

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

**“EXTRAÇÃO SEQUENCIAL DE Cr, Fe e Mn EM
SEDIMENTOS DA FORMAÇÃO ADAMANTINA, GRUPO
BAURU (Cretáceo Superior)”.**

Débora Buchrieser

**Orientador: Prof. Dr. Ricardo Cesar Aoki Hirata
Co-orientador: Prof. Dr. Reginaldo Antonio Bertolo**

**MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA
(TF-14/2006)**

**SÃO PAULO
2006**

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

**Extração seqüencial de Cr, Fe e Mn em sedimentos da
Formação Adamantina, Grupo Bauru (Cretáceo
Superior)**

Débora Buchrieser



Monografia de Trabalho de Formatura

Banca Examinadora

Prof. Dr. Ricardo César Aoki Hirata

Profa. Dra. Mirian Shinzato

Prof. Dr. José Domingos Faraco Gallas

São Paulo

2006

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**“EXTRAÇÃO SEQUENCIAL DE Cr, Fe E Mn EM SEDIMENTOS DA
FORMAÇÃO ADAMANTINA, GRUPO BAURU (CRETÁCEO
SUPERIOR)”.**



Débora Buchrieser

DEDALUS - Acervo - IGC



30900024352

Orientador: Prof. Dr. Ricardo César Aoki Hirata
Co-orientador: Prof. Dr. Reginaldo Antonio Bertolo

Monografia de Trabalho de Formatura
TF 2006/14

São Paulo
2006

AGRADECIMENTOS

Não chores meu filho, não chores
Que a vida é luta renhida, viver é lutar
A vida é combate
Que aos fracos abate
Aos fortes e aos bravos
só pode exaltar
(Canção dos Tamoios, Gonçalves Dias)

Aos meus pais Antonio e Rozane
que me deram a benção da vida...



AGRADECIMENTOS

Existem pessoas que merecem meu mais profundo agradecimento pois sem elas esse trabalho não seria realidade.

Agradeço principalmente à Sandra Andrade, que durante todos esses meses foi minha “chefinha” no Laboratório de Química e ICP-OES/MS do IGc-USP e aos amigos de laboratório Marines Lopes da Silva, Margareth Sugano Navarro e Ricardo Silva Cardente e a Paulo Ernesto Mori do Laboratório de Fluorescência de Raios X.

Ao meu orientador Ricardo Hirata, por ter me dado a oportunidade de realizar um trabalho que me trouxe tanta satisfação, assim como por seus valiosos ensinamentos no mundo da hidrogeologia.

Ao meu co-orientador Reginaldo Bertolo por ter, sempre, respondido minhas mais variadas perguntas com muita boa vontade.

Aos funcionários Zé Paulo (LTA), Henrique e Cláudio (xerox), por terem me agüentado todos esses anos, inclusive durante esse trabalho.

E finalmente à todos amigos e colegas que com certeza foram parte da minha formação tanto profissional como pessoal. Em especial aos amigos: Andrezza Alves Mota e Thiago Piacentini (meus amigos), à Gabriel Rossi; Juliana Livi; Onicélia Rosa; Rafaela Bonfante; Tereza Lee; Thaís Noffs; Vanessa Faria de Paula; Vivian Azor e tantos outros que não foram citados mas nunca serão esquecidos.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	vi
ÍNDICE DE TABELAS	vii
ÍNDICE DE GRÁFICOS.....	viii
RESUMO	ix
ABSTRACT	x
INTRODUÇÃO	1
OBJETIVOS	2
JUSTIFICATIVA	2
ÁREA DE ESTUDO.....	3
GEOLOGIA.....	3
HIDROGEOLOGIA E HIDROGEOQUÍMICA.....	4
O ELEMENTO CROMO.....	5
CARACTERÍSTICAS GERAIS	5
COMPORTAMENTO.....	6
TRABALHOS PRÉVIOS	7
AJUSTE DO MÉTODO	8
MATERIAIS E MÉTODOS.....	12
AMOSTRAS	13
PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	15
ANÁLISES QUÍMICAS POR FRX.....	15
ANÁLISES POR FRX – Rocha total	15
ANÁLISES POR FRX – Fração fina	16
EXTRAÇÃO SEQUENCIAL	16
EXTRAÇÃO I – Adsorvidos ou trocáveis	17
EXTRAÇÃO II – Matéria orgânica	20
EXTRAÇÃO III – Carbonatos	21
EXTRAÇÃO IV – Óxidos e hidróxidos de Fe e Mn amorfos.....	22
EXTRAÇÃO V – Óxidos e hidróxidos de Fe e Mn cristalinos.....	23
EXTRAÇÃO VI – Minerais menos resistentes	24
EXTRAÇÃO VII – Ataque total	25
RESULTADOS	27
ANÁLISES QUÍMICAS POR FRX.....	27
ANÁLISES POR FRX – Rocha total	27
ANÁLISES POR FRX – Fração fina	27
ESCOLHA DAS AMOSTRAS	28

EXTRAÇÃO SEQUENCIAL	29
EXTRAÇÃO DE Mn	30
EXTRAÇÃO DE Fe	32
EXTRAÇÃO DE Cr	33
RESÍDUO	34
ANÁLISE DO MÉTODO	35
REPRODUTIBILIDADE DO MÉTODO	37
BREVE COMPARATIVO - fração fina x rocha total	38
PROFUNDIDADE	39
CONCLUSÕES	42
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	44
ANEXOS	47

INDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama de especiação do cromo em relação ao pH e Eh (Calder, 1988).....	6
Figura 2 – Localização dos poços de monitoramento no Município de Urânia (SP).....	13
Figura 3 – Caixa de madeira aberta.....	18
Figura 4 – Caixa de madeira acoplada a agitador elétrico.	18
Figura 5 – Centrífuga.....	18
Figura 6 – Centrífuga aberta.....	18
Figura 7 – ICP-OES.....	19
Figura 8 – Microondas MDS 2100 da CEM.....	24

INDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Descrição macroscópica e microscópica de algumas amostras analisadas (Marcolan, 2006)	14
Tabela 2 – Identificação e profundidade das amostras analisadas.	15
Tabela 3 – Amostras finas analisadas por FRX.	16
Tabela 4 – Números de tubos de centrífuga, amostras e massas iniciais.	17
Tabela 5 – Primeiros padrões do microondas utilizados para o ataque total.....	25
Tabela 6 – Segundos padrões do microondas utilizados para o ataque total.....	26
Tabela 7 – Padrões de secagem no microondas/microvap.....	26
Tabela 8 – Amostras selecionadas para extração seqüencial, suas profundidades e teores de cromo.	29
Tabela 9 – Resultados de extração da amostra 7-PM3 8 a (normalizado).	30
Tabela 10 - % do total extraído para o elemento Mn.....	31
Tabela 11 - % do total extraído para o elemento Fe.	33
Tabela 12 - % do total extraído para o elemento Cr.....	34
Tabela 13 – Massa do resíduo não atacado	35

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Concentração de Cr total (ppm) em amostras analisadas por FRX, rocha total.	27
Gráfico 2 – Concentração de Cr total (ppm) em amostras analisadas por FRX, fração fina.	28
Gráfico 3 - % de extração de Mn com relação as sete etapas realizadas.	31
Gráfico 4 - % de extração de Fe com relação as sete etapas realizadas.	32
Gráfico 5 - % de extração de Cr com relação as sete etapas realizadas.	34
Gráfico 6 – Comparativo extração seqüencial x FRX, para Mn.	36
Gráfico 7 – Comparativo extração seqüencial x FRX, para Fe.	36
Gráfico 8 – Comparativo extração seqüencial x FRX, para Cr.	37
Gráfico 9 – Comparativo dos resultados por extração seqüencial para as duplicatas.	37
Gráfico 10 – Comparação de concentrações de Cr encontradas em cada etapa para a fração fina e rocha total da amostra PM3-2.	38
Gráfico 11 – Comparação de concentrações de Mn encontradas em cada etapa para a fração fina e rocha total da amostra PM3-16.	39
Gráfico 12 – Gráficos de concentrações extraídas X profundidade amostrada, para cada etapa.	40

RESUMO

A extração seqüencial é uma técnica comumente utilizada para entender as ligações químicas que certos metais estabelecem com a fase sólida de solos e sedimentos. Baseia-se no uso de soluções que atacam somente a ligação química de interesse, fazendo assim uma extração progressiva da amostra. A quantificação do metal em cada etapa se dá pela determinação da concentração do líquido extrator. Diversas etapas podem ser empregadas na extração, dependendo do tipo e do interesse analítico nas amostras.

Este trabalho reviu a bibliografia sobre o tema, o que permitiu selecionar e ajustar os melhores extratores para avaliar as ligações de cromo, ferro e manganês em sedimentos da Formação Adamantina (Urânia – SP). Nesta localidade foi detectada uma anomalia de cromo natural, nas águas subterrâneas, o que vem preocupando as entidades locais e forçando a interrupção do abastecimento de águas advindas de poços profundos.

O método aqui empregado mostrou resultados satisfatórios para ferro e cromo, com variação de 7 e 15% (respectivamente) na somatória da extração seqüencial em relação às análises totais por FRX e um pouco superior para manganês (44%), talvez devido à baixa concentração desse elemento nas amostras analisadas.

Os resultados médios (em porcentagem da extração total) das etapas empregadas são: adsorvidos (Mn 0,1%; Fe 0%; Cr 0,2%), matéria orgânica (Mn 0,8%; Fe 0,5%; Cr 0,2%), carbonatos (Mn 0,6%; Fe 0,3%; Cr 0,3%), óxidos e hidróxidos amorfos (Mn 8,9%; Fe 2,2%; Cr 1,2%), óxidos e hidróxidos cristalinos (Mn 33,3%; Fe 18,1%; Cr 24,1%), minerais menos resistentes (Mn 26,5%; Fe 49,1%; Cr 30,2%) e minerais mais resistentes – resíduo sólido (Mn 29,7%; Fe 29,9%; Cr 43,8%) e indicaram que o cromo presente nas amostras encontra-se fortemente ligado às estruturas cristalinas do material, principalmente nos silicatos e indicaram também que mesmo as baixas concentrações encontradas adsorvidas (0,54ppm de Cr) são suficientes para dar à água concentrações elevadas (até 0,12mg/L), ultrapassando o padrão de potabilidade, que é de 0,05mg/L de cromo total.

ABSTRACT

The sequential extraction is a technique widely used to understand the chemical connections that certain metals establish with the solid phase of soils and sediments. It is based on the use of solutions that only attack the chemical phase of interest, making a gradual dissolution of the sample. The quantification of the metal in each stage is given by the determination of the concentration of the extracting solution. Diverse stages can be used in the extraction, depending on the type and the analytical interest in the samples.

This work reviewed the bibliography on the subject, what allowed to select and adjust the best extractors to evaluate the chromium, iron and manganese connections in sediments of the Adamantina Formation (Urânia - SP). In this locality a chemical anomaly of natural chromium on the groundwater comes worrying the local entities, forcing the interruption of the water supply from deep wells.

The method applied here has shown satisfactory results for iron and chromium, with variation of 7 and 15% (respectively) of the sequential extraction in relation to the totals analyses by FRX and a little superior for manganese (44%), maybe due to the low concentration of this element in the analyzed samples.

The results (in percentage of the total extraction) of the applied stages are: exchangeable (Mn 0,1%; Fe 0%; Cr 0,2%), organic matter (Mn 0,8%; Fe 0,5%; Cr 0.2%), carbonates (Mn 0,6%; Fe 0,3%; Cr 0,3%), oxides and hydrous oxides amorphous (Mn 8,9%; Fe 2,2%; Cr 1.2%), oxides and hydrous oxides crystalline (Mn 33,3%; Fe 18,1%; Cr 24.1%), less resistant silicates (Mn 26,5%; Fe 49,1%; Cr 30.2%) and more resistant silicates - solid residue (Mn 29,7%; Fe 29,9%; Cr 43.8%) and had indicated that the present chromium in the samples is strongly bound to the crystalline structures of the material, mainly in silicates and also indicates that even the low concentrations found in the exchangeable phase (0,54ppm of Cr) are enough to give to the water high concentrations (up to 0,12mg/L), exceeding the potability standard, that is of 0,05mg/L of total chromium.

INTRODUÇÃO

As águas subterrâneas cumprem um importante papel no abastecimento público e privado no Estado de São Paulo. Estima-se que 65% dos núcleos urbanos e um sem número de atividades privadas, incluindo indústrias, hotéis, clubes, irrigação na agricultura, residências sejam abastecidas por fontes subterrâneas. A qualidade natural de suas águas é um dos grandes atrativos para este manancial, em oposição às águas superficiais.

Anomalias hidrogeoquímicas no estado de São Paulo são raras e restritas a algumas áreas e a alguns compostos, incluindo: o flúor, no Sistema Aquífero Guarani; ferro e manganês, nos Aquíferos Cenozóicos e Costeiros; e cromo, no Aquífero Adamantina. Há grandes perdas econômicas associadas a estas anomalias, sobretudo com o abandono de poços de produção.

A descoberta do cromo na água subterrânea, em concentrações que ascendem aos padrões de potabilidade (0,05 mg/L) data de 1977, muito embora a comprovação de uma origem natural é bem mais recente (Hirata & Rodolfi, 1993; Almodovar, 1995; Almodovar, 2000). Segundo estes autores, a presença de cromo em aquíferos sedimentares é bastante rara e ainda pouco estudada no Brasil e no resto do mundo.

A cidade de Urânia tem apresentado as maiores concentrações de cromo nas águas subterrâneas entre as outras 53 localidades onde o problema foi detectado no estado (Almodovar, 1995). Seu abastecimento era centrado em poços tubulares gerenciados pela Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (Sabesp), a descoberta fez com que a concessionária aduzisse águas do Sistema Aquífero Guarani à cidade através de uma adutora da cidade de Jales.

Os estudos anteriores (Hirata & Rodolfi, 1993; Almodovar, 2000) identificaram que o cromo está relacionado aos minerais do arcabouço aquífero, e muito provavelmente a minerais da fração pesada, incluindo a cromita, espinélio, hematita, ilmenita, magnetita, rutilo e ulvoespinélio. A exata forma com que o cromo se dissocia da fase sólida e se particiona à fase líquida é ainda pouco conhecida e merece estudo.

Este Trabalho de Formatura quer identificar a forma com que o cromo ocorre nos sedimentos do Aquífero Adamantina, através da técnica de extração seqüencial. A perfuração de dois novos poços pelo orientador disponibilizou amostras de sedimentos de grande profundidade (até 100m), nunca antes estudadas para este fim. O avanço do conhecimento da hidrogeoquímica do grupo de trabalho, a qual este TF está relacionado, permitirá também que o método de extração seqüencial já empregado possa ser incrementado, melhorando a sua resolução e acurácia na identificação da partição cromo-sedimento-água.

OBJETIVOS

Os objetivos principais deste trabalho são:

- a) Avaliar os métodos de extração seqüencial utilizados em estudos prévios, alterando e adaptando um que melhor apresente acurácia e precisão para identificar as ligações entre o cromo, o ferro e o manganês em sedimentos cretáceos paulistas;
- b) Aplicar e testar o método adaptado de extração seqüencial para determinar a forma de ocorrência de cromo, ferro e manganês nos sedimentos da Formação Adamantina (Grupo Bauru).

JUSTIFICATIVA

No estado de São Paulo muitas cidades são abastecidas total ou parcialmente por água subterrânea. Na região noroeste, em Urânia, anomalias de cromo nas águas têm sido detectadas desde 1977, e trouxeram grande preocupação para a Sabesp (Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo), responsável pelo abastecimento de água da região. Devido a essa anomalia, a Sabesp interrompeu a distribuição de água vinda de poços tubulares profundos e substituiu por água do Sistema Aquífero Guarani (Botucatu), aduzida do município de Jales (Almodovar, 2000).

Almodovar (2000) conclui que a origem do cromo nas águas subterrâneas em Urânia é natural, proveniente da dissolução de minerais cromíferos presentes nos solos e sedimentos da Formação Adamantina, conclui também que isso é devido principalmente à alcalinidade elevada (pH até 9,16), associada ao grande tempo de residência de águas em contato com minerais cromíferos sob grandes profundidades. Devido a isso, as maiores concentrações de cromo são encontradas em poços profundos e não em poços cacimba. A autora realizou extração seqüencial para determinar como o cromo, o ferro e o manganês se encontravam nos sedimentos e utilizou amostras de até 9,5m de profundidade, sedimentos já muito intemperizados e alterados quimicamente.

Este trabalho vem contribuir de forma a desenvolver um método de extração seqüencial que seja mais preciso na identificação das ligações entre Cr, Fe e Mn e sedimentos e utilizá-lo para análise de amostras de maiores profundidades, onde os minerais pesados, cromíferos, assim como todo o sedimento, estão melhor preservados, fornecendo assim resultados mais representativos e esclarecedores da questão do cromo em Urânia.

ÁREA DE ESTUDO

GEOLOGIA

Na área de estudo afloram os sedimentos da Formação Adamantina do Grupo Bauru (Cretáceo Superior), que recobrem os basaltos da Formação Serra Geral (Juro-Cretáceo) (IPT, 1981).

A Formação Adamantina é constituída por bancos de arenitos finos de coloração rósea a creme e cimentação carbonática localizada. Podem ocorrer de forma alternada com lamitos, siltitos e arenitos lamíticos de cores avermelhadas, sendo que o conjunto foi depositado em ambiente continental fluvial (Soares *et al.*, 1980). A mineralogia dos sedimentos é composta principalmente por quartzo e secundariamente por feldspatos.

Na região de Urânia o contato inferior desta formação se dá direta e discordantemente com os basaltos da Formação Serra Geral. As maiores espessuras da Formação Adamantina ocorrem geralmente nas porções ocidentais dos espigões entre os grandes rios. Atinge 160 m entre os rios São José dos Dourados e do Peixe, 190 m entre os rios Santo Anastácio e Paranapanema, e 100 a 150 m entre os rios do Peixe e Turvo, adelgaçando-se destas regiões em direção a leste e nordeste (Soares *et al.*, 1980). Almodovar (1995) identificou como sendo de 208 m a maior espessura do pacote de sedimentos da Formação Adamantina na cidade de Gurolândia. Em Urânia, onde afloram arenitos argilo-siltosos avermelhados, os sedimentos da Formação Adamantina foram encontrados até 160 m.

A estratigrafia da porção nordeste da Bacia Bauru foi recentemente revista por Fernandes (1998). Nesta nova concepção duas unidades geológicas cronocorrelatas são identificadas como formadoras desta bacia: grupos Caiuá e Bauru. Estes dois sistemas deposicionais teriam se formado sob condições geológicas semelhantes com clima semi-árido nas bordas passando a desértico no interior da bacia. O Grupo Caiuá ocorre no extremo oeste do estado de São Paulo. Já o Grupo Bauru, predominante no estado, aflora nos domínios orientais da bacia e é subdividido nas formações Vale do Rio do Peixe, Araçatuba, São José do Rio Preto, Presidente Prudente e Marília e analcimitos Taiúva.

Neste contexto, afloram na cidade de Urânia os sedimentos da Formação Vale do Rio do Peixe. Esta unidade estratigráfica é constituída por arenitos muito finos a finos de cores marrom claro, rosada a alaranjada, seleção moderada a boa, com intercalações de siltitos de cores creme e marrom. A geometria dos arenitos é predominantemente tabular submétrica de aspecto maciço com zonas de estratificação/laminação plano-paralela grossa e estratos também tabulares com estratificação cruzada tabular e acanalada de pequeno a médio porte. Fernandes (1998) sugere que a deposição da Formação Vale do Rio do Peixe se deu por ação principalmente eólica em extensas áreas planas (lençóis de areia com

campos de dunas baixas) e subordinadamente por torrentes esporádicas (loess e wadis). O autor propõe que o contato inferior da Formação Vale do Rio do Peixe é gradual com a Formação Santo Anastácio ou, conforme ocorre na área de estudo, discordante e diretamente sobre os basaltos da Formação Serra Geral, e que o contato superior é interdigitado e transgressivo com a Formação Araçatuba.

Mais especificamente em Urânia os sedimentos mais superficiais (até 2,5 m) são compostos por areias finas siltosas a muito argilosas de cor marrom, variando de clara a escura, e avermelhada já os sedimentos mais profundos (até 11,5 m) são compostos por areia fina siltosa de cor marrom escuro a claro com níveis mais argilosos cinza claro e alguns grânulos lateríticos, onde a cor marrom escura está relacionada a maiores concentrações de matéria orgânica e os tons avermelhados a maiores concentrações de óxido de ferro (Fe_2O_3) (Almodovar, 2000). Através de análises por difração de raios X da fração total, Almodovar (2000), verificou que a mineralogia principal dos sedimentos do Aqüífero Adamantina é composta por quartzo, goetita, hematita e minerais do grupo de feldspato e da caulinita. Através de outros métodos, a autora identificou outros minerais como hematita, magnetita, ilmenita e goetita por luz refletida; turmalina, zircão, rutilo e epidoto por luz transmitida e cromita, espinélio e ulvoespinélio através do MEV.

HIDROGEOLOGIA E HIDROGEOQUÍMICA

A região do município de Urânia encontra-se no contexto hidrogeológico do Sistema Aqüífero Bauru, que se relaciona com as rochas do Grupo Bauru e ocupa uma área de cerca de 40% do território do estado de São Paulo. O Sistema Aqüífero Bauru é regionalmente do tipo livre, localmente semiconfinado, com espessura saturada média de 100 m e podendo chegar até 250 m, tendo as rochas basálticas da Formação Serra Geral como o seu aquíclodo inferior (DAEE, 1976 e 1988).

O Sistema Aqüífero Bauru é normalmente subdividido em unidades hidrogeológicas que são correlacionadas com as respectivas formações geológicas que compõe o Grupo Bauru. Desta forma, atribui-se o nome de Aqüífero Adamantina à unidade aquífera composta pelos sedimentos da Formação Adamantina de Soares *et al.* (1980) (Hirata *et al.*, 1997).

O Aqüífero Adamantina possui extensão regional e tem comportamento livre a semi-confinado. A recarga ocorre pela infiltração da chuva e as superfícies potenciométricas são fortemente influenciadas pela geomorfologia da área, onde os divisores de água subterrâneas coincidem com os divisores das bacias hidrográficas. As linhas de fluxo convergem para os rios, tendo desta forma um caráter efluente. É provável, embora não tenha sido comprovado, que exista um sistema de circulação regional de maior profundidade, com tempos de trânsito maiores e que poderia transpor várias bacias hidrográficas (Hirata *et al.*, 1997).

Do ponto de vista hidrogeológico local, os poços tubulares de Urânia, Aspásia e Santa Salete mostram espessura saturada média de 100 m, capacidade específica de 0,24 m³/h/m e transmissividade de 6,31 m²/dia (Hirata & Rodolfi, 1993). Os perfis litológicos dos poços perfurados na cidade de Urânia mostram profundidades que variam de 70 a 270 m, nível estático variando de 4,5 a 50,0 m e vazão entre 2,2 e 18,8 m³/h (Almodovar, 1995).

Gutierrez (2003) estudou a hidrogeoquímica das águas subterrâneas dos poços cacimba e tubulares profundos da cidade de Urânia. Observou que há uma evolução química da água de fluxos mais rasos para os mais profundos de nitrata cálcica (poços cacimba – pH médio de 5,3) para bicarbonatada cálcica (poços tubulares de particulares, com média de 80 m de profundidade – pH médio de 6,4) e depois para bicarbonatada sódica (poços profundos da Sabesp, com média de 140 m de profundidade – pH médio de 7,3). O nitrato dos poços cacimba é considerado um poluente com origem ligada à ocorrência de carga orgânica em fossas (Cagnon, 2003). Com a profundidade, ocorre a dispersão do nitrato e o ânion dominante passa a ser o bicarbonato. Dentre os cátions, o cálcio predomina em superfície e diminui gradativamente em profundidade, enquanto o sódio vai se enriquecendo, também de forma gradativa. Os prováveis mecanismos hidrogeoquímicos que ocorrem em maiores profundidades e que explicam o comportamento dos cátions maiores são a dissolução de minerais com sódio e/ou a troca iônica do sódio pelo cálcio e magnésio na fase sólida (Gutierrez & Hirata, 2004).

O ELEMENTO CROMO

CARACTERÍSTICAS GERAIS

O cromo é um elemento químico de número atômico 24 e peso igual a 51,996, possui cinco isótopos conhecidos, entre eles o mais abundante é o ⁵¹Cr cuja meia vida é de 27,8 dias, e possui dois estados de oxidação mais comuns e estáveis: Cr³⁺ e Cr⁶⁺. No planeta Terra é o sétimo elemento mais abundante, porém somente o 21º na crosta terrestre, com concentrações médias de 100 ppm. Em rochas máficas e ultramáficas, onde é mais abundante, pode chegar a concentrações de 3400 ppm frequentemente substituindo o Fe que possui raio iônico de 0,067 nm, similar ao do Cr³⁺, 0,064 nm, diferente do Cr⁶⁺, de 0,052 a 0,053 nm. O Cr³⁺ também pode substituir Al³⁺ e Fe³⁺ em outros minerais como em Cr-turmalinas, granadas, micas e cloritas. Esse elemento também é responsável pela coloração de minerais como esmeraldas e rubis. O principal minério de cromo é a cromita, espinelio muito resistente, composto por óxido de ferro e de cromo, com freqüentes pequenas substituições por Mg e Al (McGrath, 1995).

COMPORTAMENTO

A concentração e a mobilidade do cromo nas águas subterrâneas estão diretamente relacionadas ao estado de valência dominante (especação), que é controlado pelas características químicas e físicas das águas, mas principalmente pelas condições de pH e Eh (Calder, 1988) (figura 1). Em concentrações de cromo total inferiores a 500mg/L, as espécies dominantes de Cr^{6+} são HCrO_4^- e CrO_4^{2-} , onde o equilíbrio entre ambas depende do pH, já entre as espécies de Cr^{3+} , o $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ é o mais freqüente sendo estável entre pH 6 e 8, naturais.

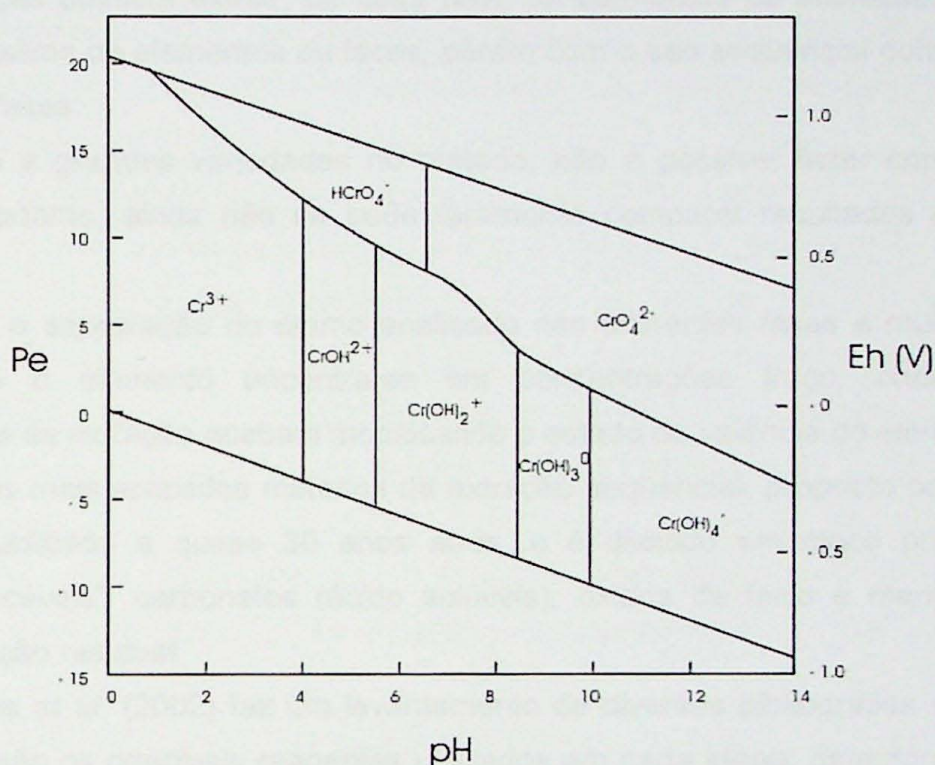


Figura 1 – Diagrama de especiação do cromo em relação ao pH e Eh (Calder, 1988).

O cromo pode ser encontrado em solos devido a fatores antrópicos ou naturais. Diversas indústrias como metalúrgicas, de refratários, curtumes, etc, utilizam cromo. Aproximadamente 60% a 70% do minério produzido é utilizado na indústria do aço, na forma de ligas, estas que chegam a ter de 10 a 26 % de Cr. A indústria de tijolos refratários, cerca de 15% do minério produzido, explora o cromo devido à característica refratária do mesmo para a construção de fornos. Outros 15% vão para a indústria química, para tingimento de couros, pigmentação e preservação de madeiras (dicromato de sódio), 4% é convertido em ácido e utilizado em galvanoplastias e como oxidante.

Quando de ocorrência natural, o cromo é frequentemente proveniente da alteração de rochas máficas e ultramáficas como, por exemplo, serpentinitos que podem fornecer de 100 a 7000 ppm de Ni e grandes quantidades de Cr para o solo formado, podendo chegar a contaminar as águas subterrâneas (McGrath, 1995).

TRABALHOS PRÉVIOS

O método de extração seqüencial pode ser definido como a retirada de elementos associados ou ligados a diferentes fases dos sedimentos (Ure, 1995). Assim pode-se analisar qual era a concentração desses elementos em diferentes fases como na solução aquosa, sorvida ou ligada à matéria orgânica, a óxidos e minerais secundários e também aos minerais residuais primários. Isso só é possível, pois os elementos possuem diferentes solubilidades e mobilidades, possibilitando que diferentes extratores (reagentes) de diferentes forças possam extrair, de cada fase, os elementos de interesse. Os extratores não são exclusivos de elementos ou fases, porém com o uso seqüencial consegue-se isolar as diferentes fases.

Devido a grandes variedades no método, não é possível fazer comparação entre resultados, portanto, ainda não se pode facilmente comparar resultados de laboratórios diferentes.

Definir a especiação do cromo analisado nas diferentes fases é muito difícil, ainda mais quando o elemento encontra-se em concentrações traço, onde os próprios procedimentos de extração acabam modificando o estado de valência do elemento.

Um dos mais aplicados métodos de extração seqüencial, proposto por Tessier *et al.* (1979), foi publicado a quase 30 anos atrás, e é dividido em cinco principais etapas (frações): “trocáveis”, carbonatos (ácido solúveis), óxidos de ferro e manganês, matéria orgânica e fração residual.

Gleyzes *et al.* (2002) fez um levantamento de diversas bibliografias sobre o tema e definiu quais são os principais reagentes utilizados em cada etapa, os autores seguiram as mesmas etapas propostas por Tessier *et al.* (1979) e segundo eles a fração de “trocáveis” corresponde a metais adsorvidos, ligados por fracas interações eletrostáticas e que podem ser liberados por processos de trocas iônicas; comumente são utilizadas soluções eletrolíticas como MgCl_2 , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, BaCl_2 , KNO_3 entre outras, todas com concentrações de 1mol/L e pH 7. O reagente mais comum é MgCl_2 que não ataca matéria orgânica e silicatos.

A fração solúvel em ácidos (carbonatos) é uma fração sensível a modificações no pH, assim o metal é liberado pela dissolução em pH próximo a 5. O reagente mais utilizado é o CH_3COONa , que funciona muito bem na dissolução de carbonatos de cálcio porém, em dolomitas não tanto. Já a extração da fração ligada a óxidos e hidróxidos de Fe, Mn e Al deve ser controlada pelo Eh e pH dos reagentes que devem ser bons redutores e ligantes para que o metal liberado permaneça solúvel. Segundo os mesmos autores, a dissolução desses óxidos e hidróxidos pode ser dividida em até três etapas, pois foi identificado que a eficiência do reagente depende da forma cristalina dos óxidos e hidróxidos que este ataca,

cristalinos ou amorfos, assim muitas substâncias diferentes podem ser utilizadas, todas com pH entre 2 e 3.

Na fração de matéria orgânica os metais podem estar incorporados em diversas estruturas como em organismos vivos, carapaças, detritos e coberturas orgânicas de partículas inorgânicas. Em condições oxidantes essa matéria tende a ser degradada, liberando os metais sorvidos; os reagentes mais frequentemente utilizados são H_2O_2 ou $AlClO$.

A fração residual composta pelos minerais primários e secundários têm seus metais liberados por total destruição através de ácidos muito fortes como HF , $HClO_4$, HCl e HNO_3 .

A extração seqüencial, apesar de muito aplicada, não possui padronagem adequada, onde além da grande variação de reagentes utilizados, existe a variação na temperatura utilizada, tempo de contato, agitação ou não, etc.

Tentando padronizar o método, em 1987 a BCR (EC Standards, Measurements and Testing programme) desenvolveu um método composto por três etapas: ácido acético, hidroxilamina e peróxido de hidrogênio. Apesar do método ter sido freqüentemente comparado com o proposto por Tessier *et al.* (1979), alguns autores foram favoráveis pelo método da BCR e outros pelo de Tessier, variando muito devido à origem do material a ser analisado, fazendo com que diversos pesquisadores acabassem desenvolvendo seus próprios métodos.

Gonzalez *et al.* (2005) utilizaram extração seqüencial em sedimentos do Aquífero *Aromas red sands*, Califórnia e se basearam exclusivamente no método proposto por Tessier *et al.* (1979).

Asikainen & Nikolais (1994), EPA (1998), Wenzel *et al.* (2001), e Hirata *et al.* (em desenvolvimento) também publicaram trabalhos referentes ao método de extração seqüencial e todos utilizam métodos diferentes para o mesmo objetivo.

AJUSTE DO MÉTODO

Referências foram consultadas antes da escolha das etapas que mais se adequassem aos objetivos propostos para o projeto.

Foi realizado um estudo bibliográfico e devido ajuste sobre o método já utilizado em outros trabalhos como Tessier *et al.* (1979), Asikainen & Nikolais (1994), Gleyzes *et al.* (2002), entre outros.

Os ajustes e escolhas dos reagentes adequados são parte fundamental do sucesso da extração seqüencial, uma vez que se devem escolher reagentes que farão a extração, apenas da fase de interesse na etapa determinada, evitando ao máximo que fases posteriores sejam também atingidas, ou seja, dissolvidas.

As etapas da extração seqüencial empregada são sete, descritas abaixo.

1. Trocáveis

A extração dos íons trocáveis, metais adsorvidos, foi realizada através do fosfato monobásico e dibásico de potássio ($\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$), 0,1M. Essa mistura de extratores deve estar tamponada em pH 7,2, o que minimiza a dissolução de matéria orgânica e de óxidos de ferro e manganês, que serão analisados seqüencialmente (Hirata *et al.*, em preparação). Além disso, os íons PO_4^{3-} tendem a competir efetivamente com os íons cromato, CrO_4^{2-} , dos sítios ativos que adsorvem ânions (Eary & Rai, 1989). Esse extrator possui cátions K^+ que são utilizados na troca catiônica de outros sítios ativos dos minerais.

Gleyzes (2002) cita o cloreto de magnésio (MgCl_2) como o mais popular reagente para essa extração, pois os íons Mg^{2+} possuem grande capacidade de troca catiônica e o Cl^- baixa capacidade de formar complexos. Porém, relata-se instabilidade do pH durante o processo, podendo levar à dissolução de carbonatos e de óxidos também.

2. Orgânicos

Bartlett & Kimble (1976) mostraram que complexos de Cr^{3+} e matéria orgânica são comuns, por isso uma fase de extração de íons a partir da matéria orgânica se faz necessária. Para essa extração optou-se pela utilização de pirofosfato de sódio 0,1M ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) a pH 10, que mostrou grande eficácia na liberação de metais traço de matéria orgânica (Miller *et al.*, 1986). Devido ao elevado pH, este reagente se mostra vantajoso sobre outros por mostrar dissolução específica de substâncias orgânicas, não afetando assim as futuras extrações. Outros extratores como EDTA e acetil acetona mostraram ou atingir óxidos de ferro (McLaren & Crawford, 1973), ou não serem efetivos na dissolução de toda a matéria orgânica (Hamblin & Posner, 1979). Para as opalas, silicatos cristalinos, filossilicatos e os óxidos e hidróxidos cristalinos de ferro e alumínio, o pirofosfato de sódio não oferece nenhuma ação (Wada, 1989).

Em outros trabalhos como Tessier *et al.* (1979) e Gleyzes *et al.* (2002) a etapa de dissolução da matéria orgânica é realizada posteriormente à dos carbonatos e dos óxidos e hidróxidos de ferro e manganês. Esse procedimento não será realizado neste projeto, pois se optou pela utilização de um extrator de pH 10 para a etapa da matéria orgânica. Sendo a tendência da extração diminuir o pH com o desenvolvimento das etapas, não seria viável a extração da matéria orgânica com pH 10 após a extração dos óxidos e hidróxidos através da hidroxilamina com pH 2.

3. Carbonatos

A terceira etapa empregada no trabalho de Asikainen & Nikolaidis (1994) seria a utilização de hidroxilamina hidrocloreica 0,1M ($\text{NH}_2\text{OH.HCl}$) em 25 % (vol/vol) de ácido acético a pH 2 para a extração de óxidos de ferro e manganês, etapa primeiramente descrita

por Tessier *et al.* (1979). Porém, a extração da fase carbonática das amostras separadamente é muito importante, sobretudo nas amostras em estudo, uma vez que apresentam grande cimentação carbonática, chegando freqüentemente à formação de nódulos representativos. A utilização da hidroxilamina será feita na etapa seis.

Dessa forma decidiu-se fazer a extração dos íons contidos na fase carbonática utilizando-se acetato de sódio 1M ajustado em pH 5 com ácido acético (NaOAc/HOAc) (Tessier *et al.*, 1979). Esta fase foi adicionada ao método utilizado por Asikainen & Nikolaidis (1994), por Almodovar (2000) e por Hirata *et al.* (em preparação).

Concentrações de manganês podem ser encontradas nas análises realizadas a partir dessa extração, mas segundo Tessier *et al.* (1979), o ferro e o manganês encontrados estão em estado reduzido e portanto não devem ser derivados do ataque parcial de óxidos e hidróxidos de Fe/Mn. O manganês extraído nesta fase pode estar associado à dissolução de dolomitas que tiveram magnésio ou cálcio substituído por Mn, ou até uma pequena adsorção do elemento na superfície da calcita.

4. Óxidos amorfos

Óxidos e hidróxidos de ferro e manganês são excelentes “esconderijos” para metais. De modo a se saber exatamente onde os íons de interesse, principalmente os de cromo, encontram-se, decidiu-se pela separação da fase de extração dos óxidos e hidróxidos de ferro e manganês em duas etapas, a fase amorfa e fase cristalina, diferente do método adotado por Asikainen & Nikolaidis (1994), Hirata *et al.* (em preparação) e Almodovar (2000).

Segundo Gleyzes *et al.* (2002), o melhor reagente para a extração total dos metais associados a esses óxidos e hidróxidos deve ser bom redutor e ao mesmo tempo ligante para manter os íons extraídos na forma solúvel.

O extrator escolhido para a etapa dos óxidos amorfos foi o oxalato de amônio 0,2 M e o ácido oxálico 0,2M ($\text{NH}_4\text{C}_2\text{O}_4/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), pH 3. Quando utilizado nas concentrações citadas, à temperatura ambiente e no escuro, essa solução reage apenas com os óxidos de ferro de baixa cristalinidade e/ou amorfos. Devido ao fato da ação do oxalato ser sensível à luz, Gleyzes *et al.* (2002) realizou experimentos onde apenas com o uso de UV, pode-se catalisar a reação e assim atacar também os óxidos cristalinos.

5. Óxidos cristalinos

Para a extração dos óxidos cristalinos optou-se pela utilização da hidroxilamina hidrocloreica 0,1M ($\text{NH}_2\text{OH.HCl}$) em 25 % (vol/vol) de ácido acético, pH 2. A utilização de hidroxilamina foi preferida ao ditionito de sódio por não adicionar outro íon à amostra sob extração, já que este último composto pode deixar sulfeto no material sob análise, o que

comprometeria as reações das extrações seqüenciais seguintes (Asikainen & Nikolaidis, 1994).

Tessier *et al.* (1979), Asikainen & Nikolaidis (1994), Almodovar (2000) e Hirata *et al.* (em preparação) utilizaram a hidroxilamina para a extração de todos os silicatos de ferro e manganês de uma única vez. Mesmo tendo, esse extrator, capacidade de extrair tanto os óxidos amorfos quanto os cristalinos, aqui ele será utilizado apenas para a extração da fase cristalina, uma vez que os amorfos já seriam dissolvidos pelo oxalato de amônio e o ácido oxálico, na etapa anterior.

6. *Minerais menos resistentes*

Nesta etapa pretende-se fazer a extração apenas dos minerais menos resistentes como feldspatos, argilas, piroxênios e anfibólios. Diferente do método comumente empregado (Tessier *et al.*, 1979; Asikainen & Nikolaidis, 1994), onde a partir desta etapa todos os silicatos são atacados de uma só vez em uma última etapa por HNO_3 e H_2O_2 (Asikainen & Nikolaidis, 1994) ou por uma mistura de HF e HClO_4 (Tessier *et al.*, 1979) ou por diversos outros ácidos citados por Gleyzes *et al.*, (2002) como HF , HNO_3 , HCl , etc. (mesmo muitas vezes sem dissolução total dos minerais residuais), neste projeto optou-se pelo desmembramento e realização de duas etapas. Para a extração dos minerais menos resistentes optou-se pela utilização do ácido nítrico concentrado (HNO_3), que não tem a capacidade de dissolver todo o resíduo sólido remanescente, mas somente dos silicatos mencionados acima (Almodovar, 2000). Este ácido não tem força suficiente para a dissolução dos minerais pesados esperados nas amostras analisadas, através da literatura, como cromita, ilmenita, rutilo, magnetita, hematita, quartzo, zircão, ilmenorutilo, goetita, zincocromita (Almodovar, 2000).

7. *Minerais mais resistentes*

A dissolução total do resíduo remanescente da última extração será realizada com HF/HNO_3 , em forno de microondas (CEM Co, 1994). Esta dissolução total fornece os dados das fases mais resistentes, que ainda trazem os elementos de interesse. Esses dados são necessários para o cálculo da porcentagem de extração em cada uma das etapas, a partir da alíquota tomada no início da operação, melhorando-se os desvios analíticos decorrentes das sucessivas extrações e manipulações da amostra (Hirata *et al.*, em preparação). É nesta etapa que os minerais pesados como os citados na etapa anterior e outros serão atacados.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para atingir o objetivo proposto foram utilizados os Laboratórios de Fluorescência de Raios X e o Laboratório de Química e ICP-OES/MS, ambos do Departamento de Mineralogia e Geotectônica do IGc – USP. Foram realizadas análises de rocha total e análises da fração fina das amostras (mais fino que 635 mesh) para elementos maiores menores e traço, por fluorescência de raios X (FRX). A partir da extração seqüencial foram produzidas soluções correspondentes a cada fase do sedimento que tiveram suas concentrações de Cr, Fe e Mn analisadas através do ICP-OES, espectrometria de emissão óptica com plasma induzido acoplado. Os elementos ferro e manganês foram analisados visando melhor avaliar a adequação do método, uma vez que os três metais passam pelos mesmos processos solo/água esses metais são considerados uma tríplice por terem comportamentos e características químicas muito semelhantes.

O método de fluorescência de raios X é baseado na excitação de átomos a partir de um feixe primário emanado de um tubo de raios X, que gera uma radiação secundária (fluorescente) característica dos elementos químicos presentes na fase (Gomes, 1984). Dessa forma, não é só possível identificar como quantificar os elementos presentes.

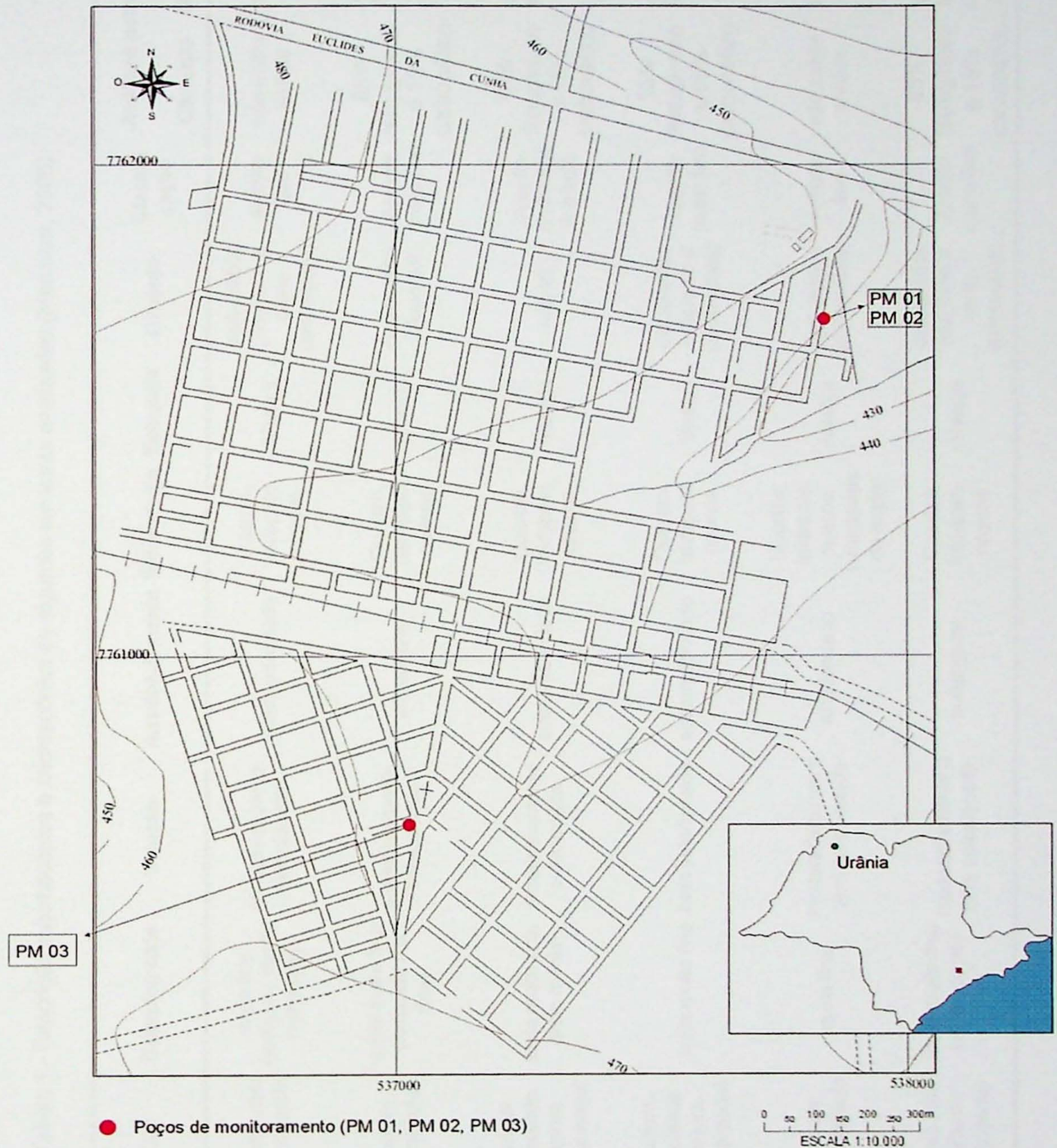
O ICP-OES (Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry) é um método analítico que mede a excitação dos átomos através de uma fonte de energia, o plasma. Isso é possível uma vez que o átomo excitado logo libera a energia recebida na forma de luz para voltar ao seu estado normal. A amostra em solução é aspirada para o plasma e o comprimento de luz liberado pelos elementos é medido e relacionado com a concentração dos padrões (Kenkel, 1992).

As amostras analisadas foram coletadas durante a perfuração de dois poços profundos no município de Urânia, PM1/2 (multinível) e PM3 (figura 2). Essas amostras foram escolhidas devido ao alto grau de preservação intempérica; à possibilidade de se analisar amostras de grandes profundidades e a determinação das profundidades das mesmas com grande precisão através de uma descrição detalhada dos testemunhos (Marcolan, 2006).

Foram analisadas doze amostras de rocha total e sete amostras da fração fina por FRX. Oito amostras foram submetidas à extração seqüencial.

Os trabalhos de análise granulométrica e análise mineralógica desse material foram realizados pelo aluno e bolsista FAPESP Leonardo Nobuo Oshima Marcolan em seu Trabalho de Formatura (TF 2006/29) intitulado “Caracterização química e mineralógica dos sedimentos da Formação Adamantina em Urânia – SP”. São, no geral, arenitos finos a muito finos, moderadamente selecionados, de estrutura maciça e cimentação carbonática, composto por cerca de 80% de quartzo, 10% de feldspatos e 10% de opacos.

Figura 2 – Localização dos poços de monitoramento no Município de Urânia (SP).



AMOSTRAS

As amostras analisadas foram descritas macroscópica e microscopicamente por Marcolan (2006) e uma descrição mais detalhada de algumas amostras analisadas encontram-se na tabela 1.

Tabela 1 - Descrição macroscópica e microscópica de algumas amostras analisadas (Marcolan, 2006)

Amostra	Matriz	Cor	Granulometria	Seleção	Arredondamento	Mineralogia	Estrutura	Cimento	Classifi cação	Análises petrográficas	
										Cimento	Mineralogia
PM 1/2 – 6	Sem matriz	vermelho roxo- amarronzado	areia fina (variando desde muito fina)	moderadamente selecionada	subarredondado	Quartzo, feldspato, opacos	Maciça	carbonático (disperso e como concreções)	Arenito fino	não existe análise	não existe análise
PM 1/2 – 16	Sem matriz	marrom avermelhada	areia muito fina (variando até fina)	moderadamente selecionada	subangular	Quartzo, feldspato, opacos	Maciça	carbonático (disperso)	Arenito muito fino	85% ferruginoso e 15% carbonático	qtz (82%), felds (7%), máficos (9%), chert (1%)
PM 3 – 2	Sem matriz	marrom arroxeado (textura mosqueada)	areia muito fina, areia média	moderadamente selecionada	subarredondado	Quartzo, feldspato, opacos	Maciça	não há	Arenito muito fino e médio	85% ferruginoso e 15% carbonático	qtz (76%), felds (4%), máficos (20%)
PM 3 – 8	Sem matriz	marrom arroxeada (textura mosqueada)	areia muito fina	bem selecionada	subarredondado	Quartzo, feldspato, opacos	Maciça	carbonático (disperso e concreções)	Arenito muito fino	35% ferruginoso e 65% carbonático	qtz (91%), felds (4%), máficos (5%)
PM 3 – 11	Sem matriz	marrom avermelhado	areia fina	moderadamente a bem selecionada	arredondado	Quartzo, feldspato, opacos, intraclastos de argila	Maciça	carbonático (concreções)	Arenito fino	não existe análise	não existe análise
PM 3 – 16	Sem matriz	marrom (com textura mosqueada)	areia muito fina (variando até fina)	moderadamente a bem selecionada	subangular	Quartzo, feldspato, opacos	Maciça	carbonático (disperso e concreções)	Arenito muito fino	85% ferruginoso e 15% carbonático	qtz (69%), felds (6%), máf. (22%), chert (3%)

PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras foram moídas no Laboratório de Tratamento de Amostras (LTA) do Departamento de Mineralogia e Geotectônica do IGc-USP. Para a realização da extração seqüencial estas devem ser moídas até fração < 200 mesh, assim como para a preparação das pastilhas fundidas para as análises de elementos menores por FRX. As amostras foram moídas em panela de tungstênio por cinco minutos e parte destas posteriormente micronizada em micronizadores de ágata para a preparação das pastilhas prensadas, também preparadas no LTA. As pastilhas fundidas foram preparadas no próprio Laboratório de Química e ICP-OES/MS do Departamento de Mineralogia e Geotectônica do IGc – USP, onde a extração foi realizada.

ANÁLISES QUÍMICAS POR FRX

Análises químicas por fluorescência de raios X (FRX) foram realizadas em algumas amostras escolhidas, visando conhecer a química total e suportando a seleção das amostras encaminhadas para as próximas etapas.

Após o preparo das pastilhas, as análises químicas foram realizadas no Laboratório de Fluorescência de Raios X do Departamento de Mineralogia e Geotectônica do IGc-USP, foram realizadas análises de rocha total e análises da fração fina das amostras, (mais fino que 635 mesh). As análises abrangeram elementos maiores, menores e traço.

ANÁLISES POR FRX – Rocha total

Foram analisadas doze amostras de arenitos coletados em Urânia, seis amostras de cada poço. Essas amostras chegam a ter até 100m de profundidade e encontram-se razoavelmente preservadas da ação do intemperismo. Junto com essas amostras foram analisadas duas paralelas, a cada cinco amostras. A relação das amostras analisadas e suas respectivas profundidades encontram-se na tabela 2.

Tabela 2 – Identificação e profundidade das amostras analisadas.

Identificação da amostra	Profundidade média da amostra	Identificação da amostra	Profundidade média da amostra
PM 1/2 – 2	14-15m	PM 3 - 2	24-25m
PM 1/2 – 6	34-35m	PM 3 – 5	39-40m
PM 1/2 – 9	49-50m	PM 3 – 8	54-55m
PM 1/2 – 12	64-65m	PM 3 – 11	69-70m
PM 1/2 – 16	84-85m	PM 3 – 14	84-85m
PM 1/2 – 19	99-100m	PM 3 – 16	94-95m

ANÁLISES POR FRX – Fração fina

Foi realizada separação da fração fina das mesmas amostras através de peneiramento via úmida no Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas da Escola Politécnica da USP, obtendo sete amostras de granulação menor que 635 mesh, fração silte (que abrange de 0,062 a 0,004mm) e argila (mais fina que 0,004mm), estas amostras serão sempre mencionadas como a versão **F** da amostra total (ex.: PM3-8 e PM3-8F). As sete amostras e uma duplicata foram analisadas por FRX no Laboratório de Fluorescência de Raios X do Departamento de Mineralogia e Geotectônica do IGc-USP. As análises completas encontram-se no **ANEXO I**.

A análise da fração fina é importante pois muitos metais encontram-se adsorvidos nessas frações, dessa forma essas análises evidenciam o comportamento dos metais na fração silte/argila das amostras.

Não foi possível a separação da fração fina de todas as amostras. Dessa forma, apenas sete das doze amostras tiveram essa fração analisada (tabela 3).

Tabela 3 – Amostras finas analisadas por FRX.

Amostra
PM 1/2 – 6F
PM 1/2 – 16F
PM 3 – 2F
PM 3 – 5F
PM 3 – 8F
PM 3 – 11F
PM 3 – 16F

EXTRAÇÃO SEQUÊNCIAL

Foram adquiridos tubos de centrifuga de polipropileno com capacidade para 30 ml da marca Nalgene, estes tubos foram utilizados em todas as extrações menos na dissolução total. Optou-se por evitar ao máximo a retirada do material do tubo, para que não houvesse grandes perdas de material.

Os tubos foram devidamente lavados e descontaminados assim como todo e qualquer material utilizado nesta experiência. Foram pesados dois gramas de amostra ($\pm 0,0001g$) por tubo e estes foram identificados. As amostras serão citadas por seus números de tubos. Três amostras da fração fina e seis amostras da rocha total passaram pela extração sequencial, junto com duas duplicatas (uma de cada tipologia) e um branco. Estas amostras, seus números de tubos e massas iniciais encontram-se na tabela 4.

Tabela 4 – Números de tubos de centrífuga, amostras e massas iniciais.

Tubo n°	Amostra	Massa inicial	Tipo/amostra
01	PM1/2-16F	2,0001g	Fração fina
02	PM3-2F	1,9999g	Fração fina
03	PM3-16F a	1,9999g	Fração fina
04	PM1/2-6	1,9999g	Rocha total
05	PM1/2-16	2,0000g	Rocha total
06	PM3-2	1,9999g	Rocha total
07	PM3-8 a	2,0000g	Rocha total
08	PM3-11	2,0000g	Rocha total
09	PM3-16	1,9999g	Rocha total
10	PM3-16F b	2,0000g	Fração fina
11	PM3-8 b	2,0000g	Rocha total
Bco	sem amostra	0g	-

EXTRAÇÃO I – Adsorvidos ou trocáveis

Extração

Esta primeira extração foi baseada em Asikainen & Nikolaidis (1994).

Foi preparado o extrator I, fosfato dibásico e monobásico (K_2HPO_4/KH_2PO_4) 0,1M, nessas condições de pH 7,2, a partir de sais puros. Pesagem de 8,709g de K_2HPO_4 e 6,8045g de KH_2PO_4 , ambos dissolvidos em água destilada separadamente, transferidos e avolumados em balão de 500ml.

Pipetagem de 25ml da solução extratora por tubo. Segundo Asikainen & Nikolaidis (1994), a pipetagem deveria ser de 40ml por tubo, porém optou-se pela diminuição do extrator, pois trabalhos prévios (Almodovar, 2000 e Hirata *et al.*, em preparação) mostraram que a concentração dos metais nessa etapa tende a ser muito baixa, tentando dessa forma diminuir a diluição dos metais extraídos e melhorar os resultados analíticos.

Os tubos foram dispostos em uma caixa de madeira (figura 3), especialmente desenvolvida pelos funcionários do Laboratório de Química e ICP-OES/MS do Departamento de Mineralogia e Geotectônica do IGc – USP para a realização da extração seqüencial, e colocados para agitação em agitador elétrico (figura 4) por 16 horas à temperatura ambiente, iniciado às 17h de um dia e terminado às 9h do dia seguinte.

Figura 3 – Caixa de madeira aberta.



Figura 4 – Caixa de madeira acoplada a agitador elétrico.



Após decorrido o tempo necessário da agitação, os tubos foram centrifugados em Centrífuga Rotanta 46R da marca Hettich zentrifugen (Figuras 5 e 6) por dois ciclos de 30 minutos a 3000rpm e temperatura estabilizada em 25°C. Sempre antes da centrifugação, os tubos foram pesados para o peso ser distribuído homogeneamente na centrífuga evitando danos à mesma.

Passados os dois ciclos de centrifugação a solução, nitidamente separada da amostra, foi filtrada em papel de filtro de porosidade média, SS5892 da Schleicher&Schulz, evitando ao máximo a perda de amostra e armazenada em tubos plásticos com tampa.

Figura 5 – Centrífuga.



Figura 6 – Centrífuga aberta.



Lavagem

Foi pipetado 10ml de água destilada em cada tubo, as amostras homogeneizadas com a água e novamente centrifugadas por 30 minutos a 3000rpm e temperatura estabilizada em 25°C, tentando assim retirar ao máximo os metais de interesse que haviam sido extraídos porém, ficaram preso nos “poros” das amostras. Essa solução também foi filtrada e recolhida, sendo identificada como a lavagem da extração realizada. A etapa da lavagem é descrita por Asikainen & Nikolaidis (1994), porém segundo os autores ela é

descartada, apenas lavando a amostra. Em Almodovar (2000), ela foi coletada e analisada e observou-se que muito dos metais extraídos permaneciam na amostra e deveriam ser interpretados como pertencentes à extração realizada. Em Hirata *et al.* (em preparação), a lavagem foi analisada e neste presente trabalho de formatura também. A alta concentração de metais na lavagem pode ser observada nas tabelas de extração completas, **ANEXO III**.

Análise

Ao fim da extração, essas soluções foram analisadas pelo ICP-OES (Figura 7). Devido à alta concentração de sais da solução extratora, todas as soluções de extração, até a etapa VI, tiveram que ser diluídas em 5/25ml e foi adicionado 0,5ml de HNO₃ concentrado por amostra, para que não houvesse entupimentos do nebulizador com a precipitação de sais. As lavagens não foram diluídas devido à baixa concentração da solução extratora e nessas foram adicionadas duas gotas de HNO₃ concentrado.

Para cada etapa de extração foram construídos padrões específicos a partir da mesma solução extratora, para que não houvesse problemas de diferenças de matrizes, misturando 10ml da solução extratora, 1ml de HNO₃ concentrado e pipetagem de soluções de Mn, Fe e Cr de concentrações conhecidas (25, 250, 1000ppm), produzidas no Laboratório a partir de sais puros dos metais citados, tudo avolumado para 50ml. Juntamente com cada conjunto de padrões foi produzida uma amostra de controle de qualidade, de concentração conhecida (0,50ppm dos três elementos analisados), sob a mesma matriz da extração. Foi utilizada uma solução padrão multielementar MICPG-2 (0,100mg/g) Specsol fabricada pelos Laboratórios Químicos e Metodológicos Quimlab Ltda., a qual era analisada como uma amostra qualquer e depois do tratamento dos dados, observada como um padrão da qualidade das análises.

Figura 7 – ICP-OES



O conjunto de padrões utilizado para as curvas de calibração do equipamento abrangia uma faixa de 0 a 0,5ppm de Mn, 0 a 2ppm de Fe e 0 a 0,5ppm de Cr e o coeficiente de correlação para quatro pontos e um branco era de no mínimo 0,998000, valores inferiores eram rejeitados e novas curvas elaboradas.

Quando as amostras analisadas se encontravam acima da curva de calibração, optava-se ou pela diluição das amostras ou pela construção de nova curva de calibração com novos padrões.

Nesta etapa de extração, as concentrações de Fe e Cr encontradas foram muito baixas, praticamente todas abaixo do limite de detecção (LD) (os limites de detecção e quantificação referentes à cada etapa de extração encontram-se no **ANEXOII**), assim optou-se por uma diluição menor da amostra (5/11), tentando obter melhores resultados. Os resultados de Cr melhoraram, mas o Fe realmente não foi extraído em concentrações analisáveis pelo método aqui utilizado. Os resultados encontram-se no capítulo Resultados.

EXTRAÇÃO II – Matéria orgânica

Extração e lavagem

A segunda extração foi baseada também em Asikainen & Nikolaidis (1994).

Foi preparado o extrator II, pirofosfato de sódio ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) 0,1M, que nessas condições possui pH 10, a partir de 22,303g de sal puro, dissolvido em água destilada, transferido e avolumado em balão de 500ml.

Nesta etapa também é sugerida na bibliografia a utilização de 40ml para 2g de amostra, porém pelo mesmo motivo da extração anterior optou-se pela utilização de 25ml por amostra e assim será para todas as etapas da extração. Por tanto, pipetagem de 25ml de solução extratora por tubo, homogeneização, e agitação na caixa de madeira acoplada ao agitador por 16 horas a temperatura ambiente, iniciada às 16 horas de um dia e terminada às 8h do dia seguinte.

Após agitação, a amostra passou pelo mesmo processo de centrifugação e filtragem e foi realizada a lavagem também com 10ml de água destilada, homogeneização, nova centrifugação e filtragem. Ambas soluções foram recolhidas e guardadas em frascos plásticos.

Análise

As lavagens desta extração mostraram precipitação de ferro. Tentou-se estabilizá-las com mais gotas de HNO_3 que o previsto (2 gotas) porém, não foi suficiente. Foi necessária a diluição das lavagens em 5/11 (5ml de lavagem, 5ml de água destilada e 1ml de HNO_3). Neste procedimento houve a formação de uma fase gelatinosa, talvez devida aos ácidos húmicos. Estas amostras tiveram que ser transferidas para tubos e centrifugadas durante 20 minutos a 2000rpm, foi recolhida a solução extraída, com ácido nítrico, da fase gelatinosa.

As soluções da extração II foram diluídas 5/25, adicionando-se 0,5ml de HNO_3 concentrado, assim como todas as soluções até a extração VI, e analisadas junto com as lavagens. Os padrões primeiramente preparados para esta extração foram iguais aos da extração anterior abrangendo a faixa de 0 a 0,5ppm de Mn, 0 a 2ppm de Fe e 0 a 0,5ppm de Cr.

Nesta extração a concentração de Fe e/ou Mn de algumas amostras ficaram superiores à curva de calibração, optou-se pelo preparo de novos padrões só para a análise destes dois elementos, para as amostras necessárias. A nova curva de calibração abrangia de 0 a 30ppm de Fe e de 0 a 2,5ppm de Mn. As soluções foram analisadas com os mesmos procedimentos das curvas de calibração anteriores.

EXTRAÇÃO III – Carbonatos

Extração e lavagem

A terceira extração foi baseada em Gleyzes *et al.* (2002).

Foi preparado o extrator III, acetato de sódio ($\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$)/ácido acético($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$) 0,1M, através da dissolução de 41,015g de sal puro em 500ml. Essa solução extratora deve ter pH acertado para 5 com 12ml de ácido acético glacial, assim foi adicionado o ácido pouco antes da avolumação final até o pH cair para 5, foi avolumado e checado o pH, 5,04.

Pipetagem de 25ml da solução extratora por tubo, homogeneização e agitação na caixa de madeira acoplada ao agitador por 1 hora a temperatura ambiente. Durante a pipetagem da solução extratora foi observado que os tubos 05, 06, 07, 09, 11 mostraram forte turbidez assim que a solução entrou em contato com a amostra e que os tubos 03 e 10 mostraram tendência a se prender nas paredes do tubo. Essas observações não mostraram relação com a extração dos elementos.

As amostras foram centrifugadas e filtradas como nas extrações anteriores e também foram lavadas com 10ml de água destilada, centrifugadas e filtradas. Ambas soluções foram recolhidas em frascos plásticos e guardadas.

Análise

Para análise, as soluções de lavagem não foram diluídas, recebendo apenas 2 gotas de HNO_3 e as soluções de extração foram diluídas em 5/25. Foram preparados padrões a partir da solução extratora com concentrações de 0 a 0,5ppm de Mn, 0 a 2ppm de Fe e 0 a 0,5ppm de Cr.

Todas as soluções de lavagem e três soluções de extração mostraram concentrações de Fe e/ou Mn superiores à curva de calibração dos padrões acima, assim optou-se pelo preparo de novos padrões com concentrações de Fe e Mn maiores, como na extração II: de 0 a 30ppm de Fe e de 0 a 2,5ppm de Mn. As soluções foram analisadas com os mesmos procedimentos das curvas de calibração anteriores.

EXTRAÇÃO IV – Óxidos e hidróxidos de Fe e Mn amorfos

Extração e lavagem

A quarta extração foi baseada em Gleyzes *et al.* (2002).

Foi preparado o extrator IV, oxalato de amônio ($\text{NH}_4\text{C}_2\text{O}_4$)/ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 0,2M, através da pesagem de 7,1055g de oxalato de amônio e de 6,3035g de ácido oxálico (sais puros), dissolvidos separadamente, misturados 1:1 e avolumados para 500ml. O pH desta solução deveria ficar tamponado em 3, porém devido a uma hidratação indevida do oxalato de amônio a solução mostrou pH de 2,5. Tentou-se corrigir esse pH adicionando 32ml de oxalato de sódio 0,2M, porém, só chegou a 2,8, muito próximo ao desejado.

Foi pipetada 25ml de solução extratora por tubo, homogeneização e agitação na caixa de madeira acoplada a agitador por 4 horas a temperatura ambiente. Este extrator pode levar a decomposição de óxidos e hidróxidos de Fe e Mn quando em contato com a luz, o qual quer-se evitar, pois serão extraídos na próxima etapa. A pipetagem, homogeneização e todo o processo foi feito com a menor luminosidade possível, inclusive as amostras foram guardadas em ambiente escuro. A luminosidade pode causar a dissolução de material cristalino e não apenas dos amorfos como desejado.

As amostras foram centrifugadas e filtradas como nas extrações anteriores e também foram lavadas com 10ml de água destilada, centrifugadas e filtradas. Ambas soluções foram recolhidas em frascos plásticos e guardadas.

Algumas soluções de extração mostraram cor intensa nos tons verde limão (05, 07, 11) e rosa (02-muito forte, 03, 10). A cor verde limão está relacionada à concentração de ferro, o que pode ser observado nos resultados das análises, de 2,4 a 2,8 mg de Fe, até quatro vezes maior que as outras amostras e no preparo dos padrões, quando no momento da pipetagem de ferro a solução muda de cor. A cor rosa tem relação com a concentração de Mn, a amostra 02 que tinha coloração rosa extremamente forte chega a ter até dez vezes mais Mn que as outras. As amostras 03 e 10, três vezes mais.

Análise

Para análise, as soluções de lavagem não foram diluídas, recebendo apenas 2 gotas de HNO_3 , as soluções de extração foram diluídas em 5/25. Foram preparados padrões a partir da solução extratora com concentrações de 0 a 0,5ppm de Mn, 0 a 2ppm de Fe e 0 a 0,5ppm de Cr.

A maioria das soluções mostraram concentrações de Fe e/ou Mn superiores à curva de calibração dos padrões acima, assim, optou-se pelo preparo de novos padrões para análise de Fe e Mn, com concentrações maiores, previstas a partir dos resultados extrapolados, os novos padrões variavam de 0 a 50ppm de Fe e de 0 a 5ppm de Mn. As

soluções foram analisadas com os mesmos procedimentos das curvas de calibração anteriores.

EXTRAÇÃO V – Óxidos e hidróxidos de Fe e Mn cristalinos

Extração e lavagem

A quinta extração foi baseada em Asikainen & Nikolaidis (1994).

Foi preparado o extrator V, hidroxilamina hidrocloreica ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) 0,1 M, a partir da pesagem de 6,949g do sal puro, dissolução e transferência para balão de 1000ml, antes de levar a solução ao volume final acertou-se o pH da solução em 2, com 5ml de ácido acético 25% e 49ml de ácido acético glacial. O pH estabilizou em 2,15.

Segundo Asikainen & Nikolaidis (1994), nesta extração, as amostras devem permanecer a 95°C sob agitação durante 6 horas. Dessa forma, optou-se pela utilização de banho ultratermostático (Fanem® 116C), com suporte submerso para apoio dos tubos. Aproximadamente de 15 em 15 minutos as amostras foram homogeneizadas. Devido ao tamanho do banho e da capacidade do suporte, a extração V foi realizada duas vezes (em dois dias), de seis em seis amostras.

As amostras mostraram evidente liberação de gases, talvez devido à liberação de gases como HCl e CO_2 , produtos da oxidação da hidroxilamina hidrocloreica e da redução de óxidos estáveis de Fe e Mn.

As amostras foram centrifugadas e filtradas como nas extrações anteriores e também foram lavadas com 10ml de água destilada, centrifugadas e filtradas. Ambas soluções foram recolhidas em frascos plásticos e guardadas.

Durante a filtração da solução de extração foi observada coloração alaranjada avermelhada, principalmente nas amostras 02 (muito forte), 05, 06, 07, 11, essa coloração está associada à concentração de ferro, pois essas amostras mostraram alta concentração de Fe em relação às outras e durante o preparo dos padrões a pipetagem do ferro deixou a solução avermelhada.

Análise

Para análise, as soluções de lavagem não foram diluídas, recebendo apenas 2 gotas de HNO_3 , as soluções de extração foram diluídas em 5/25. Foram preparados padrões a partir da solução extratora com concentrações de 0 a 5ppm de Mn, 0 a 50ppm de Fe e 0 a 0,5ppm de Cr. Os padrões foram modificados uma vez que alta concentração de Fe e Mn era esperada, previsto em trabalhos anteriores (Almodovar, 2000 e Hirata *et al.*, em preparação), porém não de cromo. As soluções foram analisadas com os mesmos procedimentos das curvas de calibração anteriores.

EXTRAÇÃO VI – Minerais menos resistentes

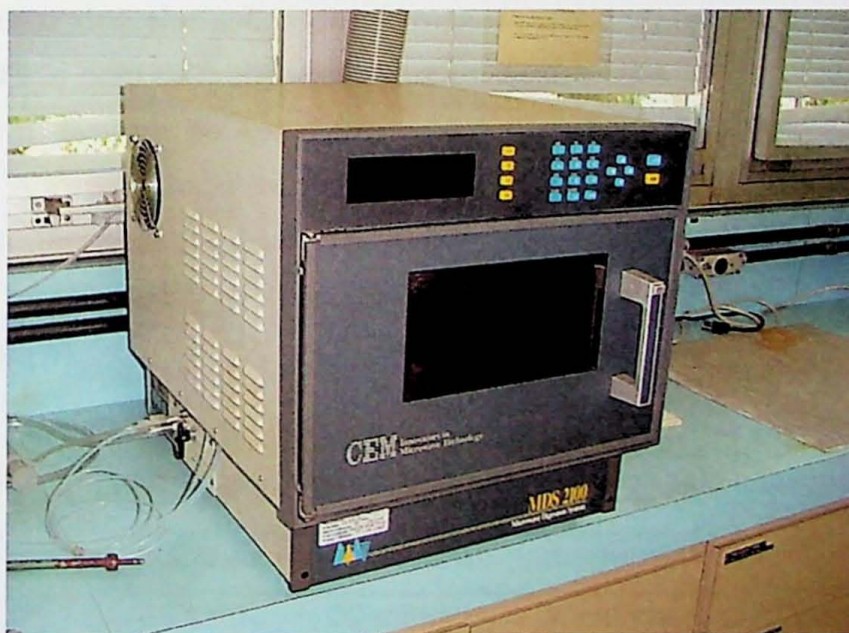
Extração e lavagem

A sexta extração foi baseada em Asikainen & Nikolaidis (1994) e no método 3051A da EPA.

A utilização de HNO_3 concentrado e ataque em microondas (MDS 2100 da CEM, Figura 8) foi utilizada para a dissolução dos minerais menos resistentes.

Nesta etapa as amostras tiveram que ser transferidas para tubos plásticos próprios para o microondas. A transferência do material foi feita com o próprio ácido nítrico, totalizando 25ml de HNO_3 concentrado por amostra. As amostras ficaram 30 minutos no microondas sob 80% de potência e 60psi de pressão. Após esfriarem, as amostras tiveram de ser novamente transferidas para os tubos de centrifuga para poderem ser centrifugadas. A transferência foi feita sem adição de nova substância, transferindo toda a solução e do máximo de amostra possível. As amostras foram centrifugadas e filtradas como nas extrações anteriores. Foram necessários 25ml de água destilada para a transferência do resto do material preso nas paredes do tubo de microondas para o tubo da centrífuga. Essa água foi utilizada como a água de lavagem das amostras. Assim como nas etapas anteriores, essa solução também foi filtrada. Ambas soluções foram recolhidas em frascos plásticos e guardadas.

Figura 8 – Microondas MDS 2100 da CEM.



Infelizmente durante o ataque em microondas o tubo da amostra 05 rompeu, vazando toda a amostra, dessa forma as extrações V e VI dessa amostra não foram realizadas. A amostra 09 teve pequeno vazamento pela tampa, mas sobrou solução para ser analisada e a amostra continuou no processo de extração.

Análise

Para análise, as soluções de lavagem não foram diluídas, recebendo apenas 2 gotas de HNO_3 , as soluções de extração foram diluídas em 5/25. Os padrões foram preparados somente com ácido nítrico e água destilada, respeitando a matriz das amostras a serem analisadas. As concentrações dos padrões chegavam a 5ppm de Mn, 50ppm de Fe e 0,5ppm de Cr. Os padrões foram modificados devido a alta concentração de Fe e Mn encontrada na extração anterior, porém as amostras ficaram fora da curva de calibração para todos os elementos. Os novos padrões preparados, previstos nos resultados das concentrações extrapoladas, tinham de 0 a 20ppm de Mn, 0 a 500ppm de Fe e 0 a 5ppm de Cr. Com o segundo conjunto de padrões as soluções foram analisadas com os mesmos procedimentos das curvas de calibração anteriores.

Após a lavagem foi observado que os resíduos sólidos das amostras 01, 02, 03, 08, 10, mudaram de cor, antes avermelhadas ficaram completamente cinzas. É interessante notar que essas amostras mostraram as maiores quantidades de Fe extraído, aproximadamente de 3 a 4mg por amostra, enquanto as outras extraíram em média pouco mais de 1mg.

EXTRAÇÃO VII – Ataque total

Extração e lavagem

A sétima e última etapa foi realizada visando atacar completamente a amostra e assim extrair o resto dos elementos de interesse, permitindo que um balanço para 100% pudesse ser realizado com os metais extraídos em cada etapa.

As amostras tiveram de ser novamente transferidas para tubos plásticos próprios para microondas. A transferência foi realizada com o auxílio de 7ml de água destilada e 5 ml de HNO_3 concentrado, após a passagem de todo o material, adicionou-se ainda mais 15ml de HF. Os tubos foram para o microondas sob a seguinte programação e sem controle de temperatura (tabela 5).

Tabela 5 – Primeiros padrões do microondas utilizados para o ataque total.

Etapa	primeira	segunda
Tempo	30 minutos	30 minutos
Potência	50 %	60%
Pressão	Até 50 psi	Até 65 psi

Após a primeira rodada no microondas, as amostras não foram completamente atacadas, assim optou-se por repetir o processo no microondas, sob os mesmos parâmetros

acima. Ainda assim as amostras continham pequeno resíduo, repetiu-se pela terceira vez o processo no microondas aumentando a potência utilizada (tabela 6). O resíduo não foi completamente dissolvido.

Tabela 6 – Segundos padrões do microondas utilizados para o ataque total.

Etapa	primeira	segunda
Tempo	30 minutos	30 minutos
Potência	60 %	65%
Pressão	Até 50 psi	Até 65 psi

Após o ataque com ácido fluorídrico, as amostras devem ser completamente secas para a eliminação do mesmo, uma vez que este pode danificar toda a estrutura de vidro do ICP, só aí são novamente avolumadas com água destilada e HNO_3 concentrado. Mesmo não havendo a dissolução total, as amostras foram secas no microondas (microvap) sob a seguinte rotina (tabela 7).

Tabela 7 – Padrões de secagem no microondas/microvap.

Etapa	primeira	segunda	terceira	quarta	quinta
Tempo	60 minutos	60 minutos	30 minutos	30 minutos	30 minutos
Potência	35 %	30 %	25%	20%	20%
Pressão	Até 20 psi	Até 20 psi	Até 20 psi	Até 20 psi	Até 20 psi

As amostras passaram pelo processo acima por três vezes até completa secagem. Tentando dissolver os resíduos foi adicionado 6ml de HNO_3 concentrado e 2,5ml de HCl concentrado destilado e passaram por mais uma rodada de secagem. Os resíduos não foram dissolvidos. As amostras foram então transferidas e avolumadas como mencionado acima, em frascos plásticos descontaminados. Como existe o ataque total da amostra, nesta etapa não existe lavagem.

Análise

Para a análise das soluções do ataque total, foi necessária a filtragem de todas as soluções em papel de filtro médio SS5892, após o processo os resíduos foram secos e pesados (tabela 8).

Os padrões utilizados foram os mesmos da extração anterior, pois as soluções das duas etapas possuem a mesma matriz, água e HNO_3 , por tanto 0 a 20ppm de Mn, 0 a 500ppm de Fe e 0 a 5ppm de Cr. As soluções foram analisadas com os mesmos procedimentos das curvas de calibração anteriores.

RESULTADOS

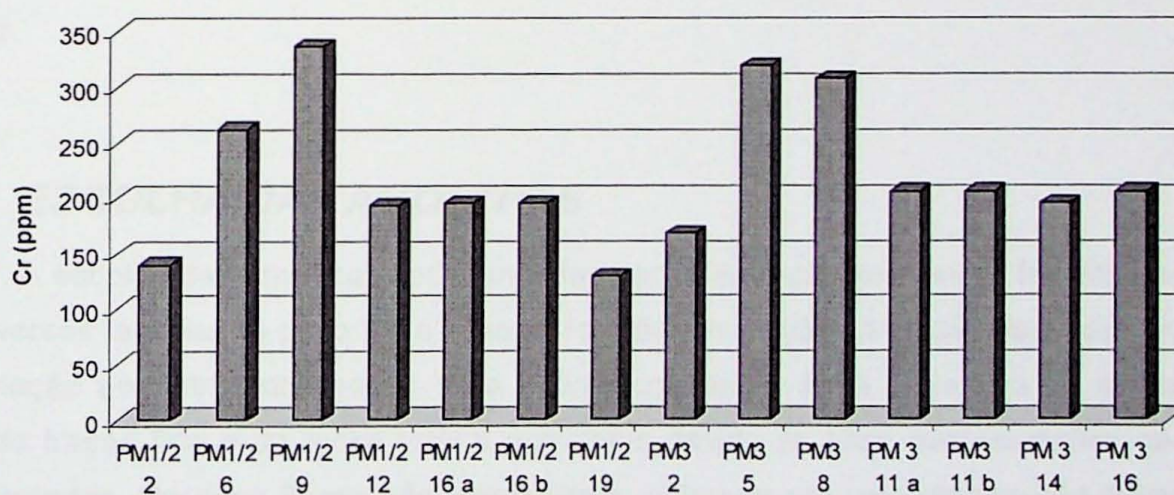
ANÁLISES QUÍMICAS POR FRX

ANÁLISES POR FRX – Rocha total

Os resultados obtidos por FRX nas amostras de rocha total indicaram elevadas concentrações de cromo e revelaram também elevadas concentrações de flúor (600 a 2000ppm). As análises completas encontram-se no **ANEXO I**.

Levando em consideração a Decisão de Diretoria da CETESB n° 195-2005-E, de 23 de novembro de 2005, que estabelece os valores orientadores para solo e águas subterrâneas no Estado de São Paulo, o valor de intervenção residencial de cromo nos solos é de 300ppm, assim, no gráfico 1, é possível perceber que algumas amostras estão acima deste valor de intervenção e outras muito próximo, como é o caso das amostras PM1/2 09 (336ppm), PM3 05 (319ppm), PM3 08 (308 ppm) e também a amostra PM1/2 06 (262ppm), um valor próximo ao limite.

Gráfico 1 – Concentração de Cr total (ppm) em amostras analisadas por FRX, rocha total.

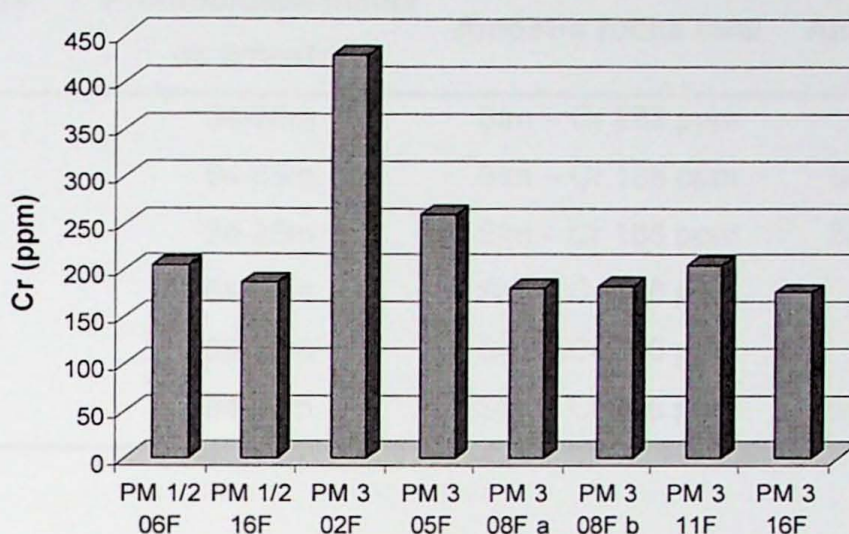


ANÁLISES POR FRX – Fração fina

Os resultados obtidos por FRX nas amostras da fração fina mostram que uma amostra teve o elemento cromo concentrado nesta fração enquanto as outras não.

O gráfico 2, ilustra as concentrações de cromo presente apenas na fração fina das amostras. Neste caso apenas uma amostra teve sua concentração superior a 300ppm, a PM3 02 (430ppm), que anteriormente na análise de rocha total apresentou 168ppm de cromo.

Gráfico 2 – Concentração de Cr total (ppm) em amostras analisadas por FRX, fração fina.



No caso de amostras da fração fina não se deve usar termos como valores orientadores ou valores de intervenção por não se tratar do solo original e sim de uma fração deste, que tende a concentrar metais adsorvidos devido a grande quantidade de argilas.

ESCOLHA DAS AMOSTRAS

A escolha das amostras encaminhadas para a extração sequencial foi feita com base em diversos fatores. No poço 1/2 a escolha foi feita em função da proximidade das amostras em relação aos filtros dos poços, para futuras coletas de água; presença de análises por FRX da fração fina e da rocha total e por último devido às altas concentrações de cromo apresentadas. No poço 3, por não existir filtros, optou-se por uma distribuição homogênea das profundidades das amostras, mas também evidenciando a presença de ambas análises químicas, na fração fina e na rocha total, levando em conta também elevadas concentrações de cromo apresentadas. Foram selecionadas nove amostras, apresentadas na tabela 8.

Optou-se por realizar a extração sequencial também na fração fina das amostras com o intuito de evidenciar e potencializar as primeiras etapas do processo, verificando melhor onde o cromo se encontra quando na fração fina.

Tabela 8 – Amostras selecionadas para extração seqüencial, suas profundidades e teores de cromo.

Identificação da amostra	Profundidade média da amostra	Amostra rocha total	Amostra fração fina
PM 1/2 – 6	34-35m	Sim – Cr 262 ppm	Não
PM 1/2 – 16	84-85m	Sim – Cr 195 ppm	Sim – Cr 188 ppm
PM 3 – 2	24-25m	Sim – Cr 168 ppm	Sim – Cr 430 ppm
PM 3 – 8	54-55m	Sim – Cr 308 ppm	Não
PM 3 – 11	69-70m	Sim – Cr 206 ppm	Não
PM 3 – 16	94-95m	Sim – Cr 206 ppm	Sim – Cr 176 ppm

EXTRAÇÃO SEQUENCIAL

A partir dos resultados obtidos por ICP-OES, realizado nas diversas soluções produzidas no processo de extração seqüencial, foram construídas planilhas de % de massa extraída em relação à massa inicial, com todas as etapas de extração para cada uma das amostras.

As análises foram normalizadas para 100% de extração, ou seja, para as concentrações adquiridas através de análises totais por FRX. Isso se fez necessário uma vez que as diversas análises e o próprio processo analítico acumulam um erro intrínseco. A tabela 9, exemplifica os resultados de extração normalizados de uma amostra, a PM3-8 a. Os valores de Mn e Fe são calculados em % de massa e o Cr em ppm.

As tabelas normalizadas referentes às outras 10 amostras incluindo as duplicatas encontram-se no **ANEXO III**. As tabelas dos valores de extração sem a normalização encontram-se no **ANEXO II**.

É possível perceber a importância da análise das soluções de lavagem das amostras. Na tabela 9 pode-se notar que a concentração dos metais na solução de lavagem chega a representar até 20% da concentração total extraída para aquela etapa, como na etapa III. Se a etapa de lavagem não é realizada essa concentração será considerada pertencente à próxima etapa de extração. Se ela é jogada fora perde-se muito da extração realizada.

Tabela 9 – Resultados de extração da amostra 7-PM3 8 a (normalizado).

Etapas	% de Mn	% de Fe	ppm de Cr
Extração I	5,157E-05	< LD	0,53
Lavagem I	4,670E-06	5,566E-05	< LD
Extração II	4,338E-04	2,353E-02	0,81
Lavagem II	3,522E-05	2,224E-03	< LD
Extração III	3,704E-04	1,107E-02	1,19
Lavagem III	8,708E-05	8,340E-03	0,29
Extração IV	5,859E-03	1,071E-01	2,56
Lavagem IV	3,896E-04	1,359E-02	0,39
Extração V	2,160E-02	7,229E-01	62,61
Lavagem V	8,675E-05	3,794E-03	0,36
Extração VI	1,938E-02	1,577	62,06
Lavagem VI	1,286E-03	1,057E-01	3,939
Extração total - VII	2,864E-02	1,278	173,25
Total (FRX)	7,822E-02	3,854	308

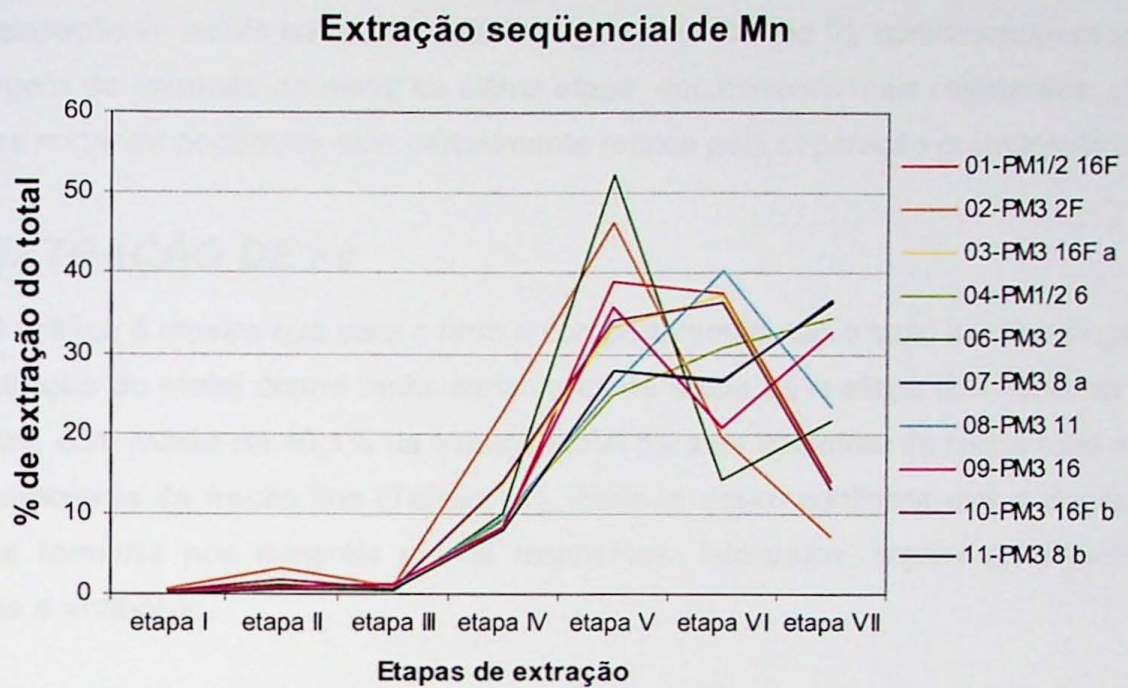
Após a normalização dos resultados, foram somadas às concentrações das extrações com suas respectivas lavagens, o total extraído por amostra foi considerado 100% e as etapas de extração tiveram suas porcentagens calculadas. A partir desses números foram elaborados gráficos (gráfico 3, 4 e 5), de porcentagem de extração para cada elemento em cada uma das sete etapas. Os gráficos auxiliam na visualização de qual etapa possui maior capacidade de extração dos elementos, por tanto, em qual fração ou mineralogia encontra-se a maior parte do elemento de interesse.

No geral os gráficos 3, 4 e 5, mostram que as amostras tendem a seguir uma mesma distribuição e que essa tendência varia em relação ao elemento.

EXTRAÇÃO DE Mn

No gráfico 3 pode ser visualizado que as etapas onde maiores concentrações de Mn são extraídas são as etapas V, VI e VII, principalmente a etapa V, dos óxidos e hidróxidos de Fe e Mn cristalinos. Poucas exceções como as amostras 8, 4 e a 7, com sua duplicata a 10, tiveram maiores concentrações extraídas em outras etapas, na etapa VI para a amostra 8 e na etapa VII para as amostra 4, 7 e 10.

Gráfico 3 - % de extração de Mn com relação as sete etapas realizadas.



De qualquer forma pode-se concluir que o Mn encontra-se fortemente ligado às estruturas cristalinas do sedimento, óxidos e hidróxidos cristalinos e aos silicatos, mas, principalmente, aos óxidos e hidróxidos como mostra a tabela 10, com média de 33,3% extraído nesta etapa para as amostras de rocha total e 39,6% para as amostras da fração fina, indicando que a fração silte e argila (mais fina que 0,04mm) possui, mesmo que de granulação muito fina, muitos óxidos e hidróxidos cristalinos.

Tabela 10 - % do total extraído para o elemento Mn.

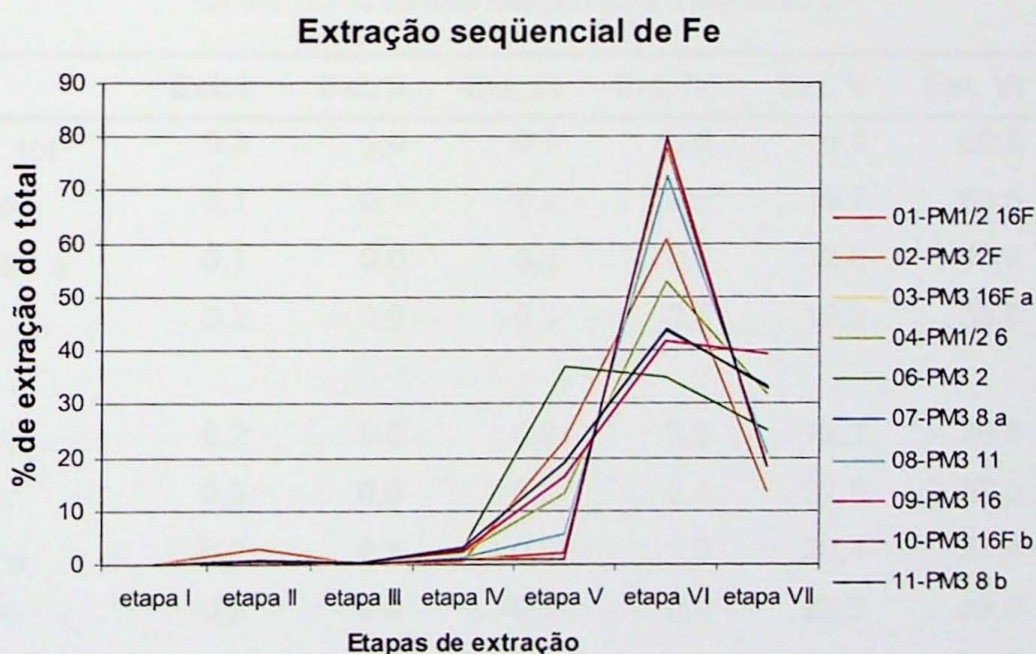
Amostra	Ext. I	Ext. II	Ext. III	Ext. IV	Ext. V	Ext. VI	Ext. VII
01-PM1/2 16F	0,1	0,9	0,5	8,0	38,9	37,6	14,0
02-PM3 2F	0,4	3,0	0,8	22,7	46,3	19,6	7,1
03-PM3 16F a	0,3	1,7	0,7	13,6	33,4	37,3	13,1
Média	0,3	1,9	0,7	14,8	39,6	31,5	11,4
04-PM1/2 6	0,1	0,5	0,4	9,1	24,8	30,7	34,5
06-PM3 2	0,2	1,2	0,3	10,0	52,4	14,3	21,6
07-PM3 8 a	0,1	0,6	0,6	8,0	27,7	26,4	36,6
08-PM3 11	0,1	0,5	0,5	9,3	26,0	40,4	23,2
09-PM3 16	0,2	1,0	1,2	8,3	35,9	20,8	32,7
Média	0,1	0,8	0,6	8,9	33,3	26,5	29,7

Pela comparação das médias das amostras de finos com as da rocha total, pode-se concluir também que existe mais Mn adsorvido na fração fina, devido à maior presença de argilas (extração I), assim como na matéria orgânica (extração II), contrapondo-se a menor porcentagem de extração do metal na última etapa, dos minerais mais resistentes, uma vez que esses minerais podem ter sido parcialmente retidos pela separação granulométrica.

EXTRAÇÃO DE Fe

O gráfico 4 mostra que para o ferro o comportamento não é igual ao do manganês. A maior extração do metal ocorre muito claramente na etapa VI, a etapa dos minerais menos resistentes, com média de 49,1% da extração total para as amostras da rocha total e 72,5% para as amostras da fração fina (Tabela 11). Pode-se assim confirmar que a fração fina é ricamente formada por minerais menos resistentes: feldspatos, argilas (principalmente), piroxênios e anfibólios.

Gráfico 4 - % de extração de Fe com relação as sete etapas realizadas.



É interessante notar que ferro nenhum foi encontrado na etapa I, adsorvidos, e muito pouco foi encontrado até a quarta etapa, indicando que a grande maioria do ferro encontrado está fortemente ligado, principalmente, às estruturas cristalinas primárias dos minerais.

Gráfico 5 - % de extração de Cr com relação as sete etapas realizadas.

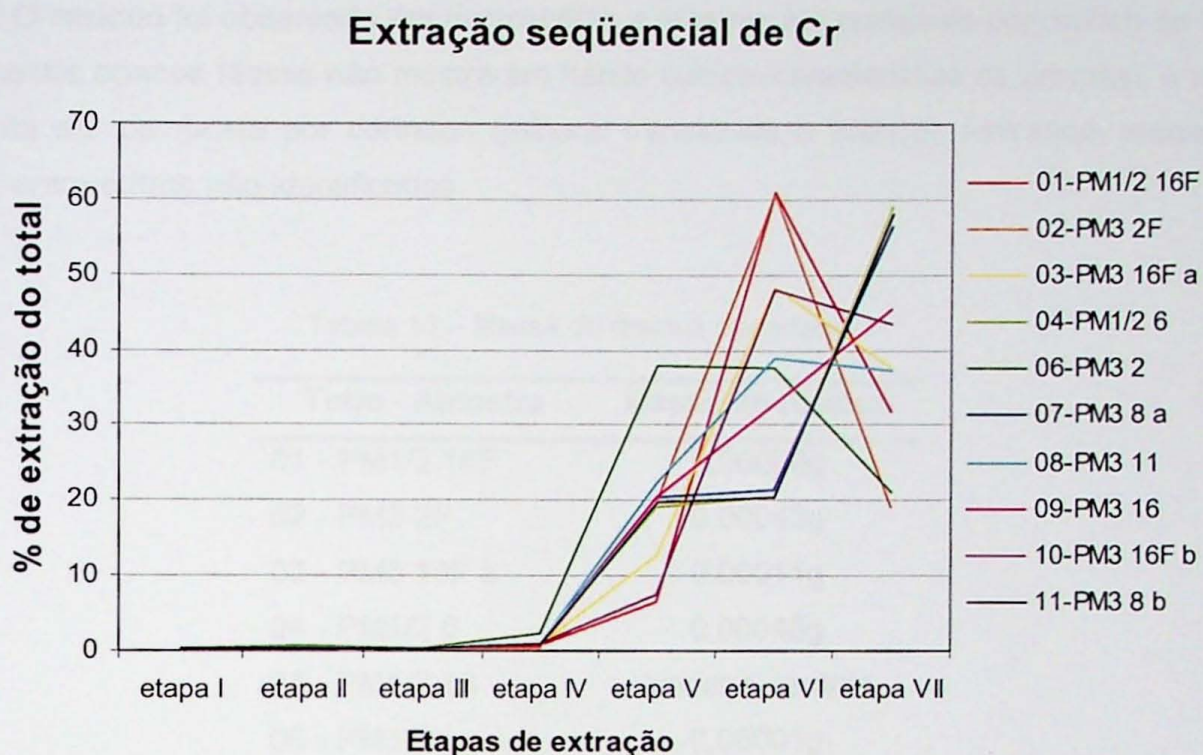


Tabela 12 - % do total extraído para o elemento Cr.

Amostra	Ext. I	Ext. II	Ext. III	Ext. IV	Ext. V	Ext. VI	Ext. VII
01-PM1/2 16F	0,3	0,0	0,3	0,6	6,4	60,8	31,7
02-PM3 2F	0,1	0,1	0,2	0,2	19,7	60,5	19,1
03-PM3 16F a	0,1	0,0	0,3	0,7	12,8	48,4	37,7
Média	0,2	0,0	0,3	0,5	12,9	56,6	29,5
04-PM1/2 6	0,2	0,0	0,2	0,9	19,2	20,3	59,1
06-PM3 2	0,3	0,6	0,2	2,4	37,9	37,5	21,1
07-PM3 8 a	0,2	0,3	0,5	1,0	20,4	21,4	56,3
08-PM3 11	0,3	0,0	0,3	0,9	22,3	39,0	37,3
09-PM3 16	0,2	0,0	0,3	0,8	20,4	32,9	45,5
Média	0,2	0,2	0,3	1,2	24,1	30,2	43,8

RESÍDUO

O processo de ataque total, etapa VII, com ácido nítrico e fluorídrico, não foi eficaz na dissolução de minerais extremamente resistentes, deixando ainda um resíduo que foi seco e pesado (tabela 13). Uma mini fusão do resíduo para análise por ICP-OES seria muito

complicada devido à pequena massa apresentada, 0,2mg na média. A tabela 13 mostra as massas dos resíduos encontradas para cada amostra.

O resíduo foi observado em microscópio e mostrou ser composto por menos de 30% de minerais opacos (esses não mostraram hábito cúbico, característico de cromita), o resto aparenta ser composto por coríndon (mineral translúcido e branco), turmalina, monazita, zircão, entre outros não identificados.

Tabela 13 – Massa do resíduo não atacado

Tubo - Amostra	Massa do resíduo
01 - PM1/2 16F	0,00000g
02 - PM3 2F	0,00043g
03 - PM3 16F a	0,00011g
04 - PM1/2 6	0,00048g
05 - PM1/2 16	amostra perdida
06 - PM3 2	0,00001g
07 - PM3 8 a	0,00034g
08 - PM3 11	0,00030g
09 - PM3 16	0,00000g
10 - PM3 16F b	0,00005g
11 - PM3 8 b	0,00020g

Considerando que a média de 30% de minerais opacos do resíduo fosse composto por cromita (FeCr_2O_4), o mais importante minério de cromo, e que essa cromita não possui nenhuma substituição sólida por outros elementos, dessa forma, o resíduo sólido das amostras representaria para a média (0,02mg) 14,7ppm de cromo e 7,49ppm de ferro a mais para o total da extração seqüencial. Neste caso extremo, esses valores representariam cerca de 7% do cromo total da amostra, valor este significativo.

ANÁLISE DO MÉTODO

A extração seqüencial empregada neste trabalho mostrou resultados satisfatórios para os elementos ferro e cromo.

Relacionando o total extraído pelo método e o total adquirido por FRX a extração seqüencial retirou em média 107% do ferro das amostras e 115% de cromo, valores que se encontram dentro do erro aceitável para análises químicas sem referência, que é de 25% para mais ou para menos.

Para o elemento manganês, o método não mostrou resultados satisfatórios (144%), talvez devido às baixas concentrações encontradas. Uma vez que as análises totais foram realizadas por FRX e não por ICP-OES, onde o elemento manganês é analisado juntamente com elementos maiores e com os não traços e sendo as concentrações de manganês nas amostras analisadas relativamente baixas, pode também existir um erro associado às análises totais para esse elemento ou, simplesmente, o método aqui empregado não é indicado para esse elemento.

Os gráficos 6, 7 e 8 comparam as concentrações totais de manganês, ferro e cromo (respectivamente) obtidas por extração seqüencial e por FRX para as amostras analisadas.

Gráfico 6 – Comparativo extração seqüencial x FRX, para Mn.

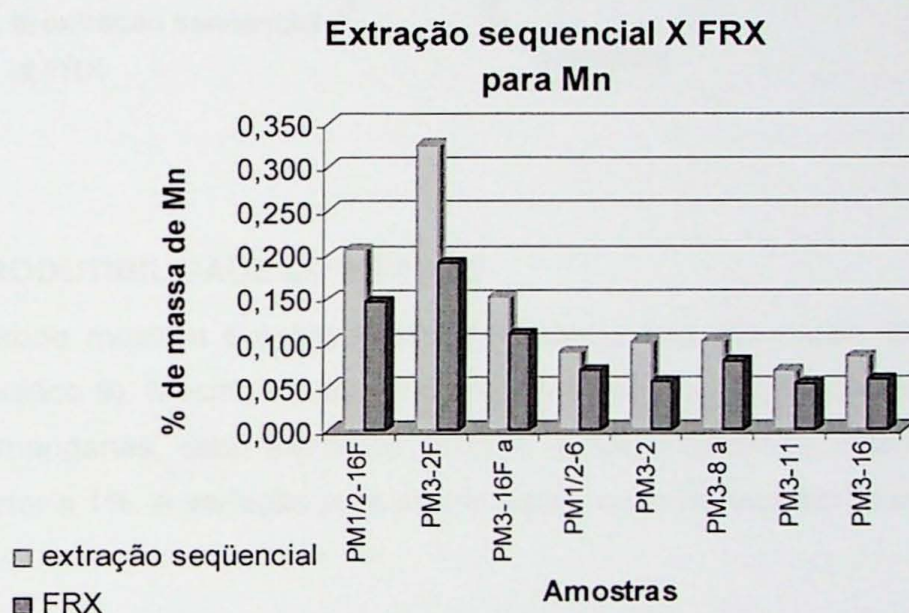


Gráfico 7 – Comparativo extração seqüencial x FRX, para Fe.

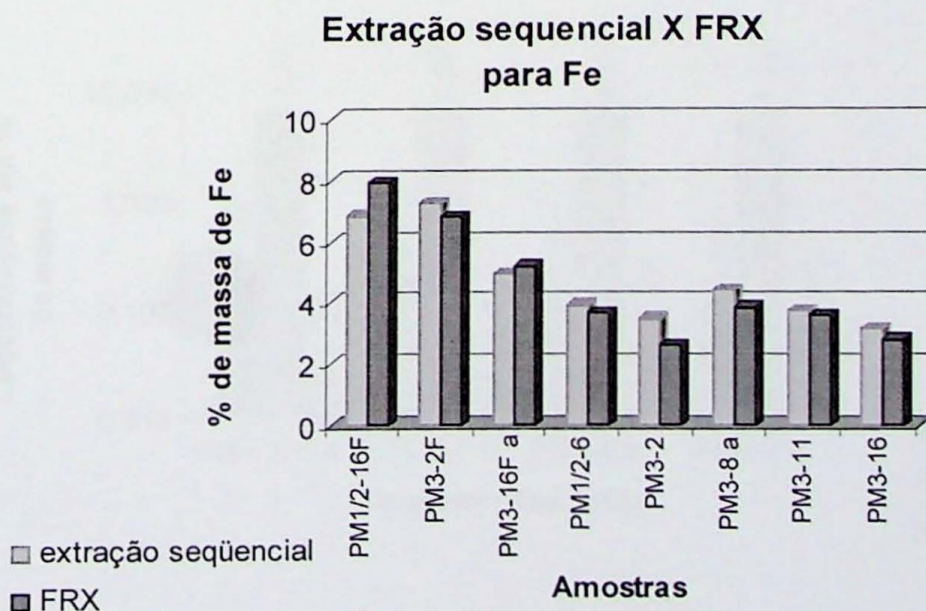
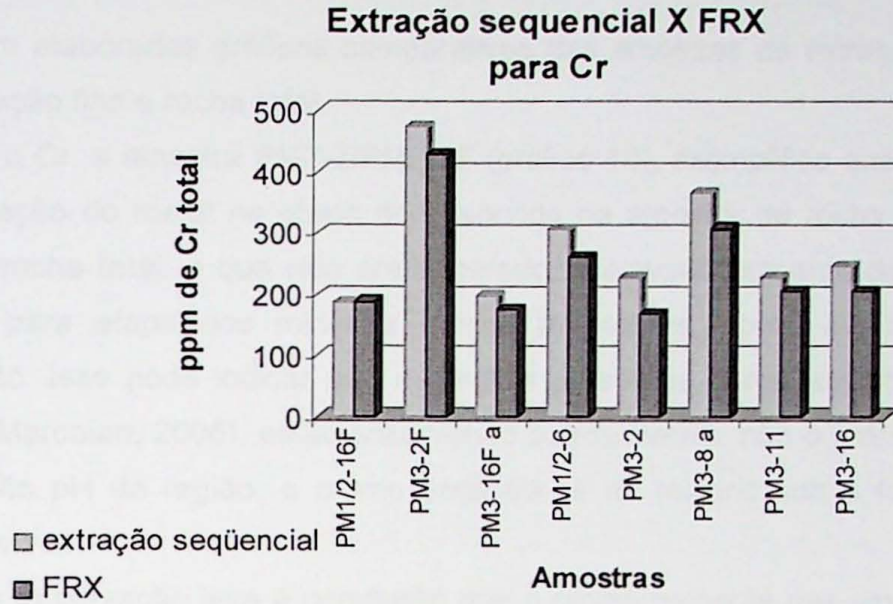


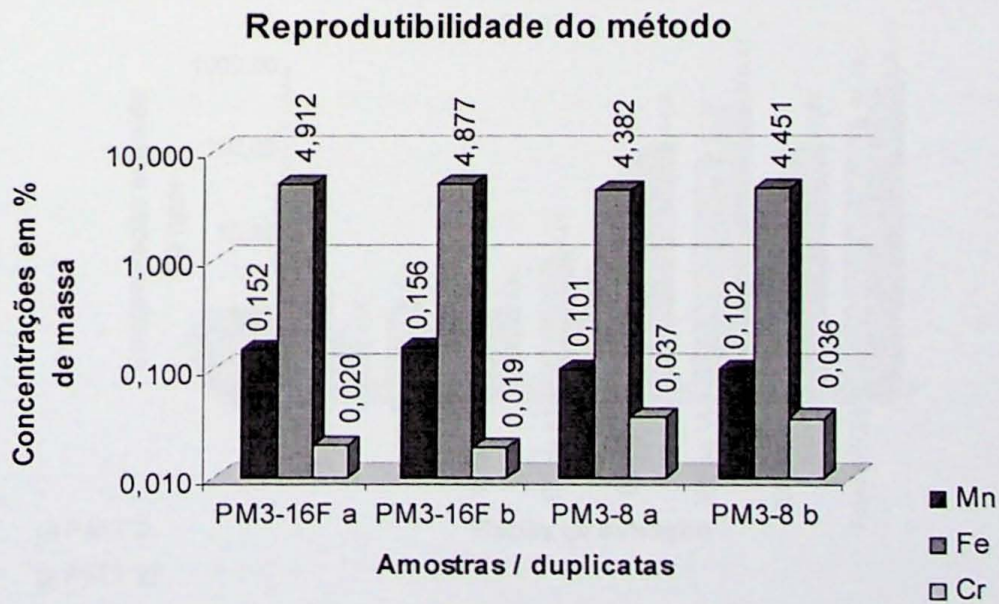
Gráfico 8 – Comparativo extração seqüencial x FRX, para Cr.



REPRODUTIBILIDADE DO MÉTODO

O método mostrou excelente reprodutibilidade, fato observado nos resultados das duplicatas (gráfico 9). Mesmo tendo o método demonstrados resultados insatisfatórios para o elemento manganês, esse elemento também mostrou excelente reprodutibilidade, com variação inferior a 1%. A variação para o ferro e para o cromo também foi inferior a 1%.

Gráfico 9 – Comparativo dos resultados por extração seqüencial para as duplicatas.



BREVE COMPARATIVO - fração fina x rocha total

Foram elaborados gráficos comparativos das amostras de extração seqüencial que possuíam fração fina e rocha total.

Para o Cr, a amostra PM3-2/PM3-2F (gráfico 10), exemplifica que houve diminuição da concentração do metal na etapa do adsorvido na amostra de rocha fina em relação à amostra de rocha total, o que não era esperado, e elevado aumento da concentração na fração fina para etapa dos minerais menos resistentes, como as argilas, piroxênios, anfibólios, etc. Isso pode indicar que as argilas presentes nessa amostra, provavelmente esmectitas (Marcolan, 2006), estão adsorvendo outros metais, não o cromo, lembrando que devido ao alto pH da região, o cromo encontra-se na maioria sob a forma hexavalente, pouco adsorvível.

Essa observação leva a conclusão que o cromo presente nas amostras analisadas, está fortemente ligado à estrutura cristalina dos minerais constituintes da rocha, e não somente adsorvido, o que se esperaria caso a ocorrência de cromo na área fosse antrópica.

A partir das análises realizadas na fração fina esperava-se que maiores concentrações de cromo fossem encontradas nas primeiras etapas, principalmente na etapa dos metais adsorvidos, o que não ocorreu devido aos fatos mencionados acima e também devido à fina granulometria de todo o arcabouço mineral, fazendo com que até os minerais mais resistentes e os máficos cromíferos fossem incluídos.

Gráfico 10 – Comparação de concentrações de Cr encontradas em cada etapa para a fração fina e rocha total da amostra PM3-2.

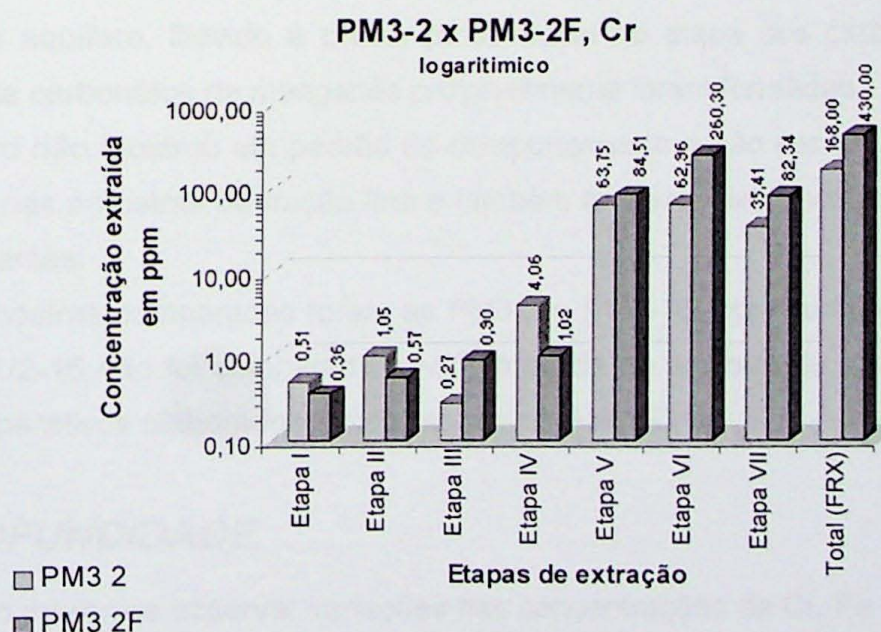
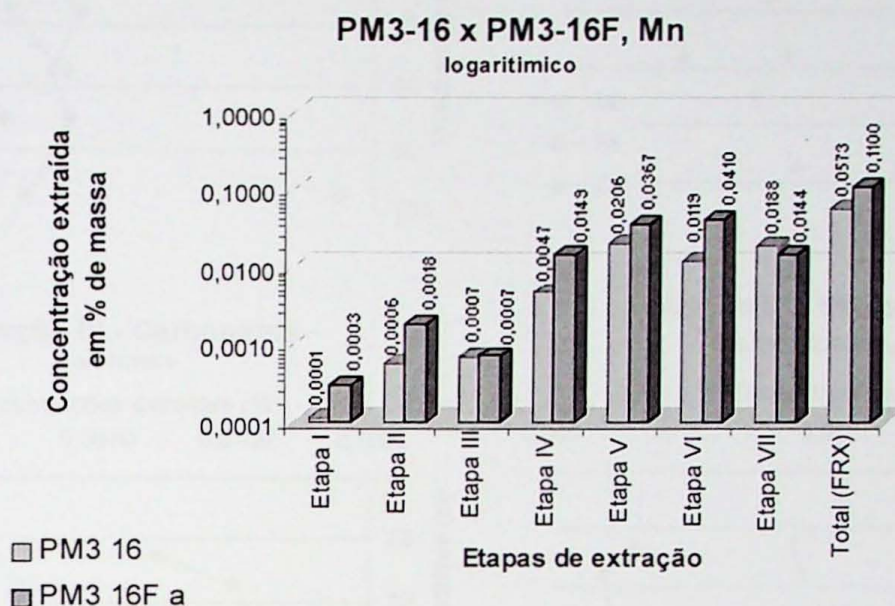


Gráfico 11 – Comparação de concentrações de Mn encontradas em cada etapa para a fração fina e rocha total da amostra PM3-16.



O gráfico 11 ilustra que o elemento manganês possui comportamento muito diferente ao cromo. O visível aumento da concentração de Mn encontrado adsorvido no material, assim como o aumento de quase todas as outras etapas, expressivamente a etapa VI, referente às argilas, piroxênios, anfíbios e outros minerais menos resistentes, pode indicar que o manganês provavelmente está adsorvido nos minerais dessa etapa. Esses silicatos e os minerais mais resistentes podem ser de alguma forma “dissolvidos”, liberando assim o metal para o aquífero. Devido à presença do metal na etapa dos carbonatos, pequenas proporções de carbonatos de manganês provavelmente foram formadas.

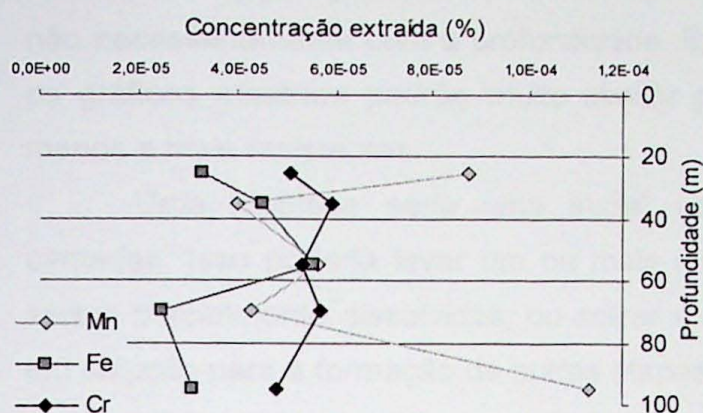
O ferro não mostrou um padrão de comportamento a não ser um pequeno aumento de adsorção nas amostras da fração fina e também aumento da concentração nos minerais menos resistentes.

As amostras comparadas foram as PM3-2 e PM3-16, com suas respectivas finas. A amostra PM1/2-16 não foi comparada devido à perda da amostra de rocha total. Todos os gráficos comparativos elaborados encontram-se no **ANEXO IV**.

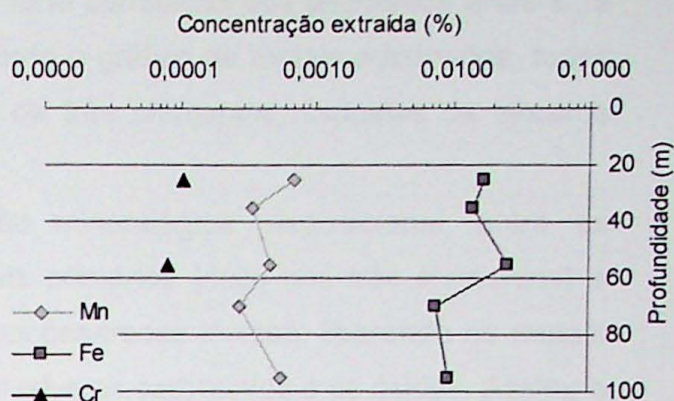
PROFUNDIDADE

Com o intuito de observar variações nas concentrações de Cr, Fe e Mn, com relação às profundidades de coleta das amostras, foram elaborados gráficos de concentração extraída em % de massa (para todos os elementos, inclusive o Cr) pela profundidade da amostragem. Os gráficos encontram-se a seguir (gráfico 15).

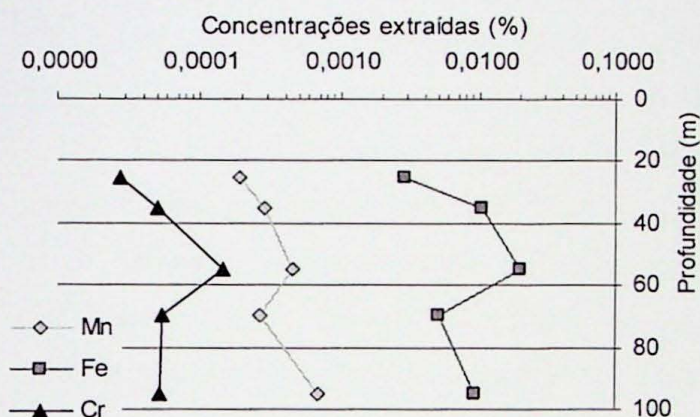
Extração I - Adsorvidos



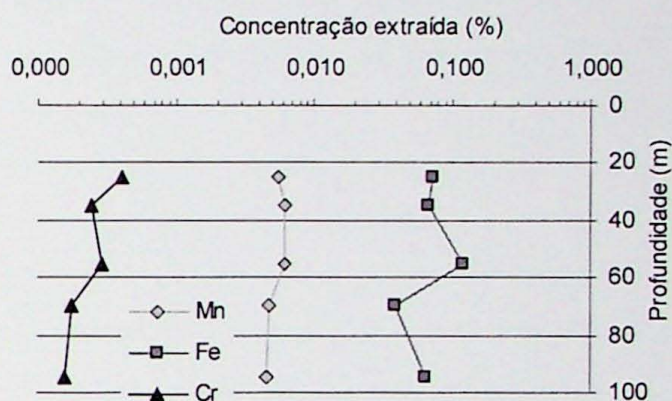
Extração II - matéria orgânica logarítmico



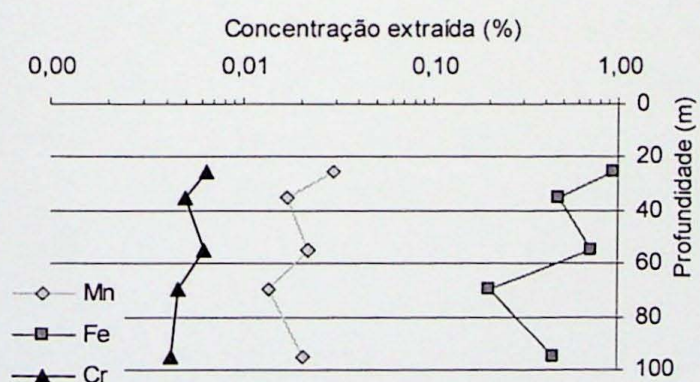
Extração III - Carbonatos logarítmico



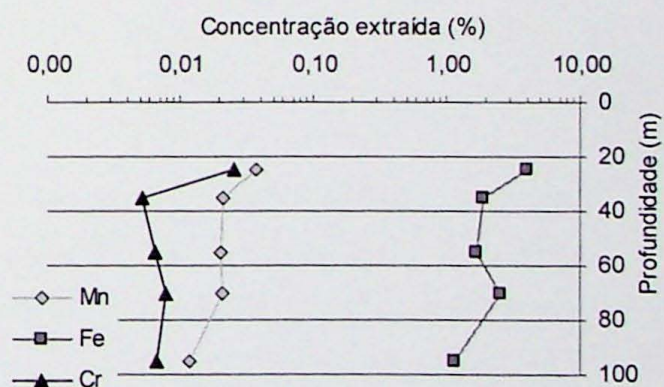
Extração IV - óxidos e hidróxidos amorfos - logarítmico



Extração V - óxidos e hidróxidos cristalinos - logarítmico



Extração VI - silicatos menos resistentes - logarítmico



Extração VII - silicatos resistentes logarítmico

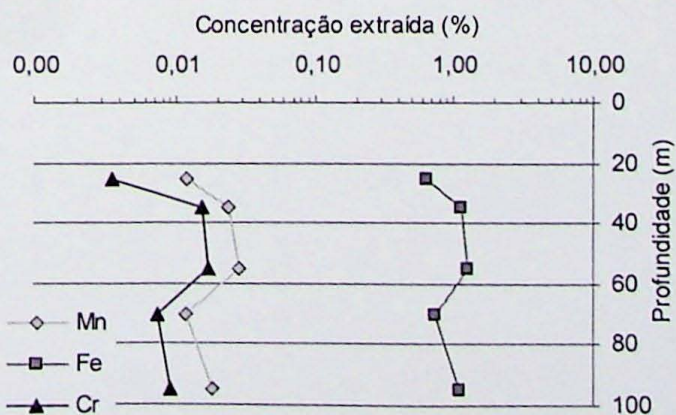


Gráfico 12 – Gráficos de concentrações extraídas x profundidade amostrada, para cada etapa.

A partir dos gráficos é possível notar uma forte correlação dos elementos entre si, e não necessariamente com a profundidade. Excluindo o gráfico de metais adsorvidos, todos os gráficos mostram padrão muito similar para os três elementos, inclusive os silicatos menos e mais resistentes.

Uma hipótese seria uma inicial variação mineralógica, deposicional, entre as camadas. Isso poderia levar um ou mais minerais primários (ricos nos três elementos) a serem parcialmente dissolvidos, ou sofrer substituições/trocas iônicas, liberando os metais em solução para a formação de outras etapas, inclusive os carbonatos e os óxidos. Assim, a disponibilidade dos metais naquela profundidade, faria com que eles participassem da formação dos carbonatos, dos óxidos e hidróxidos e também ficassem ligados à matéria orgânica, proporcionalmente.

CONCLUSÕES

Os objetivos propostos para o presente trabalho foram devidamente alcançados.

Foram avaliadas diversas bibliografias referentes ao tema extração seqüencial, e as etapas incluídas neste trabalho foram analisadas e escolhidas visando os elementos de interesse e as necessidades. Duas etapas que não eram praticadas em outros trabalhos foram incluídas, a dos carbonatos e a dos óxidos e hidróxidos amorfos. Asikainen & Nikolaidis (1994) não incluíram nenhuma das duas etapas e Tessier *et al.* (1979) somente a etapa dos carbonatos.

A inclusão dessas etapas mostrou ser de grande importância para o trabalho devido à mineralogia das amostras analisadas, para um estudo mais detalhado da distribuição do Cr, Fe e Mn nos sedimentos, assim como avaliação da viabilidade de uma extração seqüencial mais completa e detalhada para esses elementos.

O método foi testado em sedimentos da Formação Adamantina e mostrou resultados satisfatórios, assim como excelente reprodutibilidade, observável pelas duplicatas.

A partir desses resultados pode-se concluir que o Cr, Fe e Mn presentes nesses sedimentos estão fortemente ligados às estruturas cristalinas do material, tendo maiores concentrações extraídas nas etapas V – óxidos e hidróxidos cristalinos, VI – minerais menos resistentes e VII – minerais mais resistentes.

O Cr, elemento de interesse na questão ambiental de Urânia, mostrou pequenas concentrações extraídas nas primeiras duas etapas, onde o pH das soluções extratoras, 7,2 e 10, são similares ao pH das águas subterrâneas da região, aproximadamente 9 (Almodovar, 2000). Dessa forma, se faz impossível a extração dos metais presentes da etapa III a VII, que possuem pH inferior a 5.

A concentração média de Cr encontrada nas amostras de rocha total para a primeira etapa foi de 0,54ppm e para a segunda de 0,37ppm. Considerando apenas os 0,54ppm encontrado adsorvido nas amostras, que é proveniente de ligações extremamente fracas, pelo cálculo de partição solo/água de Appelo & Postma (1993), onde se sabendo a concentração do metal no solo, o peso específico do solo e a porosidade, pode calcular a provável concentração do metal na água,

$$\rightarrow \text{mg/L na água} = \text{mg/Kg no solo} \times (\text{peso específico/porosidade})$$

Estimando o peso específico em $2,65\text{g/cm}^3$, densidade média dos grão de quartzo, e a porosidade em 0,2, pode-se estimar qual a concentração de Cr no aquífero se todos os 0,54ppm adsorvidos passarem para a água:

$$\rightarrow \text{mg/L na água} = 0,54 \times (2,65/0,2)$$

= 7,15mg/L, ou seja, muito acima do padrão de potabilidade.

É necessário apenas 0,004ppm de Cr adsorvidos no solo para exceder o 0,05mg/L estabelecido pela CETESB como padrão de potabilidade para Cr total na água, e 0,009ppm para chegar ao limites máximos de Cr (0,12mg/L) encontrado na água por Almodovar (2000).

Este trabalho não tem o objetivo de explicar as concentrações anômalas de Cr nas águas subterrâneas de Urânia, mas servirá de auxílio para o projeto em que este Trabalho de Formatura se encaixa. As interpretações aqui feitas foram baseadas apenas na extração seqüencial e em trabalhos prévios.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Almodovar, M.L.N. 1995. *Estudo da anomalia de cromo nas águas subterrâneas da região nordeste do estado de São Paulo*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 101 p.
- Almodovar, M.L.N. 2000. *A origem natural da poluição por cromo no Aquífero Adamantina, município de Urânia (SP)*, Tese de doutoramento, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 199 p.
- Appelo, C. A. J. & Postma, D. (Eds.) 1993. *Geochemistry, groundwater and pollution*. Taylor & Francis Books, London, 649 pp.
- Asikainen, J.M.; Nikolaidis, N.P. 1994. Sequential extraction of chromium from contaminated aquifer sediments. *Ground Water Monitoring Remediation*. Spring. **14**:185-191.
- Barlett, R.J.; Kimble, J.M. 1976. Behavior of chromium in soils: I. Trivalent forms. *Journal of Environment Quality*. **5**: 379-386.
- Calder, L. M. 1988. Chromium in groundwater. In: Nriagu, J.; Nieboer, E. Chromium in the natural and human environments – advances in environmental science and technology. Ontario, John Wiley & Sons. 31p.
- Cagnon, F.A. 2003. Origem e hidroquímica do nitrato nas águas subterrâneas do Aquífero Adamantina em Urânia (SP). Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 148 p.
- CEM Corporation. 1994. Microwave sample preparation system, Applications Manual, 300pp.
- DAEE - Departamento de Águas e Energia Elétrica. 1988. Água subterrânea reserva estratégica. *Águas e Energia Elétrica*, v.5, n.13, p. 14-23.
- DAEE - Departamento de Águas e Energia Elétrica. 1976. Estudo de águas subterrâneas: regiões administrativas 7, 8 e 9., DAEE. 4v.
- Eary, L.E. & Rai, D. 1989. Kinetics of chromate reduction by ferrous ions derived from hematite and biotite at 25°C. *American Journal of Science*, 289, 180-213.


- EPA - Environmental Protection Agency of USA. 1998. Method 3051A - Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils, and Oils, 1^o Revision, 24p.
- Fernandes, L. A. 1998. Estratigrafia e evolução geológica da parte oriental da Bacia Bauru (Ks, Brasil Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. 216p.
- Gleyzes C., Tellier S., Astruc M. 2002. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. Trends in Analytical Chemistry, 21:451-467.
- Gomes, Celso B. 1984. A fluorescência de raios X na geologia *In*: Gomes, C. B. *Técnicas analíticas instrumentais aplicadas à geologia*. São Paulo, Edgard Blücher, 218pp.
- Gonzalez, A. R.; Ndung'u, K. & Flegal, A. R. 2005. Natural occurrence of hexavalent chromium in the Aromas Red Sands Aquifer, California. Environmental Science & Technology, **39**:5505-5511.
- Gutierrez, A.S. 2003. Modelo Hidrogeoquímico do Aquífero Adamantina em Urânia SP. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 199p.
- Gutierrez, A. & Hirata, R., 2004, Modelo hidrogeoquímico do aquífero Adamantina em Urânia (São Paulo), *In*: XXXIII IAH Congress/ VII ALHSUD, Zacatecas City.
- Hamblin, A.P.; Posner, A.M. 1979. The use of acetylacetone as a selective extractant of organically bounded metals in soils. Journal of Soil Science, **30**:175-181.
- Hirata, R.; Andrade, S.; Suhogusoff, A. Almodovar, M. Em preparação. Método de extração seqüencial de cromo, ferro e manganês em sedimentos do Aquífero Adamantina em Urânia (SP).
- Hirata, R.; Rodolfi, G. 1993. Presença de cromo nas águas subterrâneas em Urânia. São Paulo, Secretaria do Meio Ambiente, Instituto Geológico. Relatório Técnico, 24p.
- Hirata, R.; Bastos, C.; Rocha, G. 1997. Mapeamento da vulnerabilidade a poluição dos aquíferos do Estado de São Paulo. São Paulo, Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo.

- IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas. 1981. Mapa geológico do Estado de São Paulo. São Paulo. escala 1: 500.000, IPT.
- Kenkel, J. 1992. Atomic Spectroscopy *In: Analytical chemistry – refresher manual*. Lewis Publishers, Chelsea, pp.167-194.
- Marcolan, L. N. O. 2006. *Caracterização química e mineralógica dos sedimentos da Formação Adamantina em Urânia – SP*. Monografia de conclusão de curso, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, pp.
- McLaren, R.G.; Crawford, D.V. 1973. Studies on soil copper. I. The fraction of Cu in soils. *Journal of Soil Science*, **24**:172-181.
- McGrath, S. P. 1995. Chromium and Nickel *In: Alloway B. J. Heavy metals in soils*. Glasgow, Blackie. pp.152-178.
- Miller, W.P., Martens, D.C.; Zelazny, L.W. 1986. Effect of sequence in extraction of trace metals from soils, *Soil Science Society of America Journal*. **50**:598-601.
- Soares, P. C.; Landim, P. M. B.; Fulfaro, V. J.; Sobreiro Neto, A. F. 1980. Ensaios de caracterização estratigráfica do Cretáceo no Estado de São Paulo: Grupo Bauru. *Revistas Brasileiras de Geociências*, **10**:177-185
- Tessier, A., Campbell, P. G. C., and Bisson, M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, **51**:844-851.
- Ure, A. M. 1995. Methods of analysis for Heavy metals in soil. *In: Alloway B. J. Heavy metals in soils*. Glasgow, Blackie. pp.58-102.
- Wada, K, 1989. Allophane and Imogolite. p. 1051–1087. In J.B. Dixon and S.B. Weed (ed.) *Minerals in soil environments*, SSSA Book Series 1, SSSA, Madison, WI.
- Wenzel W. W., Kirchbaumer N., Prohaska T., Stingeder G., Lombi E., Adriano D. C. 2001. Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta*, **436**:309-323.

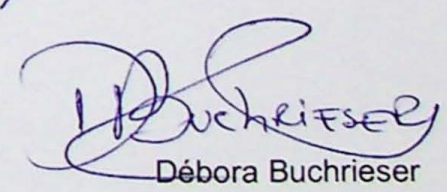
ANEXO I

ANEXO I - TÍTULO DE GRADUAÇÃO EM FÍSICA, CURSO DE FÍSICA

De acordo,



Prof. Dr. Ricardo Cesar Aoki Hirata
Orientador



Débora Buchrieser

São Paulo, novembro de 2006.

ANEXO I

(análise químicas por FRX, rocha total e fração fina)

	PM1/2.2 06/759	PM1/2.6 06/760	PM1/2.9 06/761	PM1/2.12 06/762	PM1/2.16 06/763a	PM1/2.16 06/763b	PM1/2.19 06/764	PM3.2 06/765	PM3.5 06/766	PM3.8 06/767	PM3.11 06/768a	PM3.11 06/768b	PM3.4 06/769	PM3.16 06/770	JG-1a Obtido	JG-1a Recomendado	LD
SiO2	66,92	76,58	69,14	82,25	79,05	78,78	48,94	85,47	72,23	75,44	75,24	75,09	77,68	78,80	72,77	72,19	0,03
Al2O3	11,90	5,90	4,10	4,89	5,59	5,55	4,97	4,43	4,71	5,71	6,58	6,57	4,97	5,21	14,43	14,22	0,01
MnO	0,077	0,089	0,079	0,088	0,064	0,064	0,094	0,072	0,107	0,101	0,068	0,067	0,071	0,074	0,060	0,06	0,002
MgO	2,81	3,50	3,74	1,85	2,00	2,03	4,89	0,76	2,15	2,92	3,99	3,98	2,29	2,21	0,68	0,69	0,01
CaO	0,87	1,82	8,91	1,62	2,64	2,62	17,48	0,23	6,60	2,52	1,09	1,08	3,26	2,38	2,10	2,13	0,01
Na2O	0,67	0,62	0,48	0,82	1,38	1,40	0,80	0,11	0,50	0,61	0,47	0,48	0,44	0,66	3,15	3,41	0,02
K2O	3,13	1,78	0,97	1,59	1,70	1,69	1,54	1,34	1,37	1,62	2,00	2,00	1,59	1,67	3,91	4,01	0,01
TiO2	1,636	1,705	1,415	1,013	1,019	1,019	1,237	1,022	1,619	1,886	1,544	1,545	1,357	1,226	0,241	0,25	0,007
P2O5	0,136	0,082	0,165	0,073	0,118	0,118	0,198	0,015	0,089	0,108	0,056	0,055	0,051	0,067	0,086	0,08	0,003
Fe2O3	6,96	5,20	5,01	3,54	3,53	3,51	5,14	3,71	4,72	5,51	5,17	5,15	3,95	4,00	2,00	2,05	0,01
Loi	4,65	2,41	6,00	1,35	2,29	2,29	14,91	2,13	5,83	2,52	3,54	3,38	3,91	2,66	0,59	0,59	0,01
Total	99,76	99,69	100,01	99,08	99,38	99,07	100,20	99,29	99,93	98,95	99,75	99,40	99,57	98,96	100,02	99,68	
Ba	726	569	379	528	540	534	388	413	472	757	482	472	442	517	453	458	37
Ce	59	37	54	48	56	40	43	< 35	< 35	44	41	< 35	< 35	83	15	45,2	35
Cl	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	397		50
Co	23	49	65	55	91	94	33	110	63	66	41	41	28	67	5	5,7	6
Cr	140	262	336	193	195	195	129	168	319	308	206	206	195	206	26	18,6	13
Cu	45	21	17	17	22	22	59	17	15	20	32	32	16	20	< 5	1,3	5
F	952	1371	927	902	766	597	1930	< 550	684	809	2024	1905	897	744	672	450	550
Ga	17	< 9	< 9	< 9	< 9	< 9	< 9	< 9	< 9	< 9	9	10	< 9	< 9	17	17	9
La	34	31	< 28	32	40	42	< 28	30	42	30	30	< 28	34	46	< 28	21,8	28
Nb	45	38	26	36	33	33	13	26	35	39	32	32	38	35	15	12	9
Nd	28	27	25	28	35	34	14	44	< 14	33	16	16	28	26	< 14	21	14
Ni	53	34	44	24	29	28	35	30	32	35	38	39	24	29	7	6,4	5
Pb	10	8	6	7	9	7	14	4	< 4	4	11	10	10	9	25	27	4
Rb	98	41	21	33	36	36	28	32	29	35	51	52	36	37	182	180	3
S	< 300	< 300	< 300	< 300	< 300	< 300	< 300	< 300	< 300	< 300	< 300	< 300	< 300	< 300	< 300	10	300
Sc	17	17	20	< 14	< 14	< 14	21	< 14	20	15	< 14	< 14	< 14	< 14	< 14	6,31	14
Sr	127	141	264	151	202	202	638	63	210	322	254	254	260	276	186	185	2
Th	7	< 7	10	< 7	< 7	< 7	8	< 7	8	< 7	< 7	< 7	< 7	< 7	11	12,1	7
U	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	10	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	3	4,7	3
V	100	107	102	92	94	92	114	55	94	134	103	87	94	117	24	23	9
Y	18	14	21	16	18	18	28	17	19	17	12	11	11	17	35	31,6	2
Zn	76	43	36	27	28	28	45	26	32	41	41	41	29	29	40	38,8	2
Zr	254	263	202	180	172	171	161	155	236	279	253	253	215	227	124	121	2

Tabela de análises químicas por FRX para as amostras de rocha total

	PM 1/2 6F		PM 1/216F		PM 3 02F		PM 3 05F		PM 3 08F		PM 3 08F		PM 3 11F		PM 3 16F		JB 1a		LD
	06/1087	06/1088	06/1089	06/1090	06/1091a	06/1091b	06/1092	06/1093	Obtido	Recomendado									
SiO2	47,88	48,90	53,49	45,93	44,54	44,76	53,26	52,43	52,13	52,16	0,03								
Al2O3	11,45	10,76	18,62	11,13	10,39	10,36	11,70	12,70	14,41	14,51									
MnO	0,117	0,188	0,247	0,152	0,171	0,171	0,122	0,142	0,147	0,15									
MgO	8,61	7,60	3,54	6,13	6,22	6,28	10,25	8,79	7,91	7,75									
CaO	8,90	5,01	1,34	11,03	11,68	11,72	2,03	4,42	9,33	9,23									
Na2O	0,51	2,54	0,12	0,34	0,56	0,56	0,38	0,51	2,73	2,74									
K2O	1,13	1,54	1,35	0,74	0,97	0,98	1,92	0,96	1,4	1,42									
TiO2	1,852	3,201	2,321	1,835	2,049	2,046	2,320	1,992	1,298	1,3									
P2O5	0,136	0,246	0,105	0,119	0,151	0,152	0,117	0,130	0,256	0,26									
Fe2O3	6,73	11,31	9,70	8,64	8,99	9,01	9,00	7,43	9,07	9,1									
Loi	12,41	7,89	8,94	13,80	13,97	13,97	7,55	9,30	1,1	1,1									
Total	99,73	99,19	99,77	99,85	99,69	100,01	98,65	98,80	99,78										
Ba	536	993	743	602	1076	1077	499	559	525	497	37								
Ce	127	465	56	109	133	135	136	471	68	66,1									
Cl	56	410	< 50	339	< 50	< 50	65	< 50	167	170									
Co	27	32	55	25	27	26	34	23	38	39,5									
Cr	206	188	430	261	182	184	207	176	412	415									
Cu	146	172	90	143	170	171	95	79	57	55,5									
F	1392	1571	881	995	1324	1078	2737	854	< 550	385									
Ga	13	15	20	10	11	12	19	10	18	18									
La	46	127	425	43	55	57	52	130	33	38,1									
Nb	46	132	58	52	61	61	53	94	25	27									
Nd	48	146	541	50	46	62	78	187	27	25,5									
Ni	74	95	115	77	70	70	96	74	143	140									
Pb	38	32	47	51	40	38	24	43	< 4	7,2									
Rb	29	35	40	18	22	22	56	22	39	41									
S	< 300	< 300	< 300	< 300	< 300	< 300	< 300	< 300	< 300	9									
Sc	26	55	49	45	42	41	18	31	30	27,9									
Sr	283	561	101	275	755	750	489	854	453	443									
Th	9	22	21	10	16	16	9	21	6	8,8									
U	< 3	< 3	< 3	4	7	9	< 3	< 3	< 3	1,6									
V	124	490	136	126	160	159	196	416	210	220									
Y	24	94	156	20	29	29	21	63	24	24									
Zn	131	172	126	129	148	149	115	118	81	82									
Zr	219	542	313	231	277	274	287	361	142	146									

Tabela de análises químicas por FRX para as amostras da fração fina

ANEXO II

(limites de detecção e quantificação de cada etapa de extração e tabelas completas de extração
seqüencial sem normalização)

	Mn (%de massa)	Fe(%de massa)	Cr (em ppm)
LD extração I	5,625E-06	5,438E-05	0,46
LQ extração I	1,875E-05	1,813E-04	1,53
LD lavagem I	4,500E-07	4,350E-06	0,04
LQ lavagem I	1,500E-06	1,450E-05	0,12
LD extração II	4,688E-06	2,906E-05	0,46
LQ extração II	1,563E-05	9,688E-05	1,53
LD lavagem II	8,250E-07	5,115E-06	0,08
LQ lavagem II	2,750E-06	1,705E-05	0,27
LD extração III	1,781E-05	3,094E-05	0,21
LQ extração III	5,938E-05	1,031E-04	0,69
LD lavagem III	1,425E-06	2,475E-06	0,02
LQ lavagem III	4,750E-06	8,250E-06	0,06
LD extração IV	6,563E-06	1,472E-04	0,47
LQ extração IV	2,188E-04	4,906E-04	1,56
LD lavagem IV	5,250E-07	1,178E-05	0,04
LQ lavagem IV	1,750E-05	3,925E-05	0,13
LD extração V	7,500E-06	4,125E-05	0,35
LQ extração V	2,500E-05	1,375E-04	1,16
LD lavagem V	6,000E-07	3,300E-06	0,03
LQ lavagem V	2,000E-06	1,100E-05	0,09
LD extração VI	6,563E-06	7,031E-05	0,72
LQ extração VI	2,188E-05	2,344E-04	2,41
LD lavagem VI	5,250E-07	5,625E-06	0,06
LQ lavagem VI	1,750E-06	1,875E-05	0,19
LD extração VII	5,250E-06	5,625E-05	0,58
LQ extração VII	1,750E-05	1,875E-04	1,93

Tabela dos limites de detecção e quantificação admitidos para as análises químicas por ICP-OES, para cada etapa.

Amostra 01-PM1/2 16F			
Etapa	% de Mn	% de Fe	ppm de Cr
Extração I	2,377E-04	< LD	0,53
Lavagem I	2,043E-05	1,948E-04	< LD
Extração II	1,241E-03	7,816E-03	< LD
Lavagem II	5,689E-04	1,740E-02	< LD
Extração III	7,686E-04	9,671E-04	0,42
Lavagem III	3,338E-04	1,567E-03	0,12
Extração IV	1,491E-02	5,245E-02	0,83
Lavagem IV	1,594E-03	1,391E-02	0,19
Extração V	7,988E-02	0,140	11,71
Lavagem V	4,457E-04	9,354E-04	0,13
Extração VI	6,886E-02	4,732	100,47
Lavagem VI	8,615E-03	0,603	12,58
Extração total (VII)	2,880E-02	1,253	59,00
Total extraído	0,206	6,822	185,99
Total (FRX)	0,146	7,911	188
% de extração	141,67	86,24	98,93

Análises de extração sequencial da amostra 01-PM1/2 16F

Amostra 02-PM3 2F			
Etapa	% de Mn	% de Fe	ppm de Cr
Extração I	1,291E-03	< LD	0,39
Lavagem I	1,017E-04	2,634E-04	< LD
Extração II	7,122E-03	1,747E-01	< LD
Lavagem II	2,646E-03	1,196E-02	0,63
Extração III	1,770E-03	2,944E-03	0,68
Lavagem III	8,660E-04	2,524E-03	0,31
Extração IV	6,336E-02	2,588E-02	0,83
Lavagem IV	1,041E-02	1,070E-02	0,29
Extração V	1,490E-01	1,623	91,35
Lavagem V	1,447E-03	2,302E-02	1,60
Extração VI	5,359E-02	3,677	240,86
Lavagem VI	1,018E-02	0,698	45,47
Extração total (VII)	2,320E-02	0,968	90,57
Total extraído	0,325	7,220	472,99
Total (FRX)	1,913E-01	6,785E+00	430
% de extração	169,91	106,41	110,00

Análises de extração sequencial da amostra 02-PM3 2F

Amostra 03-PM3 16F a			
Etapa	% de Mn	% de Fe	ppm de Cr
Extração I	3,859E-04	< LD	0,23
Lavagem I	3,354E-05	7,226E-05	< LD
Extração II	1,772E-03	8,174E-03	< LD
Lavagem II	7,859E-04	9,571E-03	< LD
Extração III	6,783E-04	1,384E-03	0,39
Lavagem III	3,195E-04	1,160E-03	0,14
Extração IV	1,820E-02	4,116E-02	1,04
Lavagem IV	2,442E-03	9,502E-03	0,33
Extração V	5,041E-02	3,120E-02	25,01
Lavagem V	4,077E-04	3,577E-04	0,40
Extração VI	4,925E-02	3,364	83,77
Lavagem VI	7,427E-03	0,505	12,31
Extração total (VII)	1,998E-02	0,940	74,93
Total extraído	0,152	4,912	198,55
Total (FRX)	0,110	5,197	176
% de extração	138,29	94,52	112,81

Análises de extração sequencial da amostra 03-PM3 16F a

Amostra 04-PM1/2 6			
Etapa	% de Mn	% de Fe	ppm de Cr
Extração I	4,639E-05	< LD	0,70
Lavagem I	5,605E-06	4,874E-05	< LD
Extração II	3,838E-04	1,264E-02	< LD
Lavagem II	5,787E-05	2,479E-03	< LD
Extração III	3,128E-04	7,148E-03	0,38
Lavagem III	6,882E-05	3,885E-03	0,20
Extração IV	7,608E-03	6,341E-02	2,45
Lavagem IV	5,551E-04	1,062E-02	0,46
Extração V	2,214E-02	0,509	58,36
Lavagem V	1,180E-04	3,506E-03	0,48
Extração VI	2,482E-02	1,873	56,43
Lavagem VI	2,702E-03	0,198	5,94
Extração total (VII)	3,095E-02	1,241	181,35
Total extraído	8,976E-02	3,924	306,76
Total (FRX)	6,893E-02	3,637	262
% de extração	130,23	107,89	117,08

Análises de extração sequencial da amostra **04-PM1/2 6**

Amostra 05-PM1/2-16			
Etapa	% de Mn	% de Fe	ppm de Cr
Extração I	1,35E-04	< LD	0,67
Lavagem I	1,11E-05	5,18E-05	< LD
Extração II	7,88E-04	1,83E-02	< LD
Lavagem II	1,72E-04	5,98E-03	< LD
Extração III	7,51E-04	1,32E-02	0,52
Lavagem III	1,75E-04	6,36E-03	0,26
Extração IV	5,46E-03	1,41E-01	3,22
Lavagem IV	4,44E-04	1,34E-02	0,44
Extração V	3,16E-02	0,822	60,69
Lavagem V	8,25E-05	2,77E-03	0,2
Extração VI	perdida	perdida	perdida
Lavagem VI	perdida	perdida	perdida
Extração total (VII)	perdida	perdida	perdida
Total extraído	3,96E-02	1,02	66,00
Total (FRX)	0,05	2,47	195
% de extração	79,20	41,41	33,85

Análises de extração sequencial da amostra **05-PM1/2-16**

Amostra 06-PM3 2			
Etapa	% de Mn	% de Fe	ppm de Cr
Extração I	1,467E-04	< LD	0,68
Lavagem I	1,172E-05	4,441E-05	< LD
Extração II	1,137E-03	2,036E-02	1,41
Lavagem II	1,072E-04	2,689E-03	< LD
Extração III	3,139E-04	3,442E-03	0,30
Lavagem III	3,609E-05	3,948E-04	0,07
Extração IV	9,284E-03	8,259E-02	4,74
Lavagem IV	7,897E-04	1,447E-02	0,72
Extração V	5,271E-02	1,270E+00	85,25
Lavagem V	1,723E-04	6,492E-03	0,66
Extração VI	1,364E-02	1,143E+00	80,09
Lavagem VI	8,121E-04	6,983E-02	4,75
Extração total (VII)	2,179E-02	8,640E-01	47,71
Total extraído	1,010E-01	3,478E+00	226,40
Total (FRX)	5,576E-02	2,595E+00	168
% de extração	181,04	134,01	134,76

Análises de extração sequencial da amostra **06-PM3 2**

Amostra 07-PM3 8 a			
Etapa	% de Mn	% de Fe	ppm de Cr
Extração I	6,678E-05	< LD	0,63
Lavagem I	6,048E-06	6,329E-05	< LD
Extração II	5,617E-04	2,676E-02	0,97
Lavagem II	4,561E-05	2,529E-03	< LD
Extração III	4,796E-04	1,259E-02	1,41
Lavagem III	1,128E-04	9,483E-03	0,35
Extração IV	7,586E-03	0,122	3,04
Lavagem IV	5,044E-04	1,546E-02	0,46
Extração V	2,797E-02	0,822	74,40
Lavagem V	1,123E-04	4,313E-03	0,43
Extração VI	2,509E-02	1,793	73,74
Lavagem VI	1,665E-03	0,120	4,68
Extração total (VII)	3,708E-02	1,454	205,86
Total extraído	0,101	4,382	365,97
Total (FRX)	7,822E-02	3,854	308
% de extração	129,49	113,70	118,82

Análises de extração sequencial da amostra 07-PM3 8 a

Amostra 08-PM3 11			
Etapa	% de Mn	% de Fe	ppm de Cr
Extração I	5,280E-05	< LD	0,63
Lavagem I	3,573E-06	2,572E-05	< LD
Extração II	2,907E-04	5,468E-03	< LD
Lavagem II	6,956E-05	2,341E-03	< LD
Extração III	2,504E-04	2,820E-03	0,37
Lavagem III	9,944E-05	2,443E-03	0,25
Extração IV	5,797E-03	3,419E-02	1,53
Lavagem IV	5,344E-04	7,009E-03	0,46
Extração V	1,757E-02	0,203	50,29
Lavagem V	1,595E-04	2,223E-03	0,54
Extração VI	2,451E-02	2,396	79,13
Lavagem VI	3,093E-03	0,302	9,74
Extração total (VII)	1,587E-02	0,763	84,96
Total extraído	6,831E-02	3,720	227,89
Total (FRX)	5,189E-02	3,602	206
% de extração	131,64	103,28	110,63

Análises de extração sequencial da amostra 08-PM3 11

Amostra 09-PM3 16			
Etapa	% de Mn	% de Fe	ppm de Cr
Extração I	1,535E-04	< LD	0,57
Lavagem I	1,054E-05	3,501E-05	< LD
Extração II	7,303E-04	8,527E-03	< LD
Lavagem II	8,878E-05	1,947E-03	< LD
Extração III	7,659E-04	6,937E-03	0,42
Lavagem III	2,211E-04	3,601E-03	0,21
Extração IV	6,342E-03	6,388E-02	1,58
Lavagem IV	5,418E-04	8,772E-03	0,29
Extração V	2,974E-02	0,506	49,63
Lavagem V	1,366E-04	2,928E-03	0,29
Extração VI	1,491E-02	1,129	69,66
Lavagem VI	2,381E-03	0,175	10,92
Extração total (VII)	2,728E-02	1,232	111,49
Total extraído	8,330E-02	3,139	245,07
Total (FRX)	5,731E-02	2,798	206
% de extração	145,35	112,20	118,97

Análises de extração sequencial da amostra 09-PM3 16

Amostra 10-PM3 16F b			
Etapa	% de Mn	% de Fe	ppm de Cr
Extração I	3,848E-04	< LD	< LD
Lavagem I	4,714E-06	4,292E-05	< LD
Extração II	1,775E-03	8,983E-03	< LD
Lavagem II	8,109E-04	1,002E-02	< LD
Extração III	6,852E-04	1,476E-03	0,24
Lavagem III	3,294E-04	1,272E-03	0,14
Extração IV	1,865E-02	3,737E-02	1,31
Lavagem IV	3,122E-03	9,793E-03	0,34
Extração V	5,295E-02	3,373E-02	13,66
Lavagem V	6,023E-04	4,804E-04	0,50
Extração VI	4,700E-02	3,218	76,52
Lavagem VI	9,765E-03	0,674	15,96
Extração total (VII)	2,037E-02	0,883	83,85
Total extraído	0,156	4,877	192,52
Total (FRX)	0,110	5,197	176
% de extração	142,26	93,85	109,38

Análises de extração sequencial da amostra **10-PM3 16F b**

Amostra 11-PM3 8 b			
Etapa	% de Mn	% de Fe	ppm de Cr
Extração I	6,46824E-05	< LD	0,64
Lavagem I	< LD	4,506E-05	< LD
Extração II	5,697E-04	2,703E-02	0,90
Lavagem II	7,524E-05	3,592E-03	< LD
Extração III	4,608E-04	1,099E-02	0,50
Lavagem III	1,107E-04	1,000E-02	0,36
Extração IV	7,438E-03	0,120	3,45
Lavagem IV	5,207E-04	1,574E-02	0,32
Extração V	2,815E-02	0,838	70,01
Lavagem V	1,276E-04	4,393E-03	0,48
Extração VI	2,527E-02	1,834	68,60
Lavagem VI	1,820E-03	0,130	4,73
Extração total (VII)	3,705E-02	1,457	207,23
Total extraído	0,102	4,451	357,21
Total (FRX)	7,822E-02	3,854	308
% de extração	129,96	115,50	115,98

Análises de extração sequencial da amostra **11-PM3 8 b**

ANEXO III

(tabelas de extração seqüencial normalizadas para as concentrações encontradas por FRX)

Amostra 01-PM1/2 16F			
Etapa	% de Mn	% de Fe	ppm de Cr
Extração I	1,678E-04	< LD	0,54
Lavagem I	1,442E-05	2,259E-04	< LD
Extração II	8,757E-04	9,064E-03	< LD
Lavagem II	4,015E-04	2,018E-02	< LD
Extração III	5,425E-04	1,121E-03	0,43
Lavagem III	2,356E-04	1,818E-03	0,12
Extração IV	1,052E-02	6,082E-02	0,84
Lavagem IV	1,125E-03	1,613E-02	0,20
Extração V	5,639E-02	0,162	11,84
Lavagem V	3,146E-04	1,085E-03	0,13
Extração VI	4,861E-02	5,487	101,56
Lavagem VI	6,081E-03	0,699	12,71
Extração total (VII)	2,032E-02	1,452	59,64
Total (FRX)	0,146	7,91	188,00

Análises normalizadas de extração sequencial da amostra **01-PM1/2 16F**

Amostra 02-PM3 2F			
Etapa	% de Mn	% de Fe	ppm de Cr
Extração I	7,600E-04	< LD	0,36
Lavagem I	5,984E-05	2,476E-04	< LD
Extração II	4,192E-03	0,164	< LD
Lavagem II	1,557E-03	1,124E-02	0,57
Extração III	1,042E-03	2,767E-03	0,62
Lavagem III	5,097E-04	2,372E-03	0,28
Extração IV	3,729E-02	2,432E-02	0,75
Lavagem IV	6,129E-03	1,006E-02	0,27
Extração V	8,772E-02	1,526	83,05
Lavagem V	8,517E-04	2,163E-02	1,46
Extração VI	3,154E-02	3,456	218,97
Lavagem VI	5,993E-03	0,656	41,34
Extração total (VII)	1,365E-02	0,910	82,34
Total (FRX)	0,191	6,78	430,00

Análises normalizadas de extração sequencial da amostra **02-PM3 2F**

Amostra 03-PM3 16F a			
Etapa	% de Mn	% de Fe	ppm de Cr
Extração I	2,791E-04	< LD	0,20
Lavagem I	2,425E-05	7,646E-05	< LD
Extração II	1,281E-03	8,648E-03	< LD
Lavagem II	5,683E-04	1,013E-02	< LD
Extração III	4,905E-04	1,464E-03	0,34
Lavagem III	2,310E-04	1,227E-03	0,13
Extração IV	1,316E-02	4,355E-02	0,92
Lavagem IV	1,766E-03	1,005E-02	0,30
Extração V	3,645E-02	3,301E-02	22,17
Lavagem V	2,948E-04	3,784E-04	0,35
Extração VI	3,561E-02	3,559	74,25
Lavagem VI	5,370E-03	0,534	10,91
Extração total (VII)	1,444E-02	0,995	66,42
Total (FRX)	0,110	5,20	176,00

Análises normalizadas de extração sequencial da amostra **03-PM3 16F a**

Amostra 04-PM1/2 6			
Etapa	% de Mn	% de Fe	ppm de Cr
Extração I	3,563E-05	< LD	0,59
Lavagem I	4,304E-06	4,518E-05	< LD
Extração II	2,947E-04	1,172E-02	< LD
Lavagem II	4,444E-05	2,297E-03	< LD
Extração III	2,402E-04	6,625E-03	0,33
Lavagem III	5,285E-05	3,601E-03	0,17
Extração IV	5,842E-03	5,878E-02	2,10
Lavagem IV	4,263E-04	9,846E-03	0,39
Extração V	1,700E-02	0,472	49,85
Lavagem V	9,064E-05	3,249E-03	0,41
Extração VI	1,906E-02	1,736	48,20
Lavagem VI	2,075E-03	0,183	5,07
Extração total (VII)	2,376E-02	1,150	154,89
Total (FRX)	0,069	3,64	262,00

Análises normalizadas de extração sequencial da amostra **04-PM1/2 6**

Amostra 06-PM3 2			
Etapa	% de Mn	% de Fe	ppm de Cr
Extração I	8,100E-05	< LD	0,51
Lavagem I	6,474E-06	3,314E-05	< LD
Extração II	6,278E-04	1,519E-02	1,05
Lavagem II	5,924E-05	2,007E-03	< LD
Extração III	1,734E-04	2,569E-03	0,22
Lavagem III	1,994E-05	2,946E-04	0,05
Extração IV	5,128E-03	6,163E-02	3,52
Lavagem IV	4,362E-04	1,079E-02	0,54
Extração V	2,911E-02	0,948	63,26
Lavagem V	9,517E-05	4,845E-03	0,49
Extração VI	7,533E-03	0,853	59,43
Lavagem VI	4,486E-04	5,211E-02	3,53
Extração total (VII)	1,204E-02	0,645	35,41
Total (FRX)	0,056	2,59	168,00

Análises normalizadas de extração sequencial da amostra **06-PM3 2**

Amostra 07-PM3 8 a			
Etapa	% de Mn	% de Fe	ppm de Cr
Extração I	5,157E-05	< LD	0,53
Lavagem I	4,670E-06	5,566E-05	< LD
Extração II	4,338E-04	2,353E-02	0,81
Lavagem II	3,522E-05	2,224E-03	< LD
Extração III	3,704E-04	1,107E-02	1,19
Lavagem III	8,708E-05	8,340E-03	0,29
Extração IV	5,859E-03	0,107	2,56
Lavagem IV	3,896E-04	1,359E-02	0,39
Extração V	2,160E-02	0,723	62,61
Lavagem V	8,675E-05	3,794E-03	0,36
Extração VI	1,938E-02	1,577	62,06
Lavagem VI	1,286E-03	0,106	3,94
Extração total (VII)	2,864E-02	1,278	173,25
Total (FRX)	0,078	3,85	308,00

Análises normalizadas de extração sequencial da amostra **07-PM3 8 a**

Amostra 08-PM3 11			
Etapa	% de Mn	% de Fe	ppm de Cr
Extração I	4,011E-05	< LD	0,57
Lavagem I	2,714E-06	2,490E-05	< LD
Extração II	2,209E-04	5,295E-03	< LD
Lavagem II	5,284E-05	2,267E-03	< LD
Extração III	1,902E-04	2,731E-03	0,33
Lavagem III	7,554E-05	2,365E-03	0,22
Extração IV	4,404E-03	3,310E-02	1,38
Lavagem IV	4,060E-04	6,787E-03	0,41
Extração V	1,335E-02	0,197	45,46
Lavagem V	1,212E-04	2,153E-03	0,49
Extração VI	1,862E-02	2,320	71,53
Lavagem VI	2,350E-03	0,292	8,81
Extração total (VII)	1,206E-02	0,738	76,80
Total (FRX)	0,052	3,60	206,00

Análises normalizadas de extração seqüencial da amostra **08-PM3 11**

Amostra 09-PM3 16			
Etapa	% de Mn	% de Fe	ppm de Cr
Extração I	1,056E-04	< LD	0,48
Lavagem I	7,252E-06	3,120E-05	< LD
Extração II	5,025E-04	7,600E-03	< LD
Lavagem II	6,108E-05	1,736E-03	< LD
Extração III	5,269E-04	6,182E-03	0,35
Lavagem III	1,521E-04	3,209E-03	0,18
Extração IV	4,364E-03	5,693E-02	1,33
Lavagem IV	3,728E-04	7,818E-03	0,25
Extração V	2,046E-02	0,451	41,72
Lavagem V	9,400E-05	2,609E-03	0,24
Extração VI	1,026E-02	1,006	58,55
Lavagem VI	1,638E-03	0,156	9,18
Extração total (VII)	1,877E-02	1,098	93,72
Total (FRX)	0,057	2,80	206,00

Análises normalizadas de extração seqüencial da amostra **09-PM3 16**

Amostra 10-PM3 16F b			
Etapa	% de Mn	% de Fe	ppm de Cr
Extração I	2,705E-04	< LD	< LD
Lavagem I	3,314E-06	4,573E-05	< LD
Extração II	1,247E-03	9,572E-03	< LD
Lavagem II	5,700E-04	1,067E-02	< LD
Extração III	4,816E-04	1,573E-03	0,22
Lavagem III	2,315E-04	1,355E-03	0,13
Extração IV	1,311E-02	3,981E-02	1,19
Lavagem IV	2,195E-03	1,043E-02	0,31
Extração V	3,722E-02	3,594E-02	12,48
Lavagem V	4,234E-04	5,118E-04	0,46
Extração VI	3,304E-02	3,429	69,95
Lavagem VI	6,864E-03	0,718	14,60
Extração total (VII)	1,432E-02	0,940	76,66
Total (FRX)	0,110	5,20	176,00

Análises normalizadas de extração seqüencial da amostra **10-PM3 16F b**

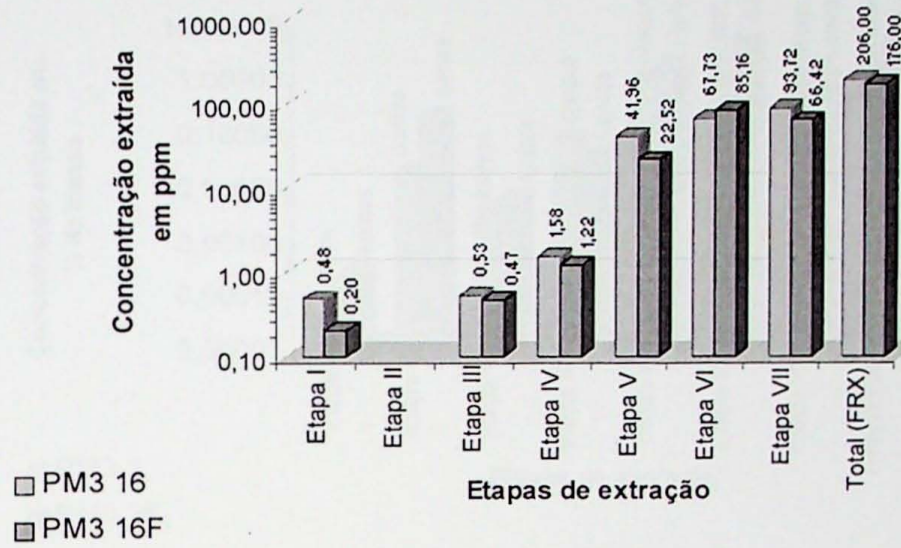
Amostra 11-PM3 8 b			
Etapa	% de Mn	% de Fe	ppm de Cr
Extração I	4,977E-05	< LD	0,55
Lavagem I	< LD	3,901E-05	< LD
Extração II	4,384E-04	2,341E-02	0,77
Lavagem II	5,789E-05	3,110E-03	< LD
Extração III	3,545E-04	9,518E-03	0,43
Lavagem III	8,521E-05	8,661E-03	0,31
Extração IV	5,724E-03	0,104	2,98
Lavagem IV	4,007E-04	1,363E-02	0,27
Extração V	2,166E-02	0,725	60,36
Lavagem V	9,820E-05	3,803E-03	0,42
Extração VI	1,944E-02	1,588	59,15
Lavagem VI	1,400E-03	0,113	4,08
Extração total (VII)	2,851E-02	1,261	178,68
Total (FRX)	0,078	3,85	308,00

Análises normalizadas de extração seqüencial da amostra **11-PM3 8 b**

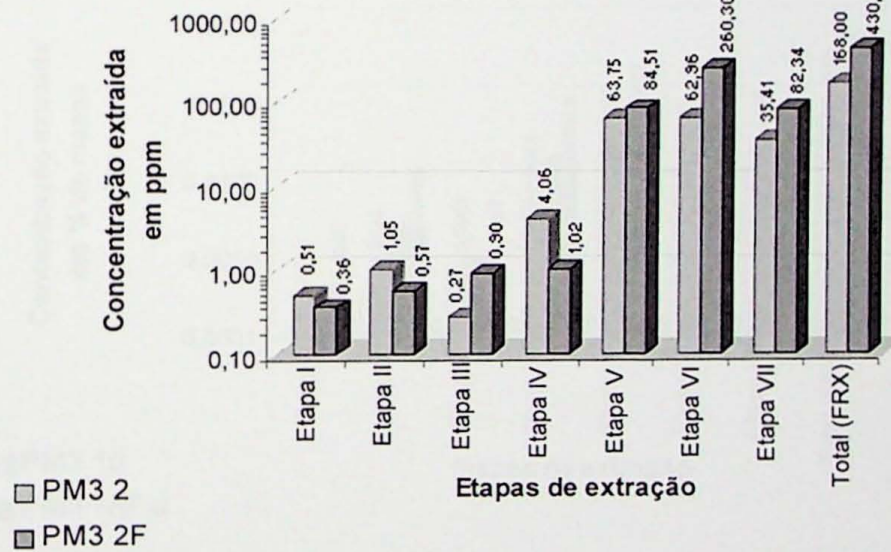
ANEXO IV

(gráficos comparativos das amostras finas e de rocha total)

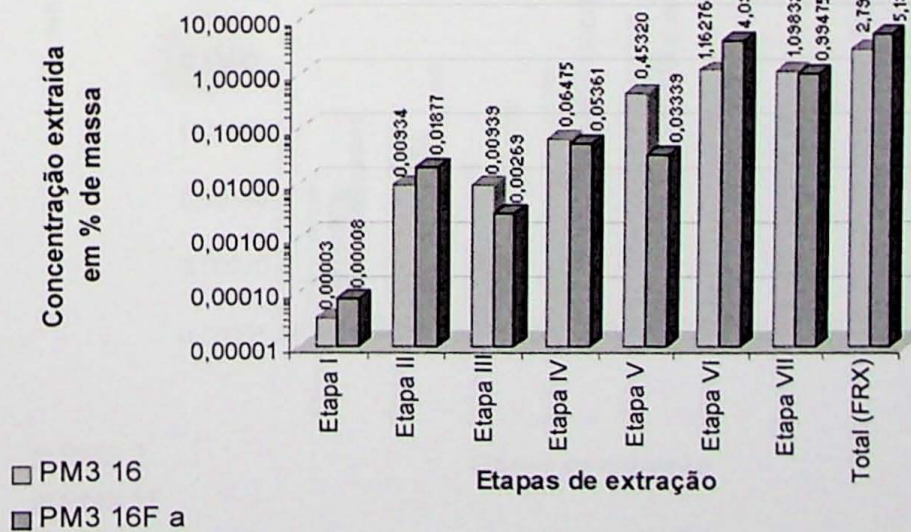
PM3-16 x PM3-16F, Cr
logaritimico

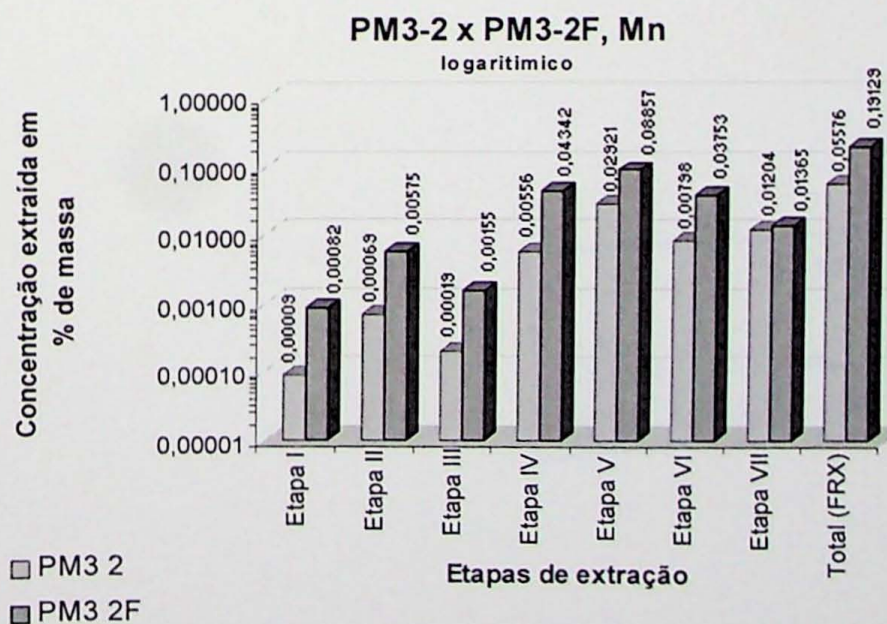
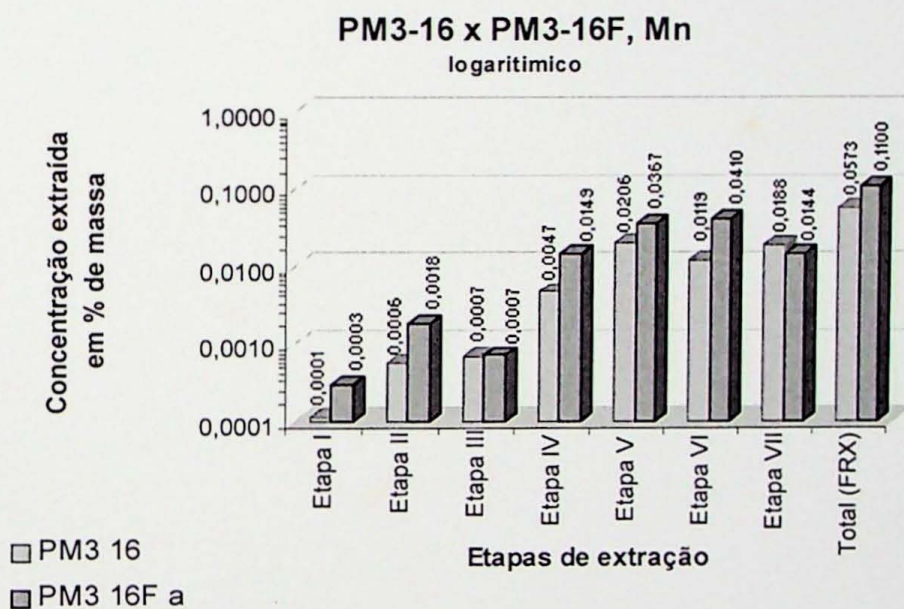
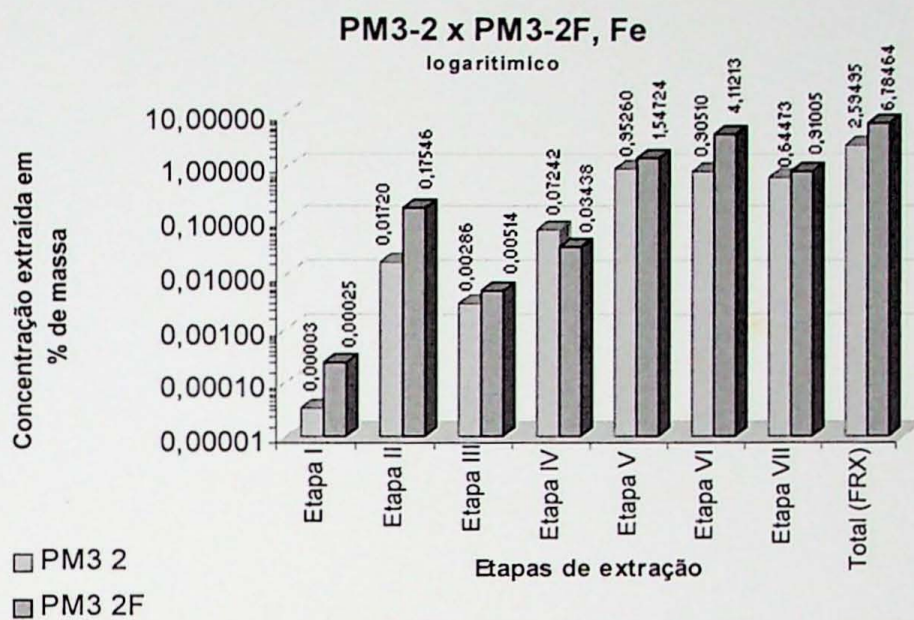


PM3-2 x PM3-2F, Cr
logaritimico



PM3-16 x PM3-16F, Fe
logaritimico





DOAÇÃO
<i>IGC-USP</i>
Data: <i>07/05/08</i>

