

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

**INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA**

**A RESINA DE TROCA IÔNICA
COMO EXTRATOR MULTIELEMENTAR
EM ANÁLISE DE SOLOS PARA
FINS DE FERTILIDADE**

**Alex Magalhães de Almeida
Dissertação de Mestrado**

Orientador: Prof. Dr. João Carlos de Andrade

**Co-orientador: Dr. Bernardo van Raij
EMBRAPA**

UNIDADE	IQ
N.º CHAMADA:	T/UNICAMP
	AL64a
V.	Ex.
TOMBO BC/	39901
PROC.	278/00
C	☐
D	☒
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	11/01/00
N.º CPD	

D/R Verônica 2001

CM-00138032-8

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

AL64a Almeida, Alex Magalhães de
A resina de troca iônica como extrator multielementar em análise de solos para fins de fertilidade / Alex Magalhães de Almeida. -- Campinas, SP: [s.n.], 1999.

Orientador: João Carlos de Andrade.
co-orientador: Bernardo Van Riel.

**Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de
Campinas. Instituto de Química.**

1. Solução extratora. 2. Citrato de amônio. 3. Correlações.
I. Andrade, João Carlos de. II. Universidade Estadual de
Campinas. Instituto de Química. III. Título.

LÂMINA LETAL

**É TUDO AQUILO QUE NÃO SE DIZ
É O QUE FICA SUBENTENDIDO
É O QUE ESTÁ POR DETRÁS DE UM DISFARCE
AQUILO QUE NÃO É REVELADO PARA NÃO FERIR
O QUE NÃO DEVE SER FALADO A TODOS
O QUE POUCOS SABEM REALMENTE
O QUE A VIDA COBRA E NÃO É
O QUE OS OUTROS QUEREM E NÃO PODEM
O QUE NINGUÉM QUER E APARECE
O QUE OS OLHOS SUFOCAM E BUSCAM
O QUE AS BOCAS DESVIRTUAM
O QUE NÃO PODE EXISTIR HARMONICAMENTE
TUDO ISTO
E MUITO MAIS ELA É
E O HOMEM É APENAS EXECUTOR OU EXECUTADO DELA
VERDADE OU MENTIRA
QUE ELA PREVALEÇA**

**Nenhum homem é livre se
a sua mente não é como
uma porta de vai-e-vem,
abrindo-se para fora a fim
de liberar suas próprias
idéias e para dentro a fim
de receber os bons
pensamentos de outrem.**

VALIDIVAR

A Marilaine

*Pelo carinho, amor e apoio
incondicional em todos os momentos.*

Aos meus pais

*Amigos de caminhada e conselheiros de
horas oportunas.*

A Guilherme, Victor Hugo e Morgana

*As pessoas pelas quais sou capaz de
destruir e construir mundos!*

*Aos amigos que mesmo distantes, nunca
deixaram de estar presentes.*

AGRADECIMENTOS

- * Ao Instituto de Química da UNICAMP.
- * À Seção de Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas do Instituto Agronômico de Campinas.
- * Ao CNPq, pela bolsa concedida.
- * Ao prof. Dr. João Carlos de Andrade, pela orientação e estímulo.
- * Ao Dr. Bernardo van Raij, pela co-orientação.
- * Aos colegas de laboratório: César, Aline, Flávia, Edenir, Manoel, Clésia e Cláudio, pelo companheirismo e discussões salutaras.
- * Aos colegas da Seção de Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas pela colaboração direta ou indireta no desenvolvimento deste trabalho.
- * À Mônica, Renata Presta, D. Jussara, Sr. Tibana, D. Terezinha, pela colaboração incondicional.

RESUMO

A RESINA DE TROCA IÔNICA COMO EXTRATOR MULTIELEMENTAR EM ANÁLISE DE SOLOS PARA FINS DE FERTILIDADE

O objetivo deste trabalho foi avaliar e otimizar o método da resina de troca iônica para a extração de nutrientes em amostras de solo. Utilizando-se resinas com granulometria de 0,30 mm e adicionando-se citrato de amônio à composição da solução extratora, foi possível reduzir o número de etapas da análise, aumentar o número de elementos determinados e reduzir o volume final do extrato. Com a presença do citrato na solução houve uma retirada mais efetiva dos íons da resina, possivelmente porque a extração estaria ocorrendo de duas formas simultaneamente, por troca iônica e complexação. Os experimentos necessários para a otimização da solução extratora, foram executados seguindo um planejamento fatorial onde as variáveis eram as concentrações de HCl, NH_4Cl e $(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ em 3 níveis. Os resultados foram modelados matematicamente, fornecendo os coeficientes polinomiais que geraram as superfícies de respostas dos íons estudados no processo de extração.

A análise das superfícies de resposta possibilitou obter uma nova composição para a solução extratora, e esta permitiu determinar além dos teores disponíveis de Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e H_2PO_4^- , os teores de Fe^{3+} , Mn^{2+} e SO_4^{2-} . O volume do extrato final foi reduzido a 50% em relação ao método original. A metodologia proposta foi testada contra outras já estabelecidas na análise de solos, como o método tradicional da resina de troca iônica para Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e H_2PO_4^- , o método do DTPA para Fe^{3+} e Mn^{2+} e o método turbidimétrico com BaCl_2 para SO_4^{2-} , extraído com $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Os valores obtidos mostraram boas correlações entre os métodos.

ABSTRACT

ION EXCHANGE RESIN AS A MULTINUTRIENT EXTRACTOR IN SOIL ANALYSIS

The goal of this work was to evaluate and improve the ion exchange resin method for the extraction of nutrients from soil samples. Using 0,30 mm resins and adding ammonium citrate to the composition of the previously reported extracting solution (Raj et al., 1986), it was possible to reduce the number of steps of the former analysis procedure, to increase the number of elements determined and to reduce the final volume of the soil extract. The presence of citrate ions in the extracting solution made the release of ions from the resin more effective, possibly because the nutrient extraction mechanism could be occurring simultaneously, either by ion exchange or by complexation. Experiments to improve the effectiveness of the extracting solution were executed following a three levels factorial plan, where the variables were the concentrations of HCl, NH_4Cl and $(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$. The results were mathematically modelled, resulting in polynomial coefficients which generated response surfaces for each nutrient considered in the extraction process.

Analyses of the response surfaces made the proposal of a new composition for the extracting solution possible, which permitted the determination of Fe^{3+} , Mn^{2+} and SO_4^{2-} in addition to Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e H_2PO_4^- . The final volume of the extract was reduced to 50% with respect to the original method. The proposed method was tested against other standard soil analysis procedures, such as the traditional method of ion exchange resin for Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ and H_2PO_4^- , the DTPA method for Fe^{3+} and Mn^{2+} , and the turbidimetric method with BaCl_2 for SO_4^{2-} , after extraction with $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Good correlations among the results were observed.

ÍNDICE

I - Introdução.....	1
I.1 - As formas químicas em que são encontrados os principais nutrientes do solo.....	3
I.2 - Alguns procedimentos para análise química do solo.....	4
I.3 - Extratores utilizados em análise de solos.....	5
I.4 - O solo e o processo de extração de elementos.....	7
I.5 - O que é um trocador de íons.....	8
I.6 - Mecanismo de troca iônica para a resina.....	10
I.7 - O uso da resina de troca iônica na determinação de fósforo em solos.....	12
I.8 - O uso da resina de troca iônica na determinação de outros elementos em solos.....	13
I.9 - O uso de resina de troca iônica como extrator multielementar frente a outros métodos.....	14

I.10 - A resina de troca iônica na análise de solos.....	15
II - Experimental.....	19
II. 1 - Unidades utilizadas.....	19
II.2 - Tratamentos aplicados às resinas.....	20
II.2.1 - Pré-condicionamento de resinas.....	20
II.2.2 - Procedimento geral para a recuperação da resina.....	21
II.2.3 - Saturação da resina com bicarbonato de sódio.....	21
II.3 - As determinações.....	22
II.3.1 - Cálcio e magnésio por espectrofotometria de absorção atômica.....	22
II.3 2- Potássio por fotometria de chama.....	23
II.3 3- Fósforo por espectrofotometria UV/VIS.....	23
II.3 4- Determinações por ICP-AES.....	23
II.4 - As formas de extração.....	24
II.5 - As Eluições.....	26

II.5.1 - Eluição de íons retidos na resina em coluna de vidro.....	26
II.5.2 - Extração por eluição em coluna de vidro dos íons Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e $\text{P} (\text{H}_2\text{PO}_4^-)$, em diversas concentrações.....	36
II.6 - Uma nova composição para a solução extratora.....	27
II.7 - O efeito da granulometria das resinas de troca iônica.....	28
II.8 - Planejamento fatorial para a obtenção de condições ótimas na extração multielementar usando resina de troca iônica.....	29
II.9 - Determinação da melhor proporção entre a solução extratora e a resina de troca iônica.....	33
II. 10 - Determinações em solos e comparações com outros métodos.....	34
III - Resultados e discussões.....	35
III.1 - As eluições.....	35
III.1.2 - A eluição de macro e micronutrientes em resina de troca iônica	36
III.1.3 - Resultados da eluição dos íons Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e $\text{P}(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$ em diversas concentrações.....	41

III.2 - A nova solução extratora.....	44
III.3 - A granulometria da resina.....	48
III.4 - Resultados das extrações no planejamento fatorial.....	52
III.5 - Resultados da determinação da melhor proporção entre solução extratora e resina	68
III.6 - Extrações em solos.....	72
IV - Conclusões.....	84
V - Referências bibliográficas.....	86
Apêndice-1.....	92
Apêndice-2.....	96
Apêndice-3.....	97
Apêndice-4.....	103

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela-1: Tipos de resinas e a faixa de pH em que atuam.....	8
Tabela-2 : Comparação entre os métodos que utilizam resina de troca iônica com outros, baseado no percentual de variação associado a correlação de índices de biodisponibilidade da planta com o solo e o teor de P no solo por vários métodos.....	13
Tabela-3: Comparação entre os métodos que utilizam resina de troca iônica com outros, baseado no percentual de variação associado a correlação de índices de biodisponibilidade da planta com o solo contendo os elementos selecionados para análise.....	15
Tabela-4: Algumas variáveis nos trabalhos que utilizam resina de troca iônica.....	18
Tabela-5: Valores de mmol/L e mmol/L correspondentes a 1,0 mg/L dos íons (micronutrientes e elementos tóxicos) estudados.....	20
Tabela-6: Concentração dos íons na resina.....	27
Tabela-7: Volumes de solução adicionada à resina.....	30
Tabela-8: Concentrações das soluções que foram utilizadas no planejamento fatorial, visando otimizar o seu uso.....	30
Tabela-9: Concentração das soluções de HCl, NH ₄ Cl e (NH ₄) ₂ HC ₈ H ₅ O ₇ empregadas no preparo das soluções extratoras.....	31
Tabela-10: Volumes de solução extratora e resina a serem agitados.....	33
Tabela-11: Percentual extraído do íon cálcio (mmol/L) com 25 mL de solução extratora em cada etapa.....	45
Tabela-12: Percentual extraído do íon magnésio (mmol/L) com 25 mL de solução extratora em cada etapa.....	45

Tabela-13: Percentual extraído do íon potássio (mmol/L) com 25 mL de solução extratora em cada etapa.....	45
Tabela-14: Percentual extraído do íon fosfato (mmol/L) com 25 mL de solução extratora em cada etapa.....	46
Tabela-15: Percentual extraído do íon cobre (mg/L) com 25 mL de solução extratora em cada etapa.....	46
Tabela-16: Percentual extraído do íon ferro (mg/L) com 25 mL de solução extratora em cada etapa.....	46
Tabela-17: Percentual extraído do íon manganês (mg/L) com 25 mL de solução extratora em cada etapa.....	47
Tabela-18: Percentual extraído do íon zinco (mg/L) com 25 mL de solução extratora em cada etapa.....	47
Tabela-19: Percentual extraído do íon sulfato (mmol/L) com 25 mL de solução extratora em cada etapa.....	47
Tabela-20: Valores de concentração em mmol/L encontrados na solução sobrenadante.....	53
Tabela-21: pH das soluções extratoras usadas no planejamento fatorial.....	54
Tabela-22: Resultados para os íons cálcio, magnésio, fósforo, enxofre e potássio.....	55
Tabela-23: Resultados para os íons cobre, ferro, manganês e zinco.....	56
Tabela-24: Soluções que apresentam o melhor percentual de extração para os elementos adicionados à resina.....	67
Tabela-25: Dados relativos a extração de cálcio da resina.....	69
Tabela-26: Dados relativos a extração de magnésio da resina.....	69
Tabela-27: Dados relativos a extração de fósforo da resina.....	69
Tabela-28: Dados relativos a extração de potássio da resina.....	69
Tabela-29: Dados relativos a extração de enxofre da resina.....	69
Tabela-30: Dados relativos a extração de cobre da resina.....	69
Tabela-31: Dados relativos a extração e ferro da resina.....	70

Tabela-32: dos relativos a extração e manganês da resina.....	70
Tabela-33: Dados relativos a extração de zinco da resina.....	70
Tabela-34: Valores dos percentuais extraídos de cada íon nas diferentes proporções investigadas de solução extratora e resina de troca iônica.....	71

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura-1: Representação esquemática do processo de adsorção de íons pela resina de troca iônica.....	11
Figura-2: Esquema de extração dos elementos do solo com resina de troca iônica.....	16
Figura-3: Coluna de vidro utilizada nas eluições com resina de troca iônica.	25
Figura-4: mesa agitadora Marconi, com movimento circular-horizontal, rotação mínima de 220 rpm e capacidade para 240 frascos cilíndricos.....	25
Figura-5: Curva de eluição efetuada em resina de troca iônica para o íon cálcio.....	36
Figura-6: Curva de eluição efetuada em resina de troca iônica para o íon magnésio.....	37
Figura-7: Curva de eluição efetuada em resina de troca iônica para o íon fosfato.....	37
Figura-8: Curva de eluição efetuada em resina de troca iônica para o íon potássio.....	38
Figura-9: Curva de eluição efetuada em resina de troca iônica para o íon sulfato.....	38
Figura-10: Curva de eluição efetuada em resina de troca iônica para o íon cobre.....	39
Figura-11: Curva de eluição efetuada em resina de troca iônica para o íon ferro.....	39
Figura-12: Curva de eluição efetuada em resina de troca iônica para o íon manganês.....	40
Figura-13: Curva de eluição efetuada em resina de troca iônica para o íon zinco.....	40
Figura-14: Curvas de eluição efetuadas em resinas de troca iônica para o íon cálcio.....	42

Figura-15: Curvas de eluição efetuadas em resinas de troca iônica para o íon magnésio.....	42
Figura-16: Curvas de eluição efetuadas em resinas de troca iônica para o íon potássio.....	43
Figura-17: Curvas de eluição efetuadas em resinas de troca iônica para o íon fosfato.....	43
Figura-18: Curvas de eluição efetuadas respectivamente em resinas de troca iônica com granulometria definida em 0,30 mm e a sem granulometria especificada. Determinações realizadas por ICP-AES para o íon cálcio.....	49
Figura-19: Curvas de eluição efetuadas respectivamente em resinas de troca iônica com granulometria definida em 0,30 mm e a sem granulometria especificada. Determinações realizadas por ICP-AES para o íon cobre.....	49
Figura-20: Curvas de eluição efetuadas respectivamente em resinas de troca iônica com granulometria definida em 0,30 mm e a sem granulometria especificada. Determinações realizadas por ICP-AES para o íon sulfato.....	50
Figura-21: Curvas de eluição efetuadas respectivamente em resinas de troca iônica com granulometria definida em 0,30 mm e a sem granulometria especificada. Determinações realizadas por ICP-AES para o íon ferro.....	50
Figura-22: Curvas de eluição efetuadas respectivamente em resinas de troca iônica com granulometria definida em 0,30 mm e a sem granulometria especificada. Determinações realizadas por ICP-AES para o íon fosfato.....	51
Figura-23: Curvas de eluição efetuadas respectivamente em resinas de troca iônica com granulometria definida em 0,30 mm e a sem granulometria especificada. Determinações realizadas por ICP-AES para o íon magnésio....	51
Figura-24: Curvas de eluição efetuadas respectivamente em resinas de troca iônica com granulometria definida em 0,30 mm e a sem granulometria especificada. Determinações realizadas por ICP-AES para o íon manganês...	52
Figura-25: Curvas de eluição efetuadas respectivamente em resinas de troca iônica com granulometria definida em 0,30 mm e a sem granulometria especificada. Determinações realizadas por ICP-AES para o íon zinco.....	52

Figura-26: Superfícies de resposta para o íon cálcio.....	58
Figura-27: Superfícies de resposta para o íon magnésio.....	59
Figura-28: Superfícies de resposta para o íon fosfato.....	60
Figura-29: Superfícies de resposta para o íon potássio.....	61
Figura-30: Superfícies de resposta para o íon cobre.....	62
Figura-31: Superfícies de resposta para o íon ferro.....	63
Figura-32: Superfícies de resposta para o íon manganês.....	64
Figura-33: Superfícies de resposta para o íon zinco.....	65
Figura-34: Superfícies de resposta para o íon sulfato.....	66
Figura-35: correlação entre as determinações do íon	73
Figura-36: correlação entre as determinações do íon magnésio.....	74
Figura-37: correlação entre as determinações do íon fosfato.....	75
Figura-38: correlação entre as determinações do íon ferro	76
Figura-39: correlação entre as determinações do íon manganês.....	77
Figura-40: correlação entre as determinações do íon sulfato.....	78
Figura-41: correlação entre as determinações do íon potássio.....	79
Figura-42: correlação entre as determinações do íon cobre	80
Figura-43: correlação entre as determinações do íon zinco	81

I - INTRODUÇÃO

A determinação quantitativa de elementos essenciais para a vida das plantas é um dos mais importantes objetivos dos estudos de fertilidade do solo. Esses elementos, chamados nutrientes minerais — N, P, K, Ca, Mg, S, B, Cl, Cu, Fe, Mn, Mo e Zn — estão presentes no solo, que é a parte intemperizada da crosta terrestre, afetada pela atividade de organismos vivos. A questão central da análise de solo está em determinar com precisão a quantidade de cada elemento que o solo contém em forma disponível para as plantas, ou seja, que possa ser absorvida através das raízes.

Os elementos são absorvidos pelas raízes das plantas da solução do solo¹, que se encontra irregularmente distribuída nos poros das partículas de solo, sendo sujeita a variações de concentração de um poro para outro, ou como filmes em torno de partículas coloidais. Os teores da solução do solo, por sua vez, estão em equilíbrio com formas lábeis existentes na fase sólida do solo. Na maioria dos casos, exceto nitrogênio em forma nítrica, é na fase sólida do solo que estão a maioria dos teores disponíveis para as plantas.

Atualmente a análise de solo para fins de avaliação da fertilidade é a mais importante forma de análise química empregada na agricultura. Isso é comprovado pelo fato de que, apenas no Estado de São Paulo, são analisadas mais de trezentas mil amostras por ano (Raij et al., 1994). Essas análises são feitas para atender e orientar o agricultor quanto às suas necessidades na aplicação de nutrientes em adubação de plantas cultivadas.

Na análise de solos, além dos teores de nutrientes em solos, são também determinados o pH, a acidez total, a capacidade de troca de cátions, a condutividade elétrica e, em alguns casos, elementos fitotóxicos (chumbo, cádmio, crômio) entre outros.

¹ Solução do solo: O solo é uma massa porosa, com parte dos espaços vazios normalmente ocupados por uma solução contendo diversos solutos que afetam as plantas, principalmente nutrientes e elementos tóxicos. Essa solução distribui-se nos poros de menor tamanho, bem como em torno de partículas de natureza coloidal.

A avaliação dos teores disponíveis de nutrientes é difícil devido à existência de muitas formas químicas encontradas nos solos para um mesmo elemento. Dessa forma, a escolha de um método de extração, para um determinado elemento, deve levar em consideração a correlação com um índice biológico de avaliação da biodisponibilidade. Em geral esse tipo de correlação é feita entre os teores do nutriente no solo, obtidos pelo extrator em questão, e as quantidades do nutriente absorvidas dos solos por planta teste.

Os motivos apresentados apontam como caminho natural uma conciliação entre os processos de extração e a avaliação da biodisponibilidade dos elementos, que da melhor forma possível, possibilitem a determinação química através de métodos de emissão e absorção atômica.

A análise de solo tem se caracterizado pela existência de um grande número de extratores como é evidenciado, entre outras obras, pelo compêndio recentemente publicado, envolvendo a análise de solo para a maioria dos elementos (Sparks, 1996). Isso se deve ao fato dos métodos não serem totalmente satisfatórios.

O assunto está longe de ser dado como encerrado pois, em muitos casos, tem sido priorizada a conveniência analítica em detrimento da avaliação da biodisponibilidade dos elementos nos solos. Alguns estudos tem levado em conta o uso de extratores que possibilitem a determinação do maior número possível de elementos, denominados extratores universais (Jones, 1990) ou multielementares (Raij, 1994).

No Instituto Agronômico de Campinas (IAC), instituição que desenvolveu os métodos de análise de solo em uso nos laboratórios do Estado de São Paulo e vários outros estados, são efetuadas as determinações dos macronutrientes fósforo, cálcio, magnésio e potássio; e dos micronutrientes boro, cobre, ferro, manganês e zinco. Os macronutrientes são extraídos do solo com resina de troca iônica (Raij et al., 1986). O boro é extraído com solução de $BaCl_2$ e aquecimento em forno de microondas (Abreu et al., 1994c), e os micronutrientes metálicos com solução de DTPA (Lindsay e Norvell, 1978). O uso de diferentes extratores para diferentes elementos implica em maior tempo e reagentes dispensados à análise.

Dentre os diversos nutrientes responsáveis pelo bom desenvolvimento das plantas, o fósforo apresenta-se como o elemento mais limitante na maior parte dos solos, tornando a determinação dos seus teores no solo imprescindível. A avaliação de sua disponibilidade é

melhor caracterizada pela extração com resina de troca iônica, que tem se revelado muito eficiente também para outros elementos (Raij, 1998), em métodos que ainda não foram incorporados às análises de rotina. No Brasil, a resina de troca iônica é utilizada no Instituto Agronômico de Campinas para a extração de fósforo, cálcio, magnésio e potássio, através de método desenvolvido por Raij et al. (1986). O método de extração de solos com resina de troca iônica, emprega mistura de resinas catiônica e aniônica na proporção de 1:1, saturada com solução de bicarbonato de sódio 1,0 mol/L em pH 8,5. O método utilizado pelo IAC, apresenta boa correlação do íon fosfato com a planta mas, por utilizar um volume de solução extratora considerado grande em relação ao volume de solo (50 mL de solução extratora para 2,5 cm³ de solo, numa proporção de 20:1), não permite a determinação de elementos que ocorrem em baixos teores no solo, como é o caso do cobre, ferro, manganês, zinco e molibdênio (micronutrientes), e de metais pesados como o chumbo, crômio e cádmio. O fato dos elementos estarem, no extrato, em uma solução bastante diluída, impede a determinação desses elementos. A redução do volume final da solução por evaporação é inviável, já que isso implicaria num consumo grande de energia, de tempo e na necessidade de novos equipamentos, o que tornaria o método desaconselhável para análises de rotina.

O objetivo deste trabalho é aperfeiçoar o processo de extração dos íons presentes na resina de troca iônica tornando-o mais eficiente para os íons cálcio, magnésio, potássio e fósforo e estendê-lo para a determinação de outros elementos.

1.1 - As formas químicas em que são encontrados os principais nutrientes do solo

Na avaliação da fertilidade de solos através de análise química, em geral apresentam maior importância as formas inorgânicas dos elementos que estão adsorvidas na superfície de partículas sólidas, bem como as existentes na solução do solo Raij (1991) e Sparks (1995) apresentam detalhes interessantes sobre o assunto, bastante voltados para a área agronômica, com alguns mecanismos químicos.

O cálcio e o magnésio, elementos alcalinos terrosos, encontram-se no solo na forma de cátions divalentes (Ca^{2+} e Mg^{2+}). As formas disponíveis mais importantes são os cátions trocáveis, adsorvidos na carga negativa existente na superfície das partículas de solo. Da mesma forma o potássio, metal alcalino, apresenta-se como um cátion trocável monovalente (K^+).

Cálcio, magnésio e potássio são elementos eletropositivos, com acentuada natureza iônica, tendendo portanto, a permanecer no solo em suas formas catiônicas (Barber, 1984). Os elementos cobre, zinco, cádmio, crômio, chumbo e níquel, apresentam uma tendência de realizar ligações covalentes e, embora possam ser encontrados na forma catiônica (Carter, 1993) em geral estão em formas fortemente adsorvidas a colóides do solo. Ferro e manganês são encontrados em formas iônicas, em teores muito baixos. As reações de oxidação-redução que ocorrem em condições anaeróbicas de campo, aumentam a solubilidade do ferro e manganês, o que dificulta muitas vezes a avaliação de sua disponibilidade usando amostras de terra seca em análises de laboratório.

O fósforo encontra-se no solo em forma de ortofosfatos dos metais ferro, alumínio, cálcio, magnésio, manganês e outros; a análise de solo tenta extrair as formas lábeis desses compostos. O molibdênio assemelha-se ao fósforo pois, apesar de ser um metal, tende a formar oxianions. O enxofre encontra-se geralmente na forma de sulfatos (Malavolta, 1989).

1.2 - Alguns procedimentos para análise química do solo

Os diferentes métodos de análise química do solo empregam diversas operações na extração dos elementos. Um aspecto importante é a solução extratora utilizada na remoção dos elementos do solo. A solução pode ser constituída por um ou mais componentes, que podem ser: ácidos (HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , etc), sais (NH_4Cl , KCl , etc), agentes quelantes (EDTA , DTPA , etc), ou combinações destes reagentes entre si, ou de outros.

Na prática da análise de solos existem muitas soluções que são utilizadas como extratores. Algumas são usadas para a determinação de apenas um elemento, sendo consideradas extratores específicos. Um exemplo é o extrator de Bray e Kurtz (1945),

utilizado na determinação de fósforo, mas a grande maioria das soluções extratoras são empregadas na determinação de mais de um elemento, sendo então chamadas de extratores multielementares (Jones, 1990 e Raij, 1994). Visando solucionar os problemas das análises de solo, tem-se buscado desenvolver métodos e soluções extratoras que permitam a extração do máximo possível de elementos, porém, o chamado “extrator universal”, até o momento não foi obtido.

1.3 - Extratores utilizados em análise de solos

A solução de citrato de amônio a 1% m/v utilizada por Bernard Dyer (Dyer, 1894) é, provavelmente, um dos mais antigos extratores de solos que se tem conhecimento. O autor a utilizou para extrair potássio e fósforo de solos. O interesse nas determinações de nutrientes e elementos presentes no solo mostrou-se crescente desde então e, atualmente, busca-se determinar o maior número possível de elementos do solo, a partir de um mesmo extrato.

Os métodos desenvolvidos visando a determinação de elementos do solo apresentam sensíveis diferenças entre si, principalmente no que diz respeito ao volume ou quantidade de solo utilizada, ao volume de solução extratora e da composição da solução extratora. No breve histórico descrito a seguir pode-se observar alguns desses detalhes.

Um dos primeiros extratores considerado como extrator universal para nutrientes do solo foi desenvolvido e posteriormente aperfeiçoado por Morgan (1941 e 1950). A solução extratora de Morgan é composta de acetato de sódio 1,0 mol/L tamponada com ácido acético num pH 4,8. Utiliza-se um volume de 15 cm³ de solo e 30,0 mL da solução extratora, sendo o extrato final empregado para determinar H₂PO₄⁻, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Zn²⁺, NO₃⁻, NH₄⁺, SO₄²⁻, Al³⁺, As³⁺, Hg²⁺, e Pb²⁺, através de diferentes procedimentos analíticos. Contudo, os resultados não são satisfatórios para avaliar a fitodisponibilidade de vários elementos e esse método vem sendo abandonado.

O extrator proposto por Mehlich (1953), denominado Mehlich 1, contém 0,0125 mol/L de ácido sulfúrico e 0,025 mol/L de ácido clorídrico. Utiliza-se 4 cm³ de solo e 20,0 mL da

solução extratora para determinar H_2PO_4^- , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Mn^{2+} e Zn^{2+} , através de diferentes procedimentos analíticos. A solução de lactato ácido de amônio 0,1 mol/L e ácido acético 0,4 mol/L, com pH ajustado em 4,0, foi desenvolvida por Egner et al. (1960) para determinar H_2PO_4^- , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e Na^+ , através das técnicas de emissão atômica e de absorção atômica e molecular.

O extrator desenvolvido por Soltanpour e Swab (1977), denominado por AB-DTPA é constituído por bicarbonato de amônio 1,0 mol/L e DTPA 0,005 mol/L, com pH ajustado para 7,6. Utiliza-se 20,0 mL de solução extratora e 10 g de solo, para determinar H_2PO_4^- , K^+ , Na^+ , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , As^{3+} , Cd^{2+} e NO_3^- , por diferentes procedimentos analíticos. No extrator desenvolvido por Lindsay e Norvell (1978) constituído de 0,005 mol/L de DTPA, 0,01 mol/L de cloreto de cálcio, 0,1 mol/L trietanolamina e pH ajustado em 7,3, utiliza-se um volume de 20 mL de extrator e 10 g de solo e permite a determinação de Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} e Zn^{2+} , utilizando espectrofotometria de absorção atômica.

Benjamim Wolf (1982), a partir dos experimentos de Morgan, desenvolveu um extrator adicionando-se DTPA ao reagente de Morgan. Utiliza-se volumes de 15 cm³ de solo e 30,0 mL de solução extratora, realizou-se as extrações em solos, sendo os extratos utilizados para determinar H_2PO_4^- , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , B^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , NO_3^- e NH_4^+ .

Em 1984, Mehlich apresentou um novo extrator composto de 0,2 mol/L de ácido acético, 0,25 mol/L de nitrato de amônio, 0,015 mol/L de fluoreto de amônio, 0,013 mol/L de ácido nítrico e 0,001 mol/L de EDTA, denominado Mehlich 3 (Mehlich, 1984), que emprega 2,5 cm³ de solo e 25,0 mL da solução extratora para H_2PO_4^- , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , B^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , através das técnicas de emissão atômica e de absorção atômica e molecular.

Existem outros métodos para determinações multielementares que não utilizam soluções extradoras, como é o caso da técnica de eletroultrafiltração (EUF), que emprega métodos de eletrodialise e ultrafiltração para determinar macro e micronutrientes do solo (Németh, 1982).

Todos esses métodos, técnicas e extratores apresentam vantagens e desvantagens, que dependem diretamente das condições em que são utilizados. Entretanto, um método para ser utilizado em análise de rotina deve possuir algumas características que o torne

robusto, tais como: apresentar alta reprodutibilidade, baixo grau de interferências, e permitir a determinação de vários nutrientes em um mesmo extrato. Deve ainda ser descomplicado na sua execução (apresentar um número reduzido de etapas), apresentar baixo custo, velocidade analítica boa, e atualmente deve se somar a estes fatores, o fato do método apresentar boa correlação com a planta. Quando estes fatores ocorrem satisfatoriamente, garantem o sucesso do método e a sua aplicação na rotina dos laboratórios.

1.4 - O solo e o processo de extração de elementos

As plantas retiram do solo a maioria dos nutrientes para o seu crescimento e sobrevivência, e isto se dá através da absorção pelas raízes da solução do solo. Essa solução do solo contém íons em sua composição e se encontra irregularmente distribuída nos poros e filmes, sujeita a variações de concentração, mesmo estando os poros bastante próximos, e em equilíbrio com a fase sólida. Os íons ali presentes são originários de diversos processos e reações químicas ou biológicas que ocorrem no solo, sendo um desses processos o de troca iônica e outro a troca de ligantes.

A troca iônica permite aos solos a adsorção de diversos elementos na forma de cátions trocáveis, em formas disponíveis para as plantas e facilmente extraíveis. É o caso de Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , que podem ser extraídos do solo por diversos extratores que atuem como trocadores de íons. A propriedade de troca de íons nos solos tem sua origem num excesso de carga elétrica existente nas partículas sólidas, cujo excesso de carga elétrica negativa é contrabalançado pelos cátions trocáveis, também denominados de contra-íons.

Alguns ânions não são adsorvidos na superfície das partículas do solo, como é o caso do nitrato, cloreto e, em alguns casos sulfatos. Nesses casos a extração é feita facilmente com diversas soluções e até por água.

O fósforo, o enxofre e o molibdênio encontram-se em geral adsorvidos na fase sólida do solo através de ligações covalentes. Neste caso, é comum falar-se em troca de ligante para a substituição de íons fosfato, sulfato ou molibdato do solo.

1.5 - O que é um trocador de íons

Um trocador iônico é constituído por um material poroso inerte, natural ou sintético, praticamente insolúvel em água e em solventes orgânicos, que apresenta cargas elétricas em sua estrutura, contrabalançadas por íons de carga oposta. É importante ressaltar que, na troca iônica, a adsorção dos íons trocáveis envolve interações eletrostáticas de atração de cargas.

Os primeiros estudos envolvendo troca iônica foram realizados em solos há aproximadamente 150 anos, por Thompson e Way em 1850 (Skogley e Dobermann, 1996), que ressaltaram a capacidade de troca de cátions dos solos. Entretanto, somente na década de 30 é que o interesse pelo assunto alcançou maior divulgação com o trabalho de Adams e Holmes (1935). Eles sintetizaram um material poroso a partir de uma mistura de fenol com formaldeído, e este material recebeu o nome de trocador sintético de íons, ou resina de troca iônica, denominação atualmente usada.

As resinas de troca iônica podem ser classificadas como aniônica ou catiônica dependendo, respectivamente, do caráter básico ou ácido dos grupos iônicos existentes na sua estrutura sólida. Uma resina de troca aniônica apresenta grupos iônicos positivos, podendo reter e efetuar a troca de ânions na solução com a qual entre em contato. Já a resina de troca catiônica apresenta grupos iônicos negativos na estrutura e, portanto, efetua troca de cátions com a solução que venha a entrar em contato.

As resinas são classificadas em trocadores de íons fortes e fracos, dependendo do grau de dissociação, completo ou incompleto. Essa classificação é condicionada a faixa de pH em que a resina atua, como pode ser notado na Tabela-1.

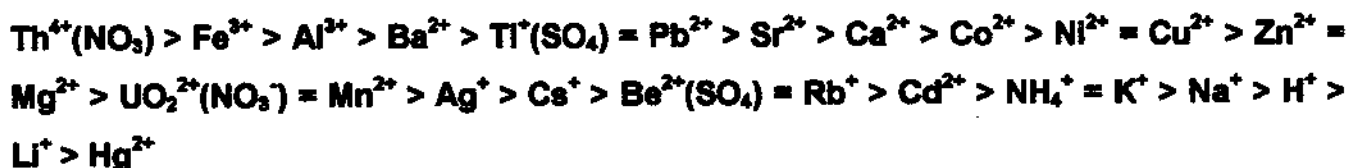
Tabela-1: Tipos de resinas e a faixa de pH em que atuam (Dorfner, 1991).

Resina	Tipo	Faixa de pH
Catiônica	ácido fraco	5 - 14
	ácido forte	0 - 14
Aniônica	base fraca	0 - 9
	base forte	0 - 14

Algumas outras propriedades como seletividade, capacidade de troca, tamanho dos grãos e durabilidade estão diretamente relacionadas com a aplicação futura a qual a resina será submetida. A escolha da resina trocadora de íons para uma determinada aplicação deve ser baseada nas propriedades físicas e químicas do objeto ou sistema a ser estudado.

As resinas que possuem características semelhantes aos ácidos, ou seja, que possuem hidrogênios ionizáveis, são conhecidas por resinas catiônicas. Estas por sua vez, podem ser divididas em resinas catiônicas tipo ácido forte ou ácido fraco, dependendo unicamente do grupo terminal que a resina possui. Aquelas que possuem grupos terminais semelhantes a $\text{—SO}_3\text{H}$ ou $\text{—CH}_2\text{SO}_3\text{H}$, conferem às resinas propriedades de ácidos fortes, e as resinas que possuem grupos terminais —COOH apresentam propriedades de ácidos fracos (Skogley e Dobermann, 1996). As resinas de troca catiônica podem ser encontradas saturadas com H^+ ou com algum outro cátion.

A substituição ou troca dos cátions adsorvidos por uma resina de troca iônica do tipo ácido forte sofrem influências de diversos fatores, principalmente ao nível molecular, como: o tamanho, o valor da carga e a concentração dos íons. Não existe uma ordem geral estabelecida, que indique com segurança como ocorrem as trocas de íons nas resinas, isso é devido ao fato de que existem inúmeras variáveis como o tamanho das partículas, interações dos íons com os grupamentos terminais da resina, números de sítios da resina etc. Entretanto, estudos efetuados em soluções diluídas mostram que a sequência abaixo ocorre, levando-se em consideração que o valor máximo de concentração dos íons é 0,1 mol/L do íon metálico, e que a temperatura de realização do experimento é de 25 °C (BDH Chemical, 1981)



Em soluções concentradas o efeito das cargas é revertido e a adsorção de íons univalentes é preterida em favor dos multivalentes. Os mesmos estudos em soluções diluídas revelaram que para as resinas de troca iônica do tipo ácido fraco a sequência de seletividade é a seguinte



As resinas de troca iônica que apresentam comportamento semelhante a bases são chamadas de trocadores aniônicos, sendo que as bases fortes possuem grupos funcionais do tipo amônio quaternários e as bases fracas apresentam grupos funcionais do tipo amino substituídos. A basicidade da resina depende em parte da natureza e da atividade dos grupamentos funcionais, bem como da sua posição na resina. Da mesma forma que as resinas de troca catiônica, as resinas trocadoras de ânions não possuem uma ordem definida na troca dos íons porém, alguns experimentos (BDH Chemical, 1981) mostram que a seqüência que ocorre para base forte, para concentração dos íons é 0,1 mol/L, e à temperatura 25°C é:



As resinas de troca iônica apresentam alta densidade de carga e, os íons presentes na solução que possuem cargas contrárias às da resina são seletivamente adsorvidos pela mesma. Os íons presentes na solução podem sofrer eluição quando ocorre o deslocamento de outros íons com carga do mesmo tipo mas que possuem uma maior força de interação com a resina, ou concentração mais elevada.

Um fator importante na relação resina-íon é o processo estequiométrico e a equivalência na troca de cargas, que diretamente interferem no equilíbrio químico a ser considerado.

1.6 - Mecanismo de troca iônica para a resina

As resinas de troca iônica possuem uma alta densidade de carga e, quando colocadas em contato numa solução com íons de carga oposta à da superfície da resina, por exemplo, pode haver a troca iônica, que obedece a lei de ação das massas, conforme é mostrado esquematicamente na Figura-1, para a troca aniônica e catiônica.

O processo de troca iônica em solos é usado para extração apenas dos chamados íons trocáveis (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , NH_4^+ , e Al^{3+}).

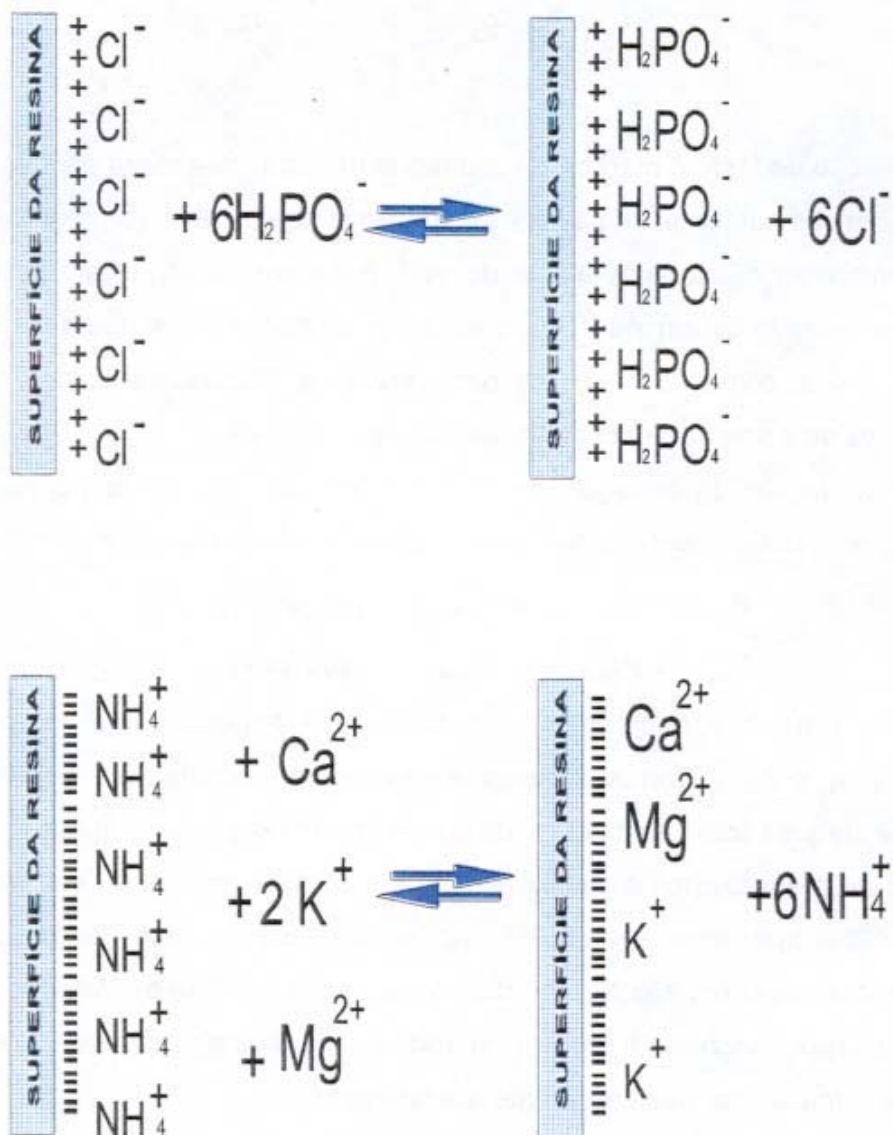


Figura-1: Representação esquemática do processo de adsorção de íons pela resina de troca iônica.

I.7 - O uso da resina de troca iônica na determinação de fósforo em solos

A determinação de fósforo merece um destaque especial na análise de solos, por este ser considerado um dos nutrientes mais importantes para o bom desenvolvimento de plantas e por ser também o mais difícil de se extrair do solo. Por estas razões foram desenvolvidos inúmeros métodos visando determinar fósforo em solos, destacando os métodos que utilizam resina de troca iônica, como os melhores para avaliar a fitodisponibilidade, mas pouco usados em análises de solos de rotina por questões operacionais.

A grande vantagem da extração de P dos solos com resina de troca iônica é a analogia com o processo de absorção de P pelas raízes, conforme o seguinte esquema:



Na equação-1, a raiz atua como um sumidouro de P. Na equação-2, em princípio há equilíbrio entre $P_{\text{solução}}$ e P_{resina} . Contudo, devido a elevada capacidade de troca de ânions na resina, na prática ela atua como sumidouro, deslocando a reação para a direita.

Um dos primeiros trabalhos a utilizar resina trocadora de íons para determinar fósforo em solos foi o realizado por Amer et al. (1955). Após este trabalho, muitos outros seguiram a mesma linha de pesquisa, entretanto, o trabalho de Hislop e Cooke (1968) merece uma apreciação especial por descrever o primeiro método empregado em rotina de laboratório de análise de solos na Inglaterra, posteriormente abandonado.

Os métodos desenvolvidos para determinação de fósforo empregando resina de troca iônica têm se mostrado em geral superiores a outros métodos, principalmente quando é considerada a biodisponibilidade do elemento frente a outros métodos. Isto pode ser comprovado observando os dados apresentados na Tabela-2 e o trabalho de Raij (1998).

Em todos os casos os métodos que usam resina de troca iônica apresentam resultados muito bons na determinação de fósforo, e quando esses resultados são

comparados com os de outros procedimentos de extração, o da resina mostra-se superior ou no mínimo equivalente.

Tabela-2 : Comparação entre os métodos que utilizam resina de troca iônica com outros, baseado no percentual de variação associado a correlação de índices de biodisponibilidade da planta com o solo e o teor de P no solo por vários métodos² (Raij, 1998)

Referência	Método e percentual de variação
Grigg, 1968	Resina - (91), Egnér - (86), Olsen - (76), Bray 1 - (73)
Sibbesen, 1978	Resina - (90), Olsen - (86), CaCl ₂ - (51)
Raij e Diest, 1980	Resina - (68), Bray 1 - (52), Mehlich 1 - (0)
Raij et al, 1984	Resina - (64), Mehlich 1 - (47), Bray 1 - (42), Olsen - (15)
Raij et al, 1986	Resina - (71), Mehlich 1 - (49)
Tran e Giroux, 1987	Resina - (76), Bray 1 - (53), Olsen - (71), Mehlich 3 - (55), Mehlich 1 - (36)
Abrams et al, 1992	Resina - (79), AB-DTPA - (72)
Simonis e Setatou, 1996	Resina - (83), Olsen - (80), EUF - (71), Mehlich 1 - (63), Egner - (51)

1.8 - O uso da resina de troca iônica na determinação de outros elementos em solos

A utilização de resinas trocadoras de íons na determinação de elementos presentes no solo e em estudos relacionados ao meio ambiente, contava, até 1996, com cerca de 300 trabalhos publicados (Skogley e Dobermann, 1996), sendo que parte desses trabalhos são voltados para a extração multielementar. Dentre os diferentes métodos de extração desenvolvidos, visando a análise multielementar, merece ser destacado o de Raij et al. (1986), por ser o primeiro método aplicado à rotina de um laboratório de análise. Neste método utilizou-se a resina trocadora para extrair os elementos do solo, e os resultados foram validados através de uma correlação com índices biológicos obtidos em experimentos

com plantas para os íons K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} extraídos do solo com resina e a correlação foi feita com os teores trocáveis desses elementos. Esse método permite a determinação de Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e $H_2PO_4^-$ no extrato final, por técnicas de emissão e de absorção atômicas. Um outro exemplo é o de Somasiri e Edwards (1992), que determinaram no extrato final Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , $H_2PO_4^-$ e SO_4^{2-} , utilizando ICP-AES. O grande problema nos dois trabalhos é que o volume de 50 mL de solução extratora empregado dificulta ou impossibilita a determinação dos micronutrientes.

De acordo com Helfferich (1963), Khym (1974), Dorfner (1991), a resina possui diversas aplicações práticas na determinação de elementos por métodos químicos. No caso dos elementos considerados disponíveis e presentes no solo, ela proporciona uma boa correlação solo-planta sendo que o grande desafio no momento, é o de determinação simultânea de nutrientes.

1.9 - O uso de resina de troca iônica como extrator multielementar frente a outros métodos

A resina de troca iônica, por apresentar alguma analogia com as raízes das plantas na extração de elementos dos solos, conforme discutido em 1.7, apresenta como vantagem real frente aos métodos que não utilizam resina nas determinações, a melhor correlação existente entre o solo e a planta.

Além desta vantagem, pode-se citar também o fato da resina permitir a determinação simultânea de elementos, resultando num menor tempo de análise para os diferentes elementos, economia de reagentes e a possibilidade de reaproveitamento da resina em uma nova análise, após recondicionamento, apresentando também precisão nas determinações. Esses fatores tornam a extração com resina de troca iônica bastante atrativa, principalmente devido a possibilidade dela poder ser utilizada como extrator multielementar para análise de solos.

² Os números entre parêntesis representam os valores referentes à quantidade do elemento presente no solo contra o valor encontrado na planta. Quanto maior o valor, melhor é o método.

A Tabela-3 apresenta uma comparação da extração de diferentes elementos do solo pelos métodos que usam resina de troca iônica com outros. Considerando esses dados e os apresentados na Tabela-2 para P e somando-se os argumentos anteriormente apresentados, fica claro que a resina pode atuar como extrator multielementar, ficando bastante evidente que dentre os diferentes métodos de extração é o que mostra-se como o mais promissor para a avaliação da biodisponibilidade de elementos.

Tabela-3: Comparação entre os métodos que utilizam resina de troca iônica com outros, baseado no percentual de variação associado a correlação de índices de biodisponibilidade da planta com o solo contendo os elementos selecionados para análise (Raij, 1998)

Elemento	Referência	Método e percentual de variação
K	Simonis, 1985	EUf - (76); Resina - (74); Olsen - (57); acetato de amônio - (56);
	Qian et al., 1992	Resina - (54); Olsen - (37)
S	Qian et al., 1992	Resina - (70); CaCl ₂ - (61)
	Schoenau et al., 1993	Resina (difusão) - (98); Resina (batch) - (70) CaCl ₂ - (61)
Cu	Lee e Zheng, 1994	Resina - (67); DTPA - (50); CaCl ₂ - (48)
Mn	Abreu, et al., 1994a	Mehlich1 - (39); Resina - (34); CaCl ₂ - (31); DTPA - (13)
	Abreu, et al., 1994b	Resina - (62); CaCl ₂ - (44); Mehlich1 - (20); DTPA - (16)
Mo	Liu et al., 1996	tabaco: Resina - (86); oxalato - (65)
		Soja: Resina - (60); oxalato - (27)
Cd	Lee e Zheng, 1994	CaCl ₂ - (86); Resina - (74); DTPA - (41)
	Pombo, 1996	CaCl ₂ - (72); Resina - (53)
Pb	Lee e Zheng, 1994	DTPA - (96); Resina - (64); CaCl ₂ - (0)

I.10 - A resina de troca iônica na análise de solos

O uso da resina de troca iônica na análise de solos tem algumas particularidades. Recorda-se que os solos e as resinas possuem características de trocadores de íons bem definidas e, ao serem colocados em contato num mesmo recipiente, concorrem entre si pelos íons trocáveis, ali presentes. No caso de elementos não trocáveis, ligados ao solo por

ligações covalentes, ocorre a dissolução e a transferência para a resina conforme ilustrado para o fósforo no item I.9.

O solo é um trocador de íons natural que armazena íons do ambiente. Já a resina é um trocador sintético que necessita de um preparo anterior ao contato com o solo, para concorrer e conseguir extrair os íons nele retidos. O processo de extração dos íons do solo com resina de troca iônica ocorre, em geral, em presença de água deionizada, adicionada ao recipiente que contem a resina e o solo. A transferência dos íons do solo para a resina é acelerado através da agitação por um período de 16 a 24 horas (Tiraboschi et al., 1988; Lopez Camelo et al., 1982; Sibbesen, 1978 e Raij et al., 1986). Em seguida solo e resina são separados e inicia-se a determinação dos elementos presentes na resina. A Figura-2 mostra, esquematicamente, o procedimento de extração dos elementos do solo para a resina.

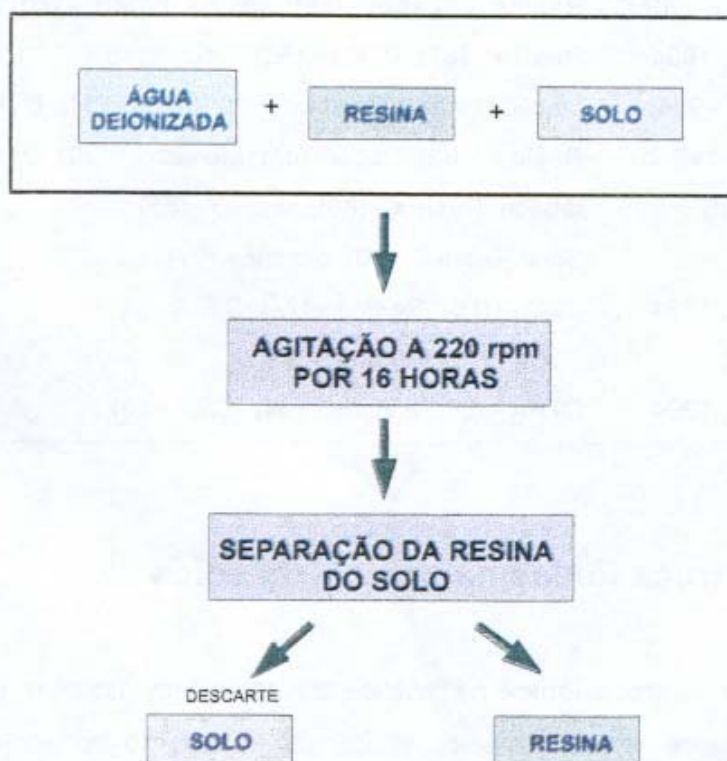


Figura-2: Esquema de extração dos elementos do solo com resina de troca iônica

Existem muitas variáveis que afetam as extrações dos elementos do solo com resina de troca iônica, e isto provoca uma intensa busca no desenvolvimento de técnicas e métodos de extração desses elementos. Algumas dessas variáveis são:

- quantidade ou volume de solo usado na determinação;
- tipo ou marca da resina trocadora, quantidade de resina, se é uma mistura de resina catiônica com aniônica, e qual a proporção dessa mistura em relação ao solo;
- volume de água usado na suspensão solo resina;
- granulometria da resina;
- tempo de agitação dispensado para que ocorra a transferência dos elementos do solo para a resina;
- composição da solução extratora dos elementos da resina;
- volume da solução extratora utilizado para extrair os elementos da resina;
- equipamentos utilizados nas determinações;
- elementos a serem determinados;

As diferenças apresentadas pelos métodos em relação a essas variáveis, afetam o processo de extração, implicando em resultados diferentes de um método para outro, como os mostrados na Tabela-4. Deve-se portanto considerar todas as alternativas no uso de resina para a extração de elementos do solo e desenvolver um método que satisfaça as exigências da análise desejada.

Tabela-4: Algumas variáveis nos trabalhos que utilizam resina de troca iônica:

A	Sibbesen (1978)	Raij et al. (1986)	Ritchie (1988)	Wimaladasa (1988)	Somarsiri et al. (1991)	Abreu et al. (1994b)
B	4,0 g	2,5 cm ³	10,0 g	5,0 g	5,0 g	2,5 g
C	100 mL	25 mL	20 mL	100 mL	100 mL	25 mL
D	24 h	16 h	1 h	16 h	16 h	16 h
E	Dowex 1X8	Amberlite IRA-400 + Amberlite IR-120	Dowex 1X8	Amberlite IRA-400 + Duolite 225-H	Amberlite IRA-400 + Duolite 225-H	Amberlite IRA-400 + Amberlite IR-120
F	2,20 g	1,25 cm ³ + 1,25 cm ³	0,5 g	4,0 g + 4,0 g	4,0 cm ³ + 2,8 cm ³	1,25 cm ³ + 1,25 cm ³
G	HCl 0,5 mol/L	NH ₄ Cl 0,8 mol/L + HCl 0,2 mol/L	HNO ₃ 0,16 mol/L + KNO ₃ 1,0 mol/L	NH ₄ Cl 1,0 mol/L + HCl 0,01 mol/L	NH ₄ Cl 1,0 mol/L	NH ₄ Cl 0,8 mol/L + HCl 0,2 mol/L
H	100 mL	50 mL	20 mL	100 mL	50 mL	50 mL
I	1 h	1 h	30 min	30 min	30 min	1 h
J	Agitação	Agitação	Agitação	Eluição	Agitação	Agitação
K	P	Ca, K, Mg, P	Mo	K	Al, Ca, K, Mg, Na, P, S	Mn

A = referência, B = volume ou massa de solo, C = volume de água empregado para efetuar a transferência dos íons do solo para a resina, D = tempo de agitação do solo com a resina, E = marca da resina utilizada, F = volume ou massa de resina(s) utilizada(s), G = composição da solução extratora, H = volume de solução extratora utilizada, I = tempo de extração J = forma de extração, K = elementos determinados.

II - EXPERIMENTAL

Os materiais, reagentes e soluções utilizados neste trabalho encontram-se relacionados e descritos no Apêndice-1. A seguir são descritos apenas os métodos e procedimentos que foram adotados no desenvolvimento deste trabalho.

II. 1 - Unidades utilizadas

A unidade adotada nos estudos agronômicos para os cálculos de concentração de elementos no solo, acidez ou basicidade, é baseada no valor das cargas dos elementos. O mol de carga (mol_c), corresponde a quantidade de matéria do íon dividida pela sua carga, ou seja:

$$\text{mol}_c = \text{mol}/\text{carga}$$

Essa unidade foi adotada em substituição ao antigo equivalente-grama. Pelo fato dos valores das concentrações dos íons investigados serem baixos utilizar-se-á para expressar os valores de concentração neste trabalho a unidade milimol de carga (mmol_c). Esta unidade representa o antigo miliequivalente (meq).

Alguns íons são de natureza trocável e participam nos cálculos agronômicos, do balanço geral de cargas, por este motivo têm sua concentração expressa em mmol_c . Entretanto, nem todos os íons presentes no solo apresentam características de íons trocáveis e para esses utiliza-se como unidade de concentração o miligrama por litro (mg/L). Neste trabalho empregou-se os dois termos nos diferentes experimentos realizados. Para diferenciar as concentrações de soluções preparadas e as de resina e solo, empregou-se a notação mmol_c/L e mg/L para soluções, já para solos e resina a notação será $\text{mmol}_c/\text{dm}^3$ e

mg/dm³. A seguir são mostradas as equivalências entre mmol/L, mmol/L e mg/L para os íons estudados neste trabalho. Estes valores são apresentados a seguir na Tabela-5.

Tabela-5: Valores de mmol/L e mmol/L correspondentes a 1,0 mg/L dos íons (micronutrientes e elementos tóxicos) estudados.

Íon	Concentrações		
	mg/L	mmol/L * 10 ⁻³	mmol/L * 10 ⁻³
Cu ²⁺	1,0	6,30	3,15
Mn ²⁺	1,0	7,28	3,64
Fe ³⁺	1,0	16,11	5,37
Zn ²⁺	1,0	6,12	3,06
Cd ²⁺	1,0	3,55	1,77
Cr ³⁺	1,0	17,31	5,77
Mo(VI)	1,0	37,52	6,25
Ni ²⁺	1,0	6,80	3,40
Pb ²⁺	1,0	1,93	0,96

II.2 - Tratamentos aplicados às resinas

II.2.1 - Pré-condicionamento de resinas

O pré-condicionamento aqui descrito, baseado em sugestão de Helfferich (1963), foi utilizado para a resina misturada na proporção 1:1 de resina catiônica e aniônica, sendo efetuado da seguinte forma: com uma proveta graduada foram medidos volumes iguais de resina trocadora catiônica e aniônica, que foram colocadas juntas num mesmo recipiente e misturadas. A resina misturada foi peneirada por uma tela de 0,4 mm, para eliminar partículas de menor diâmetro, e colocada em um recipiente, identificado de acordo com o conteúdo. Em seguida foram adicionados, para cada 100 cm³ de resina misturada, 10,0 mL de uma solução de HCl 1,0 mol/L, e 10,0 g de cada um dos seguintes sais: CaCl₂ . 2H₂O, KH₂PO₄ e MgSO₄ . 7H₂O. Os sais foram solubilizados previamente em água e, adicionados à

resina misturada. A mistura foi deixada em contato por 3 semanas, agitando-se de maneira esporádica o recipiente. Isso foi realizado para que ocorresse uma melhor expansão da resina, tornando mais fácil a ativação dos seus sítios.

II.2.2 - Procedimento geral para a recuperação da resina

O procedimento geral para a recuperação da resina é efetuado para retirar os íons retidos na resina após o processo de pré-condicionamento ou a mesma ter sido utilizada em extrações. Os volumes e quantidades de repetições da operação de recuperação foram estabelecidos para garantir a renovação total dos íons adsorvidos na resina resultantes do processo de extração com solos, ou adicionados no pré-condicionamento

Na execução deste procedimento primeiramente definiu-se o volume de resina a ser tratado e, em função desse volume utilizou-se as quantidades de ácido clorídrico, cloreto de amônio e água deionizada. A resina foi inicialmente lavada com 5 volumes iguais de água deionizada e, em seguida com 5 volumes iguais de HCl 1,0 mol/L. Lavou-se novamente a resina com 10 volumes iguais de NH_4Cl 1,0 mol/L. Esta etapa foi realizada em uma coluna de eluição, de forma lenta e constante. Finalizando a lavagem, passou-se 5 volumes iguais de água deionizada. A resina foi então colocada em um frasco e identificada.

II.2.3 - Saturação da resina com bicarbonato de sódio

Esta etapa foi sempre realizada antes que a resina fosse utilizada na extração dos solos, ou antes de ser saturada com uma solução contendo íons diversos. É utilizada uma solução de bicarbonato de sódio, pois os íons componentes desta, são facilmente trocáveis por outros no processo de troca iônica da resina. O procedimento descrito a seguir foi empregado para ativar os sítios de troca da resina, e foi efetuado com base nos passos descritos a seguir.

Com uma proveta graduada, foi medido o volume de resina a ser utilizado na extração ou saturação. Preparou-se uma solução de bicarbonato de sódio 1 mol/L, em pH = 8,5, num volume cinco vezes superior ao volume de resina, esta foi então colocada em um recipiente

que comportasse os volumes de solução e resina. Adicionou-se um terço do volume de solução de bicarbonato de sódio à resina, deixando em contato por 1 hora e agitando-se esporadicamente, até cessarem as bolhas de CO_2 . Então, a resina foi transferida para uma coluna de eluição, onde ocorreu a passagem do restante da solução de bicarbonato de sódio, de forma lenta e constante. Sem que a resina fosse retirada da coluna, promoveu-se lentamente a passagem de água deionizada, num volume 20 vezes maior que o da resina, tomando-se o máximo de cuidado para que ela não secasse. A resina foi utilizada, em todos os casos, imediatamente após o seu tratamento.

II.3 - As determinações

As determinações que foram efetuadas no decorrer deste trabalho, se deram com a utilização de equipamentos de fotometria de emissão atômica por chama, espectrofotometria no visível, absorção atômica e ICP-AES (espectrometria de emissão atômica por plasma de argônio acoplado indutivamente). É descrito a seguir a forma como cada um desses equipamentos foi utilizado.

II.3.1 - Cálcio e magnésio por espectrofotometria de absorção atômica

Foram adicionados a 1,0 mL do extrato de interesse, 10,0 mL de uma solução de óxido de lantânio 0,1% m/m. Procedeu-se da mesma forma para os extratos da curva de calibração. Em seguida ajustou-se o espectrofotômetro de absorção atômica (Varian AA - 1475) nas condições pré-estabelecidas para a determinação de cálcio e magnésio, ou seja, $\text{Ca}^{2+} \lambda = 422,8 \text{ nm}$, e $\text{Mg}^{2+} \lambda = 285,2 \text{ nm}$.

II.3.2- Potássio por fotometria de chama

As determinações de potássio foram realizadas diretamente no extrato, utilizando para tanto um fotômetro de chama (Micronal B 262).

II.3.3- Fósforo por espectrofotometria UV/VIS

Foram adicionados a 4,0 mL do extrato de interesse, 16,0 mL de uma solução de molibdato de amônio $8,0 \times 10^{-5}$ mol/L. A mesma operação é realizada para a curva de calibração. Em seguida a mistura é deixada em repouso por 30 minutos, e ajusta-se o espectrofotometro (HITACHI U-200) para $\lambda = 660$ nm efetuando-se as determinações em seguida.

II.3.4- Determinações por ICP-AES

Essas determinações ocorreram diretamente no extrato sendo que o ICP-AES (Jobin ivon, JY50P, simultâneo) foi calibrado nas condições operacionais descritas a seguir. Essas condições foram empregadas em todas as determinações efetuadas neste trabalho.

Frequência = 40,680 MHz

Potência = 1000 W

Monocromador = Paschen-Runge

Grade holográfica = 3600 ranhuras/mm

Tempo de integração = 5 s

Nebulizador = "v- groove"

Vazão de Ar = 12 L/min

Purga de N₂ = 0,6 L/min

Vazão de amostra = 1,5 mL/min

Resolução = 0,00149 nm

Comprimentos de onda utilizados nas determinações dos elementos

P = 178,225 nm
S = 180,672 nm
Mo = 202,032 nm
Zn = 213,856 nm
Pb = 220,353 nm
Cd = 226,502 nm
Ni = 231,604 nm
Mn = 257,610 nm
Fe = 259,940 nm
Cr = 267,716 nm
Mg = 279,079 nm
Ca = 317,933 nm
Cu = 324,754 nm

II.4 - As formas de extração

Foram adotados dois procedimentos diferentes para verificar a extração dos elementos da resina, sendo o primeiro deles o de extração por eluição em coluna de vidro, idêntica à descrita na Figura -3. O outro processo foi o de agitação em mesa agitadora com movimento circular-horizontal (Marconi), com rotação mínima de 220 rpm, como a mostrada pela Figura-4.

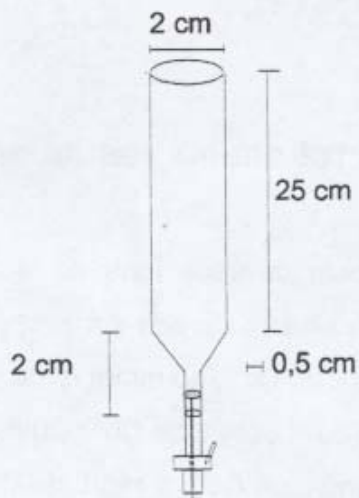


Figura-3: Coluna de vidro utilizada nas eluições com resina de troca iônica.



Figura-4: mesa agitadora Marconi, com movimento circular-horizontal, rotação mínima de 220 rpm e capacidade para 240 frascos cilíndricos.

II.5 - As Eluições

II.5.1 - Eluição de íons retidos na resina em coluna de vidro

A resina foi tratada com diversos íons de acordo com o que se segue. Foram adicionados a 250 cm³ da resina misturada na proporção 1:1, 125 mL de uma solução coquetel contendo 200 mmol/L de Ca²⁺, 40 mmol/L de Mg²⁺, 10 mmol/L de K⁺, 10 mmol/L de P (H₂PO₄)⁻, 5 mmol/L de SO₄²⁻, 2 mg/L de Cu²⁺, 20 mg/L de Fe³⁺, 10 mg/L de Mn²⁺, 4 mg/L de Zn²⁺, 2 mg/L de Mo(VI), 1 mg/L de Cd²⁺, 1 mg/L de Cr³⁺, 2 mg/L de Ni²⁺, 4 mg/L de Pb²⁺. A solução foi deixada em contato com a resina por 24 horas, sofrendo agitações esporádicas e, após esse período coletou-se uma amostra de 20 mL da solução sobrenadante, visando verificar o teor de íons adsorvidos pela resina.

Para estudar a remoção dos íons da resina realizou-se a eluição com volumes sucessivos de 20 mL da solução extratora composta de NH₄Cl 0,8 mol/L + HCl 0,2 mol/L em 40 cm³ de resina misturada, colocadas em coluna de vidro. Foram coletadas 20 amostras, perfazendo um total de 400 mL. O experimento foi efetuado em duplicata e, as determinações quanto aos teores dos diversos elementos realizadas por ICP-AES, exceto para o potássio que teve sua determinação realizada por fotometria de chama.

II.5.2 - Extração por eluição em coluna de vidro dos íons Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺ e P (H₂PO₄)⁻, em diversas concentrações

Com este experimento foi verificado se a extração dos íons com resina apresentava alguma relação com a concentração destes íons adsorvidos pela resina. O experimento consistiu na saturação de 3 grupos distintos de 100 cm³ de resina misturada, com concentrações diferentes de íons cálcio, magnésio, potássio e fosfato em cada grupo de acordo com o que é mostrado a seguir na Tabela-6.

Tabela-6: Concentração dos íons na resina

Grupo	Íon mmol _e /dm ³			
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	H ₂ PO ₄ ⁻
1	20	4	1	1
2	10	2	0,5	0,5
3	5	1	0,25	0,25

As resinas foram saturadas a partir de uma solução coquetel com as seguintes características: 40 mmol/L de Ca²⁺, 8 mmol/L de Mg²⁺, 2 mmol/L de K⁺, 2 e mmol/L de H₂PO₄⁻, preparada a partir das soluções estoque. As resinas e a solução ficaram em contato por dois dias, e ao final desse tempo, coletou-se parte da solução sobrenadante para verificar a fração dos íons adsorvidos pelas resinas.

A eluição foi realizada utilizando-se 20 cm³ de resina acondicionada em coluna de vidro, e coletando-se 20 porções de 10 mL da solução extratora NH₄Cl 0,8 mol/L + HCl 0,2 mol/L. A eluição foi realizada em duplicata para cada um dos grupos de resina saturada.

As determinações dos teores de cálcio e magnésio foram efetuadas por absorção atômica, a de potássio por fotometria de chama e a de fosfato por espectrofotometria no UV-VIS, de acordo com os procedimentos já mencionados.

II.6 - Uma nova composição para a solução extratora

O experimento consistiu em preparar soluções extratoras, combinando os reagentes cloreto de amônio, citrato de amônio e acetato de amônio, empregando como critério para tanto o valor de cargas positivas e negativas presentes na solução extratora. Para manter a igualdade foi utilizada como referência o valor de cargas positivas e negativas da solução NH₄Cl 0,8 mol/L + HCl 0,2 mol/L, ou seja 1 mol de carga de cada tipo. Em seguida foi realizada a extração em resina trocadora previamente saturada com os íons em estudo.

Foram preparadas as seguintes soluções para serem testadas como extratoras na resina de troca iônica e identificadas de acordo com o indicado entre parêntesis:

NH₄Cl 0,8 mol/L + HCl 0,2 mol/L (Solução-1)

NH_4Cl 0,4 mol/L + HCl 0,2 mol/L + $\text{NH}_4\text{CH}_2\text{COOH}$ 0,4 mol/L (Solução-2)

NH_4Cl 0,4 mol/L + HCl 0,2 mol/L + $(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 0,2 mol/L (Solução-3)

Na saturação da resina foram empregados 100 mL de uma solução contendo 200 mmol/L de Ca^{2+} , 40 mmol/L de Mg^{2+} , 8 mmol/L de K^+ , 8 mmol/L de P (H_2PO_4)⁻, 4 mmol/L de (SO_4)²⁻, 2 mg/L de Cu^{2+} , 2 mg/L de Fe^{3+} , 2 mg/L de Mn^{2+} , 2 mg/L de Zn^{2+} , 2 mg/L de Mo (VI), 2 mg/L de Cd^{2+} , 2 mg/L de Cr^{3+} , 2 mg/L de Ni^{2+} , 2 mg/L de Pb^{2+} . A solução e a resina foram deixadas em contato por 24 horas e após esse período coletou-se uma amostra da solução sobrenadante para determinar se todos os íons foram adsorvidos pela resina. Decantou-se o restante deixando a resina em meio aquoso.

Foram colocadas em frascos plásticos de 80 mL, 2,5 cm³ de resina trocadora saturada com os íons e adicionados 25 mL de solução extratora. Essa operação foi realizada em triplicata para cada solução preparada. Os frascos foram colocados para agitar a 220 rpm por 1 hora e os extratos coletados e identificados como 1ª etapa da extração. Estando as resinas ainda nos seus respectivos frascos de 80 mL, adicionou-se a cada frasco mais 25 mL de sua solução extratora correspondente, procedendo nova agitação e coleta dos extratos, identificando-os como 2ª etapa da extração.

As determinações foram efetuadas em fotômetro de chama para o potássio e em ICP-AES para os demais elementos.

II.7 - O efeito da granulometria das resinas de troca iônica

Foi realizado um estudo com dois tipos de resina trocadora de íons, sendo um deles a resina trocadora com granulometria não especificada e um outro com granulometria definida. Foram utilizadas misturas, na proporção 1:1, das resinas aniônica e catiônica, sendo elas: Amberlite IRA-400 e da catiônica Dowex 50-W, ambas com granulometria de 0,3 mm e uma outra mistura na mesma proporção das resinas aniônica Amberlite IRA-400 e a catiônica Amberlite IR-120, sem granulometria especificada.

Foram adicionados 100 mL de uma solução contendo 50 mmol/L de Ca^{2+} , 10 mmol/L de Mg^{2+} , 1 mmol/L de P (H_2PO_4)⁻, 1 mmol/L de (SO_4)²⁻, 2 mg/L de Cu^{2+} , 2 mg/L de Fe^{3+} , 2

mg/L de Mn^{2+} , 2 mg/L de Zn^{2+} , 2 mg/L de Cd^{2+} , 2 mg/L de Cr^{3+} , 2 mg/L de Ni^{2+} , 2 mg/L de Pb^{2+} a 100 cm³ de cada uma das resinas misturadas. A solução e as resinas foram deixadas em contato por 24 horas realizando-se agitação manual e esporádica no frasco.

Para cada grupo de resina saturada, foi efetuada eluição em coluna de vidro, utilizando 40 cm³ de resina misturada e coletando-se 20 porções de 20 mL da solução extratora NH_4Cl 0,4 mol/L + HCl 0,2 mol/L + $(NH_4)_2HC_6H_5O_7$ 0,2 mol/L. Efetuou-se o experimento em duplicata e as determinações dos elementos foram realizadas por ICP-AES.

II.8 - Planejamento fatorial para a obtenção de condições ótimas na extração multielementar usando resina de troca iônica

Este experimento foi realizado para verificar a possibilidade de expandir o uso da resina de troca iônica para um número maior de elementos, além daqueles que já tinham sido estudados, e para encontrar a melhor combinação dos reagentes $(NH_4)_2HC_6H_5O_7$, NH_4Cl e HCl , para ser utilizada em solução extratora para extrair os íons da resina de troca iônica, após extração de solo. O experimento foi realizado com a resina saturada de acordo com os seguintes passos: mediu-se 200 cm³ de resina de troca iônica com granulometria definida, dividindo em oito partes iguais de 25,0 cm³. Colocou-se cada uma dessas partes em recipientes plásticos, com capacidade volumétrica para 100,0 mL e a cada frasco foram adicionadas as quantidades de soluções contendo íons como mostra a Tabela-7 na seguinte ordem: adicionou-se a cada frasco as soluções de cálcio e magnésio, colocando-as para agitar por 1 hora. O mesmo procedimento foi adotado para as soluções de fosfato ($H_2PO_4^-$), potássio e sulfato (SO_4^{2-}); cobre e ferro; manganês e zinco; molibdênio e chumbo; cádmio, crômio e níquel.

Tabela-7: Volumes de solução adicionada à resina

Íon	Concentração do íon na solução mmol/L	Volume adicionado a cada frasco (mL)
Ca ²⁺	500	5
Mg ²⁺	100	5
K ⁺ e H ₂ PO ₄ ⁻	50	2
SO ₄ ²⁻	50	1
Cu ²⁺	1	2,5
Fe ³⁺	1	5
Mn ²⁺	1	5
Zn ²⁺	1	2,5
Mo (VI)	1	2,5
Pb ²⁺	1	2,5
Cr ³⁺	1	2,5
Cd ²⁺	1	2,5
Ni ²⁺	1	2,5

Toda a resina foi transferida para um recipiente identificado previamente como resina saturada com íons Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, H₂PO₄⁻, SO₄²⁻, Cu²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Zn²⁺, Mo(VI), Pb²⁺, Cr³⁺, Cd²⁺ e Ni²⁺.

O planejamento fatorial consistiu da combinação de 3 concentrações diferentes dos 3 reagentes selecionados, como mostra a Tabela-8.

Tabela-8: Concentrações das soluções que foram utilizadas no planejamento fatorial, visando otimizar o seu uso.

Nº referente à concentração dos reagentes	Reagentes e concentrações em mol/L		
	HCl	NH ₄ Cl	(NH ₄) ₂ HC ₆ H ₅ O ₇
1	0,25	0,25	0,10
2	0,50	0,50	0,20
3	0,75	0,75	0,30

Com base nos valores apresentados na Tabela-8, foram preparadas 27 soluções cujas concentrações são mostradas na Tabela-9, partindo das soluções estoque: HCl 5,0 mol/L, NH₄Cl 2,0 mol/L e (NH₄)₂HC₆H₅O₇ 1,0 mol/L.

Tabela-9: Concentração das soluções de HCl, NH_4Cl e $(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ empregadas no preparo das soluções extratoras

solução	combinação	Concentração dos reagentes em mol/L		
		HCl	NH_4Cl	$(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$
1	111	0,25	0,25	0,10
2	112	0,25	0,25	0,20
3	113	0,25	0,25	0,30
4	121	0,25	0,50	0,10
5	122	0,25	0,50	0,20
6	123	0,25	0,50	0,30
7	131	0,25	0,75	0,10
8	132	0,25	0,75	0,20
9	133	0,25	0,75	0,30
10	211	0,50	0,25	0,10
11	212	0,50	0,25	0,20
12	213	0,50	0,25	0,30
13	221	0,50	0,50	0,10
14	222	0,50	0,50	0,20
15	223	0,50	0,50	0,30
16	231	0,50	0,75	0,10
17	232	0,50	0,75	0,20
18	233	0,50	0,75	0,30
19	311	0,75	0,25	0,10
20	312	0,75	0,25	0,20
21	313	0,75	0,25	0,30
22	321	0,75	0,50	0,10
23	322	0,75	0,50	0,20
24	323	0,75	0,50	0,30
25	331	0,75	0,75	0,10
26	332	0,75	0,75	0,20
27	333	0,75	0,75	0,30

As soluções tiveram o seu pH medido, procedendo-se depois a extração dos elementos contidos na resina, de acordo com o procedimento a seguir:

Coletaram-se duas amostras da solução sobrenadante da resina para determinar a quantidade de íons que foram adsorvidos por ela ou removidos dela.

Em frascos plásticos de 80 mL, previamente numerados de 1 a 27, colocou-se $2,5 \text{ cm}^3$ de resina saturada com os íons e, adicionou-se em seguida a cada frasco 25,0 mL da respectiva solução extratora. Os frascos foram colocados para agitar a 220 rpm por um período de 1 hora e a seguir decantou-se os extratos, transferindo-se para balões volumétricos de 50,0 mL, identificados de acordo com a solução extratora utilizada (1 a 27).

As resinas foram deixadas nos frascos plásticos e os 27 extratos foram identificados como fase 1.

Adicionou-se novamente aos frascos com resina 25,0 mL da respectiva solução extratora, tampou-se e colocou-se para agitar a 220 rpm pelo prazo de 1 hora. Os extratos foram decantados em balões volumétricos de 50,0 mL, identificados de acordo com a solução extratora utilizada (28 a 54), deixando a resina nos frascos plásticos, guardando-se os 27 extratos identificados como fase 2.

O processo foi repetido por duas vezes visando obter extração total ao serem somadas as duas fases.

A curva de calibração foi obtida utilizando-se a composição da solução extratora de número 14 (0,50 mol/L de HCl + 0,50 mol/L de NH_4Cl + 0,20 mol/L de $(\text{NH}_4)_2\text{HC}_8\text{H}_5\text{O}_7$). Os volumes dos balões volumétricos com os extratos coletados, foram completados de forma que a composição final deles fosse igual a da solução extratora usada na curva de calibração. Para tanto efetuou-se a adição dos volumes complementares descritos no Apêndice-2.

As determinações de todos os elementos extraídos foram realizadas diretamente no extrato por ICP-AES, exceto o potássio que sofreu determinação por fotometria de chama.

Os resultados obtidos foram utilizados para a obtenção de superfícies de respostas para cada um dos íons adicionados à resina.

Os dados coletados foram submetidos a um modelamento matemático utilizando o programa MODREG. Tal programa, é descrito por de Barros Neto et al. (1995 em "Planejamento e otimização de experimentos"), com detalhes a respeito do seu funcionamento, uso e forma de aplicação prática. Este programa permitiu a obtenção dos coeficientes polinomiais para cada um dos íons impregnados na resina. De posse desses valores, foi possível obter uma superfície de resposta para cada íon.

II.9 - Determinação da melhor proporção entre a solução extratora e a resina de troca iônica

Os resultados obtidos pelo planejamento fatorial forneceram a melhor composição da solução extratora que foi aqui utilizada para determinar a melhor proporção entre solução extratora e resina, usando como critério de avaliação o percentual de extração.

O experimento consistiu de colocar 2,5 cm³ de resina trocadora de íons, em seis frascos plásticos de 80 mL, e adicionar a cada frasco o volume de solução extratora, cuja composição foi obtida pelo planejamento fatorial, sendo esta: HCl 0,25 mol/L + NH₄Cl 0,75 mol/L + (NH₄)₂HC₆H₅O₇ 0,30 mol/L. Os volumes estão dispostos na Tabela-10 onde, **Sol** = solução extratora e **Res** = resina de troca iônica. A resina utilizada neste experimento foi saturada da mesma forma que no item II.8.

Tabela-10: Volumes de solução extratora e resina a serem agitados

Número do frasco	Proporção Sol:Res	Volume Sol (mL)	Volume Res (cm ³)
1	4:1	10,0	2,5
2	6:1	15,0	2,5
3	8:1	20,0	2,5
4	10:1	25,0	2,5
5	14:1	35,0	2,5
6	20:1	50,0	2,5

Colocou-se os frascos para agitar por 1 hora a 220 rpm, realizando o experimento em triplicata. As determinações foram efetuadas em fotômetro de chama para o potássio e, a dos demais íons em ICP-AES.

II. 10 - Determinações em solos e comparações com outros métodos

Foi realizada a determinação em triplicata de 30 amostras de solos, cujas características se encontram descritas no Apêndice-4, utilizando a mistura (1:1) de resina catiônica e aniônica com granulometria definida em 0,298 mm, a solução extratora de composição definida pelo experimento fatorial, ou seja, HCl 0,25 mol/L + NH₄Cl 0,75 mol/L + (NH₄)₂HC₆H₅O₇ 0,30 mol/L. Os resultados obtidos foram comparados com extrações realizadas nas mesmas amostras de solos por outros métodos de análise. Adotou-se os seguintes passos nas extrações e determinações: foram colocados 2,5 cm³ de solo em frascos cônicos de polietileno e, a seguir adicionou-se uma bola de vidro (Bola de gude) para cada amostra juntamente com 25 mL de água deionizada, agitando tudo por 15 minutos a 220 rpm para desagregar o solo.

Numa etapa seguinte, retirou-se a bola de vidro e adicionou-se 2,5 cm³ de resina trocadora aos frascos, em seguida colocou-se para agitar por 16 horas a 220 rpm. Após esse período a resina foi separada do solo, adicionando-se a ela 25 mL da solução extratora (HCl 0,25 mol/L + NH₄Cl 0,75 mol/L + (NH₄)₂HC₆H₅O₇ 0,30 mol/L), agitando por 1 hora. O extrato final foi filtrado com papel filtro de filtração lenta. As determinações foram efetuadas por fotometria de chama para o potássio e por ICP-AES para os demais íons.

III - RESULTADOS

E

DISCUSSÕES

III.1 - As eluições

As eluições realizadas em coluna de vidro tiveram um caráter de investigação preliminar. O experimento objetivou verificar como os íons Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , H_2PO_4^- , SO_4^{2-} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Mo(VI) , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} e Pb^{2+} , seriam extraídos da resina em função do volume de solução extratora empregado.

Também foi verificado se a quantidade das espécies, adsorvidas pela resina, seriam extraídas de formas diferentes pela solução extratora, ou seja, se valores diferentes de concentração de um íon na resina, proporcionariam comportamento diferenciado na extração desse íon da resina. Neste caso foram estudados três grupos de resina saturada diferentemente com os íons Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e H_2PO_4^- .

Os resultados referentes a estes experimentos são mostrados a seguir nos itens III.1.2 e III.1.3.

III.1.2 - A eluição de macro e micronutrientes da resina de troca iônica

Após a eluição foram efetuadas determinações por ICP-AES para todos os íons, exceto para o potássio que teve sua determinação efetuada em fotômetro de chama. Isso foi realizado para evitar um desgaste do equipamento, pois para que o potássio tivesse sua determinação por ICP-AES, a temperatura da tocha deveria ser reduzida e isso poderia ocasionar a extinção da tocha e por consequência um comprometimento das demais leituras.

As determinações realizadas na solução sobrenadante da resina trocadora de íons não revelaram a presença ou traços dos elementos, indicando que esta adsorveu completamente os íons que estavam presentes na solução. Os resultados quanto às concentrações dos elementos eluídos foram tratados graficamente contra o volume de solução extratora utilizada e forneceram as curvas mostradas a seguir

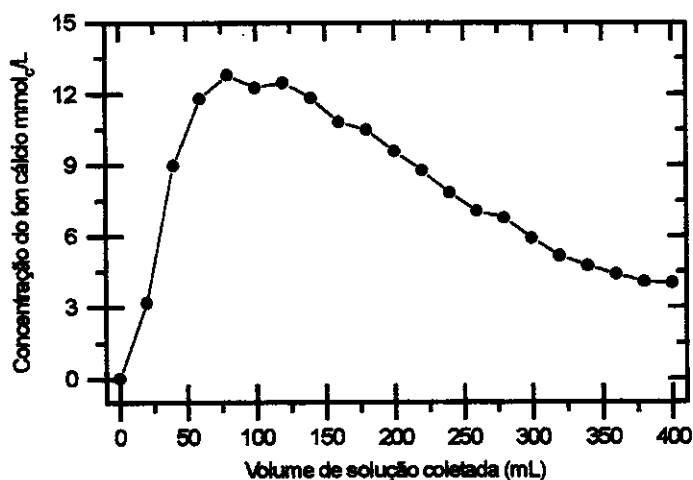


Figura-5: Curva de eluição efetuada em resina de troca iônica para o íon cálcio, utilizando NH_4Cl 0,8 mol/L + HCl 0,2 mol/L como solução extratora e determinações efetuadas por ICP-AES.

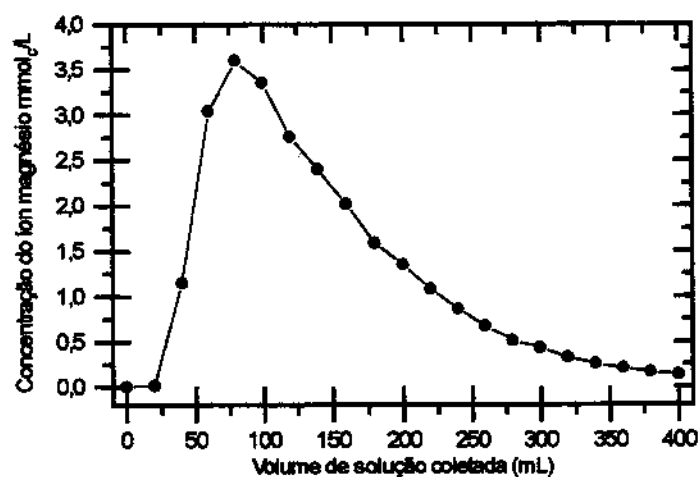


Figura-6: Curva de eluição efetuada em resina de troca iônica para o íon magnésio, utilizando NH_4Cl 0,8 mol/L + HCl 0,2 mol/L como solução extratora e determinações efetuadas por ICP-AES.

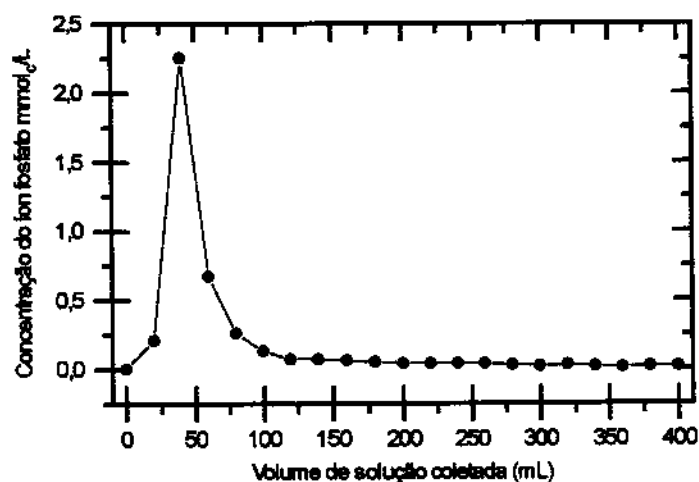


Figura-7: Curva de eluição efetuada em resina de troca iônica para o íon fosfato, utilizando NH_4Cl 0,8 mol/L + HCl 0,2 mol/L como solução extratora e determinações efetuadas por ICP-AES.

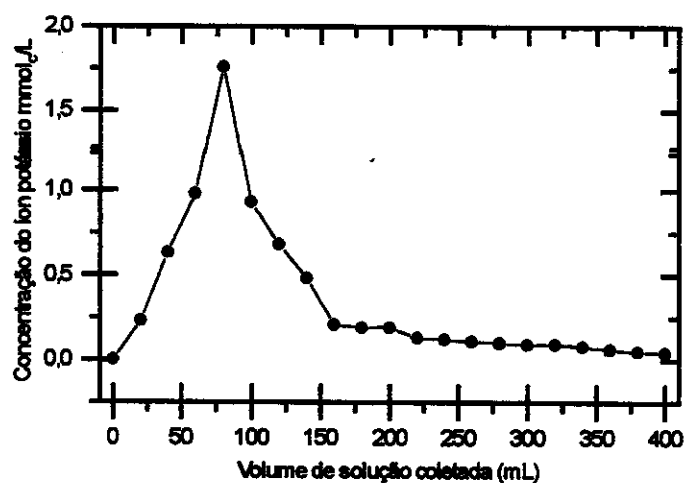


Figura-8: Curva de eluição efetuada em resina de troca iônica para o íon potássio, utilizando NH_4Cl 0,8 mol/L + HCl 0,2 mol/L como solução extratora e determinações efetuadas por fotometria de chama

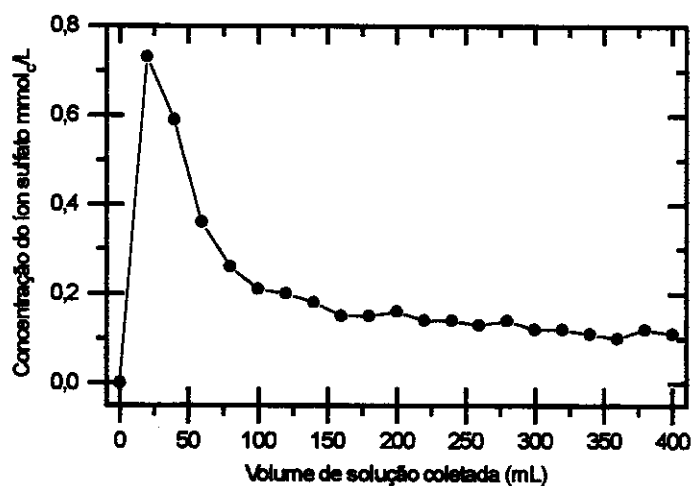


Figura-9: Curva de eluição efetuada em resina de troca iônica para o íon sulfato, utilizando NH_4Cl 0,8 mol/L + HCl 0,2 mol/L como solução extratora e determinações efetuadas por ICP-AES.

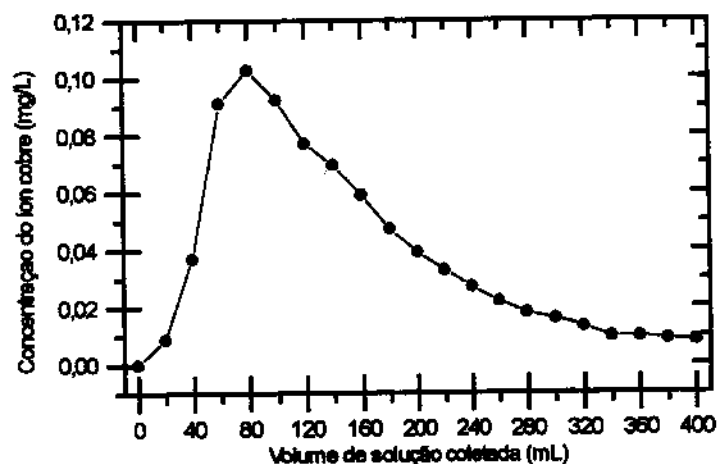


Figura-10: Curva de eluição efetuada em resina de troca iônica para o íon cobre, utilizando NH_4Cl 0,8 mol/L + HCl 0,2 mol/L como solução extratora e determinações efetuadas por ICP-AES.

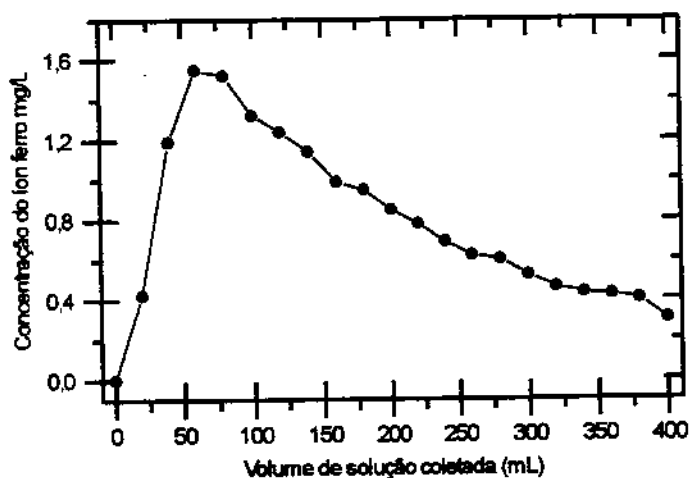


Figura-11: Curva de eluição efetuada em resina de troca iônica para o íon ferro, utilizando NH_4Cl 0,8 mol/L + HCl 0,2 mol/L como solução extratora e determinações efetuadas por ICP-AES.

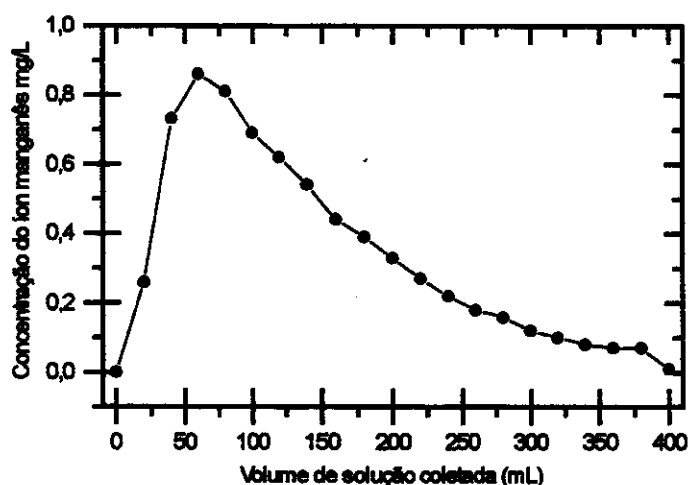


Figura-12: Curva de eluição efetuada em resina de troca iônica para o íon manganês, utilizando NH_4Cl 0,8 mol/L + HCl 0,2 mol/L como solução extratora e determinações efetuadas por ICP-AES.

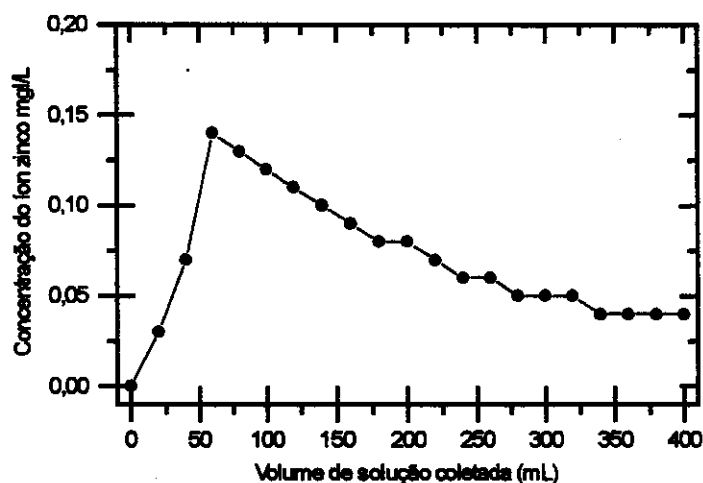


Figura-13: Curva de eluição efetuada em resina de troca iônica para o íon zinco, utilizando NH_4Cl 0,8 mol/L + HCl 0,2 mol/L como solução extratora e determinações efetuadas por ICP-AES.

Os resultados gráficos mostram que a solução extratora composta de NH_4Cl 0,8 mol/L + HCl 0,2 mol/L proporciona uma boa extração para os íons fosfato e potássio, sendo considerada razoável para o enxofre na forma de íons sulfato. Para estes casos a extração é considerada eficiente, pois o volume de solução utilizada é proporcionalmente pequeno em

relação à quantidade de resina na coluna. Porém, no caso dos íons cálcio e magnésio que apresentam uma interação mais forte com os sítios da resina, ocasionando uma maior retenção destes na resina, o que dificulta a extração dos mesmos com o uso de uma solução extratora. Para que os íons cálcio e magnésio sejam extraídos completamente, é necessário a utilização de um grande volume da solução de NH_4Cl 0,8 mol/L + HCl 0,2 mol/L.

O comportamento descrito para os íons cálcio e magnésio, também ocorre para os íons cobre, ferro, manganês e zinco.

É bastante inconveniente o fato da solução extratora não conseguir retirar completamente os íons cálcio e magnésio da resina, sem que para isso tenha de utilizar um volume consideravelmente alto de solução, pois isto resulta em um extrato final muito diluído. Este extrato final permite a determinação desses dois íons, porém torna difícil a determinação de outros elementos como cobre, zinco, manganês, etc... E isto destoia em muito dos objetivos deste trabalho, que é o de conseguir a otimização do método de Rajj et al.(1986), através da extração dos íons da resina com o menor volume possível da solução extratora.

III.1.3 - Resultados da eluição dos íons Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e P (H_2PO_4^-) em diversas concentrações

Este experimento permitiu monitorar o comportamento de saída dos íons cálcio, magnésio, potássio e fosfato da resina de troca iônica, tendo sido estes adicionados a resina em diferentes concentrações. Os resultados obtidos pela eluição são mostrados a seguir na forma de gráficos.

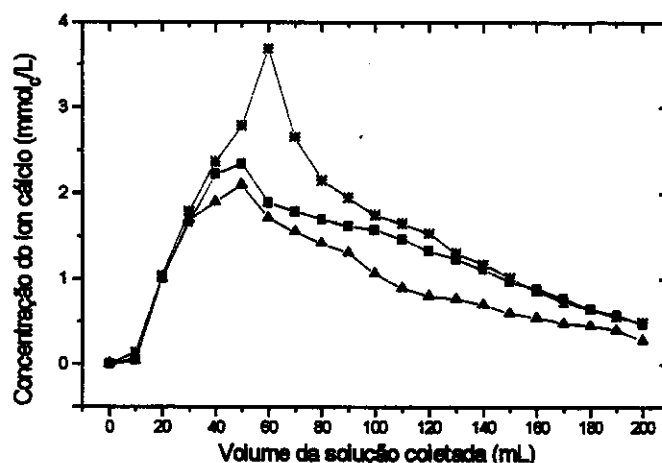


Figura-14: Curvas de eluição efetuadas em resinas de troca iônica, saturadas da seguinte forma com o íon cálcio: * - 20 mmol/L, ■ - 10 mmol/L e ▲ - 5 mmol/L. Sendo utilizada a composição de NH_4Cl 0,8 mol/L + HCl 0,2 mol/L como solução extratora e determinações efetuadas por espectrofotometria de absorção atômica.

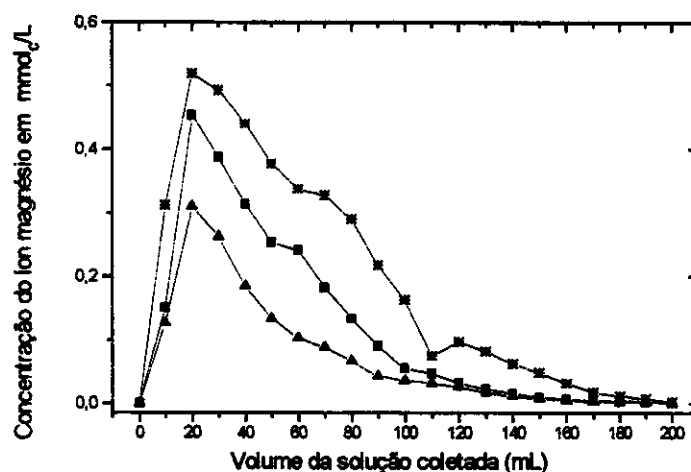


Figura-15: Curvas de eluição efetuadas em resinas de troca iônica, saturadas da seguinte forma com o íon magnésio: * - 4 mmol/L, ■ - 2 mmol/L e ▲ - 1 mmol/L. Sendo utilizada a composição de NH_4Cl 0,8 mol/L + HCl 0,2 mol/L como solução extratora e determinações efetuadas por espectrofotometria de absorção atômica.

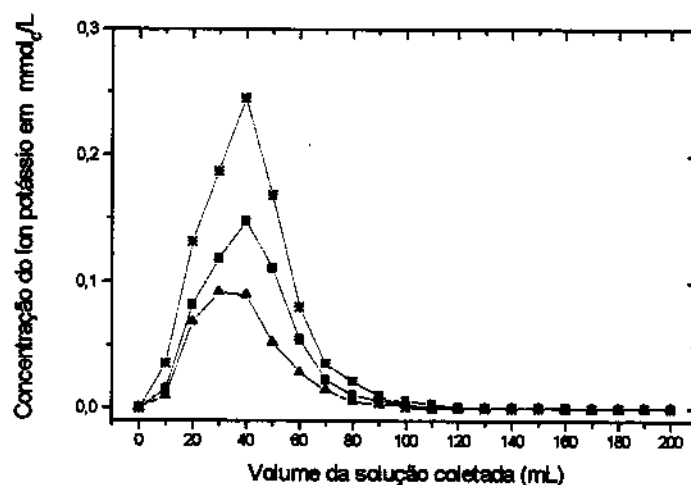


Figura-16: Curvas de eluição efetuadas em resinas de troca iônica, saturadas da seguinte forma com o íon potássio: * - 1 mmol/L, ■ - 0,5 mmol/L e ▲ - 0,25 mmol/L. Sendo utilizada a composição de NH_4Cl 0,8 mol/L + HCl 0,2 mol/L como solução extratora e determinações efetuadas por espectrofotometria de chama.

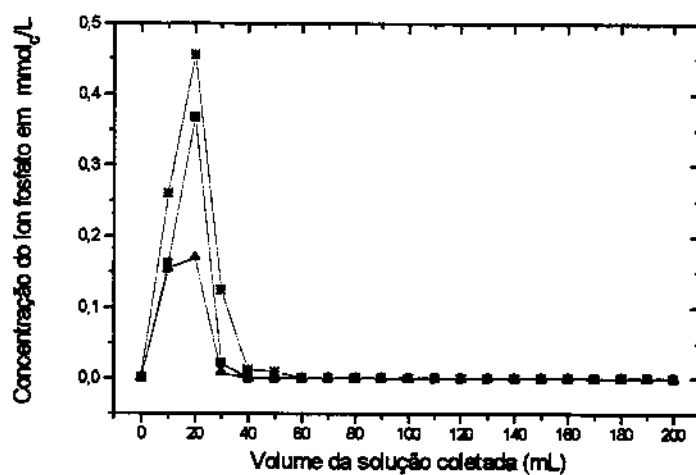


Figura-17: Curvas de eluição efetuadas em resinas de troca iônica, saturadas da seguinte forma com o íon fosfato: * - 1 mmol/L, ■ - 0,5 mmol/L e ▲ - 0,25 mmol/L. Sendo utilizada a composição de NH_4Cl 0,8 mol/L + HCl 0,2 mol/L como solução extratora e determinações efetuadas por espectrofotometria no UV/VIS.

As figuras de 13 a 16 mostram que independente da concentração dos íons adsorvidos pela resina, o comportamento de saída destes da resina ocorre de forma similar ou seja, gasta-se a mesma quantidade de solução extratora em todos os casos. Portanto, a quantidade dos íons adsorvida pela resina, não é a principal responsável pela dificuldade em se efetuar a extração. A dificuldade de extrair íons como cálcio e magnésio reside no fato de suas interações com a resina serem eletricamente fortes, impedindo que a solução extratora atue de forma mais eficiente. Este fato contribuiu em muito para que se buscasse uma nova solução extratora, a fim de sanar as deficiências apresentadas pela solução utilizada na rotina.

III.2 - A nova solução extratora

Foram utilizados neste experimento três reagentes: cloreto de amônio, citrato de amônio e acetato de amônio. O cloreto de amônio é um dos componentes da solução extratora do método de origem e o acetato e citrato de amônio são agentes complexantes. Os valores mostrados a seguir são referentes as extrações realizadas em resina de troca iônica, utilizando-se as seguintes composições de soluções extradoras: NH_4Cl 0,8 mol/L + HCl 0,2 mol/L, NH_4Cl 0,4 mol/L + HCl 0,2 mol/L + $\text{NH}_4\text{CH}_2\text{COOH}$ 0,4 mol/L, NH_4Cl 0,4 mol/L + HCl 0,2 mol/L + $(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 0,2 mol/L, já identificadas em II.6.

Considerando-se que a resina foi saturada com 100 mmol/dm³ de Ca^{2+} , 20 mmol/dm³ de Mg^{2+} , 4 mmol/dm³ de K^+ , 4 mmol/dm³ de P (H_2PO_4)⁻, 2 mmol/dm³ de $(\text{SO}_4)^{2-}$, 1 mg/dm³ de Cu^{2+} , 1 mg/dm³ de Fe^{3+} , 1 mg/dm³ de Mn^{2+} , 1 mg/dm³ de Zn^{2+} , 1 mg/dm³ de Mo(VI) , 1 mg/dm³ de Cd^{2+} , 1 mg/dm³ de Cr^{3+} , 1 mg/dm³ de Ni^{2+} , 1 mg/dm³ de Pb^{2+} . Considerando também, que a solução sobrenadante não revelou a presença de nenhum desses elementos. Optou-se por utilizar nas futuras extrações a solução que fornecer para a maioria dos íons, o maior percentual de extração relativo a primeira etapa, empregando um volume de 25 mL no extrato final.

Tabela-11: Percentual extraído do íon cálcio (mmol/L) com 25 mL de solução extratora em cada etapa.

Extrações referentes ao íon Ca^{2+}			
Solução extratora	média da 1ª Etapa	Média da 2ª Etapa	% extraída na 1ª Etapa
Solução-1	60,57	25,58	60,6
Solução-2	56,29	13,89	56,3
Solução-3	67,44	5,88	67,5

Tabela-12: Percentual extraído do íon magnésio (mmol/L) com 25 mL de solução extratora em cada etapa.

Extrações referentes ao íon Mg^{2+}			
Solução extratora	média da 1ª Etapa	Média da 2ª Etapa	% extraída na 1ª Etapa
Solução-1	14,91	2,75	74,5
Solução-2	13,92	2,40	69,6
Solução-3	16,27	2,53	81,4

Tabela-13: Percentual extraído do íon potássio (mmol/L) com 25 mL de solução extratora em cada etapa

Extrações referentes ao íon K^+			
Solução extratora	média da 1ª Etapa	Média da 2ª Etapa	% extraída na 1ª Etapa
Solução-1	2,64	0,22	66,0
Solução-2	2,66	0,39	66,4
Solução-3	2,64	0,55	65,9

Tabela-14: Percentual extraído do íon fosfato (mmol/L) com 25 mL de solução extratora em cada etapa.

Extrações referentes ao íon fosfato (H_2PO_4)			
Solução extratora	média da 1ª Etapa	Média da 2ª Etapa	% extraída na 1ª Etapa
Solução-1	2,88	0,40	72,1
Solução-2	1,70	0,60	42,6
Solução-3	1,99	0,38	49,8

Tabela-15: Percentual extraído do íon cobre (mg/L) com 25 mL de solução extratora em cada etapa.

Extrações referentes ao íon Cu^{2+}			
Solução extratora	média da 1ª Etapa	Média da 2ª Etapa	% extraída na 1ª Etapa
Solução-1	0,20	0,00	20,2
Solução-2	0,09	0,01	9,3
Solução-3	0,67	0,03	66,7

Tabela-16: Percentual extraído do íon ferro (mg/L) com 25 mL de solução extratora em cada etapa.

Extrações referentes ao íon Fe^{3+}			
Solução extratora	média da 1ª Etapa	Média da 2ª Etapa	% extraído na 1ª Etapa
Solução-1	0,07	0,03	7,0
Solução-2	0,45	0,06	44,8
Solução-3	0,68	0,04	68,2

Tabela-17: Percentual extraído do íon manganês (mg/L) com 25 mL de solução extratora em cada etapa.

Extrações referentes ao íon Mn^{2+}			
Solução extratora	média da 1ª Etapa	Média da 2ª Etapa	% extraída na 1ª Etapa
Solução-1	0,21	0,06	21,0
Solução-2	0,17	0,07	17,0
Solução-3	0,57	0,06	57,4

Tabela-18: Percentual extraído do íon zinco (mg/L) com 25 mL de solução extratora em cada etapa.

Extrações referentes ao íon Zn^{2+}			
Solução extratora	média da 1ª Etapa	Média da 2ª Etapa	% extraída na 1ª Etapa
Solução-1	0,24	0,01	24,2
Solução-2	0,15	0,04	15,2
Solução-3	0,34	0,03	34,3

Tabela-19: Percentual extraído do íon sulfato (mmolc/L) com 25 mL de solução extratora em cada etapa.

Extrações referentes ao íon sulfato (SO_4^{2-})			
Solução extratora	média da 1ª Etapa	Média da 2ª Etapa	% extraída na 1ª Etapa
Solução-1	1,27	0,24	63,7
Solução-2	1,29	0,15	64,5
Solução-3	1,64	0,18	82,0

Ao se analisar os dados das extrações realizadas com as 3 soluções, nota-se que os íons foram extraídos mais eficientemente pela solução-3, pois esta apresentou para a maioria dos íons, o maior percentual de extração utilizando 25 mL de solução extratora.

De acordo com os critérios adotados para este experimento, foi adotada a composição da solução-3 como base para futuras investigações no estudo das extrações de elementos utilizando resina de troca iônica.

Um fato que contribuiu para a escolha da solução-3, foi o de permitir a extração dos íons em sua quase totalidade, utilizando apenas 25 mL de solução, que é a metade do volume utilizado pelo método Raji (1986) e por conseguir extrair os íons micronutrientes, que são extraídos atualmente pelo método do DTPA (Lindsay e Norvell, 1978) ou utilizando a solução de Mehlich 3 (Mehlich, 1984).

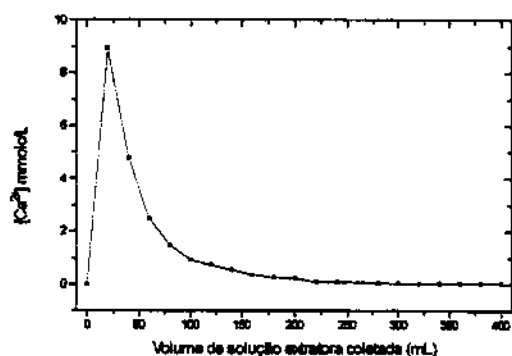
A solução-3 sofreu, como mostraremos adiante, uma otimização através de um tratamento fatorial objetivando melhorar a sua eficiência na extração dos elementos retidos na resina de troca iônica. A solução extratora composta por NH_4Cl 0,4 mol/L + HCl 0,2 mol/L + $(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 0,2 mol/L, consegue extrair de forma satisfatória os íons adicionados a resina. Entretanto os íons cádmio, crômio, chumbo, níquel e molibdênio, quando são encontrados no solo estão em pequena concentração, o que dificulta a sua determinação sem que se utilize uma etapa de pré-concentração do extrato. Por este motivo os valores obtidos não foram significativos, pois foram utilizados valores semelhantes aos encontrados no solo com a resina deste experimento.

III.3 - A granulometria da resina

Foi verificada a influência do tamanho dos grãos de resina nas determinações dos elementos dela extraídos, realizando eluições em dois grupos de resina misturada na proporção 1:1 (catiônica:aniônica). O grupo-1 refere-se à resina com granulometria definida em 0,30 mm, e o grupo-2 a resina sem nenhuma referência quanto ao tamanho de suas partículas. Os resultados deste experimento apontam como melhor opção para extração, levando-se em conta a maioria dos íons estudados, a resina de troca iônica com o tamanho dos grãos especificados em 0,3 mm. Nota-se isto ao se examinar as curvas de eluição dos íons Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , H_2PO_4^- , SO_4^{2-} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , que apresentam boa definição de picos. Pelo experimento realizado pôde-se concluir que para esses íons a melhor condição

para se realizar uma extração com resina de troca iônica é utilizando a resina com granulometria definida e a solução extratora composta de cloreto de amônio, citrato de amônio e ácido clorídrico. Porém, os íons Mo(VI) , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} e Pb^{2+} , não apresentaram uma definição que garantisse uma boa retirada deles da resina. Isto ocorreu devido às condições em que o experimento foi realizado, devendo-se portanto, estudar um melhor procedimento para que esses íons possam ser extraídos da resina trocadora. Os gráficos a seguir são referentes ao experimento em questão.

Grupo-1



Grupo-2

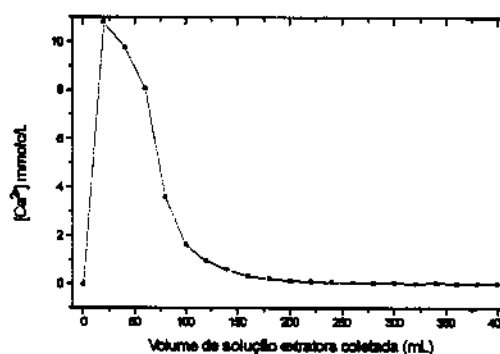
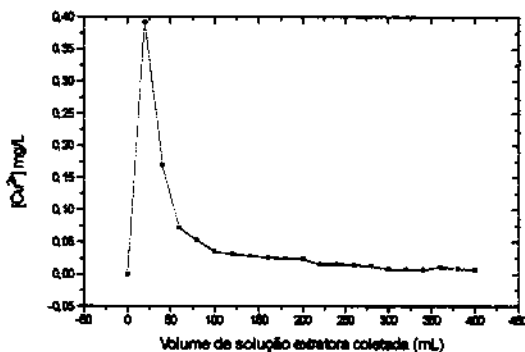


Figura-18: Curvas de eluição efetuadas respectivamente em resinas de troca iônica com granulometria definida em 0,30 mm e a sem granulometria especificada. Determinações realizadas por ICP-AES para o íon cálcio.

Grupo-1



Grupo-2

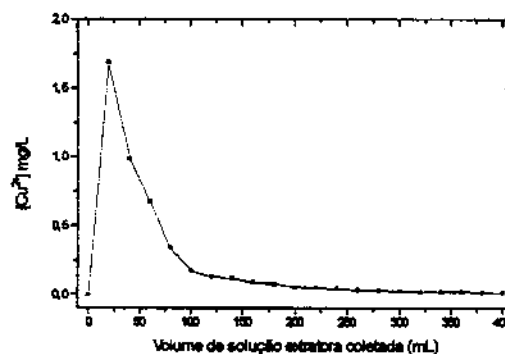
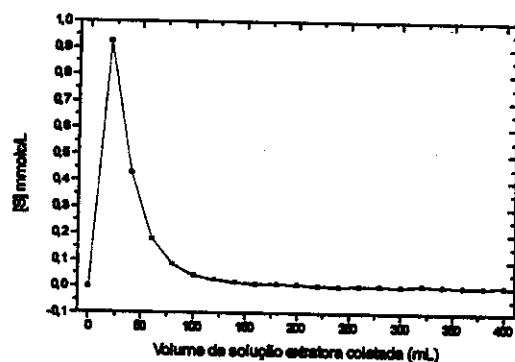


Figura-19: Curvas de eluição efetuadas respectivamente em resinas de troca iônica com granulometria definida em 0,30 mm e a sem granulometria especificada. Determinações realizadas por ICP-AES para o íon cobre.

Grupo-1



Grupo-2

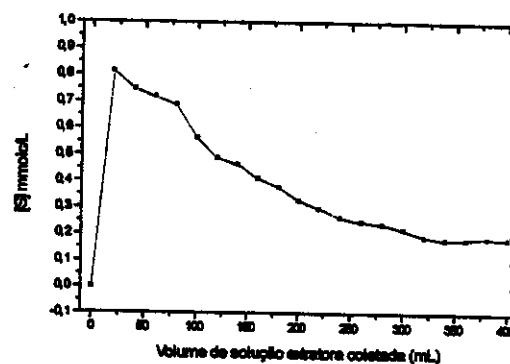
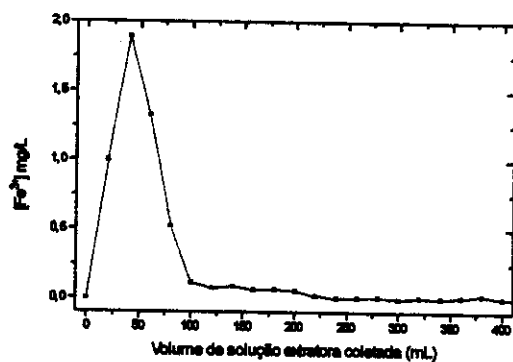


Figura-20: Curvas de eluição efetuadas respectivamente em resinas de troca iônica com granulometria definida em 0,30 mm e a sem granulometria especificada. Determinações realizadas por ICP-AES para o íon sulfato.

Grupo-1



Grupo-2

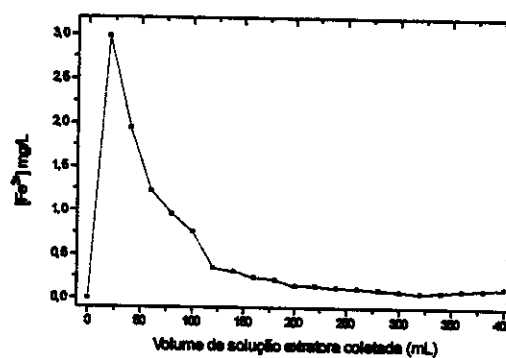


Figura-21: Curvas de eluição efetuadas respectivamente em resinas de troca iônica com granulometria definida em 0,30 mm e a sem granulometria especificada. Determinações realizadas por ICP-AES para o íon ferro.

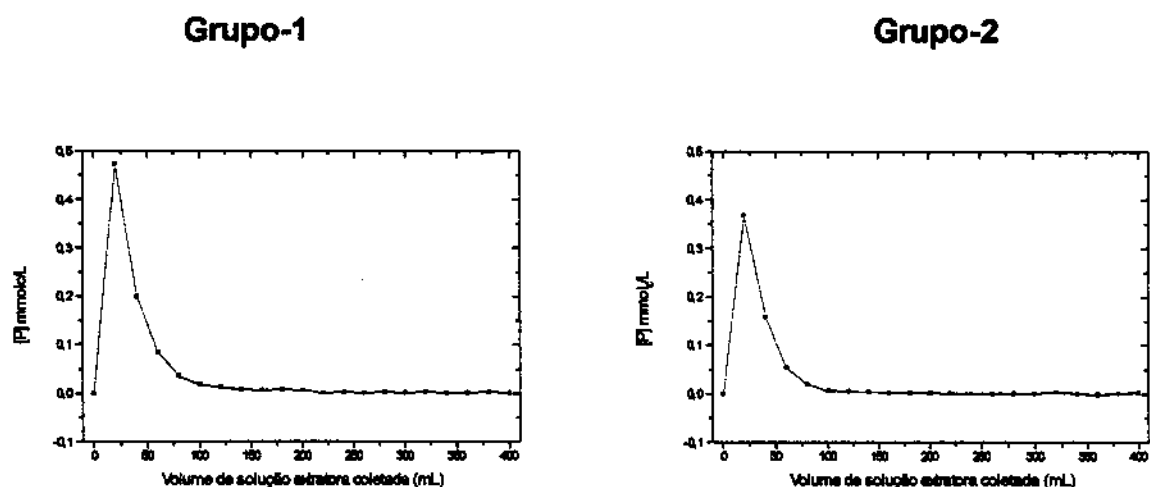


Figura-22: Curvas de eluição efetuadas respectivamente em resinas de troca iônica com granulometria definida em 0,30 mm e a sem granulometria especificada. Determinações realizadas por ICP-AES para o íon fosfato.

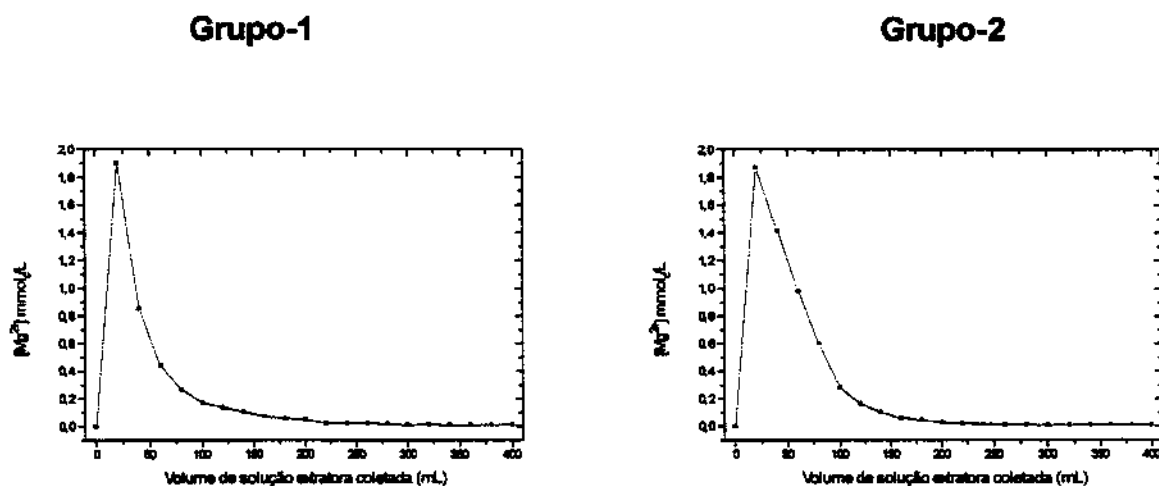


Figura-23: Curvas de eluição efetuadas respectivamente em resinas de troca iônica com granulometria definida em 0,30 mm e a sem granulometria especificada. Determinações realizadas por ICP-AES para o íon magnésio.

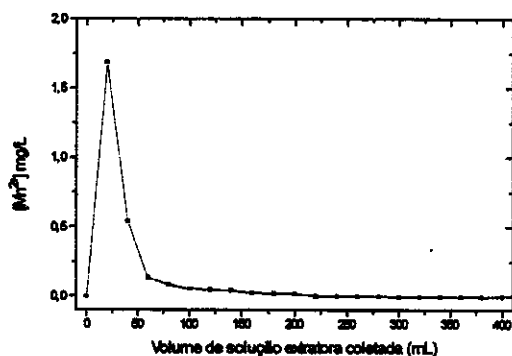
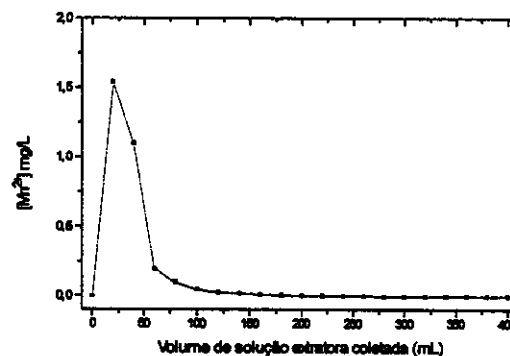
Grupo-1**Grupo-2**

Figura-24: Curvas de eluição efetuadas respectivamente em resinas de troca iônica com granulometria definida em 0,30 mm e a sem granulometria especificada. Determinações realizadas por ICP-AES para o íon manganês.

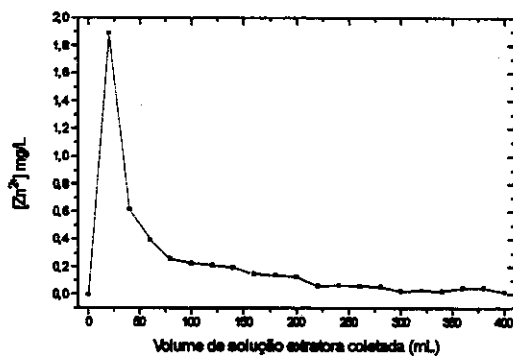
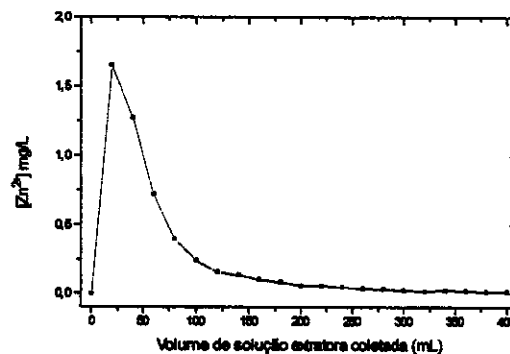
Grupo-1**Grupo-2**

Figura-25: Curvas de eluição efetuadas respectivamente em resinas de troca iônica com granulometria definida em 0,30 mm e a sem granulometria especificada. Determinações realizadas por ICP-AES para o íon zinco.

III.4 - Resultados das extrações no planejamento fatorial

Este experimento foi dividido em etapas para facilitar o trabalho de obtenção da solução extratora otimizada, sendo elas: a determinação da concentração dos íons realmente adsorvidos pela resina de troca iônica, o valor do pH de cada uma das soluções

extratoras utilizadas no planejamento fatorial e a escolha de um programa para o modelamento matemático.

Em primeira instância, mediu-se o teor dos elementos adsorvidos pela resina na solução sobrenadante, para verificar no cálculo final o percentual de extração da solução extratora. Os resultados mostrados na Tabela-20 indicam que a maior parte dos íons presentes na solução foram adsorvidos pela resina.

Tabela-20: Valores de concentração em mmol/L encontrados na solução sobrenadante

Elemento	Concentração em mmol/L
Ca^{2+}	2,40
Mg^{2+}	0,53
K^+	0,19
H_2PO_4^-	0,07
SO_4^{2-}	0,02
Cu^{2+}	0,01
Fe^{3+}	0,02
Mn^{2+}	0,00
Zn^{2+}	0,00
Mo(VI)	0,02
Pb^{2+}	0,01
Cr^{3+}	0,02
Cd^{2+}	0,05
Ni^{2+}	0,00

As soluções preparadas para a execução do planejamento fatorial, tiveram o seu pH verificado, visando monitorar se ao final do experimento, a solução escolhida apresentaria um pH que possibilitaria, de acordo com a literatura, a extração dos íons analisados. A faixa de pH tida como ácida é a de maior interesse neste trabalho, pois proporciona a extração do íon fosfato e permite a extração da maioria dos cátions e ânions desejados, através do maior poder complexante do citrato. Os resultados são exibidos a seguir na Tabela-21.

Tabela-21: pH das soluções extratoras usadas no planejamento fatorial

solução	combinação	pH
1	111	0,85
2	112	2,69
3	113	3,32
4	121	0,81
5	122	2,62
6	123	3,26
7	131	0,78
8	132	2,60
9	133	3,22
10	211	0,11
11	212	0,45
12	213	1,93
13	221	0,07
14	222	0,40
15	223	1,65
16	231	0,01
17	232	0,36
18	233	1,80
19	311	0,00
20	312	0,00
21	313	0,22
22	321	0,00
23	322	0,00
24	323	0,18
25	331	0,00
26	332	0,00
27	333	0,16

Estes resultados indicam que qualquer que seja a solução escolhida pela análise dos resultados do planejamento fatorial, essa solução irá possibilitar a extração de todos os íons de interesse, pois todas as soluções apresentaram pH na faixa ácida. Após essas medidas foram realizadas extrações com as 27 soluções e efetuadas as determinações para os íons presentes na resina de troca iônica. Os resultados encontram-se dispostos nas Tabelas 22 e 23. Estas tabelas apresentam os resultados referentes as duas extrações realizadas, de acordo com o descrito no item II.8. Novamente os íons Mo(VI), Cd²⁺, Cr³⁺, Ni²⁺ e Pb²⁺ não apresentaram bons resultados na extração, pois os valores obtidos foram muito baixos.

Tabela-22: Resultados para os íons cálcio, magnésio, fósforo, enxofre e potássio

Solução	Elemento (mmol/L)									
	Ca ²⁺		H ₂ PO ₄ ⁻		Mg ²⁺		SO ₄ ²⁻		K ⁺	
	Fase 1	Fase 2	Fase 1	Fase 2	Fase 1	Fase 2	Fase 1	Fase 2	Fase 1	Fase 2
1	17,85	14,41	1,31	0,44	6,94	4,30	0,96	0,39	3,24	0,69
2	31,03	20,26	1,73	0,47	8,74	4,45	1,48	0,50	3,43	0,54
3	56,63	22,34	1,58	0,46	12,33	3,67	1,74	1,20	3,73	0,49
4	28,97	19,36	1,68	0,46	10,39	4,09	1,44	0,46	3,33	0,54
5	38,29	19,38	1,87	0,48	10,06	3,36	1,71	0,43	3,24	0,39
6	56,75	17,21	1,63	0,45	11,85	2,68	1,74	1,84	3,43	0,44
7	37,22	20,25	1,65	0,44	10,52	3,38	1,50	0,47	3,53	0,44
8	47,81	21,46	1,68	0,46	11,49	3,43	1,93	0,47	3,73	0,49
9	71,00	19,38	1,54	0,44	14,73	2,97	1,92	0,40	4,22	0,49
10	28,78	19,78	1,52	0,46	9,50	4,20	1,21	0,44	3,43	0,39
11	29,66	20,61	1,50	0,46	9,68	4,31	1,19	0,48	3,43	0,54
12	35,53	20,68	1,63	0,45	9,91	3,80	1,44	0,45	3,63	0,49
13	38,77	22,43	1,80	0,48	11,10	3,79	1,50	0,53	3,63	0,49
14	22,90	9,28	2,65	0,51	5,46	1,23	1,95	0,40	1,76	0,25
15	42,94	22,95	1,60	0,43	11,67	4,09	1,56	0,45	3,82	0,49
16	48,17	23,20	1,75	0,44	12,67	3,39	1,65	0,51	3,73	0,49
17	39,93	18,21	2,00	0,50	10,07	2,58	1,71	0,41	3,04	0,34
18	46,73	19,71	1,92	0,44	11,36	2,92	1,80	0,43	3,53	0,39
19	37,21	21,19	1,87	0,46	10,72	3,57	2,19	0,50	2,65	0,49
20	36,46	22,35	1,52	0,47	10,56	3,81	1,45	0,54	3,14	0,49
21	31,49	16,28	2,04	0,51	8,48	2,48	1,71	0,43	2,65	0,34
22	37,06	17,59	1,51	0,48	9,17	2,41	1,46	0,45	2,94	0,29
23	42,27	19,95	1,62	0,43	10,77	2,85	1,59	0,98	3,14	0,39
24	36,47	15,60	1,99	0,48	8,97	2,22	1,83	0,44	2,65	0,34
25	44,12	17,54	1,72	0,48	10,40	2,35	1,65	0,42	3,24	0,25
26	32,75	10,98	2,27	0,55	7,29	1,44	1,87	0,41	2,25	0,39
27	34,32	11,65	2,15	0,48	7,76	1,48	1,88	0,37	2,45	0,25

Tabela-23: Resultados para os íons cobre, ferro, manganês e zinco

Solução	Elemento (mmol/L)							
	Cu ²⁺		Fe ³⁺		Mn ²⁺		Zn ²⁺	
	Fase 1	Fase 2	Fase 1	Fase 2	Fase 1	Fase 2	Fase 1	Fase 2
1	0,04	0,03	0,22	0,24	0,08	0,06	0,04	0,03
2	0,08	0,02	0,18	0,18	0,11	0,06	0,08	0,03
3	0,09	0,01	0,15	0,14	0,18	0,05	0,12	0,01
4	0,05	0,03	0,33	0,16	0,12	0,06	0,03	0,02
5	0,08	0,02	0,22	0,14	0,13	0,05	0,06	0,02
6	0,07	0,01	0,19	0,11	0,17	0,04	0,09	0,01
7	0,07	0,02	0,39	0,17	0,14	0,05	0,03	0,01
8	0,08	0,01	0,24	0,13	0,16	0,05	0,05	0,02
9	0,10	0,01	0,22	0,11	0,21	0,05	0,11	0,02
10	0,05	0,03	0,15	0,11	0,12	0,06	0,03	0,01
11	0,06	0,03	0,26	0,13	0,12	0,06	0,03	0,02
12	0,08	0,02	0,29	0,11	0,13	0,06	0,05	0,02
13	0,07	0,03	0,29	0,18	0,15	0,06	0,02	0,01
14	0,05	0,01	0,35	0,13	0,07	0,02	0,01	0,01
15	0,08	0,02	0,46	0,26	0,16	0,06	0,04	0,02
16	0,08	0,02	0,37	0,16	0,17	0,05	0,02	0,01
17	0,07	0,02	0,46	0,22	0,14	0,04	0,01	0,01
18	0,08	0,02	0,37	0,16	0,15	0,05	0,02	0,01
19	0,06	0,02	0,28	0,14	0,14	0,05	0,02	0,01
20	0,06	0,02	0,28	0,15	0,14	0,06	0,02	0,01
21	0,06	0,02	0,34	0,10	0,11	0,04	0,03	0,01
22	0,06	0,02	0,31	0,11	0,13	0,03	0,01	0,01
23	0,07	0,02	0,35	0,13	0,15	0,04	0,02	0,02
24	0,06	0,02	0,38	0,11	0,12	0,03	0,01	0,01
25	0,07	0,02	0,39	0,10	0,14	0,03	0,01	0,01
26	0,06	0,01	0,39	0,10	0,10	0,02	0,01	0,01
27	0,06	0,01	0,42	0,07	0,11	0,02	0,01	0,00

Os 27 resultados da primeira fase de extração foram escolhidos para serem tratados pelo programa de modelagem MODREG (modelagem por mínimos quadrados). Estes dados após sofrerem modelamento, forneceram os coeficientes de uma equação polinomial que não pode ser visualizada graficamente por gerar uma superfície no R^4 (espaço definido em função de quatro eixos cartesianos, onde esses eixos seriam, por exemplo (x, y, z, k)). Para tornar possível a obtenção da superfície, optou-se por trabalhar com duas variáveis e uma constante, adotando como constante os valores de concentração do ácido clorídrico (0,25, 0,50 e 0,75 mol/L). Desta forma para cada íon foi possível obter três equações polinomiais e três superfícies de resposta. As superfícies de respostas apresentadas são identificadas pelos indicadores I, II e III, que representam as condições de concentração dos reagentes que compõem a solução extratora, e as características destas concentrações apresentadas a seguir são válidas para todos os casos, sendo elas:

I - $C_{HCl} = 0,25 \text{ mol/L}$; $0,25 < C_{cl} < 0,75 \text{ mol/L}$; $0,10 < C_{cit} < 0,30 \text{ mol/L}$

II - $C_{HCl} = 0,50 \text{ mol/L}$; $0,25 < C_{cl} < 0,75 \text{ mol/L}$; $0,10 < C_{cit} < 0,30 \text{ mol/L}$

III - $C_{HCl} = 0,75 \text{ mol/L}$; $0,25 < C_{cl} < 0,75 \text{ mol/L}$; $0,10 < C_{cit} < 0,30 \text{ mol/L}$

Sendo que:

C_{cl} = concentração analítica de cloreto de amônio

C_{cit} = Concentração analítica de citrato de amônio

C_{HCl} = Concentração analítica de ácido clorídrico

Cálcio

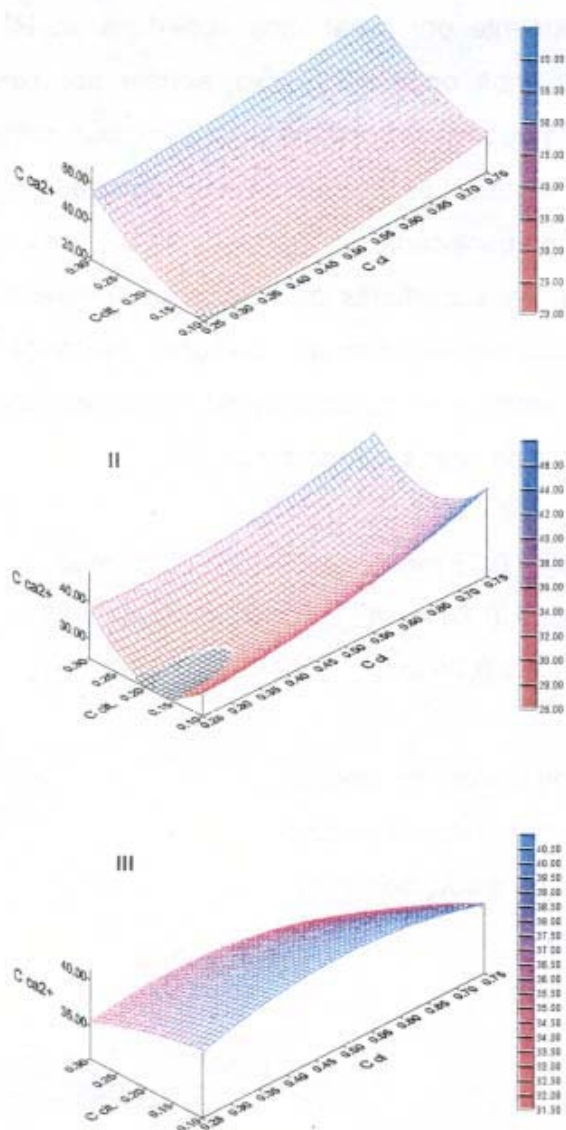


Figura-26: Superfícies de resposta para o íon cálcio, onde: a escala corresponde à concentração do íon e os números I, II e III correspondem às seguintes condições:

I - $C_{HCl} = 0,25$ mol/L; $0,25 < C_{Cl} < 0,75$ mol/L; $0,10 < C_{OH} < 0,30$ mol/L

II - $C_{HCl} = 0,50$ mol/L; $0,25 < C_{Cl} < 0,75$ mol/L; $0,10 < C_{OH} < 0,30$ mol/L

III - $C_{HCl} = 0,75$ mol/L; $0,25 < C_{Cl} < 0,75$ mol/L; $0,10 < C_{OH} < 0,30$ mol/L

Magnésio

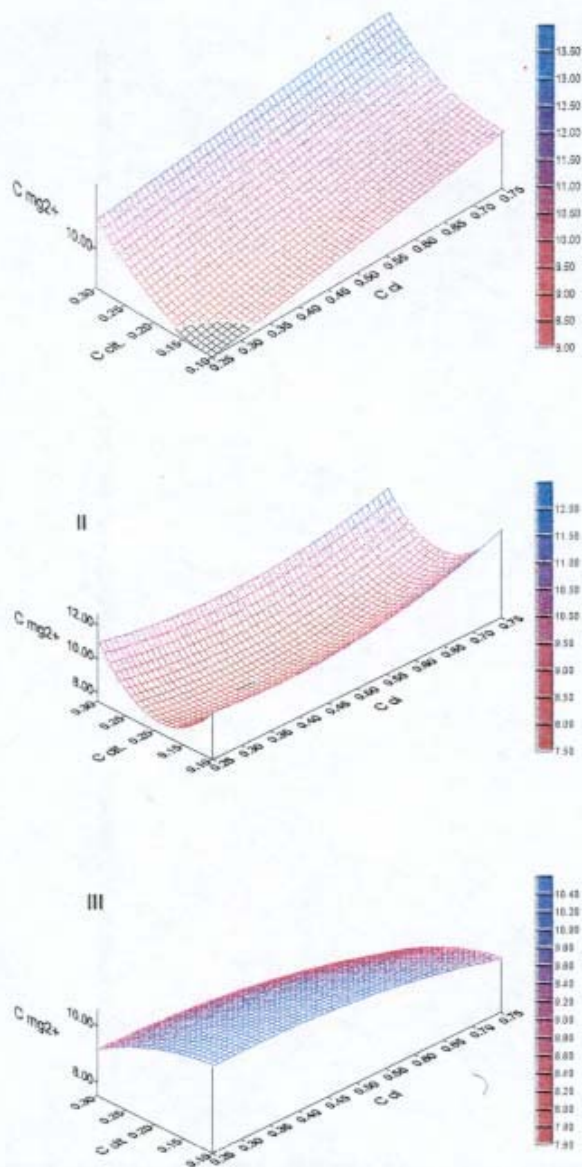


Figura-27: Superfícies de resposta para o íon magnésio, onde: a escala corresponde à concentração do íon e os números I, II e III correspondem às seguintes condições:

I - $C_{HCl} = 0,25 \text{ mol/L}$; $0,25 < C_{cl} < 0,75 \text{ mol/L}$; $0,10 < C_{cit} < 0,30 \text{ mol/L}$

II - $C_{HCl} = 0,50 \text{ mol/L}$; $0,25 < C_{cl} < 0,75 \text{ mol/L}$; $0,10 < C_{cit} < 0,30 \text{ mol/L}$

III - $C_{HCl} = 0,75 \text{ mol/L}$; $0,25 < C_{cl} < 0,75 \text{ mol/L}$; $0,10 < C_{cit} < 0,30 \text{ mol/L}$

Fósforo

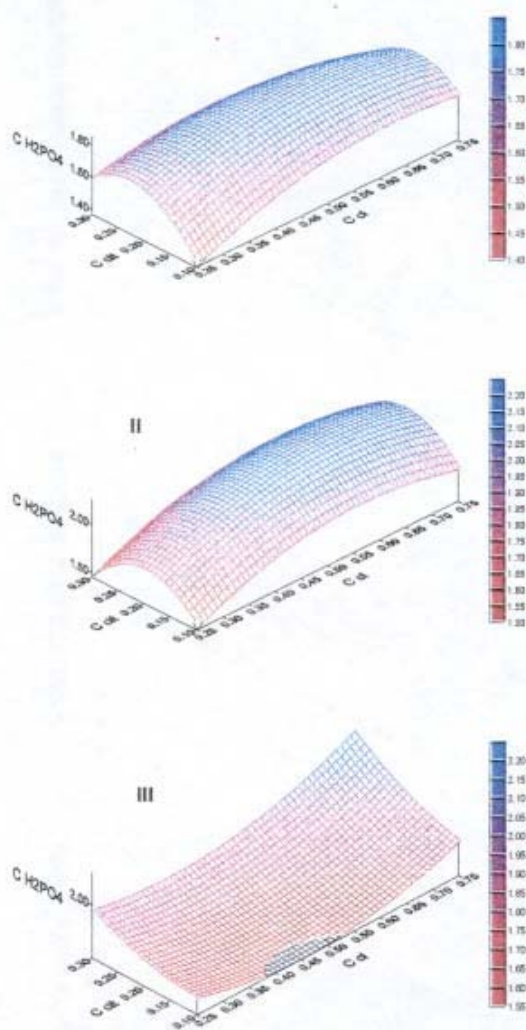


Figura-28: Superfícies de resposta para o íon fosfato, onde: a escala corresponde à concentração do íon e os números I, II e III correspondem às seguintes condições:

I - $C_{HCl} = 0,25 \text{ mol/L}$; $0,25 < C_{cl} < 0,75 \text{ mol/L}$; $0,10 < C_{cit} < 0,30 \text{ mol/L}$

II - $C_{HCl} = 0,50 \text{ mol/L}$; $0,25 < C_{cl} < 0,75 \text{ mol/L}$; $0,10 < C_{cit} < 0,30 \text{ mol/L}$

III - $C_{HCl} = 0,75 \text{ mol/L}$; $0,25 < C_{cl} < 0,75 \text{ mol/L}$; $0,10 < C_{cit} < 0,30 \text{ mol/L}$

Potássio

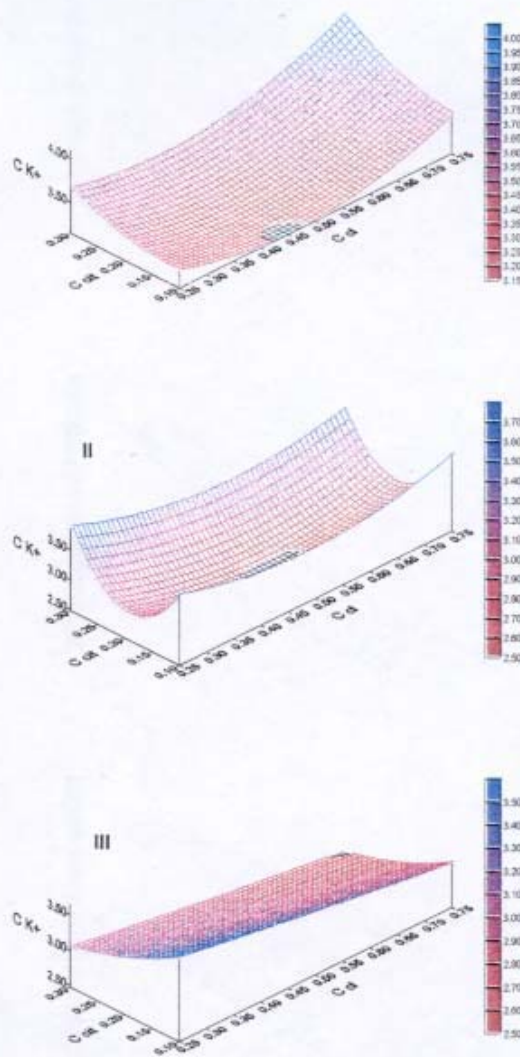


Figura-29: Superfícies de resposta para o íon potássio, onde: a escala corresponde à concentração do íon e os números I, II e III correspondem às seguintes condições:

I - $C_{HCl} = 0,25 \text{ mol/L}$; $0,25 < C_{cl} < 0,75 \text{ mol/L}$; $0,10 < C_{cit} < 0,30 \text{ mol/L}$

II - $C_{HCl} = 0,50 \text{ mol/L}$; $0,25 < C_{cl} < 0,75 \text{ mol/L}$; $0,10 < C_{cit} < 0,30 \text{ mol/L}$

III - $C_{HCl} = 0,75 \text{ mol/L}$; $0,25 < C_{cl} < 0,75 \text{ mol/L}$; $0,10 < C_{cit} < 0,30 \text{ mol/L}$

Cobre

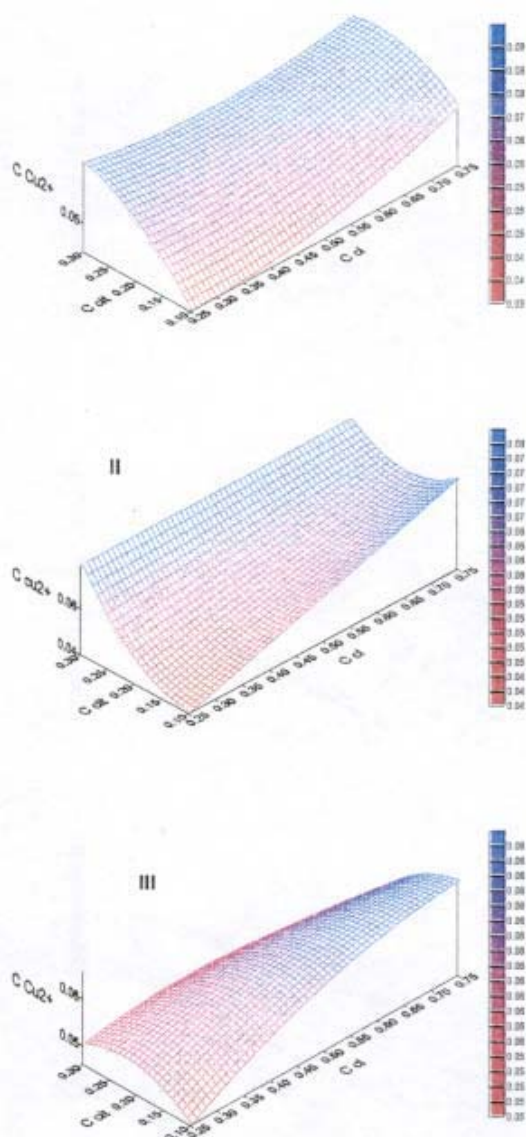


Figura-30: Superfícies de resposta para o íon cobre, onde: a escala corresponde à concentração do íon e os números I, II e III correspondem às seguintes condições:

I - $C_{HCl} = 0,25 \text{ mol/L}$; $0,25 < C_{Cl} < 0,75 \text{ mol/L}$; $0,10 < C_{Cit} < 0,30 \text{ mol/L}$

II - $C_{HCl} = 0,50 \text{ mol/L}$; $0,25 < C_{Cl} < 0,75 \text{ mol/L}$; $0,10 < C_{Cit} < 0,30 \text{ mol/L}$

III - $C_{HCl} = 0,75 \text{ mol/L}$; $0,25 < C_{Cl} < 0,75 \text{ mol/L}$; $0,10 < C_{Cit} < 0,30 \text{ mol/L}$

Ferro

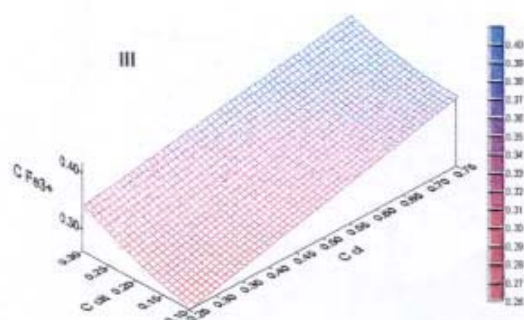
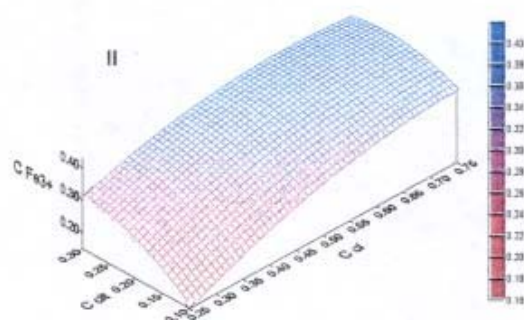
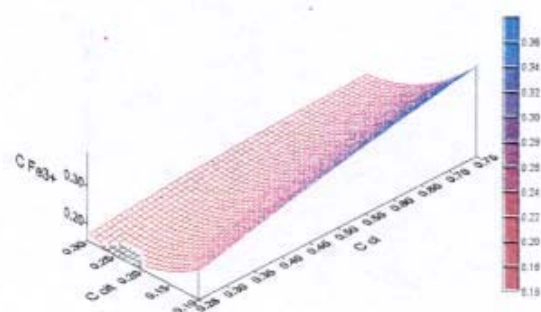


Figura-31: Superfícies de resposta para o íon ferro, onde: a escala corresponde à concentração do íon e os números I, II e III correspondem às seguintes condições:

I - $C_{HCl} = 0,25 \text{ mol/L}$; $0,25 < C_{Cl} < 0,75 \text{ mol/L}$; $0,10 < C_{cit} < 0,30 \text{ mol/L}$

II - $C_{HCl} = 0,50 \text{ mol/L}$; $0,25 < C_{Cl} < 0,75 \text{ mol/L}$; $0,10 < C_{cit} < 0,30 \text{ mol/L}$

III - $C_{HCl} = 0,75 \text{ mol/L}$; $0,25 < C_{Cl} < 0,75 \text{ mol/L}$; $0,10 < C_{cit} < 0,30 \text{ mol/L}$

Manganês

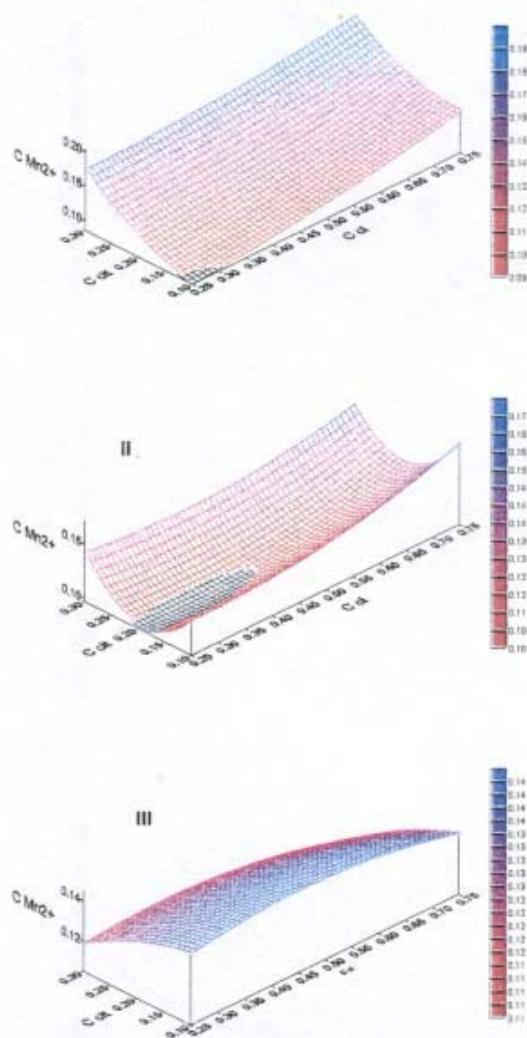


Figura-32: Superfícies de resposta para o íon manganês, onde: a escala corresponde à concentração do íon e os números I, II e III correspondem às seguintes condições:

- I - $C_{HCl} = 0,25$ mol/L; $0,25 < C_{Cl} < 0,75$ mol/L; $0,10 < C_{cit} < 0,30$ mol/L
- II - $C_{HCl} = 0,50$ mol/L; $0,25 < C_{Cl} < 0,75$ mol/L; $0,10 < C_{cit} < 0,30$ mol/L
- III - $C_{HCl} = 0,75$ mol/L; $0,25 < C_{Cl} < 0,75$ mol/L; $0,10 < C_{cit} < 0,30$ mol/L

Zinco

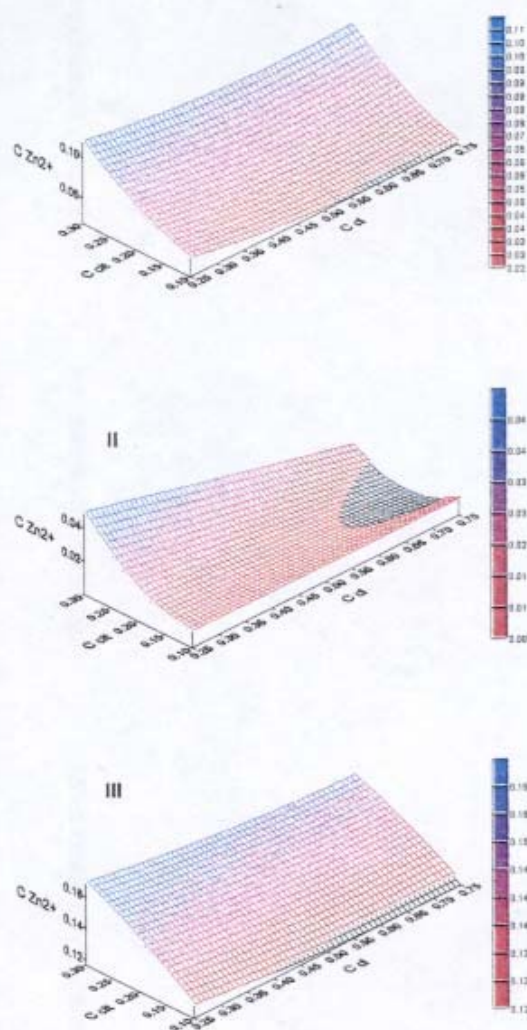


Figura-33: Superfícies de resposta para o íon zinco, onde: a escala corresponde à concentração do íon e os números I, II e III correspondem às seguintes condições:

- I - $C_{\text{HCl}} = 0,25 \text{ mol/L}$; $0,25 < C_{\text{Cl}} < 0,75 \text{ mol/L}$; $0,10 < C_{\text{Cit}} < 0,30 \text{ mol/L}$
- II - $C_{\text{HCl}} = 0,50 \text{ mol/L}$; $0,25 < C_{\text{Cl}} < 0,75 \text{ mol/L}$; $0,10 < C_{\text{Cit}} < 0,30 \text{ mol/L}$
- III - $C_{\text{HCl}} = 0,75 \text{ mol/L}$; $0,25 < C_{\text{Cl}} < 0,75 \text{ mol/L}$; $0,10 < C_{\text{Cit}} < 0,30 \text{ mol/L}$

Sulfato

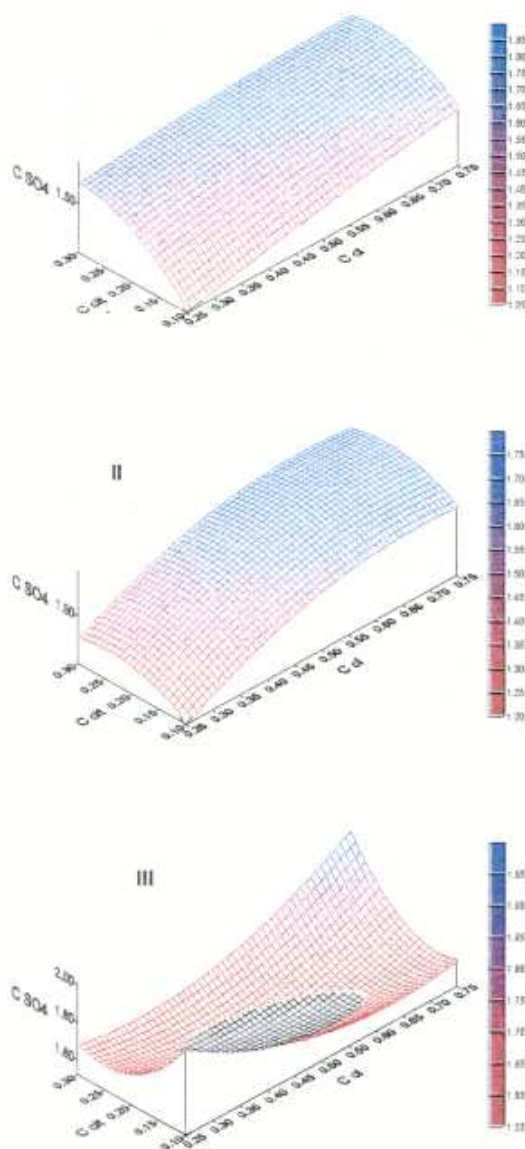


Figura-34: Superfícies de resposta para o íon sulfato, onde: a escala corresponde à concentração do íon e os números I, II e III correspondem às seguintes condições:
 I - $C_{HCl} = 0,25 \text{ mol/L}$; $0,25 < C_{Cl} < 0,75 \text{ mol/L}$; $0,10 < C_{Nit} < 0,30 \text{ mol/L}$
 II - $C_{HCl} = 0,50 \text{ mol/L}$; $0,25 < C_{Cl} < 0,75 \text{ mol/L}$; $0,10 < C_{Nit} < 0,30 \text{ mol/L}$
 III - $C_{HCl} = 0,75 \text{ mol/L}$; $0,25 < C_{Cl} < 0,75 \text{ mol/L}$; $0,10 < C_{Nit} < 0,30 \text{ mol/L}$

Os gráficos mostram a região de cor azul, como sendo a que favorece, da melhor forma possível, a extração dos íons. O ponto culminante de cada superfície, fornece a região da melhor composição dos reagentes para se efetuar a extração do íon de interesse, e tais regiões, chamadas de regiões de ótimo, ao serem analisadas em conjunto, fornecem os valores de concentração dos componentes para a solução extratora. Esses valores estão relacionados na Tabela-24, juntamente com o valor percentual de cada elemento extraído da resina.

Tabela-24: Soluções que apresentam o melhor percentual de extração para os elementos adicionados à resina

Elemento	Concentração de reagentes mol/L			% extraída
	HCl	NH ₄ Cl	(NH ₄) ₂ HC ₈ H ₅ O ₇	
cálcio	0,25	0,75	0,30	71,7
magnésio	0,25	0,75	0,30	71,9
Fosfato	0,75	0,75	0,30	57,2
	0,50	0,60	0,20	55,9
potássio	0,25	0,75	0,30	99,7
	0,50	0,25	0,30	97,1
sulfato	0,25	0,75	0,30	95,9
	0,50	0,75	0,30	90,9
	0,75	0,75	0,30	98,4
cobre	0,25	0,75	0,30	88,8
	0,50	0,75	0,30	88,9
manganês	0,25	0,75	0,30	95,0
zinco	0,25	0,75	0,30	100,0

Os valores da Tabela-24 e as superfícies de resposta mostram que se a solução extratora possuir a concentração do ácido clorídrico inferior a dos demais, a solução extratora atuará de forma eficiente para os íons cálcio, magnésio, potássio, cobre, zinco e manganês, e da mesma forma para o íon sulfato. Entretanto o íon fosfato é melhor extraído em meio ácido.

O fato dos metais serem extraídos de forma eficiente estando o meio com uma menor quantidade de HCl, se deve ao fato destas condições favorecerem a complexação dos íons metálicos por parte do íon citrato. A extração poderia ser desempenhada a contento em um meio fracamente ácido, no caso dos íons metálicos, porém isso impediria a extração do íon fosfato. Dessa forma optou-se por uma combinação intermediária do ácido para compor a solução extratora, permitindo a extração dos íons metálicos e dos íons fosfato. A combinação escolhida como sendo a melhor para solucionar os problemas de extração é: HCl 0,25 mol/L + NH_4Cl 0,75 mol/L + $(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 0,30 mol/L, que corresponde à solução extratora de número 9 do planejamento fatorial. A composição desta solução foi utilizada em todos os demais experimentos de extração do presente trabalho.

III.5 - Resultados da determinação da melhor proporção entre solução extratora e resina

A solução extratora de combinação HCl 0,25 mol/L + NH_4Cl 0,75 mol/L + $(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 0,30 mol/L, é a responsável pela extração que apresenta o maior percentual de íons extraídos, quando se utiliza 2,5 cm³ de resina misturada na proporção 1:1 (catiônica:aniônica) e 25 mL de solução extratora.

Foi verificado qual seria a melhor proporção entre a quantidade de resina misturada e de solução extratora a ser utilizada em extrações, nas condições em que foi realizado o experimento fatorial. Os resultados deste experimento são mostrados a seguir nas tabelas de numeração 16 a 24, e as concentrações estão em mmol/L medidas no extrato, seguidas de suas médias e desvios padrão. Em todas as tabelas **Sol** representa a solução extratora e **Res** a resina.

Tabela-25: Dados relativos a extração de cálcio da resina

Proporção Sol:Res	Média das 3 extrações mmol/L	Desvio padrão
4.0 : 1.0	77,3	7,7
6.0 : 1.0	86,5	12,9
8.0 : 1.0	91,7	22,4
10.0 : 1.0	86,5	9,6
14.0 : 1.0	89,6	19,3
20.0 : 1.0	106,4	6,3

Tabela-26: Dados relativos a extração de magnésio da resina

Proporção Sol:Res	Média das 3 extrações mmol/L	Desvio padrão
4.0 : 1.0	15,3	1,7
6.0 : 1.0	16,3	2,6
8.0 : 1.0	16,9	4,3
10.0 : 1.0	15,9	1,7
14.0 : 1.0	16,4	3,4
20.0 : 1.0	19,5	1,2

Tabela-27: Dados relativos a extração de fósforo da resina

Proporção Sol:Res	Média das 3 extrações mmol/L	Desvio padrão
4.0 : 1.0	2,4	0,4
6.0 : 1.0	2,7	1,0
8.0 : 1.0	3,0	0,8
10.0 : 1.0	3,5	0,3
14.0 : 1.0	3,7	0,2
20.0 : 1.0	3,7	0,4

Tabela-28: Dados relativos a extração de potássio da resina

Proporção Sol:Res	Média das 3 extrações mmol/L	Desvio padrão
4.0 : 1.0	3,6	0,1
6.0 : 1.0	3,9	0,2
8.0 : 1.0	4,5	0,2
10.0 : 1.0	3,1	0,5
14.0 : 1.0	2,8	0,5
20.0 : 1.0	2,6	0,4

Tabela-29: Dados relativos a extração de sulfato da resina

Proporção Sol:Res	Média das 3 extrações mmol/L	Desvio padrão
4.0 : 1.0	1,8	0,2
6.0 : 1.0	1,7	0,4
8.0 : 1.0	1,5	0,3
10.0 : 1.0	1,4	0,2
14.0 : 1.0	0,9	0,1
20.0 : 1.0	1,5	0,2

Tabela-30: Dados relativos a extração de cobre da resina

Proporção Sol:Res	Média das 3 extrações mmol/L	Desvio padrão
4.0 : 1.0	0,1	0,02
6.0 : 1.0	0,1	0,02
8.0 : 1.0	0,1	0,02
10.0 : 1.0	0,1	0,01
14.0 : 1.0	0,1	0,01
20.0 : 1.0	0,1	0,01

Tabela-31: Dados relativos a extração de ferro da resina

Proporção Sol:Res	Média das 3 extrações mmol/L	Desvio padrão
4.0 : 1.0	0,25	0,18
6.0 : 1.0	0,16	0,03
8.0 : 1.0	0,28	0,12
10.0 : 1.0	0,18	0,01
14.0 : 1.0	0,27	0,13
20.0 : 1.0	0,34	0,20

Tabela-32: Dados relativos a extração de manganês da resina

Proporção Sol:Res	Média das extrações mmol/L	Desvio padrão
4.0 : 1.0	0,22	0,03
6.0 : 1.0	0,22	0,04
8.0 : 1.0	0,23	0,06
10.0 : 1.0	0,19	0,03
14.0 : 1.0	0,20	0,07
20.0 : 1.0	0,30	0,08

Tabela-33: Dados relativos a extração de zinco da resina

Proporção Sol:Res	Média das extrações mmol/L	Desvio padrão
4.0 : 1.0	0,18	0,03
6.0 : 1.0	0,15	0,03
8.0 : 1.0	0,13	0,06
10.0 : 1.0	0,10	0,02
14.0 : 1.0	0,06	0,04
20.0 : 1.0	0,05	0,01

Observando os resultados das tabelas nota-se que o percentual de extração conjugado aos desvios padrões para cada caso, apontam como melhor opção de extração a proporção de 10:1 de solução extratora:resina. Os resultados obtidos apresentaram valores bem próximos aos que foram adicionados à resina para a maioria dos íons estudados, conforme pode ser visto na Tabela-34

Tabela-34: Valores dos percentuais extraídos de cada íon nas diferentes proporções investigadas de solução extratora e resina de troca iônica

Elemento	Percentual extraído nas proporções de Sol:Res					
	4:1	6:1	8:1	10:1	14:1	20:1
cálcio	77,3	86,6	91,8	86,5	89,6	106,4
magnésio	76,4	81,6	84,7	79,5	82,1	97,5
fósforo	59,7	67,1	76,0	87,9	93,5	93,8
potássio	91,1	98,6	112,4	77,7	71,2	64,2
cobre	109,2	111,3	110,9	105,8	102,9	108,4
ferro	124,6	80,8	138,5	88,6	136,3	170,9
manganês	109,7	110,1	114,1	97,0	102,4	148,7
zinco	89,5	77,3	67,5	49,6	32,7	23,1
enxofre	87,9	82,9	75,5	67,7	42,7	76,3

Um outro fator que contribui para que a proporção 10:1 seja escolhida é o fato dela apresentar um desvio padrão mais baixo que as outras proporções analisadas, para a maioria dos elementos.

Desta forma, utilizando-se esta proporção nas extrações, a maioria dos elementos adsorvidos pela resina devem ser extraídos. Para tanto deve-se utilizar a solução extratora composta de HCl 0,25 mol/L + NH₄Cl 0,75 mol/L + (NH₄)₂HC₆H₅O₇ 0,30 mol/L. A combinação destes dois fatores, quantidade de resina misturada e volume de solução extratora, melhoram em muito os resultados numa extração de solos.

III. 6 - Extrações em solos

Utilizando os resultados dos experimentos anteriores, efetuou-se extrações em trinta solos de estações experimentais do IAC. E as condições em que as extrações foram realizadas consistem no uso da solução extratora HCl 0,25 mol/L + NH_4Cl 0,75 mol/L + $(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 0,30 mol/L, e na proporção de solução extratora e resina de 10:1, ou seja, utilizou-se nos experimentos 25 mL de solução extratora e 2,5 cm³ de resina de troca iônica.

Para avaliar a extração dos elementos presentes no solo, comparou-se os resultados obtidos com o método otimizado contra os de extrações realizadas por outros métodos conhecidos e estabelecidos na análise de solos. Os métodos utilizados para comparação foram o de extração de cálcio, magnésio, fósforo e potássio com resina de troca iônica (Raij, 1986), que utiliza como solução extratora a composição de HCl 0,2 mol/L + NH_4Cl 0,8 mol/L; o de extração com DTPA (Lindsay e Norvel, 1978) utilizado para cobre, manganês, ferro e zinco, e o método de extração com fosfato de cálcio para o enxofre, de acordo com o procedimento descrito por Cantarella et al. (1997). Os resultados são comparados a seguir na forma de gráficos de correlação.

Íon cálcio (Ca^{2+})

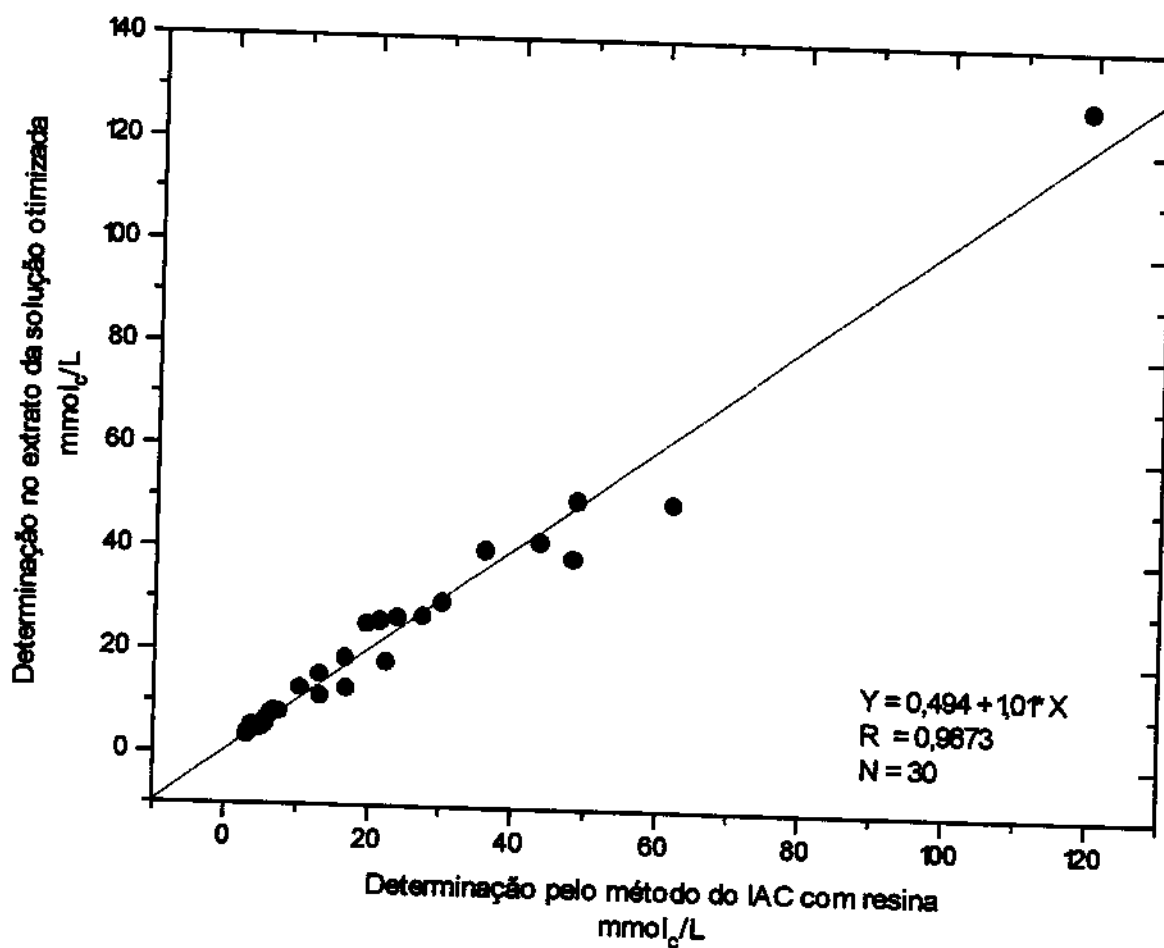


Figura-35: Correlação entre as determinações do íon cálcio por ICP-AES, utilizando a extração pelo método tradicional da resina com 50 mL de NH_4Cl 0,80 mol/L + HCl 0,20 mol/L, e as extrações com o método otimizado, utilizando 25 mL de NH_4Cl 0,75 mol/L + HCl 0,25 mol/L + $(\text{NH}_4)_2\text{HC}_8\text{H}_5\text{O}_7$ 0,30 mol/L.

Íon magnésio (Mg^{2+})

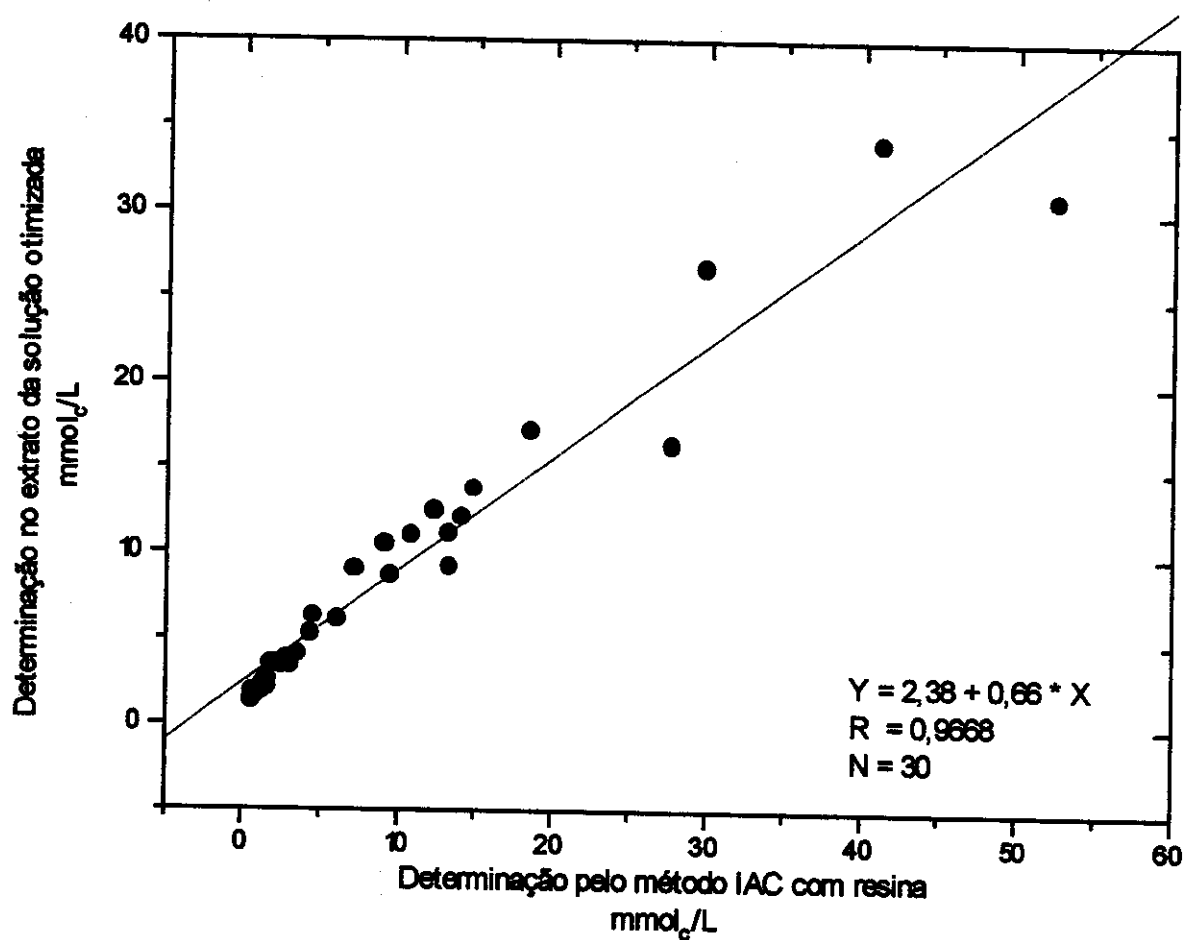


Figura-36: Correlação entre as determinações do íon magnésio por ICP-AES, utilizando a extração pelo método tradicional da resina com 50 mL de NH_4Cl 0,80 mol/L + HCl 0,20 mol/L, e as extrações com o método otimizado, utilizando 25 mL de NH_4Cl 0,75 mol/L + HCl 0,25 mol/L + $(NH_4)_2HC_8H_6O_7$ 0,30 mol/L

Íon fosfato (H_2PO_4^-)

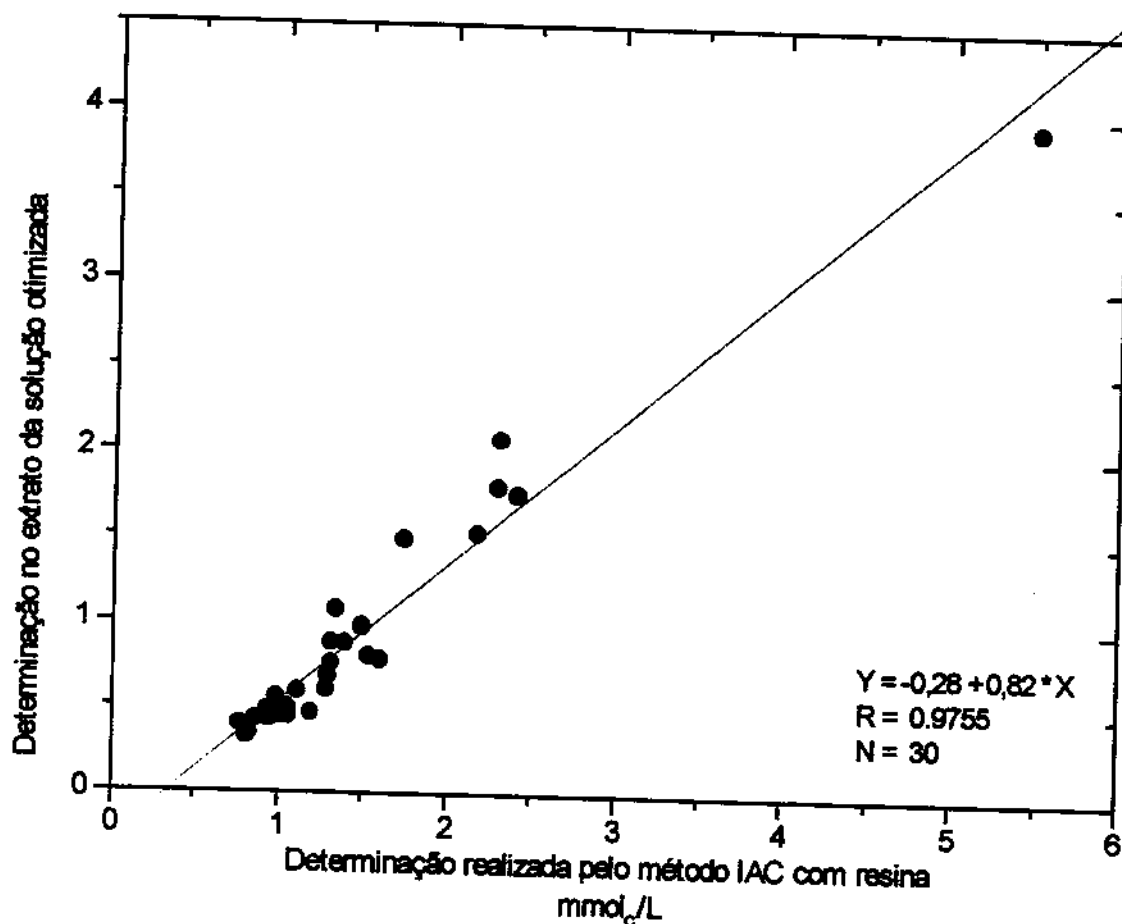


Figura-37: Correlação entre as determinações do íon fosfato por ICP-AES, utilizando a extração pelo método tradicional da resina com 50 mL de NH_4Cl 0,80 mol/L + HCl 0,20 mol/L, e a extração com o método otimizado, utilizando 25 mL de NH_4Cl 0,75 mol/L + HCl 0,25 mol/L + $(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 0,30 mol/L

Íon ferro (Fe^{3+})

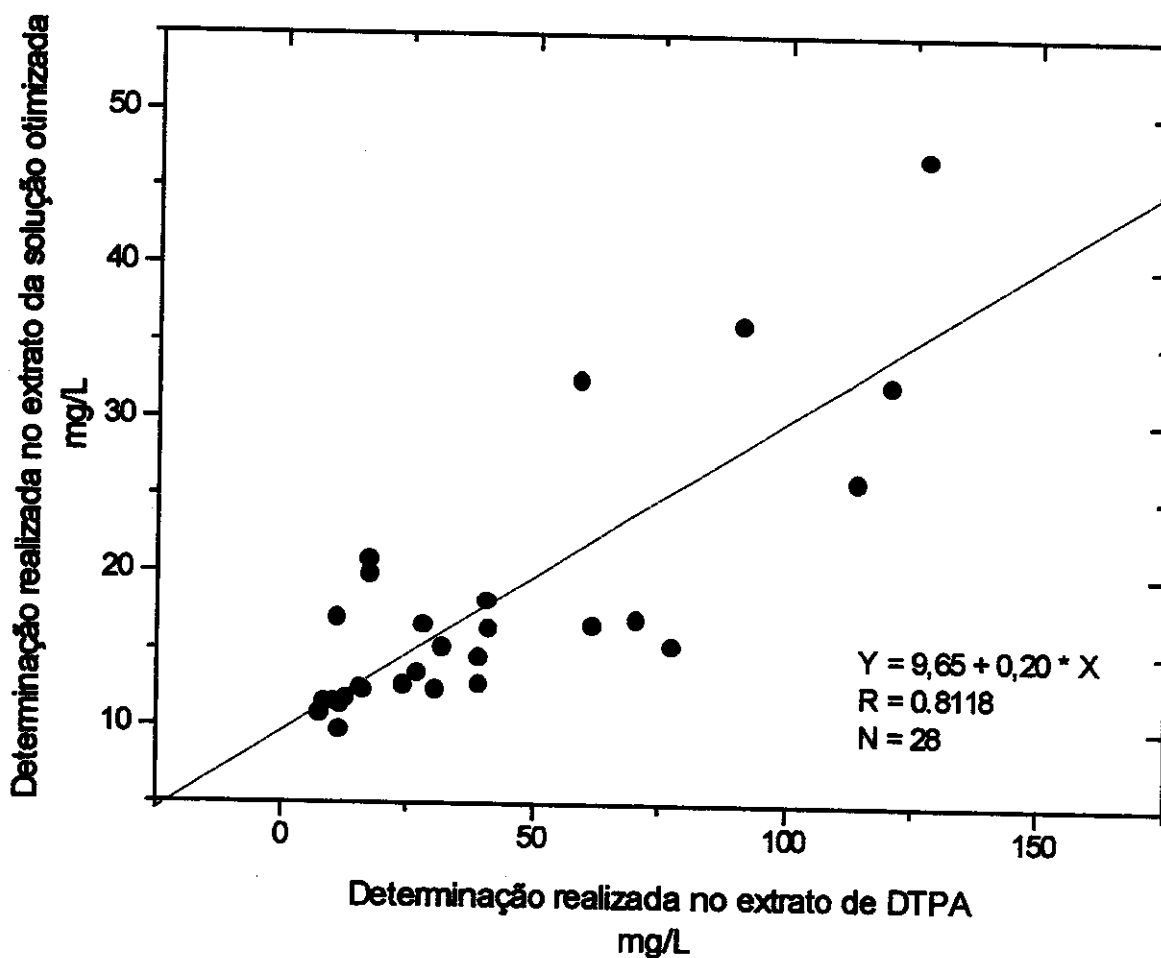


Figura-38: Correlação entre as determinações do íon ferro por ICP-AES, utilizando a extração com DTPA no método que emprega 20 mL de solução de 0,005 mol/L de DTPA, e a extração com o método otimizado, utilizando 25 mL de NH_4Cl 0,75 mol/L + HCl 0,25 mol/L + $(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 0,30 mol/L

Íon manganês (Mn^{2+})

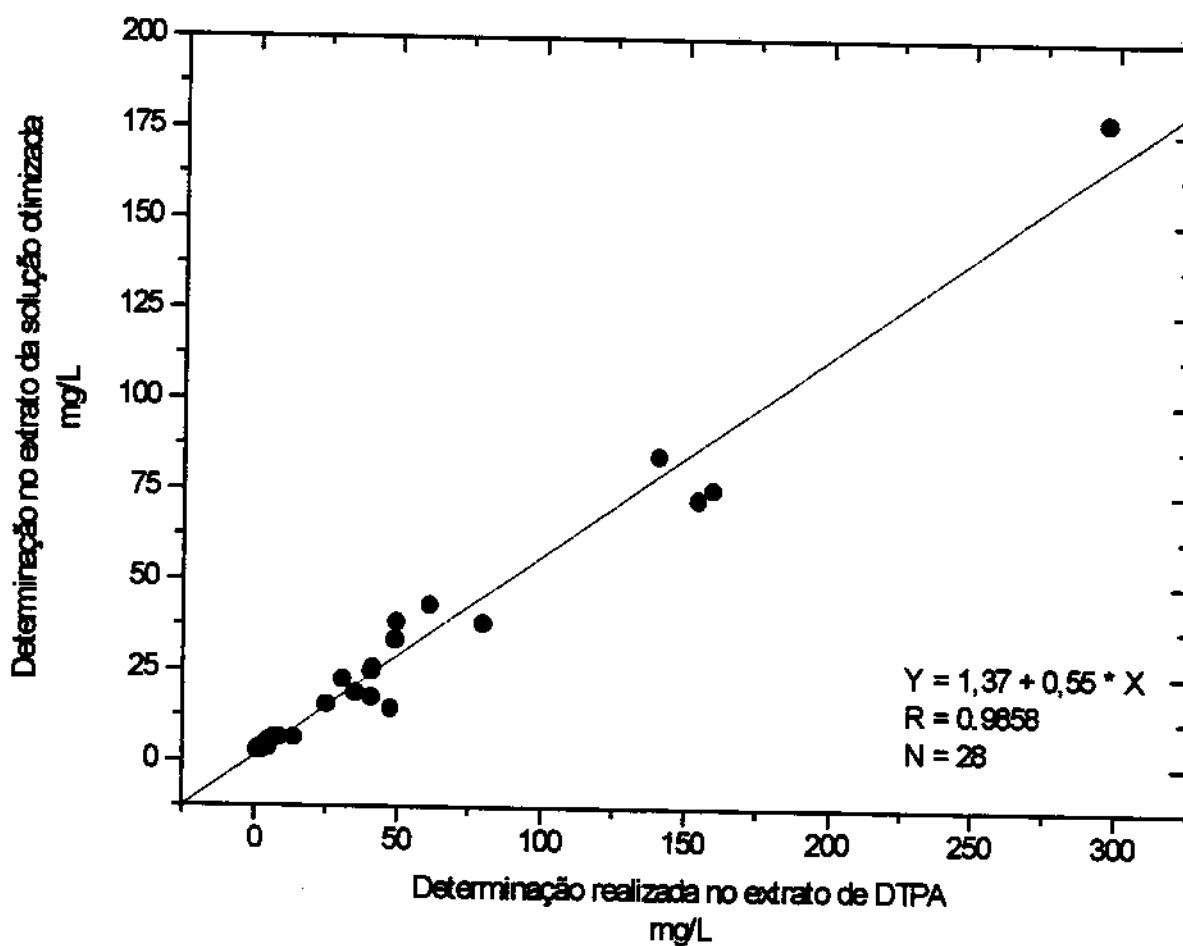


Figura-39: Correlação entre as determinações do íon manganês por ICP-AES, utilizando a extração com DTPA no método que emprega 20 mL de solução de 0,005 mol/L de DTPA, e a extração com o método otimizado, utilizando 25 mL de NH_4Cl 0,75 mol/L + HCl 0,25 mol/L + $(NH_4)_2HC_8H_5O_7$ 0,30 mol/L

Íon sulfato (SO_4^{2-})

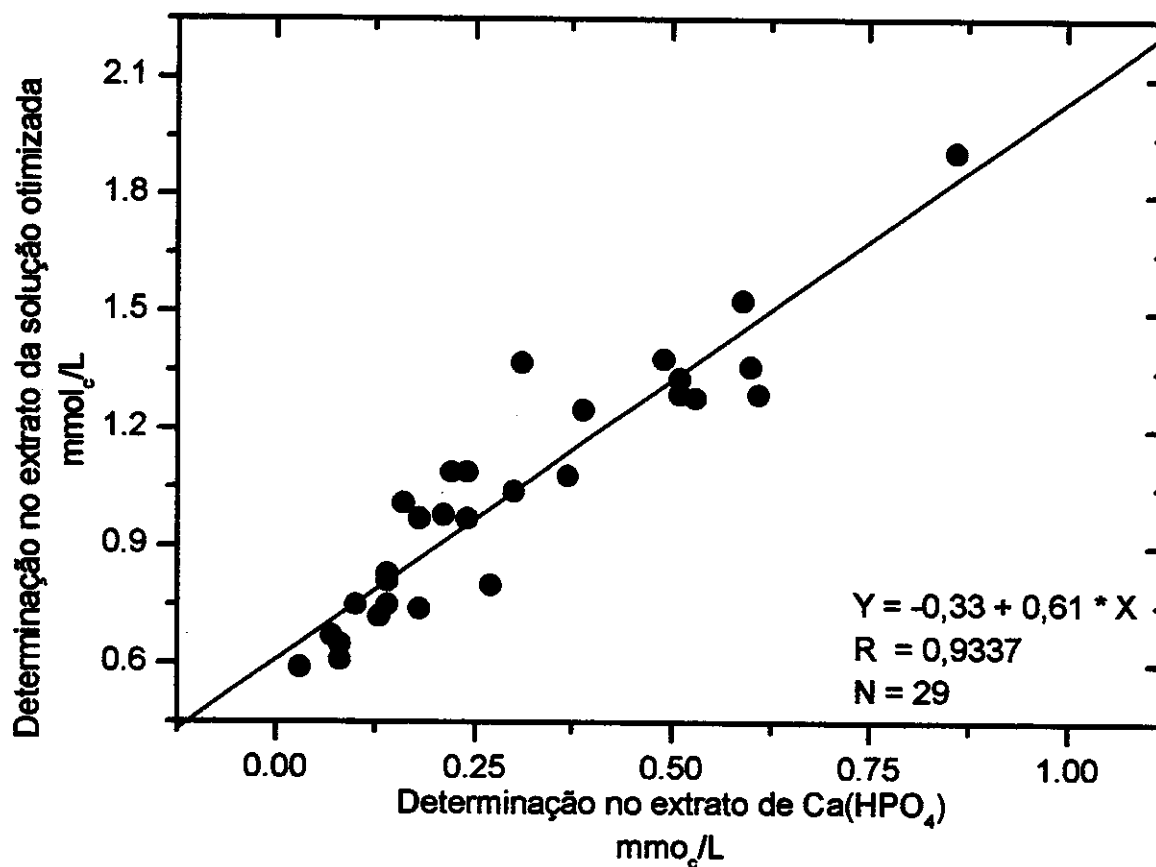


Figura-40: Correlação entre as determinações do íon sulfato por ICP-AES, utilizando extração pelo método que emprega 25 mL de solução de fosfato de cálcio, e a extração com o método otimizado, utilizando 25 mL de NH_4Cl 0,75 mol/L + HCl 0,25 mol/L + $(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 0,30 mol/L

Íon potássio (K^+)

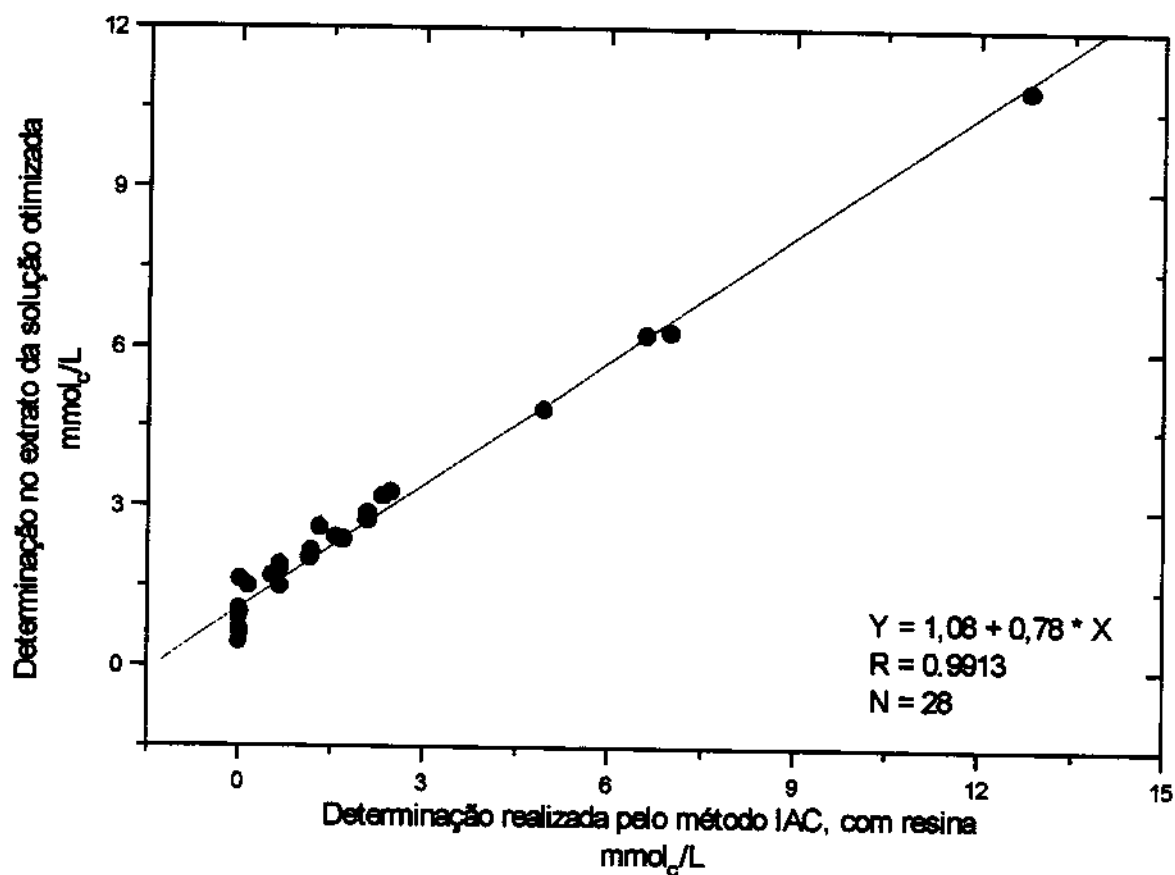


Figura-41: Correlação entre as determinações do íon potássio por fotometria de chama, utilizando a extração pelo método tradicional da resina com 50 mL de NH_4Cl 0,80 mol/L + HCl 0,20 mol/L, e a extração com o método otimizado, utilizando 25 mL de NH_4Cl 0,75 mol/L + HCl 0,25 mol/L + $(NH_4)_2HC_8H_5O_7$ 0,30 mol/L

Íon cobre (Cu^{2+})

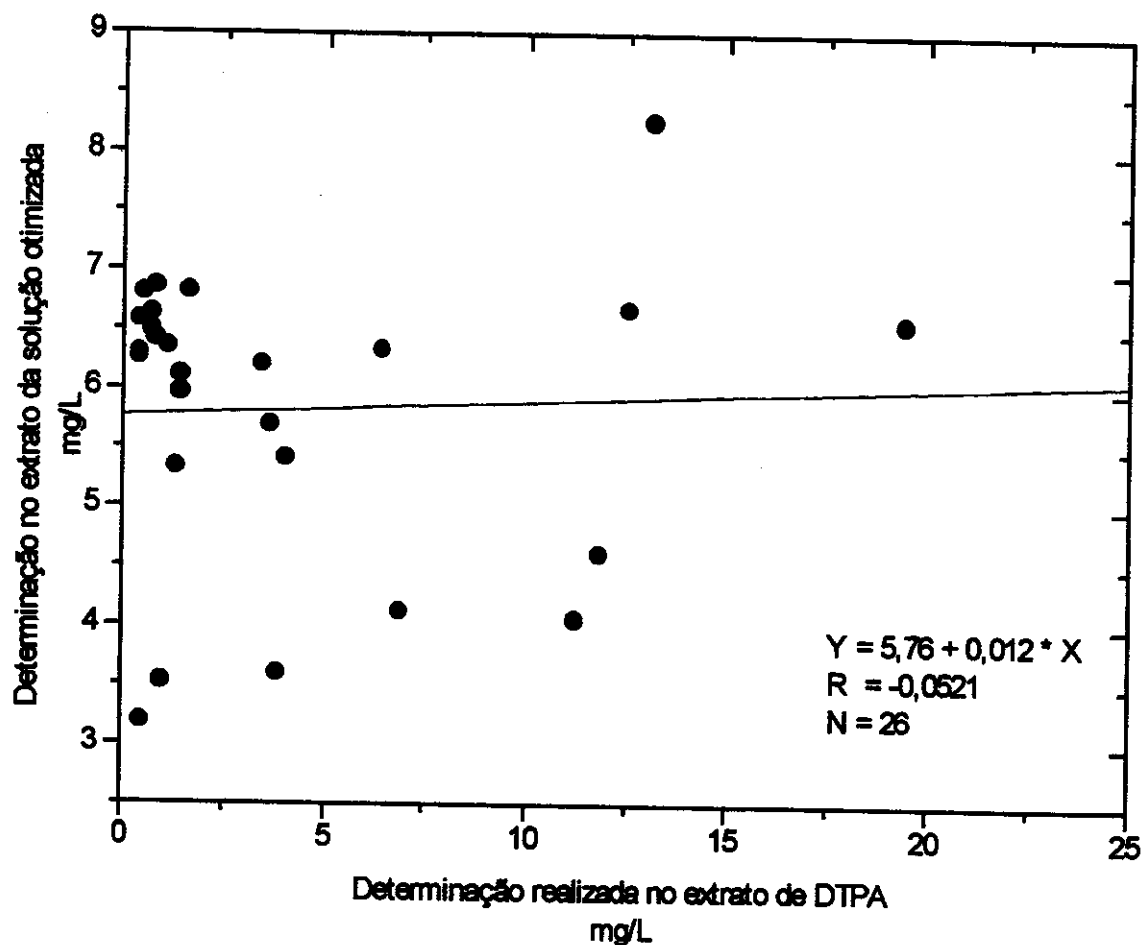


Figura-42: Correlação entre as determinações do íon cobre por ICP-AES, utilizando a extração com DTPA no método que emprega 20 mL de solução de 0,005 mol/L de DTPA, e a extração com o método otimizado, utilizando 25 mL de NH_4Cl 0,75 mol/L + HCl 0,25 mol/L + $(\text{NH}_4)_2\text{HC}_8\text{H}_5\text{O}_7$ 0,30 mol/L

Íon zinco (Zn^{2+})

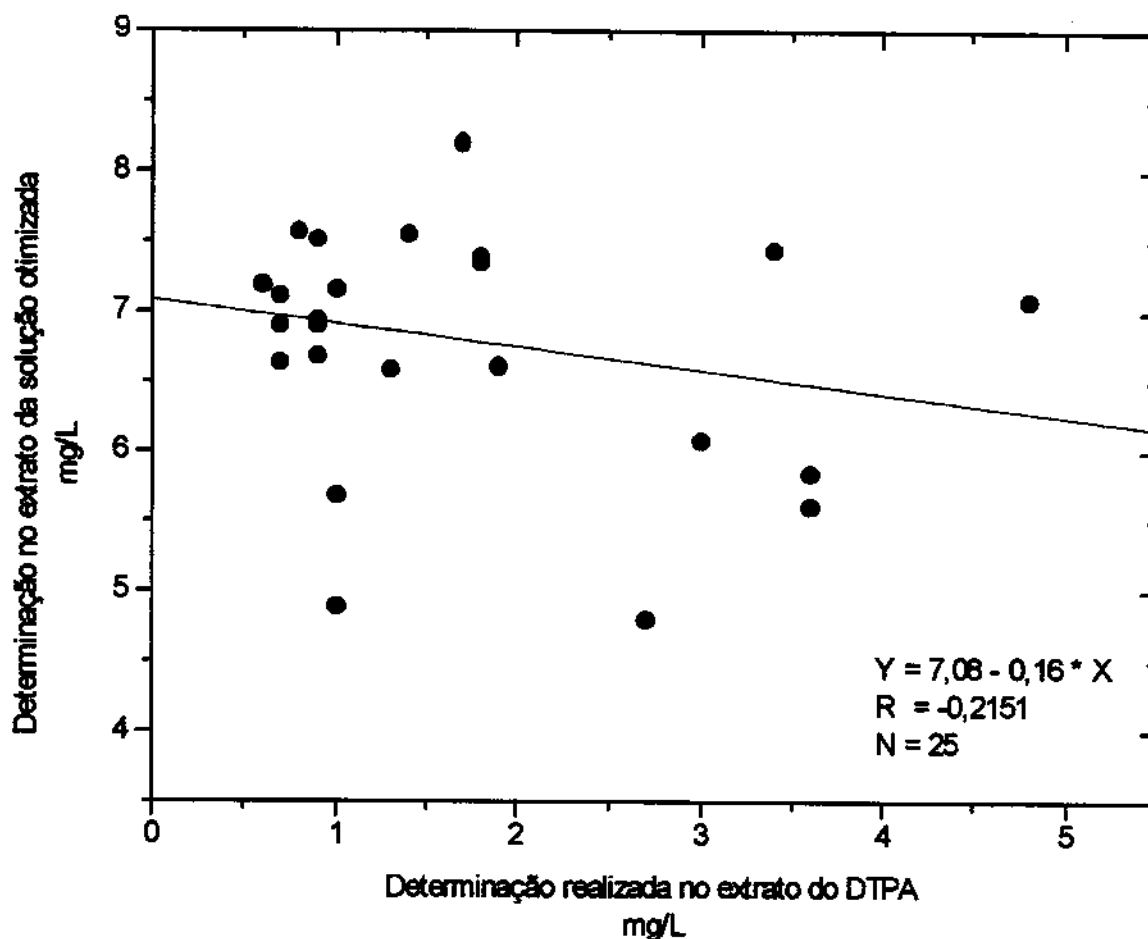


Figura-43: Correlação entre as determinações do íon zinco por ICP-AES, utilizando a extração com DTPA no método que emprega 20 mL de solução de 0,005 mol/L de DTPA, e a extração com o método otimizado, utilizando 25 mL de NH_4Cl 0,75 mol/L + HCl 0,25 mol/L + $(\text{NH}_4)_2\text{HC}_8\text{H}_5\text{O}_7$ 0,30 mol/L

As comparações realizadas entre os métodos, para a extração e determinação dos íons, mostram que há uma boa correlação para cálcio ($r = 0,9873$), magnésio ($r = 0,9668$), fosfato ($r = 0,9755$), potássio ($r = 0,9913$), sulfato ($r = 0,9337$) e manganês ($r = 0,9858$). Entretanto no caso dos íons cobre ($r = -0,0521$), zinco ($r = -0,2151$) e ferro ($r = 0,8118$), o método deve sofrer alguns melhoramentos para que a extração possa ocorrer a contento.

Deve-se considerar, contudo, que a extração é parcial e a natureza dos extratores é muito diferente, de forma que resultados equivalentes não são esperados.

Este estudo de comparação entre os métodos de análise de solos, foi realizado pelo fato de não existir uma amostra de solo certificada, que servisse para validar o método desenvolvido. É válido salientar que o método desenvolvido apresenta algumas vantagens sobre os demais, como a redução do volume do extrato final de 50 para 25 mL e um aumento no número de elementos determinados num mesmo extrato.

Os resultados gráficos mostram que para os elementos cálcio e magnésio há uma equivalência dos métodos, porém o novo método utiliza apenas 25 mL de solução extratora, a metade do que o método de Raij (1986) utiliza. A determinação direta no extrato por ICP-AES, sem a necessidade de maiores tratamentos para a determinação, é um outro fator de vantagem sobre o método tradicional da resina.

Para o íon potássio, as determinações realizadas mostram ser equivalentes, entretanto para evitar desgastes no equipamento, no caso o ICP-AES, todas as determinações foram realizadas em fotômetro de chama, mas nada impede que elas sejam feitas por ICP-AES.

O íon fosfato também apresenta as mesmas vantagens de extração que os íons cálcio e magnésio, e além destas, apresenta uma diminuição no tempo de determinação. Isso porque, não é necessário efetuar-se a complexação com o íon molibdato, que necessita de um período de 30 min. para que a reação se processe totalmente (Raij, 1986).

A determinação de manganês que antes era realizada pelo método do DTPA (Lindsay e Norvell, 1978), pode ser efetuada utilizando o mesmo extrato dos íons cálcio, magnésio, fosfato e potássio. Também o íon sulfato que era extraído com fosfato de cálcio e determinado por turbidimetria (Cantarella et al., 1997), pode ser determinado no mesmo extrato que os demais íons. Obteve-se uma ampliação do número de elementos determinados em relação ao método de origem. Uma outra vantagem que advém deste fato, é a redução do número de metodologias que são empregadas para a determinação de nutrientes, que implica numa redução de gastos com reagentes e equipamentos diversos. Os resultados desse trabalho ao apresentarem boa correlação com métodos já

estabelecidos para análise de solos, torna o método otimizado apto para ser utilizado em análises de rotina para solos.

Entretanto para que este método seja utilizado e aceito com segurança, foi elaborado e encontra-se em fase de testes, um protocolo de análise baseado na extração com a solução extratora $(\text{NH}_4)_2\text{HC}_8\text{H}_5\text{O}_7$ 0,3 mol/L + HCl 0,25 mol/L + NH_4Cl 0,75 mol/L. Este protocolo tendo sido aprovado pelo Instituto Agronômico de Campinas, fará com que o método seja utilizado no Estado de São Paulo como método de referência para análise de solos. O protocolo de análise se encontra descrito no Apêndice-3.

Visando uma maior eficácia do método, aconselha-se que sejam desenvolvidos os seguintes estudos.

- Descobrir qual a melhor proporção entre as resina catiônica e aniônica.
- Verificar através de um estudo cinético, como ocorre a transferência dos íons do solo para a resina.
- Verificar se a proporção 1:1 entre o solo e a resina misturada é realmente a melhor para a extração dos íons
- Estudar a extração do processo "Batelada" (extração por agitação) contra o de percolação (extração por eluição em coluna de vidro), para ver qual das duas formas é o melhor processo de extração

IV - CONCLUSÕES

As modificações estudadas e propostas para o método de extração desenvolvido por Raij et al. (1986), que utiliza resina de troca iônica na análise de solos, teve êxito em relação aos objetivos iniciais.

O método foi melhorado em diversos aspectos tais como:

→ Utilização de uma mistura de resinas catiônica e aniônica, que apresentassem uniformidade no tamanho dos grãos. No caso a granulometria adotada foi a de 0,3 mm, o que proporcionou melhores resultados para a extração dos íons estudados.

→ A utilização de citrato de amônio na composição da solução extratora, possibilitou a extração dos íons por dois processos. Um é o de troca iônica, e o outro o de complexação. Isto fez com que o resultado da análise no extrato final fosse bem mais eficiente para os íons cálcio e magnésio, em relação ao método de referência.

→ O volume final do extrato foi reduzido à metade, em relação ao método de referência, o que possibilitou a determinação de micronutrientes como o manganês e o ferro.

→ O método otimizado permite a determinação de três novos elementos, a saber, ferro, manganês e enxofre na forma de sulfatos, além dos elementos já determinados pelo método de Raij et al. (1986).

→ O método desenvolvido permitiu a determinação de todos os elementos de interesse em apenas um equipamento (ICP-AES), diminuindo o número de etapas na rotina da análise e, conseqüentemente uma economia na quantidade de reagentes.

→ O método desenvolvido é equivalente a outros métodos utilizados para a determinação de elementos disponíveis no solo para as plantas, podendo ser empregado para a extração e determinação de cálcio, magnésio, fósforo na forma de fosfatos, potássio, ferro, manganês e enxofre na forma de sulfatos.

Finalmente salientamos que este trabalho pode e deve sofrer futuros melhoramentos, visto que, no decorrer deste estudo a nossa atenção ficou voltada para dois pontos considerados cruciais, a granulometria das resinas e a solução extratora empregada para a retirada dos íons da resina. Outros aspectos merecem ser estudados visando obter um extrator que seja realmente considerado universal. Não foi desenvolvido neste trabalho uma solução extratora, ou condições que permitam à resina atuar como extrator universal, contudo, esperamos ter contribuído de forma significativa para o avanço da análise de solos.

V - REFERÊNCIAS

BIBLIOGRAFICAS

- ABRAMS, M. M. and JARRELL W. M.. 1992. Bioavailability index for phosphorus using ion exchange resin impregnated membranes. Soil Sci. Soc. Am. J. 56: 1532-1537.
- ABREU, C. A. , NOVAIS R. F., van RAIJ B. and RIBEIRO A. C.. 1994a. Comparação de métodos para avaliar a disponibilidade do manganês em solos. R. Bras. Ci. Solo 18: 81-90.
- ABREU, C. A. , NOVAIS R. F., van RAIJ B. and RIBEIRO A. C.. 1994b. Influência da reação do solo na extração de manganês por diferentes extratores químicos. R. Bras. Ci. Solo 18: 91-99.
- ABREU, C. A., ABREU, M. F., van RAIJ, B., BATAGLIA, O. C., ANDRADE, J. C.. 1994c. Extraction of boron from soil by microwave heating for ICP-AES determination. Commun. Soil Sci. Plant Anal. , 25 (12): 3321-3333.
- ADAMS, B. A., and HOLMES, E. L.. 1935. Absorptive properties of synthetic resins. J. Soc. Chem. Ind. 54:1-6
- AMER, F., BOULDIN D. R., BLACK C. A. and DUKE F. R.. 1955. Characterisation of soil phosphorus by anion exchange resin adsorption and ³²P-equilibration. Plant and Soil 6:391-399.
- BARBER, S. A.. 1984. Soil nutrient bioavailability. a mechanistic approach. John Wiley & Sons, USA.. Pp. 9-50, 201-228, 259-296.

- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E..1995, Planejamento e otimização de experimentos. Editora da UNICAMP, Campinas - São Paulo.
- BDH Chemical Ltd. 1981. Ion exchange resins, sixth edition, London, november.
- BRAY, R. H. and KURTZ, L. T.. 1945. Determination of total, organic, and available forms of phosphorus in soils. Soil Sci. 59 : 39 - 45.
- CANTARELLA, C.; van RAIJ, B..1997. Determinação de sulfato em solos: método do BaCl_2 em pó. Campinas, IAC, (IAC-SFSNP uso interno).
- CARTER, M. R.. 1993. Soil sampling and methods of analysis. Canadian Society Of Soil Science. Printed In The USA. Pp. 39-140, 167-176.
- de ANDRADE, J. C. and COLLINS, K. E.. 1981. Tomeiras de PTFE para uso geral em laboratórios. Química Nova, 4: 89-91.
- DORFNER, K. (ed). 1991, Ion exchangers. Walter de Gruyter, New York, USA. Pp. 7-187, pp 397-407, 409-442.
- DYER, D.. 1894. On the analytical determination of probably available "mineral" plant-food in soil. J. Chem. Soc. 65 : 115 - 167.
- EGNÉR, H.; RIEHM, H. and DOMINGO, W. R.. 1960. Untersuchungen über die chemische bodenanalyse als grundlage für die beurteilung des nährstoffzustandes der böiden. II. Chemische extraktionsmethoden zur phosphor-ud kaliumbestimmung. Kungl. Lantbr. Högsk. Ann. 26 : 199 - 215.
- GRIGG, J. L.. 1968. Prediction of plant response to fertilisers by means of soil tests. II. Correlations between soil phosphate tests and phosphate responses of ryegrass grown in pot experiments on recent, gley recent and gley soils. N. Z. J. Agric. Res. 11: 345-358.

-
- HELFFERICH, F.. 1962. Ion exchange. Mc graw-hill book company, Inc., New York. Pp. 10-249, 421-506. Cap. 1, 2, 3, 4, 5 and 9.
- HISLOP, J. and COOKE, I. J.. 1968. Anion-exchange resin as a means of assessing soil phosphate status: a laboratory technique. *Soil Sci.* 105 : 8 - 11.
- JONES, Jr., J. B.. 1990. Universal soil extractants: Their composition and use. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 21 : 1091 - 1101.
- KHYM, J. X.. 1974. Analytical ion exchange procedures in chemistry and biology: theory, equipment, techniques. New Jersey, USA. Pp. 1-85. Cap. 1, 2 and 3.
- LEE, D. Y. and ZHENG, H. C..1994. Simultaneous extraction of soil phytoavailable cadmium, copper, and lead by chelating resin membrane. *Soil and Plant* 164: 19-23.
- LIANG, J.; SCHOENAU, J. J.. 1996. Speciation in metal contaminated soils as revealed by an ion exchange resin membrane fractionation procedure. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 27 (18-20), 3013-3026.
- LINDSAY, W. L. and NORVELL, W. A.. 1978. Developments of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42 : 421 - 428.
- LOPEZ CAMELO, L.; TIRABOSCHI, D.; SESE, Z. and BARBERIS, L.. 1982. Utilización de resinas de intercambio aniónico en la determinación del fósforo disponible para las plantas. *Rev. Fac. Agr.*, 3, 165.
- MEHLICH, A.. 1953. Determination of P, Ca, Mg, and NH_4 . North Carolina soil test. Division Mimeo, Raleigh, NC.
- MEHLICH, A.. 1984. Mehlich 3 soil test extractant. A modification of Mehlich 2 extractant. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 15 : 1409 - 1416.

- MORGAN, M. F.. 1941. Chemical soil diagnosis by the universal soil testing sistem. Connecticut Agricultural Experiment Station Bulletin 450.
- MORGAN, M. F.. 1950. Chemical soil diagnosis by the universal soil testing sistem. Connecticut Agricultural Experiment Station Bulletin 451.
- NÉMETH, K.. 1982. Electro-ultrafiltration of aqueous soil suspension with simultaneously varying temperature and voltage. *Plant and Soil* 64 : 7 - 23.
- POMBO, L. C. A.. 1996. Comparação de dois métodos para avaliar, em solos, o cádmio disponível para plantas. *R. Bras. Ci. Solo* 20: 423-428.
- QUIAN, P.; SCHOENAU, J. J. and HUANG, W. Z.. 1992. Use of ion exchange membranes in routine soil testing. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 23: 1791-1804.
- RAIJ, B. van and A. van DIEST. 1980. Phosphate supplying power of rock phosphates in an oxisol. *Plant and Soil* 55: 97-104.
- RAIJ, B. van; QUAGGIO, J. A. and da SILVA, N. M.. 1986. Extraction of phosphorus, potassium, calcium and magnesium from soils by an ion-exchange resin procedure. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 17:544-566.
- RAIJ, B. van. 1991. Fertilidade do solo e adubação. São Paulo, Piracicaba, CERES PATAFOS.
- RAIJ, van B.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A.; PROCHNOW, L. T.; VITTI, G. C. and PEREIRA, H. S.. 1994. Soil testing sand plant analysis in Brazil. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 25 : 739 - 751.
- RAIJ, van B.. 1994. New diagnostic techniques, universal soil extractants. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 25 : 799 - 816.
- RAIJ, van B.. 1998. Bioavailable tests: Alternatives to standard soil extractions. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 29 (11-14), 1553-1570.

-
- RICH, C. I.. 1968. Mineralogy of soil potassium. The role of potassium in agriculture. In V. J. Kilmer, S. E. Youts and N. C. Brady Eds. American Society Of Agronomy, Madison, Wis.
- RITCHIE, G. S. P.. 1988. A preliminary evaluation of resin extractable molybdenum as a soil test. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 19 (5), 507 -516.
- SCHOENAU, J.; QIAN, P. and HUANG, W. Z.. 1993. Assessing sulphur availability in soil using ion exchange membranes. *Sulphur in agriculture*, 17:13-17.
- SEARLE, P. L.. 1988. The determination of phosphate-extractable sulphate in soil with an anion-exchange membrane. *Commun. In Soil Sci. Plant Anal.*, 19 (13), 1477-1493.
- SIBBESEN, E.. 1978. An investigation of the anion-exchange resin method for soil phosphate extraction. *Plant and Soil* 50: 305-321.
- SIMONIS, A. D.. 1985. Comparative study and other methods of soil analysis for the determination of available potassium in soils from northern Greece. *Plant and Soil* 83: 93-106
- SKOGLEY, E. O. and DOBERMANN, A.. 1996. Synthetic ion-exchange resins: Soil and environmental studies. *J. Environ. Qual.*, 25:13-24.
- SOLTANPOUR, P. N. and SWAB, A. P.. 1977. A new soil test for simultaneous extraction of macro- and micro-nutrients in alkaline soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 8:195 - 207.
- SOMASIRI, L. L. W.; BIRNIE, A. and EDWARDST, A. C. 1991. Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry for the analysis of soil extracts prepared on ion-exchange resins. *Analyst*, 116:601-603.
- SOMASIRI, L. L. W. and EDWARDS, A. C. 1992. An ion exchange resin method for nutrient extraction of agricultural advisory soil samples. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 23 : 645 - 657.
- SPARKS, D. L. 1995. Environmental soil chemistry. Academic Press, San Diego USA.

- SPARKS, D. L. (ed). 1996, Methods of soil analysis. Part 3 - Chemical methods. Published by: Soil Sciences Society of America, Inc. American Society of Agronomy, Inc. Madison, Wisconsin, USA. Pg. 91-149, 639-664, 869-920, 1201-1229.
- TIRABOSCHI, D. B.; LOPEZ CAMELO, L. G.; SESE, Z. M. and MIZUNO, I.. 1988. Modificación de la técnica de determinación de molibdeno extractable por resinas de intercambio aniónico. *Agrochimica*, XXXII - N. 23, 101-107.
- WIMALADASA, G. D. and SINCLAIR, A. H.. 1988. Ion exchange and soil solution measurements of soil potassium and its uptake by ryegrass and clover. *Anal. Proc.*, 25: 65-67
- WOLF, B.. 1982. An improved universal extracting solution and its use for diagnosing soil fertility. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 13(12), 1005-1033

APÊNDICE-1

- Resinas

Aniônica Amberlite IRA-400 com capacidade de troca = $1,4 \text{ mmol/cm}^3$, granulometria de 0,30 mm.

Catiônica Dowex 50-W com capacidade de troca = $1,8 \text{ mmol/cm}^3$, granulometria de 0,30 mm.

Aniônica Amberlite IRA-400 com capacidade de troca e granulometria não especificadas.

Catiônica Amberlite IR-120 com capacidade de troca e granulometria não especificadas.

- Reagentes analíticos

Acetato de amônio $\text{NH}_4\text{CH}_2\text{COOH}$, Nuclear, $M = 77,08 \text{ g/mol}$.

Citrato de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$, Nuclear, $M = 226,19 \text{ g/mol}$.

Ácido clorídrico HCl , Merck 37%, $d = 1,19 \text{ kg/L}$, $M = 36,46 \text{ g/mol}$.

Cloreto de amônio NH_4Cl , Reagen, $M = 53,49 \text{ g/mol}$.

Bicarbonato de sódio NaHCO_3 , Reagen, $M = 84,0 \text{ g/mol}$.

Hidróxido de sódio NaOH , Nuclear, $M = 40,0 \text{ g/mol}$.

Carbonato de cálcio CaCO_3 , Ecibra, $M = 100,9 \text{ g/mol}$.

Óxido de magnésio MgO , Riedel-de-Haëneg, $M = 40,32 \text{ g/mol}$.

Fosfato de potássio KH_2PO_4 , Ecibra, $M = 136,09 \text{ g/mol}$.

Sulfato de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Merck, $M = 132,14 \text{ g/mol}$, P.A.

Cloreto de cálcio $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Ecibra, $M = 147,02 \text{ g/mol}$.

Sulfato de magnésio $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Merck, $M = \text{g/mol}$, P.A.

Hidróxido de sódio NaOH , Nuclear, $M = 40,0 \text{ g/mol}$.

Molibdato de amônio $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Ecibra, $M = 1235,95 \text{ g/mol}$.

Ácido ascórbico $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, Ecibra, $M = 176,13 \text{ g/mol}$.

Gelatina incolor Carlo Erba.

Preparo das soluções estoque

No preparo de todas as soluções foi utilizada água deionizada.

Solução de 500 mmol/L do íon cálcio

Foi preparada a partir de 24,970 g do sal CaCO_3 solubilizado em 1,0 litro de água.

Solução de 100 mmol/L do íon magnésio

Foi preparada a partir de 2,015 g do sal MgO solubilizado em 1,0 litro de água.

Solução de 50 mmol/L dos íons potássio e fósforo (fosfato)

Foi preparada a partir de 6,804 g do sal KH_2PO_4 solubilizado em 1,0 litro de água.

Solução de 50 mmol/L do íon enxofre (sulfato)

Foi preparada a partir de 3,303 g do sal $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ solubilizado em 1,0 litro de água.

Soluções padrão 1000 mg/L

Soluções padrão 1000 mg/L de cobre, ferro, manganês, zinco, cádmio, crômio, chumbo, níquel e molibdênio foram preparadas a partir da diluição do conteúdo de bisnagas tritriplex Merck até o volume de 1,0 litro.

Soluções de trabalho

Soluções de trabalho 1,0 mmol/L

Soluções de trabalho 1,0 mmol/L de cobre, ferro, manganês, zinco, cádmio, crômio, chumbo, níquel e molibdênio foram preparadas a partir da diluição das soluções padrão de 1000 mg/L.

Solução de 2,0 mol/L de hidróxido de sódio

Foi preparada a partir de 80,00 g do sal NaOH solubilizado em 1,0 litro de água.

Solução de 1,0 mol/L de ácido clorídrico

Foi preparada a partir da diluição de 82,80 mL de HCl ($d = 1,19$ kg/L) em 1,0 litro de água.

Solução de 1,0 mol/L de cloreto de amônio

Foi preparada a partir de 53,490 g do sal NH_4Cl solubilizado em 1,0 litro de água.

Solução de 1,0 mol/L de bicarbonato de sódio

Foi preparada a partir de 84,00 g do sal NaHCO_3 solubilizado em 1,0 litro de água.

Solução de $1,62 \cdot 10^{-3}$ mol/L de molibdato de amônio

Foi dissolvido 20,0 g do sal $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em 200 mL de água quente com a temperatura entre 60 e 70°C. Resfriou-se a solução e acrescentou-se 0,70 g do sal de tartarato de antimônio e potássio. Adicionou-se lentamente, 320 mL de H_2SO_4 concentrado, sob resfriamento em água corrente. Aguardou-se o total resfriamento e completar o volume a 1,0 L com água.

Solução de $8,1 \cdot 10^{-6}$ mol/L de molibdato de amônio

Foi medido 50,0 mL da solução $1,62 \cdot 10^{-3}$ mol/L de molibdato de amônio e transferir para um balão de 1,0 L. Adicionou-se 500 mL de água. A parte dissolveu-se em 100 mL de água com a temperatura entre 60 e 70°C, 0,6 g de gelatina. Transferiu-se a solução de gelatina para o balão e acrescentou-se 1,0 g de ácido ascórbico agitando a solução até a sua completa homogeneização. Completou-se o volume com água.

Solução extratora composta por cloreto de amônio 0,8 mol/L e ácido clorídrico 0,2 mol/L

Foi preparada a partir de 42,792 g do sal NH_4Cl e 16,56 mL de HCl, respectivamente solubilizado e diluído em 1,0 litro de água.

Solução extratora composta por cloreto de amônio 0,4 mol/L, ácido clorídrico 0,2 mol/L e acetato de amônio 0,4 mol/L

Foi preparada a parte de 21,396 g do sal NH_4Cl , 16,56 mL de HCl e 30,832 g do sal $\text{NH}_4\text{CH}_2\text{COOH}$, solubilizando e diluindo em 1,0 litro de água.

Solução extratora composta por cloreto de amônio 0,4 mol/L, ácido clorídrico 0,2 mol/L e citrato de amônio 0,2 mol/L

Foi preparada a parte de 21,396 g do sal NH_4Cl , 16,56 mL de HCl e 45,238 g do sal $(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$, solubilizando e diluindo em 1,0 litro de água.

APÊNDICE-2

Volumes complementares dos reagentes HCl 5,0 mol/L, NH_4Cl 2,0 mol/L e $(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 1,0 mol/L utilizados para que a concentração dos extratos do planejamento fatorial seja de HCl 0,5 mol/L, NH_4Cl 0,5 mol/L e $(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 0,2 mol/L. Foi utilizado um balão de 50,0 mL.

Solução	combinação	Volume dos reagentes em mL		
		HCl	NH_4Cl	$(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$
1	111	3,75	9,40	7,5
2	112	3,75	9,40	5
3	113	3,75	9,40	2,5
4	121	3,75	6,25	7,5
5	122	3,75	6,25	5
6	123	3,75	6,25	2,5
7	131	3,75	3,15	7,5
8	132	3,75	3,15	5
9	133	3,75	3,15	2,5
10	211	2,5	9,40	7,5
11	212	2,5	9,40	5
12	213	2,5	9,40	2,5
13	221	2,5	6,25	7,5
14	222	2,5	6,25	5
15	223	2,5	6,25	2,5
16	231	2,5	3,15	7,5
17	232	2,5	3,15	5
18	233	2,5	3,15	2,5
19	311	1,25	9,40	7,5
20	312	1,25	9,40	5
21	313	1,25	9,40	2,5
22	321	1,25	6,25	7,5
23	322	1,25	6,25	5
24	323	1,25	6,25	2,5
25	331	1,25	3,15	7,5
26	332	1,25	3,15	5
27	333	1,25	3,15	2,5

APÊNDICE-3

PROTOCOLO ANALÍTICO

DETERMINAÇÃO DE Ca, Mg, K, Mn, Fe, P e S DISPONÍVEIS EM SOLOS USANDO EXTRAÇÃO MULTIELEMENTAR COM RESINA DE TROCA IÔNICA

*Alex Magalhães de Almeida
João Carlos de Andrade
Bernardo van Raij*

A extração multielementar com resina de troca iônica em solos, vem sendo empregada nas análises de rotina do Instituto Agronômico de Campinas para os íons Ca, Mg, K e P utilizando a solução extratora de HCl 0,2 mol/L + NH_4Cl 0,8 mol/L. Entretanto, devido ao extrato final apresentar um volume considerado grande (50 mL), não tem sido possível a determinação dos micronutrientes, causa da diluição excessiva. A adição de citrato de amônio $\{(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7\}$ permite a extração dos macroelementos e microelementos, com um volume menor de solução extratora. Tal fato é possível porque o íon citrato forma complexos estáveis com todos os íons metálicos, facilitando as suas retiradas da resina. Dessa forma tem-se dois processos de extração ocorrendo simultaneamente: um é o de troca iônica, já conhecido pelo procedimento anterior (Raij et al, 1986), o outro é o de complexação. A união desses dois processos permitiu uma redução no volume de solução extratora e a possibilidade de se estender o método para a determinação de Mn Fe e S.

EXTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO POR ESPECTRÔMETRIA DE EMIÇÃO ATÔMICA POR PLASMA (ICP-AES)

MATERIAL E APARELHOS

- cachimbos de PVC com capacidade de 2,5 cm³
- cachimbos de PVC com capacidade de 2,5 cm³ com o fundo construído de tecido de seda e tela com abertura < 0,4 mm.
- provetas, balões volumétricos, bequeres, funis, e pipetas volumétricas com diversos volumes.
- pipetas automáticas com variação de volume entre 100 e 1000 µL.
- conjunto de frascos cônicos de polietileno com capacidade de 80 mL, com tampa de rosca, colocados em bandeja de isopor postas em suporte de alumínio.

- conjunto de frascos cônicos de polietileno com capacidade de 100 mL (altura de 8 cm e diâmetro de 4,5 cm), com tampa plástica, colocados em bandeja de isopor postas em suporte de alumínio.
- bolas de vidro (bolas de gude).
- colher em forma de concha vazada.
- papel de filtro, filtragem lenta.
- bastões de vidro.
- frascos de polietileno com capacidade para 50 mL.
- agitador circular-horizontal regulado para 220 rpm.
- dispensador triplo manual, com capacidade de alimentar 3 recipientes de cada vez, adicionando 25 mL a cada um.
- peneira com tela de 0,4 mm.
- aparelho separador de resina e solo.
- dispensador manual, com capacidade de adição volumétrica de 25 mL.
- painel de colunas para recuperação de resinas
- espectrômetro de emissão atômica por plasma.
- medidor de pH.
- água deionizada para o preparo de todas as soluções.

REAGENTES E SOLUÇÕES

- citrato de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$.
- ácido clorídrico HCl P.A. ($d = 1,19$).
- cloreto de amônio NH_4Cl .
- bicarbonato de sódio NaHCO_3 .
- resina aniônica Amberlite IRA-400 ou Dowex 1-X8, ou similar com granulometria de 0,298 mm e capacidade de troca de $1,4 \text{ mmol/cm}^3$.
- resina catiônica Amberlite IR-120 ou Dowex 50-X8, ou similar com granulometria de 0,298 mm e capacidade de troca de $1,8 \text{ mmol/cm}^3$.

- **Solução extratora de ácido clorídrico (HCl 0,25 mol/L) + cloreto de amônio (NH_4Cl 0,75 mol/L) + citrato de amônia ($(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 0,30 mol/L):** dissolver 67,9 g de $(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ num béquer com aproximadamente 200 mL de água deionizada (dissolução parcial). Adicionar 21,0 mL de ácido clorídrico concentrado e, em seguida, 40,1g de NH_4Cl . Transferir para um balão volumétrico de 1,0 L e completar o volume com água.

- **Solução de bicarbonato de sódio (NaHCO_3 1,0 mol/L) com pH ajustado em 8,5:** dissolver 84,0 g de NaHCO_3 num béquer de 250 mL com água deionizada (dissolução parcial). Transferir para um balão volumétrico de 1,0 L e completar o volume com água. Corrigir o pH para 8,5 com NaOH 2,0 mol/L.

- **Solução de hidróxido de sódio (NaOH 2,0 mol/L):** dissolver 80,0 g de NaOH num bequer de 250 mL com água deionizada. Transferir para um balão volumétrico de 1,0 L e completar o volume com água.

- **Mistura das resinas:** medir com uma proveta 250 cm³ de resina Amberlite IRA-400 e 250 cm³ de resina Dowex 50-W, misturando-as num outro recipiente até uniformizarem. Submete-las ao pré-condicionamento de acordo com o procedimento de Raij et al (1986) e armazenar como resina mista.

- **Pré-condicionamento da resina:** Medir com uma proveta 250 cm³ de resina catiônica Dowex 50-W e 250 cm³ de resina aniônica Amberlite IRA-400, colocando as duas porções juntas. Peneirar as resinas com o uso de uma tela de 0,4 mm, visando eliminar as partículas de menor tamanho. Colocar a resina em um erlenmeyer de 1,0 litro, identificando o frasco como resina mista, adicionando em seguida para cada 100 cm³ de resina 10,0 mL de HCl 1,0 mol/L, 10,0 g de KH₂PO₄, 10,0 g de CaCl₂.2H₂O e 10,0 g MgSO₄.7H₂O. Os sais devem ser solubilizados em uma quantidade mínima de água. Colocar em contato por 2 a 3 semanas, agitando esporadicamente. Isto é feito para que ocorra a expansão da resina. Este procedimento é realizado somente em resina nova.

- **Procedimento geral para a limpeza da resina:** é empregado após o uso da resina em extrações, ou após o seu pré-condicionamento.

- Medir com uma proveta graduada um volume definido (1 V) de resina mista na proporção de 1:1 (50% de resina catiônica e 50% de resina aniônica). O volume de resina que irá sofrer a limpeza é definido como 1 V (um volume), e em função deste volume, emprega-se as quantidades de soluções de limpeza que serão utilizadas no procedimento.

- Lavar o volume definido de resina inicialmente, com 1 V de água. Repetir o processo por cinco vezes.

- Lavar o volume definido de resina com 1 V de uma solução de HCl 1 mol/L. Repetir o processo por cinco vezes.

- Lavar o volume definido de resina com 10 V de uma solução de NH₄Cl 1 mol/L. Esta etapa é realizada em uma coluna de eluição. A resina é colocada na coluna e promove-se a passagem da solução lentamente através da resina.

- Ainda na coluna, lavar a resina novamente, com 5 V de água.

- Colocar a resina em frasco identificado previamente.

- **Preparo da resina para uso diário:** medir com uma proveta graduada o volume de resina que irá ser utilizado na extração. Preparar a solução de bicarbonato de sódio com volume cinco vezes mais que o volume de resina. Colocar a resina em um recipiente que comporte os volumes de solução e resina. Adicionar 1/3 da quantidade de solução de bicarbonato de sódio preparada e deixar a solução em contato com a resina por 1 hora, agitando esporadicamente até cessarem as bolhas de CO₂. Transferir a resina para uma *coluna de eluição e promover a passagem do restante de solução de bicarbonato de sódio*. Realizar essa etapa de forma lenta para garantir a eliminação do excesso de H⁺ da resina. Sem retirar a resina da coluna, promover lentamente a passagem de água num volume 20 vezes maior que o de resina, tomando o "máximo" de cuidado para não deixar a resina secar.

PREPARO DAS AMOSTRAS PARA DETERMINAÇÃO POR ICP-AES

- 1 - Cachimbar 2,5 cm³ de solo em frascos cônicos de polietileno.
- 2 - Colocar uma bola de vidro junto com o solo.
- 3 - Adicionar 25 mL de água
- 4 - Agitar por 30 minutos a 220 rpm.
- 5 - Retirar a bola de vidro.
- 6 - Cachimbar 2,5 cm³ de resina trocadora e colocar nos frascos junto com o solo e a água.
- 7 - Agitar por 16 horas a 220 rpm.
- 8 - Separar a resina do solo.
- 9 - Adicionar à resina a solução extratora (HCl 0,25 mol/L + NH₄Cl 0,75 mol/L + (NH₄)₂HC₈H₅O₇ 0,30 mol/L) e agitar por 1 hora.
- 10 - Filtrar com papel filtro, filtragem lenta.

DETERMINAÇÃO POR ICP-AES

REAGENTES E SOLUÇÕES

- Soluções padrão estoque de 1000 mg/L

- Mn²⁺ dissolver o conteúdo da bisnaga (Titriplex-Merck ou similar) em um balão de 1,0 L com água.

- Fe³⁺ dissolver o conteúdo da bisnaga (Titriplex-Merck ou similar) em um balão de 1,0 L com água.

- Solução estoque de Ca²⁺ 500 mmol/L: dissolver 24,97 g de CaCO₃ num bequer com aproximadamente 100 mL de água deionizada (dissolução parcial). Adicionar algumas gotas de HCl para completar a dissolução do sal. Transferir para balão volumétrico de 1,0 L e completar o volume com água.

- Solução estoque de Mg²⁺ 100 mmol/L: dissolver 2,015 g de MgO num bequer com aproximadamente 100 mL de água deionizada (dissolução parcial). Adicionar algumas gotas de HCl para completar a dissolução do sal. Transferir para balão volumétrico de 1,0 L e completar o volume com água.

- Solução estoque de K⁺ e fósforo na forma de (H₂PO₄)⁻ 50 mmol/L: dissolver 6,80 g de KH₂PO₄ num bequer com aproximadamente 100 mL de água deionizada. Transferir para balão volumétrico de 1,0 L e completar o volume com água.

- Solução estoque de (SO₄)²⁻ 50 mmol/L: dissolver 3,30 g de (NH₄)₂SO₄ num bequer com aproximadamente 100 mL de água deionizada. Transferir para balão volumétrico de 1,0 L e completar o volume com água.

- **Solução intermediária:** transferir 30,0 mL da solução estoque de Mn^{2+} (1000 mg/L), 60,0 mL da solução estoque de Fe^{3+} (1000 mg/L), 10,0 mL da solução estoque de Ca^{2+} 500 mmol/L, 20,0 mL da solução estoque de Mg^{2+} 100 mmol/L, 20,0 mL da solução estoque de K^+ e P (H_2PO_4^-) 50 mmol/L e 20,0 mL da solução estoque de S (SO_4^{2-}) 50 mmol/L para um balão de 200 mL e completar o volume com água.

- **Curva de calibração:** transferir os volumes abaixo indicados da solução intermediária, para balões de 100 mL e completar o volume com a solução extratora composta por HCl 0,25 mol/L + NH_4Cl 0,75 mol/L + $(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 0,30 mol/L.

Para facilitar o cálculo final referente aos íons fosfato e sulfato, a tabela abaixo apresenta os valores em mmol/L e mg/L para os respectivos íons.

Número do padrão	Volume da solução intermediária (mL)	concentração no extrato					mg/L			
		Ca	Mg	mmol/L K	P	S	P	S	Fe	Mn
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	2	0,5	0,2	0,1	0,1	0,1	9,7	4,8	6	3
3	5	1,25	0,5	0,25	0,25	0,25	24,25	12	15	7,5
4	10	2,5	1	0,5	0,5	0,5	48,5	24	30	15
5	15	3,75	1,5	0,75	0,75	0,75	72,75	36	45	22,5
6	20	5	2	1	1	1	97	48	60	30

ETAPA FINAL

- Ajustar o espectrômetro para as linhas espectrais dos elementos

P = 178,225 nm

S = 180,672 nm

Mn = 257,610 nm

Fe = 259,940 nm

Mg = 279,079 nm

Ca = 317,933 nm

K = 766,490 nm

- Fazer a calibração utilizando as soluções padrão de trabalho e as concentrações equivalentes no solo.

- Ler diretamente a concentração dos elementos no filtrado, em um prazo de 24 horas no máximo.

CÁLCULOS

As concentrações determinadas por ICP-AES, para os macronutrientes deveram ser expressas em mmol/dm^3 e a dos micronutrientes em mg/dm^3 . Por este motivo, esses resultados devem ser multiplicados por 10, devido ao volume de solo/resina ser 10 vezes menor que o volume do extrato final, e consequentemente a concentração dos íons se encontra diluída 10 vezes.

$$C_{\text{solo/resina}} = 10 \times C_{\text{extrato}}$$

APÊNDICE-4

Características dos solos analisados

Solo BvR nº	Procedência	Classificação	
		Brasil	USA
1	Ribeirão Preto	Latossolo roxo	Oxisol
2	Ribeirão Preto	Latossolo roxo	Inceptisol
3	Ribeirão Preto	Latossolo roxo	Inceptisol
4	Ribeirão Preto	Latossolo roxo	Oxisol
7	Ribeirão Preto	Latossolo roxo	Oxisol
12	Capão Bonito	Glei	Inceptisol
13	Capão Bonito	Latossolo vermelho amarelo	Oxisol
15	Itararé	Cambissolo	Inceptisol
16	Itararé	Cambissolo	Inceptisol
17	Itararé	Cambissolo	Inceptisol
20	Cordeirópolis	Terra roxa estruturada	Alfisol
22	Cordeirópolis	Terra roxa estruturada	Alfisol
24	Pindorama	Podzólico	Alfisol
27	Pindorama	Podzólico	Alfisol
28	Pindorama	Podzólico	Ultisol
31	Rio das Pedras	Podzólico vermelho	Ultisol
32	Corumbataí	Podzólico vermelho	Ultisol
33	Rio das Pedras	Podzólico vermelho amarelo	Ultisol
35	Rio das Pedras	Podzólico vermelho amarelo	Oxisol
36	Brotas	Areia quartzosa	Entisol
37	Itirapina	Latossolo vermelho amarelo	Oxisol
42	Campinas	Latossolo roxo	Oxisol
43	Pindorama	Podzólico	Ultisol
45	Pindorama	Podzólico	Ultisol
46	Ribeirão Preto	Latossolo roxo	Oxisol
47	Ribeirão Preto	Latossolo roxo	Oxisol
51	Itararé	Cambissolo	Inceptisol
53	Campinas	Glei	Inceptisol
55	Campinas	Latossolo roxo	Oxisol
57	Campinas	Latossolo roxo	Oxisol