óxido		óxido		óxido	especificamente trocável e/ou ácido solúvel residual
		residual		residual (principalmente)		

Em função do forte poder de extração do MgCl_2 , o seu uso deverá ser repensado em métodos de extração seqüencial, pois dá uma visão diferente de distribuição dos metais no solo, na comparação com um outro extrator salino.

Esta provável seletividade do extrator pelo metal deverá ter uma importância maior para as fases do solo, em que o metal não está estruturalmente ligado aos compostos do solo (fração residual). Provavelmente este fato esteja ocorrendo com muitos extratores simples utilizados para se quantificar a fração biodisponível, em que um determinado reagente (ou um coquetel de reagentes) deverá apresentar uma correlação razoavelmente boa com os metais absorvidos pelas plantas, e isto sem perder de vista a interação de cada metal com o solo.

Associado a essa característica do extrator em retirar determinados metais, as condições de extração (pH, concentração do reagente extrator, temperatura, tempo de extração, relação solo/extrator, etc.) influenciam diretamente no produto final, que é a quantidade extraída. Os resultados obtidos neste trabalho demonstram que uma relação solo/extrator menor resulta numa extração maior em quase todas as fases. Estas condições podem alterar em maior ou menor intensidade a quantidade extraída, dependendo da interação do metal com os grupos funcionais presentes na superfície sólida do solo, e também com o reagente extrator (afinidade), causando uma interferência com a seletividade do extrator com relação a determinadas formas químicas do solo.

O uso de muitas etapas seqüenciais de extração, com a finalidade de se buscar uma associação mais intrínseca do metal com os diferentes componentes do solo, poderá resultar, dentre outras coisas, em alteração

do substrato pela ação dos reagentes empregados. E isto parece ser importante para os reagentes aplicados posteriormente, apesar de serem mais específicos para uma determinada fração. Tal situação foi observada por Tack et al. (1996).

Um outro fator a ser considerado é a questão da readsorção. A alteração da matriz pelos reagentes utilizados favorece muito a criação de novos sítios de ligação, e provavelmente a redistribuição e readsorção, que podem acontecer em maior ou menor extensão, dependendo principalmente da força extratora do reagente, dos componentes do solo, e também do metal, que são características próprias deste. No presente trabalho, isto provavelmente aconteceu com maior intensidade nos métodos de Tessier e de Keller, nas frações em que utilizou-se uma temperatura elevada de extração, o que pode ter favorecido a criação de novos sítios, e também nos solos com maiores teores de óxidos amorfos e/ou matéria orgânica, como no caso dos solos brunizem e orgânico, e principalmente para os metais que se ligam mais fortemente aos compostos do solo (Pb).

A mudança enfatizada na literatura, de se mudar a denominação de, por exemplo, metal pesado associado ao óxido de Mn, extraído por um reagente tido como específico para esta fase, para metal pesado extraído pelo reagente (hidroxilamina $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em HNO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, por exemplo), também não está correta, em função da seletividade dos reagentes anteriores, que podem modificar a matriz associados à questão da maior ou menor redistribuição e readsorção.

Na literatura, verifica-se a existência de um grande número de métodos de extração seqüencial. Alguns podem até funcionar a contento para um determinado sistema bem específico. A grande maioria, porém, usa

os métodos como se fossem perfeitos, desconsideram, ou por não saber ou por achar que os problemas associados à extração não tem tanta importância. Na Tabela 45 pode-se observar um resumo da distribuição encontrada para os métodos de Tessier, de Keller e de Miller, para os metais adicionados.

Dos métodos analisados, o de Keller parece ser o menos apropriado para mostrar a distribuição dos metais nos solos utilizados. O NaNO_3 extraiu as menores quantidades de metais associados à fração lábil. Nos solos ácidos e intemperizados os óxidos e a matéria orgânica têm uma importância fundamental na retenção dos metais pesados e grande parte destes metais estão seguros a estes compostos, de fracamente adsorvidos até quase “estruturalmente” adsorvidos. Neste sentido, uma grande falha deste método é a ausência de um reagente extrator para esta fração. Um outro problema deste método está no seu reagente, citado como sendo específico para a fração do óxido ferro e que, na verdade ataca muito pouco os óxidos de ferro, como observado na extração pelo oxalato ácido de amônio.

No método de Tessier, tem-se o extrator MgCl_2 , que parece ter um comportamento diferenciado na extração de metais, sendo que o Cd mais covalentemente ligado foi retirado, se comparado ao Mn.

Shan & Chen (1993) mostraram que a redistribuição e readsorção, de um determinado metal, acontecia logo a partir da primeira extração do método de Tessier. Tal situação, no presente trabalho, pode ter ocorrido com maior intensidade para o Pb, na fração em que se utilizou hidroxilamina $0,04 \text{ mol L}^{-1}$, em CH_3COOH a 96°C . Nas outras frações deste e dos outros métodos, pode ter acontecido também problemas ligados à redistribuição e

readsorção, mas que devido a outras variáveis (tempo de extração, relação solo/extrator, concentração dos reagentes, seletividade dos reagentes, etc...), não foi observado. No método de Miller, esta questão, readsorção e redistribuição, parece ter menor importância, pelos seguintes aspectos: nas extrações iniciais (exceto na aquo-solúvel e sal neutro trocável) tem-se associado ao reagente principal, o $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, que dificulta um pouco na readsorção. Além disto, a relação solo/extrator é menor, se comparada aos outros métodos, tornando mais difícil a chegada do metal aos sítios de adsorção.

Na extração da fração associada ao óxido de Mn, o pH é igual a 2, aumentando a competição de H^+ pelos sítios de adsorção. Os extratores pirofosfato e oxalato ácido de amônio parecem não apresentar o problema da readsorção, devido ao poder complexante destes dois ânions que competem com os sítios de adsorção pelo mesmo metal (Tabela 13). O grande problema do método de Miller é o elevado número de extratores, que acabam reduzindo a seletividade de extratores posteriores mais específicos (Tack et al., 1996).

A extração seqüencial de Fe e Mn, sem enriquecimento das amostras de solos, nas respectivas frações dos métodos, foi importante para se entender melhor o comportamento dos reagentes considerados específicos para determinada forma do solo. No presente trabalho, pode-se observar o comportamento diferenciado da hidroxilamina em diferentes valores de pH e temperatura. O extrator parece dissolver formas com certo grau de cristalinidade de Fe e Mn em temperaturas elevadas e baixo pH, porém, na temperatura ambiente e baixo pH, parece atacar uma faixa menor de prováveis óxidos amorfos, como observado na extração dos reagentes K3 e K4.

O reagente oxalato de amônio ácido, no escuro e em presença de luz ultravioleta, demonstrou especificidade maior na dissolução dos óxidos amorfo e cristalino, que os reagentes utilizados para a fração óxido dos outros métodos. Devido a esta constatação, pode-se inferir que uma boa parte dos óxidos, que foram solubilizados pelo reagente oxalato ácido de amônio, no método de Miller, foi detectado apenas na fração residual, pela pouca especificidade dos reagentes dos métodos de Keller e de Tessier.

No solo orgânico, e para todos os métodos, ocorreu a extração de metais ligados aos óxidos em um solo (orgânico) onde não foi detectada a presença de argila silicatada e óxidos. Muito provavelmente, os metais foram retirados, haja vista a menor acidez dos reagentes extratores, no caso da hidroxilamina em T3, K3, K4 e M5, e relativo poder complexante do oxalato nos reagentes M7 e M8, demonstrando que estes reagentes não estão efetivamente atacando os óxidos, até porque estes não estão presentes mas, sim, os metais que estão adsorvidos em certo grau aos compostos deste solo, e que, portanto, não são tão específicos para os óxidos.

A separação entre metal ligado eletrostaticamente e covalentemente é muito difícil de ser efetuada no solo (Beckett, 1989), e torna-se mais complicado ainda, em se tratando de metais em pequenas concentrações. Em função dessas observações, esta distinção entre metais, sal neutro trocáveis e adsorvidos pode ficar sem sentido, já que uma modificação no tipo e concentração do reagente, relação solo/extrator, tempo de extração, etc..., poderá extrair quantidades diferentes do definido em literatura, como sendo ligado eletrostaticamente. Por estes motivos apontados anteriormente, poderia-se pensar em desenvolver um método de extração seqüencial, que reduzisse o número de frações do método, iniciando por

um reagente que retirasse o metal “adsorvido” (eletrostaticamente ou não). Dos métodos apresentados, o de Tessier e de Miller apresentam extratores para os metais adsorvidos especificamente e/ou fracamente como os ácidos solúveis. O tampão acetato (pH=5,0), como mostrado por Shan & Chen (1993) na Tabela 6, apresenta redistribuição e readsorção dos metais nesta e nas frações posteriores. As frações do método de Miller então, como explicado anteriormente, parecem não apresentar nitidamente este problema. Poderia-se avaliar, então, o método de Miller modificado em que, das quatro extrações iniciais, permaneceria apenas a última. O pH, em torno de 2,5 do CH_3COOH $0,44 \text{ mol L}^{-1}$, teria uma grande quantidade de H^+ em solução, que, associados ao $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, poderiam diminuir a readsorção e redistribuição de metais nas etapas posteriores. Os reagentes subsequentes do método de Miller, exceto o da fração do óxido de Mn, poderiam ser utilizados na proposta de um novo método para solos ácidos e/ou intemperizados, por terem, provavelmente, uma readsorção menor e redistribuição e, além, disto uma especificidade maior de ataque aos compostos do solo.

Em função do exposto e discutido, poderíamos propor um trabalho de desenvolvimento de método de extração seqüencial, que constasse das seguintes fases e reagentes

- Fração ácido solúvel - CH_3COOH $0,44 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$
- Fração ligada organicamente - $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ mol L^{-1}
- Fração associado aos óxidos amorfos de ferro- $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ $0,175 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (no escuro)
- Fração associado aos óxidos cristalinos de ferro - $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ $0,175 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (sob UV)

Esta proposta, que na realidade é uma modificação do método de Miller, deverá ser testada e validada. A abordagem utilizada no trabalho de Shan & Chen (1993), envolvendo a extração seqüencial em substratos específicos e depois em um solo artificial com componentes qualitativamente e quantitativamente identificados, e a do trabalho de Tack et al. (1996) envolvendo extrações simples e seqüenciais numa mesma amostra, parecem interessantes para serem utilizados na validação do método.

5. LITERATURA CONSULTADA

- ABREU, M. F.; BERTON, R. S.; DE ANDRADE, J. C. Comparison of methods to evaluate heavy metals in organic wastes. *Commun. Soil Sci. Plant* 27 (58), 1125 1135, 1996
- AINSWORTH, C.C., PILON, J.L., GASSMAN, P.L., SLUYS, W.G.V.D. Cobalt, Cadmium, and Lead Sorption to Hydrous Iron Oxide: Residence Time Effect. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 58:1615 1623, 1994.
- ALBERTS, J.J., SCHINDLER, J.E., NUTTER, D.E., DAVIS, E. Elemental, Infra red Spectrophotometric and Electron Spin Resonance Investigations of Non-Chemical Isolated Humic Material. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 40, 369 372, 1976.
- ALLOWAY, B.J. (Ed) *Heavy Metals in Soils*, Blackie and Son LTD, 107 108. 1990
- ALLOWAY, B.J. THORNTON, I., SMART, G.A., SHERLOCK, J.C., QUINN, M.J. Metal Availability. *The Science of the Total Environment*, 75:41 69, 1988.
- AMARAL SOBRINHO, N. M. B Interação dos Metais Pesados de Resíduos Siderúrgicos com um Solo Podzólico Vermelho-Amarelo, UFV Viçosa-MG - Tese de Doutorado, 181p, 1993
- ARAÚJO, W. S. Relação entre adsorção de metais pesados e atributos químicos e físicos das principais classes de solo do Brasil - UFRRJ -RJ - Dissertação de mestrado, 1998
- ARUNACHALAM, J.; EMONS, H.; KRASNODEBSKA, B.; MOHL, C. Sequential extraction studies on homogenized forest soil samples. *Sci. Total Environ.*, 181 (2), 147-159, 1996
- BACKES, C.A.; MCLAREN, R.G.; RATE, A.W.; SWIFT, R.S. Kinetics of cadmium and cobalt desorption from iron and manganese oxides. *Soil Sci Soc Am j.* [Madison, Wis.] Soil Science Society of America. 59 (3) 778-785, 1995

- BALL, D.F., BEAUMONT, M.P. Vertical Distribution of Extractable Iron and Aluminium in Soils Profiles From a Brown Earth Peaty Podzol Associations. *Journal of Soil Science*, 23(3), 299-308, 1972.
- BASCOMB, C.L. Distribution of Pyrophosphate-Extractable Iron and Organic Carbon in Soils of Various Groups. *Journal of Soil Science*, 19, 251- 268, 1968.
- BECKETT, P.H.T. The use of extractants in studies on trace metals in soils, sewage sludges, and sludge treated soils *Advances in Soil Science*, Vol. 9, 143-176, 1989
- BERTI, W.R., JACOBS, L.W. Chemistry and phytotoxicity of soil trace elements from repeated sewage sludge applications *J. Environ. Qual.*, 25: 1025-1032, 1996
- BOUGHRIET, A.; CORDIER, C.; DERAM, L.; OUDDANE, B.; CHAMLEY, H.; WARTEL, M. Coprecipitation /accumulation/ distribution of manganese and iron, and electrochemical characteristics of manganese in calcareous sea water. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 352 (3 4), 341-353, 1995
- BUNZL, K., SCHMIDT, W., SANSONI, B. Kinetics of Ion Exchange in Soil Organic Matter. IV Adsorption and Desorption of Pb(II), Cu(II), Cd(II), Zn(II) and Ca(II) by Peat. *Journal of Soil Science*, 27, 32-41, 1976.
- CALVET, R, BORGEOIS, S., MSAKY, J.J. Some experiments on extraction of heavy metals present in soil. *J. Environ. Anal.Chem.* 19, 31-45,1990
- CASARTELLI, E. A. Desenvolvimento de um método para determinação dos elementos do grupo das terras raras e Y e sua aplicação em amostras ambientais. Master Dissertation, Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro, 140p, 1992.
- CHAO, T T Selective dissolution of manganese oxides from soils and sediments with acidified hydroxylamine hydrochloride *Soil Sci Soc Amer Proc*, 36 (5): 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.*, 47 (2), 225-232, 1983
- CHLOPECKA, A., BACON, J.R. WILSON, M.J. KAY, J. Forms of cadmium, lead, and zinc in contaminated soils from southwest poland.. *J. Environ. Qual.*, 25:69-79,1996

- CONCEIÇÃO, M. Natureza do Húmus e Caracterização de Solos com Elevado Teor de Matéria Orgânica da Região de Itaguaí Santa Cruz, RJ, Dissertação de Mestrado, UFRRJ, 1989, 169p
- DAVIDSON, C. M.; THOMAS, R. P.; MCVEY, S. E.; PERALA, R.; LITTLEJOHN, D.; URE, A. M. Evaluation of a sequential extraction procedure for the speciation of heavy metals in sediments. *Anal. Chim. Acta*, 291 (3), 277-286, 1994
- EMBRAPA. Manual de métodos de análises de solos. Rio de Janeiro, EMBRAPA, 212p, 1979
- EMMERICH, W.E.; LUND, L.J.; PAGE, A.L.; CHANG, A.C. Solid Phase Forms of Heavy Metals in Sewage Sludge-Treated Soils. *Journal Environmental Quality*, 11, 178-181, 1982.
- FISZMAN, M.; PFEIFER, W.C.; DRUDE DE LACERDA, L. Comparison of Methods used for extraction and geochemical distribution of heavy metals in bottom sediments from Sepetiba Bay. *R.J. Environ. Technol. Lett.*, 5 (12):567-575, 1984
- GIBSON, M. J.; FARMER, J. G. Multi step chemical extraction of heavy metals from urban soils. *Environmental Pollution (series B)* 11,117-135, 1986
- GONZALES, A.M.A. Revision Bibliografica Sobre La Adsorption De Metales Pesados A Superficies Coloidales. *Anales de Edafologia e Agrobiologia*, 1583-1593, 1986
- HARRISON, R. M.; LAXE, D.P.H.; WILSON, S.J. Chemical associations of lead, cadmium, copper, and zinc in street dusts and roadside soils. *Environ. Sci. Technol.* 15:1378-1383, 1981.
- HENDRICKSON, L.L., COREY, R.B. Effect of Equilibrium Metal Concentrations on Apparent Selectivity Coefficient of Soil Complexes. *Soil Science*, 131(3), 163-171, 1981.
- HIRNER, A.V. Trace Element Speciation in Soils and Sediments Using Sequential Chemical Extraction Methods. *Inter. J. Environ. Anal. Chem.*, 46, 77-85, 1992.
- HODGES, S.C., ZELAZNY, L.W. Influences of OH/Al Ratios and Loadings Rates on Aluminum Kaolinite Interactions. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 47, 221-225, 1983.
- HUHEEY, J.E. Inorganic Chemistry principles of structure and reactivity, Arper & Row, Publishers, 735p, 1972

- JORDAN, C.P.; NICKLESS, G. Chemical associations of Zn, Cd, Pb and Cu in soils and sediments determined by the sequential extraction technique. *Environmental Technology Letters*, 10, 743-752, 1989
- JULSHAMN, K. Inhibition of Response by Perchloric Acid in Flameless Atomic Absorption. *Atomic Absorption Newsletter*, 16(6):149-151, 1977
- KALBASI, M., RACZ, G.J., LEWEN RUDGERS, L.A. Reaction Products and Solubility of Applied Zinc Compounds in Some Manitoba Soils. *Soil Science*, 125(1), 55-64, 1978a.
- KALBASI, M., RACZ, G.J., LEWEN RUDGERS, L.A. Mechanism of Zinc Adsorption by Iron and Aluminum Oxides. *Soil Science*, 125(3), 146-150, 1978b.
- KELLER, C.; VEDY, J.C. Distribution of copper and cadmium fractions in two forest soils. *J environ qual. Madison: American Society Of Agronomy*, 23 (5) 987-999, 1994
- KENNEDY, V. H.; SANCHEZ, A. L.; OUGHTON, D.H.; ROWLAND, A. P. Use of Single and Sequential Chemical Extractants to Assess Radionuclide and Heavy Metal Availability From Soils for Root Uptake. *Analyst*, 122, 89R 100R, 1997.
- KHEBOIAN, C; BAUER, C.F. Accuracy of Selective Extraction Procedures for Metal Speciation in Model Aquatic Sediments. 59, 1417-1423, 1987.
- KINNIBURGH, D.G., JACKSON, M.L., SYERS, J.K. Adsorption of Alkaline Earth, Transition, and Heavy Metal Cations by Hydrous Oxide Gels of Iron and Aluminum. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 40, 796-799, 1976.
- KUO, S., MIKKELSEN, D.S. Zinc Adsorption by Two Alkaline Soils *Soil Science*, 128/950, 274-279, 1979.
- LI, X.; COLES, B. J.; RAMSEY, M. H.; THORNTON, I. Chemical partitioning of the new National Institute of Standards and Technology standard reference materials (SRM 2709 2711) by sequential extraction using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Analyst (Cambridge, UK)*, 120 (5), 1415-1419, 1995
- LOPEZ SANCHEZ, J. F.; RUBIO, R.; RAURET, G. Comparison of two sequential extraction procedures for trace metal partitioning in sediments. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 51 (1 4), 113-121, 1993

- LOVELAND, P.J., DIGBY, P. The Extraction of Fe and Al by 0,1M Pyrophosphate Solutions: a Comparison of Some Techniques. *Journal of Soil Science*, 35, 243-250, 1984.
- LURIE, JU Handbook of Analytical Chemistry Mir Publishers, 488p, 1975
- MA, L.Q.; RAO, G.N. Chemical fractionation of cadmium, copper, nickel, and zinc in contaminated soils *J. Environ. Qual.*, 26:259-264, 1997
- MA, Y.B.; UREN, N.C. Application of a new fractionation scheme for heavy metals in soils. *Commun soil sci plant anal.* Monticello, N.Y. : Marcel Dekker Inc. 26 (19/20) 3291-3303, 1995
- MAGUIRRE, M., SLAVECK, J., VIMPANY, I. HIGGINSON, F.R., PICKERING, W.F. Influence of pH on Copper and Zinc Uptake by Soil Clays. *Aust. J. Soil Res.* 19, 217-229, 1981.
- MARINSKY, J.A.; WOLF, A.; BUNZL, K. The Binding of Trace Amounts of Lead(II), Copper(II), Cadmium(II), Zinc(II) and Calcium(II) to soil organic matter. 27, 461-468, 1980.
- MAZUR, N Níquel, chumbo, zinco e cobre em solos que receberam composto de resíduos sólidos urbanos Tese de Doutorado:UFV, 129p, 1997
- MCBRIDE, M. B. Transition Metal Bonding in Humic Acid: an ESR Study. *Soil Science*, 126(4), 200-209, 1978.
- MCBRIDE, M.B. Reactions controlling heavy metal solubility in soils *Advances in Soil Science*, 10, 1-56, 1989
- MCGRATH, D. Application of Single and Sequential Extraction Procedures to Polluted and Unpolluted Soils. *The Science of the Total Environment*, 178:37-44, 1996.
- MCKEAGUE, J.A. An Evaluation of 0,1M Pyrophosphate and Pyrophosphate-Ditionite in Comparison with as Extractants of Accumulation Products in Podzols and Other Soils. *Canadian Journal Soil Science*, 47, 95-99, 1967.
- MCLAREN, R.G., CRAWFORD, D.V. Studies on Soil Copper I. The Fractionation of Copper in Soils. *Journal of Soil Science*, 24(2):172-181, 1979.
- MCLAREN, R.G., LAWSON, D.M., SWIFT, R.S. The Forms of Cobalt in Some Scottish Soils as Determined by Extraction and Isotopic Exchange. *Journal of Soil Science*, 37, 223-234, 1986.

- MIEKELEY, N., CASARTELLI, E.A., DOTTO, R.M. Concentration Levels of Rare Earth Elements and Thorium in Plants from the Morro do Ferro Environment as an Indicator for the Biological Availability of Transuranium Elements. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 182(1):75-89, 1994.
- MILLER, W. P. Sequential extraction of Cu from soil components and Cu amended soils. Ph.D. diss. Virginia Polytechnic Inst. and State Univ., Blacksburg (Diss. Abstr. 81-21504), 1981
- MILLER, W.P., MARTENS, D.C.; ZELAZNY, L.W. Effect of Sequence in extraction of Trace Metals from Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50: 598-601, 1986
- MILLER, W.P., MARTENS, D.C.; ZELAZNY, L.W. Effects of manure amendment on soil chemical properties and hydrous oxides. *Soil Sci Soc Am J. Madison, Wis.: The Society.* 49, 856-861, 1985
- MORABITO, R. Extraction techniques in speciation analysis of environmental samples. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 351 (45), 378-385 1995
- MURRAY, K., LINDER, P.W. Fulvic Acids: Structure and Metal Binding. II. Predominant Metal Binding Sites. *Journal of Soil Science*, 35, 217-222, 1984.
- NIREL, P. M. V.; MOREL, F. M. M. Pitfalls of sequential extraction [of sediments]. *Water Res.*, 1990, 24 (8), 1055-1056 1990
- NOWAK, B. Sequential extraction of metal forms in the soil near a roadway in Southern Poland. *Analyst (London)*, 120 (3), 737-739, 1995
- PAI, S.; LIN, F.; TSENG, C.; SHEU, D. Optimization of heating programs of GFAAS [graphite furnace AAS] for the determination of cadmium, copper, nickel and lead in sediments using sequential extraction technique. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 50 (3), 193-205, 1993
- PAWLICK, J. Measurement of Crystalline and Amorphous Iron Removal in Soils. *Canadian Journal Soil Science*, 52, 119-123, 1972.
- PFEIFFER, G.; FÖRSTNER, U.; STOFFERS, P. Speciation of Reducible Metal Compounds in Pelagic Sediments by Chemical Extraction. 14, 23-38, 1982.
- PULS, R.W.; BOHN, H.L. Sorption of cadmium, nickel, and zinc by kaolinite montmorillonite suspensions. *Soil Sci Soc Am J. Madison, Wis. : The Society.* 52 (5) 1289-1292, 1988

- RAPPAPORT, B.D.; MARTENS, D.C.; SIMPSON, T.W.; RENEAU, R.B. Prediction of Available Zinc in Sewage Sludge-Amended Soils. *J. Environ. Qual.*, 15, 133-136, 1986.
- RAURET, G.; RUBIO, R.; LOPEZ-SNACHEZ, J.F. Optimization of Tessier Procedure for Metal Solid Speciation in River Sediments. *Int. Environ. Anal. Chem.* 36, 69-83, 1989.
- RENDELL, P.A.; BATLEY, G.E.; CAMERON, A.J. Adsorption as a Control of Metal Concentrations in Sediment Extracts. *Environmental Science Technology*, 14, 314-318, 1980.
- RUBIO, R.; URE, A.M. Approaches to sampling and sample pretreatments for metal speciation in soils and sediments. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 51 (1 4), 205-217, 1993
- SAHUQUILLO, A.; LOPEZ SANCHEZ, J. F.; RUBIO, R.; RAURET, G.; HATJE, V. Sequential extraction of trace metals from sediments. I. Validation of chromium determination in the extracts by AAS. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 351 (2 3), 197-203, 1995
- SALIM, I.A.; MILLER, C.J.; HOWARD, J.L. Sorption isotherm sequential extraction analysis of heavy metal retention in landfill liners. *Soil Sci Soc Am j.* [Madison, Wis.] Soil Science Society of America. 60 (1) 107-114, 1996
- SCHALSCHA, E.G.; MORALES, M. VERGARA, I.; CHANG, A.C. Chemical Fractionation of Heavy Metals in Waste-Water Affected Soils. *J. Water Pollut. Control Fed.*, 54, 175-180, 1982.
- SHAN, X. Q.; CHEN, B. Evaluation of sequential extraction for speciation of trace metals in model soil containing natural minerals and humic acid. *Anal. Chem.*, 65 (6), 802-807, 1993
- SHEPPARD, M.I.; THIBAUT, D.H. Desorption and extraction of selected heavy metals from soils. *Soil Sci Soc Am J. Madison, Wis. : The Society.* 56 (2) 415-423, 1992
- SHUMAN, L.M. Fractionation method for soil microelements. *Soil Science*, Vol. 140(1), 11-22, 1985
- SHUMAN, L.M. Zinc, Manganese, and Copper in Soil Fractions. *Soil Science*, 127(1), 10-25, 1979.
- SMITH, B.F.L., MITCHELL, B.D. Characterization of X Ray Amorphous Material in a Scottish Soil by Selective Chemical Techniques. *Clay Minerals*, 19, 737-744, 1984.

- SNLCS/EMBRAPA Reunião de Classificação, Correlação e Interpretação da Aptidão Agrícola de Solos, Rio de Janeiro, Embrapa, SNLCS-SBCS (anais), 276p, 1979.
- SOON, Y.K. & BATES, T.E. Chemical Pools of Cadmium, Nickel and Zinc in Polluted Soils and Some Preliminary Indications of Their Availability to Plants. *Journal of Soil Science*, 33, 477-488, 1982.
- SPOSITO, G.; BINGHAM, F.T., YADAV, S.S.; INOUE, C.A. Trace metal complexation by acid extracted from sludge: II. Development of chemical models. *Soil Sci Soc Am J. Madison, Wis., The Society*. 46 (2) 51-56, 1982a
- 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 nickel, copper, zinc, cadmium, lead in solid phases. *Soil Sci Soc Am J. Madison, Wis., The Society*. 46 (2) 260-264, 1982b
- STEVENSON, F.J. Nature of Divalent Transition Metal Complexes of Humic Acids as Revealed by a Modified Potentiometric Titration Method. *Soil Science*, 123(1), 10-17, 1977.
- STOVER, R.C.; SOMMERS, L.E.; SILVEIRA, D.J. Evaluation of Metals in Waste-Water Sludge. *J. Water Poll. Control Fed.*, 48, 2165-2175, 1976.
- TACK, F. M. G.; VOSSIUS, H. A. H.; VERLOO, M. G. A comparison between sediment metal fractions, obtained from sequential extraction and estimated from single extractions. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 63 (1), 61-66, 1996
- TAKAHASHI, Y. IMAI, H. Adsorption of Heavy Metal Cations in Montmorillonite. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 29(2):111-122, 1983
- TAYLOR, M.D.; THENG, B.K.G. Sorption of cadmium by complexes of kaolinite with humic acid. *Commun soil sci plant anal. Monticello, N.Y.* : Marcel Dekker Inc. 26 (5/6) 765-776, 1995
- TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, 51 (7), 844-851, 1979
- TIPPING, E.; HETHERINGTON, N.B.; HILTON, J.; THOMPSON, D.W. Artifacts in the Use of Selective Chemical Extraction to Determine the Distribution of metals Between Oxides of Manganese and Iron. *Analyt. Chem.*, 57, 1944-1946, 1985.

- TIPPING, E. Modeling the Competition Between Alkaline Earth Cations and Trace Metal Species for Binding by Humic Substances. *Environ. Sci. Technol.*, 27(3):520-529, 1993.
- TWARDOWSKA, I.; KYZIOL, J. Binding and chemical fractionation of heavy metals in typical peat matter. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 354 (5 6), 580-586, 1996
- URE, A. M.; QUEVAUVILLER, P.; 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. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 51 (1 4), 135-151, 1993
- URE, A.; QUEVAUVILLER, PH.; MUNTAU, H.; GRIEPINK, B. Improvements in the determination of extractable contents of trace metals in soil and sediment prior to certification. BCR information, chemical analysis Commission of the European Communities, 1993
- WHALLEY, C.; GRANT, A. Assessment of the phase selectivity of the European Community Bureau of Reference (BCR) sequential extraction procedure for metals in sediment. *Anal. Chim. Acta*, 291 (3), 287-295, 1994
- WILSON, M.A., BURT, R., LYNN, W.C., KLAMETH, L.C. Total elemental analysis digestion method evaluation on soils and clays. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 28(6 8), 407-426, 1997
- XIAN, X. Chemical partitioning of cadmium, zinc, lead, and copper in soils near smelter. *J. Envir. Sci. Health*, 22(6), 527-541, 1987
- YUAN, G., LAVKULICH, L.M. Sorption behavior of copper, zinc, and cadmium in response to simulated changes in soil properties. *Commun soil sci plant anal.* 28 (6 8), 571-587, 1997
- ZHANG, M.; ALVA, A.K. LI, Y.C. CALVERT, D.V. Chemical association of Cu, Zn, Mn, and Pb in selected sandy citrus soils. *Soil Science*, 162(3), 181-188, 1997
- ZUNINO, H. AGUILERA, M. CAIOZZI, M., PEIRANO, P., BORIE, F., MARTIN, J.P. Metal Binding Organic Macromolecules in Soil: 3. Competition of Mg(II) and Zn(II) for Binding Sites in Humic and Fulvic Type Model Polymers. *Soil Science*, 128(5), 257-266, 1979.