



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA**  
**INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**  
**POSPETRO – PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOQUÍMICA:**  
**PETRÓLEO E MEIO AMBIENTE**

**MARCIO DE JESUS SILVA**

**FRACIONAMENTO DE METAIS TRAÇO (Cr, Cu, Ni e Zn) EM**  
**SOLOS E SEDIMENTOS DO MUNICÍPIO DE MADRE DE**  
**DEUS, BAHIA**

**Salvador**

**2012**

MARCIO DE JESUS SILVA

FRACIONAMENTO DE METAIS TRAÇO (Cr, Cu, Ni e Zn) EM  
SOLOS E SEDIMENTOS DO MUNICÍPIO DE MADRE DE  
DEUS, BAHIA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente – POSPETRO, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Geoquímica do Petróleo e Ambiental.

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Gisele Mara Hadlich  
Co-Orientador: Dr. Geraldo Domingues Matos

Salvador

2012

## AGRADECIMENTOS

- ✓ Agradeço, primeiramente, a DEUS....
- ✓ À minha mãe, MARIA DE LOURDES DE JESUS SILVA (*in memorian*) e ao meu pai, EDVALDO DO CARMO SILVA pelo apoio, incentivo, ou seja, meu porto seguro;
- ✓ A toda minha família pela motivação e apoio, e em especial a minha tia RAILDA e meu primo ROSEVALDO pelos momentos difíceis, que enfrentei nessa jornada do mestrado;
- ✓ Aos meus irmãos TADEU e RAFAEL (RATO) e às minhas irmãs SHANA, PAULINHA e ISLANE (IZZY) figuras que posso contar seja nos bons e maus momentos;
- ✓ Às minhas eternas estagiárias JESSYCA e LARISSA;
- ✓ À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. GISELE por ter acreditado no meu potencial e ter mostrado o significado da “PESQUISA”;
- ✓ Ao meu co-orientador Dr<sup>o</sup>. GERALDO pela paciência e dedicação;
- ✓ À minha técnica GISELLE MORAES pela luta e garra na execução do fracionamento químico;
- ✓ Ao GRPQQ, no Instituto de Química, na figura do Prof<sup>o</sup>. Dr<sup>o</sup>. SÉRGIO FERREIRA;
- ✓ À KARINA, SARA, MARCOS pelo apoio no laboratório;
- ✓ A todos os meus colegas da POSPETRO em especial LUIZA GARRIDO, JOSAN \* MELLO;
- ✓ A CAPES por ter proporcionado a bolsa.

*“Tudo o que um sonho precisa para ser realizado é alguém que acredite que ele possa ser realizado”.*

Roberto Shinyashiki

## RESUMO

O desenvolvimento desta pesquisa foi contemplado no projeto “Disponibilidade de metais traço na Baía de Todos os Santos: aplicação dos métodos Tessier e SVA-MES” (projeto FAPESB 4493/2009). O presente trabalho tem como objetivo avaliar a disponibilidade, mobilidade e distribuição dos metais-traço (Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) nos ambientes de manguezal, apicum, encosta vegetada e área urbana no município de Madre de Deus, Bahia. Para avaliar a disponibilidade, distribuição e/ou mobilidade dos metais, em solos e sedimentos, oriundos de aportes naturais ou antropogênicos, são utilizados diferentes métodos de extração, designados simples (um único extrator) ou sequenciais (utilização de uma série de extratores, também conhecido com fracionamento químico). A extração parcial promove a retirada dos metais fracamente adsorvidos nas frações geoquímicas. Os métodos de fracionamento químico visam avaliar os metais associados desde a fração trocável até os metais que estão fortemente ligados na fração residual, com a utilização de reagentes seletivos sob condições experimentais específicas para cada etapa de extração. Neste trabalho foram realizadas extração sequencial, extração parcial e digestão total em 97 amostras de solo ou sedimento superficial (0-5 cm). Para o fracionamento foi utilizado o método proposto por Tessier et al. (1979), adaptado. Foram realizadas também as seguintes análises: granulometria, pH, Eh, salinidade, matéria orgânica (MO), nitrogênio total (N), fósforo assimilável (P), capacidade de troca catiônica (CTC). O metal-traço Pb (digestão total) permaneceu abaixo dos limites de detecção em todas as amostras. Análises estatísticas mostraram que há diferenças significativas entre os ambientes estudados em relação aos parâmetros físico-químicos e a distribuição dos metais. Dada essa diferenciação, os dados passaram a ser analisados separadamente por ambiente. A Análise de Componentes Principais (PCA) mostrou que, a depender do ambiente, os parâmetros que mais interferem na distribuição dos metais (extração parcial e digestão total) são granulometria, pH, MO e P. O fracionamento químico revelou distribuições diferenciadas dos metais nas frações geoquímicas de solos e sedimentos. Os metais Cr, Cu e Zn apresentaram distribuição diferenciada nas frações nos quatro ambientes estudados; já o Ni apresentou sempre uma maior proporção na fração residual. Com o Fator de Mobilidade foi possível verificar que os metais Cr, Cu e Ni possuem maior associação com as frações geoquímicas consideradas imóveis, principalmente o Ni. O Índice de Partição Reduzida ( $I_R$ ) também indicou concentração do Ni em uma única fração, sendo o Cu, Cr e Zn um pouco mais distribuídos entre as frações nas encostas e áreas urbanas. Uma comparação entre protocolos de extração parcial, digestão total e fracionamento químico evidenciou as diferenças de concentração e distribuição de Cr, Cu e Zn segundo os ambientes estudados, diferenças essas relacionadas às características físico-químicas dos ambientes e às fontes de origem dos metais. Recomenda-se o uso de digestão total em acompanhamento ao fracionamento químico.

**Palavras Chaves:** método Tessier; extração sequencial; disponibilidade de metais; manguezal; apicum; área urbana; encosta vegetada; Madre de Deus; Bahia.

## ABSTRACT

This research was developed under the project "Availability of trace metals in the Todos os Santos Bay: application of the methods Tessier and AVS-SEM" (project FAPESB 4493/2009). This study aims to assess the availability, mobility and distribution of trace metals (Cr, Cu, Ni, Pb and Zn) in mangroves, supratidal saltflats, vegetated hills and urban area in the municipality of Madre de Deus, Bahia. To assess the availability, distribution and mobility of metals in soils and sediments, due to natural and anthropogenic contributions, different methods are used: simple (a single extractor) or sequential extraction (using a series of extractors, also known as chemical fractionation). In a simple extraction we can have a total digestion which completely solubilizes the metals in the geochemical fractions through a mixture of strong acids or we can have a partial extraction promoting the removal of metals weakly adsorbed on geochemical fractions. The chemical fractionation aims to evaluate the metals from the exchangeable fraction until the metals that are tightly bound in the residual fraction, with the use of selective reagents under specific experimental conditions for each extraction step. In this study we performed sequential extraction, partial extraction and total digestion in 97 samples of soil or sediment (0-5 cm). For the fractionation was used the method proposed by Tessier et al. (1979), adapted. The following analyzes were also performed: granulometry, pH, Eh, salinity, organic matter (OM), total nitrogen (N), assimilated phosphorus (P), cation exchange capacity (CEC). The metal trace Pb (total digestion) remained below detection limits in all samples. Statistical analysis showed that there are significant differences between the environments studied in relation to the physico-chemical parameters and metal distribution. Given this differentiation, the data began to be analyzed separately for each environment. The Principal Component Analysis (PCA) showed that, depending on the environment, the parameters that influence the distribution of metals (total digestion and partial extraction) are particle size, pH, OM and P. The chemical fractionation revealed differential distributions of metals in geochemical fractions of soils and sediments. The metals Cr, Cu and Zn were distributed in different fractions in the four environments studied. The Ni has always presented a higher proportion in the residual fraction. The Mobility Factor shows that the metals Cr, Cu and Ni have greater association with the geochemical fractions considered immobilized, especially the Ni. The Reduced Partition Index ( $I_R$ ) also indicated concentration of Ni in a single fraction, and Cu, Cr and Zn slightly more evenly distributed among the fractions, on the slopes and urban areas. A comparison of partial extraction, total digestion and chemical fractionation protocols showed the differences in concentration and distribution of Cr, Cu and Zn according to the environments. These differences are related to the physico-chemical environments and sources of origin of the metals. We recommend using total digestion in monitoring the chemical fractionation.

**Key words:** Tessier protocol; sequential extraction; metals availability; mangrove; supratidal saltflats; urban area; vegetated hills; Madre de Deus; Bahia State.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>8</b>
1.1	A área de estudo – o Município de Madre de Deus	10
1.2	Interação e disponibilidade dos metais-traço no solo	11
<b>2</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>14</b>
2.1	Atividades em campo	14
2.2	Análises laboratoriais	16
2.3	Análise, discussão e apresentação dos resultados	19
<b>3</b>	<b>METAIS TRAÇO E PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS EM ÁREA URBANA, ENCOSTAS VEGETADAS, APICUNS E MANGUEZAIS</b>	<b>20</b>
3.1	Introdução	20
3.2	Materiais e métodos	21
3.3	Resultados e discussão	23
3.4	Conclusão	26
3.5	Agradecimentos	27
3.6	Referências	27
<b>4</b>	<b>ASPECTOS TEÓRICOS SOBRE PROCEDIMENTOS DE FRACIONAMENTO QUÍMICO</b>	<b>30</b>
4.1	Introdução	30
4.2	Métodos de fracionamento químico	31
4.2.1	<i>Fração trocável</i>	33
4.2.2	<i>Fração carbonática</i>	35
4.2.3	<i>Fração óxido-hidróxido de Fe-Mn</i>	36
4.2.4	<i>Matéria orgânica</i>	39
4.2.5	<i>Residual</i>	41
4.3	Considerações finais	42
4.4	Agradecimentos	42
4.5	Referências	42
<b>5</b>	<b>FRACIONAMENTO E MOBILIDADE DOS METAIS Cu, Cr E Ni EM DIFERENTES AMBIENTES NO MUNICÍPIO DE MADRE DE DEUS, BA</b>	<b>48</b>
5.1	Introdução	48
5.2	Materiais e métodos	50
5.2.1	<i>Fracionamento Químico</i>	50
5.2.2	<i>Mobilidade dos metais</i>	52
5.3	Resultados e discussão	53
5.3.1	<i>Distribuição dos metais nos ambientes</i>	53
5.3.2	<i>Fator de mobilidade dos metais</i>	56
5.4	Conclusão	57
5.5	Agradecimentos	57
5.6	Referências	57

<b>6</b>	<b>FRACIONAMENTO E INTERAÇÃO DOS METAIS Cu, Cr, Ni e Zn EM SOLOS DE ENCOSTAS E ÁREA URBANA DO MUNICÍPIO DE MADRE DE DEUS, BA</b>	<b>61</b>
6.1	Introdução	62
6.2	Materiais e métodos	63
6.3	Resultados e discussão	65
6.3.1	<i>Distribuição dos metais nas frações geoquímicas</i>	65
6.3.2	<i>Índice de partição reduzida - <math>I_R</math></i>	66
6.4	Conclusão	67
6.5	Agradecimento	68
6.6	Referências	68
<b>7</b>	<b>COMPARAÇÃO ENTRE AS METODOLOGIAS DE EXTRAÇÃO DOS METAIS Cr, Cu e Zn APLICADAS EM SOLOS E SEDIMENTOS</b>	<b>72</b>
7.1	Introdução	72
7.2	Materiais e métodos	73
7.2.1	<i>Fracionamento químico</i>	74
7.2.2	<i>Extrações parcial e total</i>	74
7.2.3	<i>Determinação dos metais</i>	75
7.3	Resultados e discussão	75
7.4	Conclusão	78
7.5	Agradecimentos	79
7.6	Referências	79
<b>8</b>	<b>CONCLUSÃO GERAL</b>	<b>81</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>83</b>

## 1 INTRODUÇÃO

As rochas formadas em grandes profundidades, ao serem expostas às condições ambientais superficiais, tornam-se instáveis devido às mudanças de pressão e de temperatura, bem como devido à ação direta da umidade e de atividades biológicas, ocasionando inúmeras alterações da composição original da rocha nos aspectos físicos e químicos, num processo denominado intemperismo (LICHT, 1998). Com o intemperismo, inicia-se a formação do solo na parte mais superficial do regolito (fragmentos originados da rocha parental) (LEPSCH, 2002). Desse modo, os elementos químicos liberados do ambiente geoquímico primário (rochas, mineralizações) dispersam-se no ambiente secundário (LICHT, 1998), com isso ao serem liberadas dos minerais, são redistribuídas por diferentes mecanismos (PEREIRA et al., 2007) e farão parte da constituição dos solos e sedimentos.

O solo é um sistema aberto, dinâmico e complexo, sujeito a constantes alterações; é base para o desenvolvimento e sustentação de organismos vivos, influenciando os ciclos biogeoquímicos de espécies químicas através da sua capacidade de reter e/ou dispersar os elementos (MEURER, 2000). Esse sistema, constituído de partículas orgânicas e inorgânicas, está organizado em camadas ou horizontes com propriedades físicas, químicas e biológicas individualizadas; sua composição mineralógica depende principalmente da rocha de origem, que irá sofrer modificações físico-químicas pela ação dos agentes físicos, químicos e biológicos, sendo que, a estrutura da rocha de origem pode ser parcialmente conservada (LICHT, 1998; ROCHA et al., 2009; TEIXEIRA et al., 2001). Assim, a pedogênese tem uma relação direta com a geologia do local, o clima, a vegetação, o tempo e a geomorfologia. Esses fatores perpetrarão diferentes tipos de solos com propriedades físicas e químicas diferenciadas (ANJOS, 2005).

Nesse contexto, a concentração e a permanência de metais no solo estão associadas ao teor e tipo de argilas presentes no solo, ao tempo de formação do solo e às condições físico-químicas do ambiente, incluindo características como capacidade de troca catiônica e quantidade de matéria orgânica (ANJOS, 2005; MEURER, 2000).

A concentração de metais em solos depende, também, da contribuição derivada de ações antrópicas. São consideradas potenciais fontes de metais para o ambiente diversas atividades industriais, minerárias, de transporte e agrícolas, assim como a ocupação humana e geração de resíduos. Estas fontes tem contribuído para que os níveis de metais varie tanto nos solos quanto em outros compartimentos ambientais, como atmosfera, cursos d'água e estuários (FAN et al., 2011; MALANDRINO et al., 2011; NOWACK et al., 2010; MAHANTA; BHATTACHARYYA, 2011).

Solos que se desenvolvem ou se encontram sob condições redutoras, temporária ou permanentemente, possuem características geoquímicas diferenciadas dos solos não hidromórficos. No caso de solos de manguezais, por exemplo, há ainda a salinidade a ser considerada como fundamental no comportamento dos metais. Solos de manguezais, por serem predominantemente anaeróbicos, geralmente ricos em enxofre e matéria orgânica, possuem condições favoráveis para a retenção dos metais, que podem ser mobilizados através da diferenciação do potencial redox (FARIAS et al., 2007).

Os metais que se encontram em solos e sedimentos estão inseridos em ambientes que sofrem possíveis alterações podendo, por sua vez, modificar a distribuição destas espécies nas frações geoquímicas mais específicas, ocasionando, por exemplo, uma mobilização dos metais da fase sólida para fase líquida, favorecendo uma possível contaminação da água ao seu redor (MUNIZ et al., 1996).

A avaliação da distribuição, disponibilidade e mobilidade dos metais nas frações geoquímicas dos solos e sedimentos utiliza inúmeras metodologias de extração, incluindo extrações simples (parciais ou totais) ou o fracionamento químico, também conhecido como extração sequencial. O fracionamento pode ser definido como a extração de metais das diferentes frações geoquímicas de solos e sedimentos, sob condições físico-químicas específicas e reagentes apropriados. Conceitualmente, os extratores inicialmente utilizados são mais fracos e retiram da amostra analisada os metais mais fracamente associados, ou seja, mais facilmente disponíveis ao ambiente (disponíveis para mobilização para a coluna d'água ou absorção pela vegetação, p. ex.); sucessivamente, reagentes e condições de extração mais fortes são utilizados a fim de retirar metais associados especificamente, por exemplo, à matéria orgânica e/ou a óxidos e hidróxidos, em princípio menos disponíveis ao ambiente. Por último, é feito um ataque forte para extrair metais inclusos em argilas, indisponíveis ao ambiente (GLEYZES et al., 2002; RAO et al., 2008; OLIVEIRA et al., 2010).

O presente trabalho tem por objetivo avaliar a disponibilidade dos metais Cr, Cu, Ni e Zn em diferentes ambientes (áreas urbana, encostas, apicuns e manguezais) do município de Madre de Deus. Essa avaliação da disponibilidade foi realizada com auxílio do fracionamento químico, utilizando o protocolo sugerido por Tessier et al. (1979), adaptado.

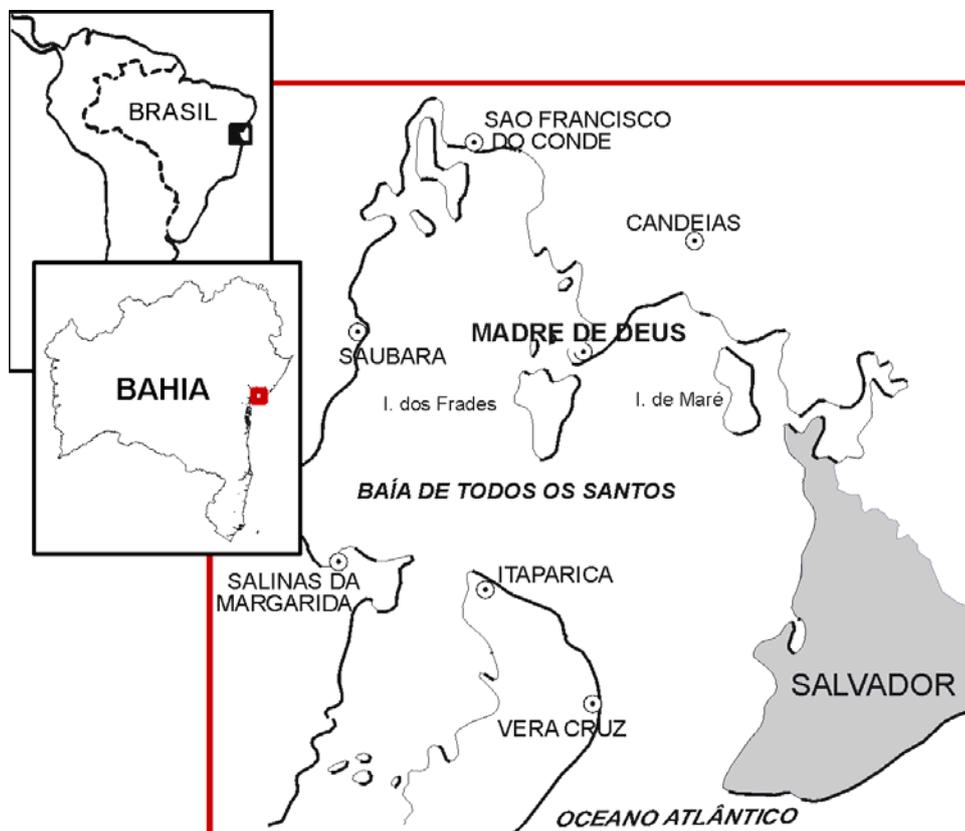
A fim de comparar dados obtidos através do fracionamento com outros métodos de extração de metais, também foram determinadas as concentrações parcial e total para os metais traço analisados nas amostras de solos e sedimentos coletadas.

### 1.1 A área de estudo – o Município de Madre de Deus

O município de Madre de Deus, localizado na área norte da Baía de Todos os Santos – BTS (Figura 1) foi escolhido para este estudo por se tratar de uma região com histórico de contaminação ambiental por metais traço ligada a contaminações decorrentes da indústria petrolífera regional (extração, transporte e beneficiamento de petróleo e derivados), da presença de aglomerações urbanas e ocupações irregulares (BRADLEY et al., 2000; ASSUMPÇÃO; HADLICH, 2011; BOAVENTURA et al., 2011; JESUS, 2011; ONOFRE et al., 2007; VEIGA, 2003). No município estão localizados: a Refinaria Landulfo Alves Mataripe (RLAM), a Fábrica de Asfalto, o Terminal Almirante Álvares Câmara (TEMADRE), todas essas instalações estão ligadas à indústria petrolífera, e a densidade populacional é superior a 1500 hab/km<sup>2</sup>, bastante elevada.

Esse município tem uma área de aproximadamente 11,141 Km<sup>2</sup> e coordenadas geográficas: latitude 12° 44' 27" S e longitude 38° 37' 15" W; pertence à Região Metropolitana de Salvador - RMS e à Área de Proteção Ambiental Baía de Todos os Santos – APA-BTS.

**Figura 1.** Localização do município de Madre de Deus na Baía de Todos os Santos, Estado da Bahia.



Fonte: Assumpção et al. (2011).

Madre de Deus apresenta clima úmido, com relevo de baixada litorânea, tendo planícies marinhas e fluviomarinhas. A vegetação original é caracterizada por Floresta Ombrófila densa, com formações pioneiras sob influência marinha (restinga) (SEI, 2010). Geologicamente, situa-se na Bacia do Recôncavo, formada a partir do processo de rifteamento que afetou o paleocontinente Gondwana durante o Eocretáceo e a consequente separação América do Sul-África (FONSECA, 2004)).

O solo predominante no município é o Argissolo vermelho-amarelo (antes designado Podzólico vermelho-amarelo; BRASIL, 1981). São solos minerais, não hidromórficos, com horizonte A ou E (horizonte de perda de argila, ferro ou matéria orgânica, de coloração clara) seguido de B textural, com nítida diferença entre os horizontes (EMBRAPA, 2007).

Além das encostas onde predominam os Argissolos, ocorrem amplas área de manguezal, de apicuns junto aos manguezais e de algumas praias.

Onofre et al. (2008) realizaram coletas de sedimentos de manguezais em torno de áreas industrializadas no município de Madre de Deus e observaram que o manguezal estava bastante antropizado, com sinais visíveis de stress da vegetação. Esse fato decorre da presença de lixo e esgotos.

Jesus (2011), estudando os metais traço, Cu, Fe, Mn, Ni, V e Zn em molusco bivalve (*Anomalocardia brasiliiana*) e sedimentos das praias de Cação e de Caípe, localizadas em Madre de Deus e em São Francisco do Conde, respectivamente, encontrou elevados teores dos metais Zn, Cu e Mn no sedimento. A autora sugere que o teor elevado de Zn foi influenciado pela matéria orgânica, também encontrada em altos teores; já o Cu teve uma contribuição de esgotos domésticos e/ou industriais e o Mn, em elevados teores possui correlação com o aumento da fração argila do sedimento.

## **1.2 Interação e disponibilidade dos metais-traço no solo**

A avaliação da disponibilidade de metais traço no ambiente, com auxílio de fracionamento, necessita de conhecimentos prévios sobre o comportamento de metais em solos e sobre fatores que afetam esse comportamento.

Os metais presentes nos solos e sedimentos bem drenados e aqueles presentes em áreas mal drenadas, como em manguezais irão apresentar comportamento diferenciado, pois esses diferentes ambientes possuem características oxidantes e redutoras, respectivamente.

Na adsorção, os cátions metálicos são mantidos por atração eletrostática dando origem a uma troca iônica com os íons circulantes, e podem ser facilmente liberados conforme alterações do ambiente. Entretanto, os metais adsorvidos numa esfera mais

interna da partícula necessitam de uma elevada energia para que ocorra a dessorção do metal, o que decorre do número de ligações para o mesmo íon ou molécula (MEURER, 2000).

O comportamento de metais nos solos e sedimentos está associado a características do solo como o potencial hidrogeniônico (pH), o potencial redox (Eh), a presença de óxidos de Fe-Mn, de matéria orgânica e de diferentes argilominerais (ANTUNES et al., 2008; GARCIA et al., 2007; LICHT, 1998; OLIVEIRA, 2000; RELIĆ et al., 2010; ROCHA, 2001; TEIXEIRA et al., 2001; VIOLANTE et al., 2010; ZHONG et al., 2011). Além destes fatores, têm-se o tempo de contato entre o metal e a matriz sólida, geralmente favorecendo, com o decorrer do tempo, uma diminuição da disponibilidade de metais para o ambiente. É válido ressaltar que o comportamento dos metais no solo e sedimento está atrelado a presença de cargas positivas e negativas, que podem ser permanentes ou dependentes do pH (MEURER, 2000).

A dissolução de alguns íons metálicos no ambiente, como o  $Al^{3+}$  por exemplo, pode alterar o pH do ambiente devido a formação do íon  $H_3O^+$  (íon hidrônio); sendo assim, o pH interfere diretamente na mobilidade dos metais, pois a depender do seu valor, os metais podem permanecer em solução sob forma iônica, adsorvidos em superfícies sólidas ou precipitados no ambiente. Desse modo, esse parâmetro influencia a adsorção dos metais através da ionização de grupos funcionais, deslocamento do equilíbrio das reações de complexação superficial, competição entre os íons  $H_3O^+$  e os cátions pelas cargas negativas (LICHT, 1998; MUNIZ et al., 1996; NACHTIGALL et al., 2009).

Os metais presentes em sedimentos de estuários estão submetidos às várias transformações durante as reações diagenéticas e podem ser mobilizados ou imobilizados, dependendo do potencial redox (NIZOLI; SILVA, 2009; VIOLANTE et al., 2010). Uma variação deste potencial no ambiente possibilita uma acumulação e/ou liberação dos metais da fase sólida para aquosa, por exemplo. Os óxidos de Fe-Mn variam com o potencial redox, o que gera dissoluções e precipitações. Desse modo, esse parâmetro serve para auxiliar na compreensão do comportamento químico em torno da mobilidade, interação e disponibilidade dos metais nos ambientes oxidantes e redutores (LICHT, 1998; VIOLANTE et al., 2010).

A presença de matéria orgânica no ambiente também é fundamental para distribuição de metais no ambiente, por causa dos grupos R-COOH e R-OH (fenólico) que irão reter os mesmos através da formação de complexos estáveis (ASHRAF et al., 2011; COSTA, 2005; GOMES et al., 1997; JARADAT et al., 2006; MAHANTA; BHATTACHARYYA, 2011; RASHED et al., 2011; SODRÉ et al., 2001; SOUZA et al., 2011; RELIĆ et al., 2010; GUSIATN; KLIMIUNK, 2012). Essa retenção é dependente do pH (MEURER, 2000;

VIOLANTE et al., 2010) devido à disposição dos sítios de carga negativa em atrair os cátions metálicos (GLEYZES et al., 2002).

Enfim, sob diferentes condições físico-químicas e na presença de diferentes compostos orgânicos e minerais, o comportamento dos metais no solo pode ser modificado, implicando em disponibilidade diferenciada para o ambiente. Assim, a presença excessiva de um metal não é determinada por sua concentração total (avaliada por digestão total da matriz), mas sim pela forma de ligação específica do metal com as partículas do solo. Portanto, apenas uma fração do conteúdo total da espécie química presente em um ambiente é móvel, lábil ou biologicamente disponível, e em diferentes graus de disponibilidade, o que justifica a realização de fracionamento químico para melhor avaliação dessa disponibilidade.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa foi desenvolvida em diversas etapas, incluindo revisão de literatura, trabalhos em campo, em laboratório e análise e discussão dos dados.

A revisão de literatura consistiu num levantamento a respeito do fracionamento químico, em especial, o método Tessier (TESSIER et al., 1979), bem como sobre fatores que interferem na distribuição de metais no ambiente e sobre aspectos gerais da área de estudo.

As atividades em campo consistiram na coleta de amostras em manguezais, apicuns, encostas vegetadas e área urbana, tendo sido coletadas, ao todo, 97 amostras.

Em laboratório foram realizadas, além do fracionamento, análises de diversos parâmetros físico-químicos das amostras. Foram também determinadas as concentrações de metais traço extraídos parcialmente e totalmente das amostras coletadas.

Seguem maiores informações sobre os trabalhos realizados em campo e em laboratório, bem como sobre o trabalho de análise, discussão e apresentação dos resultados.

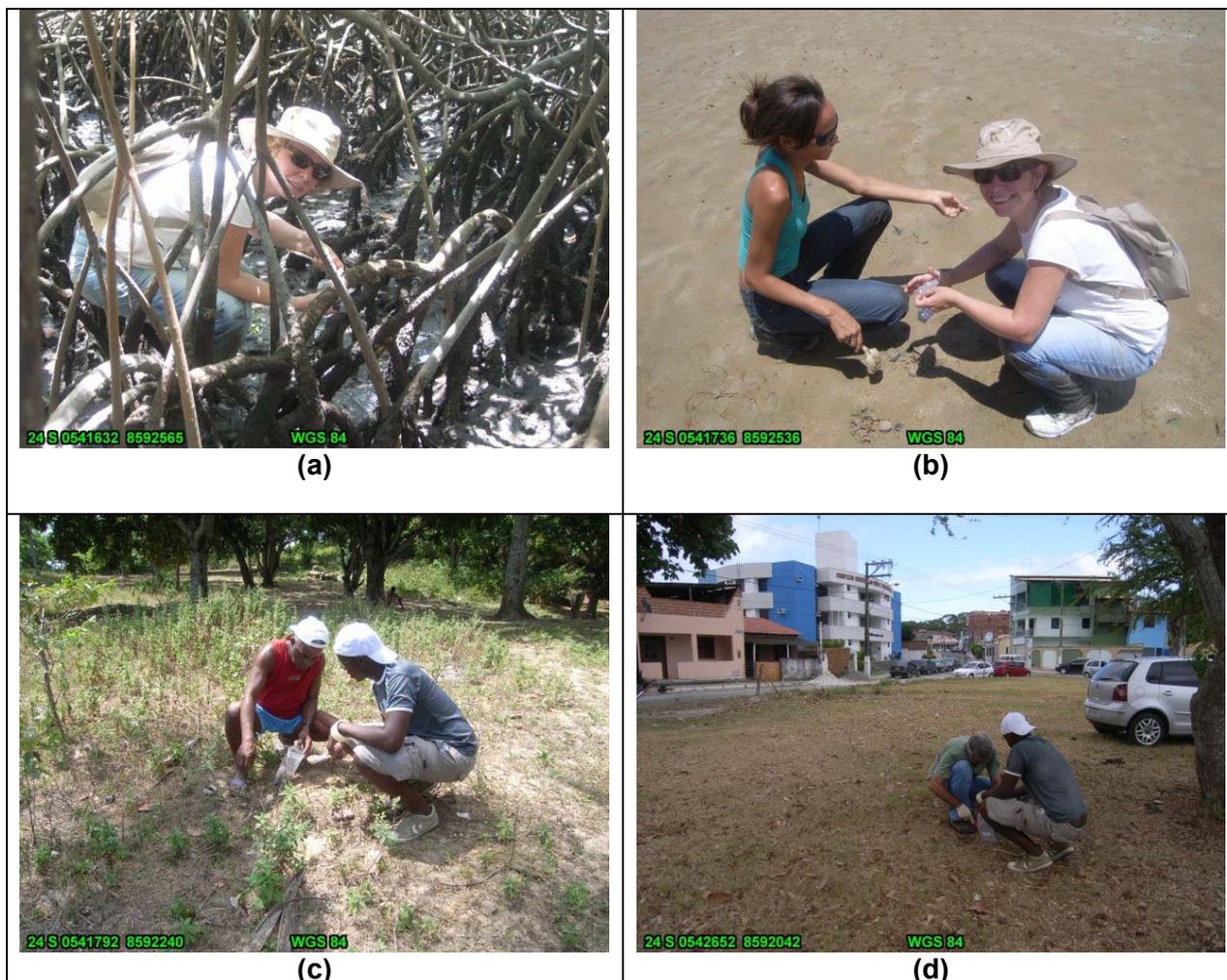
### 2.1 Atividades em campo

O trabalho em campo foi dividido em pré-campo e campo propriamente dito que consistiu na coleta de amostras.

Na fase de pré-campo utilizou-se uma imagem do Google Earth (GOOGLE, 2009) que foi georreferenciada no programa Spring e impressa com um quadriculado e coordenadas UTM (WGS84) a fim de servir de referência para o trabalho em campo. Com este mapa em mãos, buscou-se coletar amostras abarcando pelo menos 15 amostras em cada ambiente: área urbana, encosta vegetada, manguezal e apicum.

As amostras de solo e sedimento foram coletadas na superfície (0-5 cm, descartadas folhas e outros materiais em superfície) em duas campanhas, sendo que a primeira campanha foi realizada em 14 e 15 de janeiro de 2010 e a segunda em 25 de novembro de 2010. Na primeira campanha coletaram-se 45 amostras, sendo 8 em apicuns, 24 em manguezais e 13 em encostas vegetadas; na segunda campanha foram coletadas 52 amostras, sendo 26 de área urbana, 12 de apicuns e 14 de encostas vegetadas. Assim, foram coletadas, no total, 97 amostras, um valor superior ao inicialmente previsto porque buscou-se cobrir bem a área de estudo. Na figura 2 observam-se alguns momentos de coleta, nos diversos ambientes estudados.

**Figura 2.** Coleta de amostras em Madre de Deus: (a) manguezal, (b) apicum, (c) encosta e (d) área urbana.

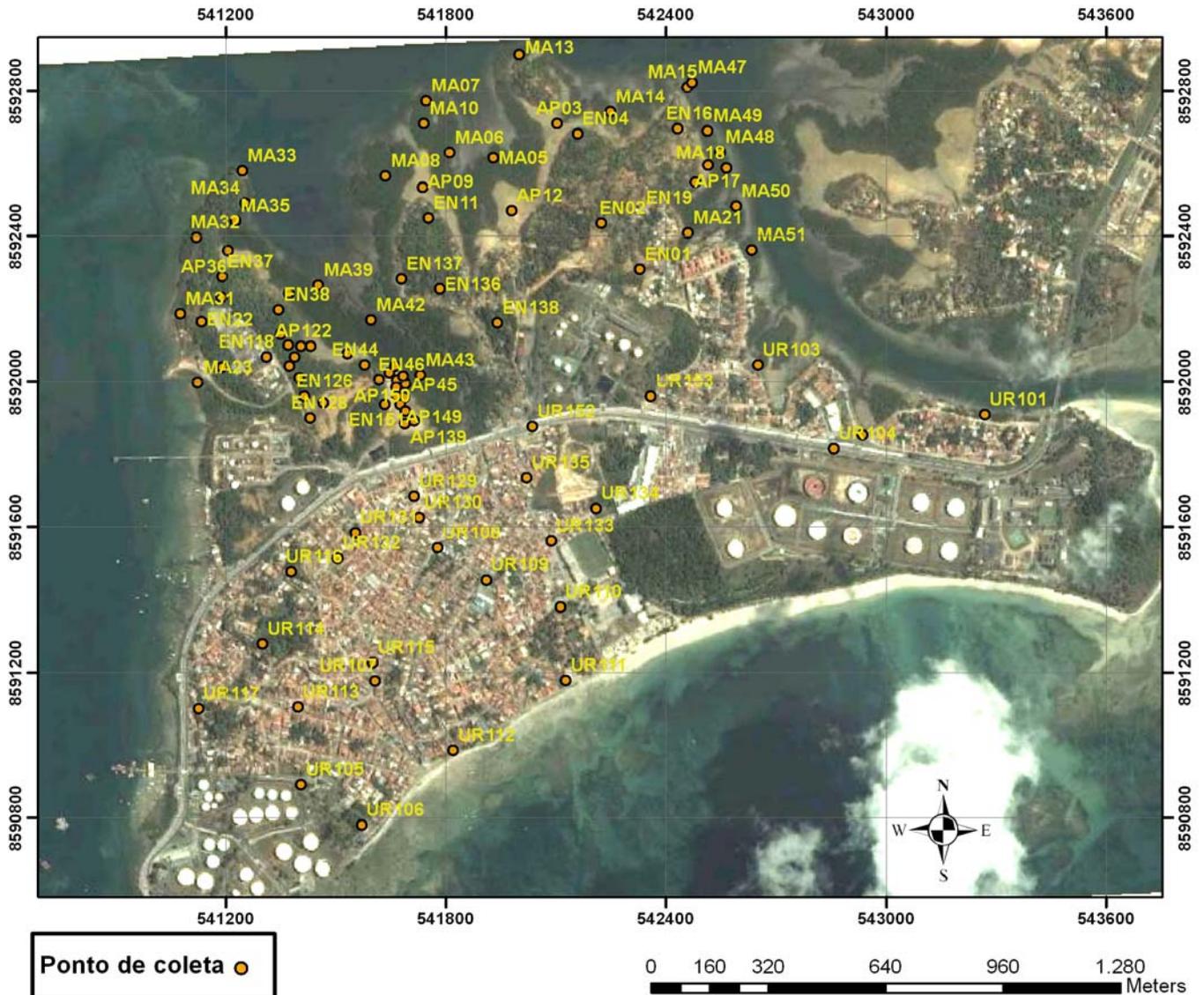


Todos os pontos de coleta de amostras foram georreferenciados com auxílio de uma máquina fotográfica com GPS acoplado (georreferenciamento em coordenadas UTM, WGS84). A localização das amostras pode ser visualizada na Figura 3.

Para a coleta das amostras foram utilizadas espátulas plásticas previamente descontaminadas com ácido clorídrico (HCl) a 10% (v/v). Depois de recolhidas, as amostras foram imediatamente acondicionadas em sacos plásticos devidamente identificados para minimizar a oxidação e foram colocadas em ambiente refrigerado, com baixa temperatura (próximo a 4°C) para evitar alterações nos compostos químicos.

As amostras, transportadas no mesmo dia até o Laboratório de Estudos de Manguezal (LEM) do Núcleo de Estudos Ambientais (NEA) do IGEO/UFBA, foram congeladas.

**Figura 3.** Pontos de amostragem no município de Madre de Deus: MA – manguezal; AP – apicum; EN – encosta vegetada; UR – área urbana. Coordenadas em metros (UTM, WGS84).



## 2.2 Análises laboratoriais

As amostras congeladas foram liofilizadas com o intuito da eliminação de água. Em seguida passaram por um pré-tratamento que consistiu na maceração, peneiramento com a malha de 2mm e catação de objetos estranhos na amostra, como fragmentos de folhas, galhos ou conchas. Para retirada das porções a serem analisadas, foi realizado o quarteamento das amostras.

Além da realização do fracionamento, extração parcial e digestão total de metais traço (Pb, Cu, Zn, Cr, Ni, Fe, Mn), todas as amostras foram analisadas para os seguintes parâmetros: granulometria, pH, Eh, salinidade, matéria orgânica – M.O., nitrogênio total – N,

fósforo assimilável – P, capacidade de troca de cátions – CTC. Para um controle da qualidade nas análises citadas foram realizadas duplicatas (20% do total das amostras) e triplicatas (10% do total das amostras), além do branco. As metodologias utilizadas nessas análises constam nos Quadros 1 e 2.

Nas extrações parcial e total foram utilizados os seguintes ácidos de alto grau analítico: HNO<sub>3</sub> a 65% (extração parcial), HNO<sub>3</sub> a 65%, HCl a 37%, HF a 40% (digestão total). As programações do forno microondas para extração parcial e total dos metais constam no Quadro 3.

**Quadro 1** – Técnicas de análise de parâmetros físicos e químicos das 97 amostras de solo ou sedimento superficial coletadas em Madre de Deus.

Parâmetro	Análise / Determinação
Granulometria	Análise realizada em analisador de partículas com difração a laser (mod. Silas 1064); pré-tratamento da amostra com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> para degradar a matéria orgânica e posterior adição de (NaPO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> 0,1 mol.L <sup>-1</sup> para evitar floculação, segundo Embrapa (1997). Após leitura no equipamento, utilizou-se o programa GRADSTAT para tratamento dos dados.
pH e Eh	Determinação com sonda portátil Horiba mod. D-54, após mistura de 10 g de amostra seca com 25 mL de água deionizada e repouso por 1 h, segundo Embrapa (1997).
Salinidade	Determinação com refratômetro portátil (com valor máximo = 100).
Matéria orgânica – M.O.	Determinação do carbono orgânico total pelo método de Walkey-Black (1947) baseado na oxidação do carbono com uma solução de K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ; o excesso de dicromato é titulado com FeSO <sub>4</sub> . Para cálculo de M.O., tomou-se o valor de C.O. x 1,724 (EMBRAPA, 1997).
Nitrogênio total – N	Utilizado o método Kjeldahl, seguindo recomendação da Embrapa (1997).
Fósforo assimilável – P	Foi determinado através dos métodos de Grasshoff et al. (1983) e Aspilla (1976).
Capacidade de troca de cátions – CTC	Determinação segundo Embrapa (1997).
Extração parcial de metais	Realizada seguindo metodologia D 5258-92 (ASTM, 1992)
Extração total de metais	Realizada seguindo metodologia EPA 3052 (US EPA, 1996)

**Quadro 2** – Método de fracionamento adotado para as amostras coletadas em Madre de Deus, baseado no método proposto por Tessier et al. (1979).

Fração	Amostra inicial	Condições experimentais
1 – trocável – TRO	2,5 g de amostra	20 mL de $MgCl_2$ 1 mol $L^{-1}$ em pH 7. Agitação contínua por 1h numa mesa agitadora em temperatura ambiente.
2 – carbonática (metais associados a carbonatos) – CARB	Resíduo da fração 1	20 mL de $CH_3COONa$ 1 mol $L^{-1}$ ajustado para pH 5 com $CH_3COOH$ . Agitação contínua por 5h numa mesa agitadora em temperatura ambiente.
3 – óxido-hidróxido de Fe e Mn (metais associados aos óxidos e hidróxidos de Fe e Mn) – OXI	Resíduo da fração 2	40 mL de hidroxilamina ( $NH_2OH.HCl$ ) 0,04 mol $L^{-1}$ em solução de 25% (v/v) de $CH_3COOH$ . Numa temperatura de 96°C por 6h com agitação periódica.
4 – matéria orgânica (metais associados aos compostos orgânicos) – MO	Resíduo da fração 3	7,5 mL de $HNO_3$ 0,02 mol $L^{-1}$ + 12,5 mL de $H_2O_2$ 30% ajustado para pH 2 $HNO_3$ , numa temperatura de 85°C por 2h com agitação periódica, com intervalo de 30 min. 7,5 mL de $H_2O_2$ 30%, temperatura igual a 85°C por 3h com agitação periódica. Após atingir a temperatura ambiente: 12,5 mL de $CH_3COONH_4$ 3,2 mol $L^{-1}$ , com agitação contínua por 30 min numa mesa agitadora em temperatura ambiente.
5 – residual (metais associados aos filossilicatos) – RES	Resíduo da fração 4	Nesta fração foi utilizada as mesmas condições nas amostras digeridas totalmente, diferindo, assim, do método original proposto por Tessier.
As extrações foram realizadas em tubos de polipropileno de 50 mL * Centrifugação a 3000rpm por 40min; coleta do sobrenadante para determinação de metais; adição de 10 mL de água deionizada para lavagem da amostra e nova centrifugação nas mesmas condições de rotação e tempo, e o sobrenadante era descartado.		

**Quadro 3** - Programação do forno de microondas para extração parcial e total dos metais nos solos e sedimentos de Madre de Deus - Bahia.

Etapas	1 <sup>a</sup>	2 <sup>a</sup>	3 <sup>a</sup>	4 <sup>a</sup>	5 <sup>a</sup>
Extração parcial					
Tempo (min)	5	1	4	3	0
Potência (watts)	400	790	320	000	000
Digestão total					
Tempo (min)	3	5	3	10	4
Potência (watts)	400	790	000	400	000

Os metais traço (Cu, Cr, Ni, Pb e Zn) foram quantificados por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama acetileno/ar (equipamento marca Analytikjena, modelo contrAA 300, com lâmpada de Xenon short-arc como fonte de radiação operando no modo hot spot). As condições de operação do equipamento estão citadas na tabela 1. Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram calculados a partir do desvio padrão do

branco analítico e do coeficiente angular da curva de calibração para cada elemento (IUPAC, 1975).

**Tabela 1** – Condições de operação do Espectrômetro de Absorção Atômica (EAA), utilizadas para a determinação dos metais em solos e sedimentos de Madre de Deus - Bahia.

Elemento	$\lambda$ (nm) <sup>*</sup>	LD (mg.kg <sup>-1</sup> ) <sup>**</sup>	LQ (mg.kg <sup>-1</sup> ) <sup>***</sup>
Cu	324,754	0,07	0,24
Cr	359,349	0,09	0,30
Ni	248,327	0,47	1,55
Pb	217,000	1,49	4,96
Zn	213,875	0,38	1,27

\*Comprimento de onda do elemento; \*\*Limite de detecção; \*\*\*Limite de quantificação

### 2.3 Análise, discussão e apresentação dos resultados

Uma vez obtidos os valores de concentração de metais traço e demais parâmetros analisados, estes foram inseridos em um arquivo no programa Excel. Em seguida, o arquivo foi importado para o programa Statistica versão 7.0 onde foram realizadas análises estatísticas descritivas e multivariadas.

Os resultados estão sendo apresentados sob forma de artigos científicos, que contemplam:

- uma avaliação da relação dos metais Cu, Cr, Zn, Fe e Mn (extração parcial e total) com diferentes parâmetros físico-químicos de quatro ambientes diferentes (área urbana, encosta vegetada, apicum e manguezal);
- um levantamento bibliográfico sobre condições experimentais, sobretudo sobre reagentes, utilizados no fracionamentos químico;
- uma avaliação da distribuição e mobilidade dos metais Cu, Cr e Ni nos ambientes de manguezal, apicum, encosta vegetada e área urbana;
- a determinação dos metais traço Cu, Cr, Ni e Zn nas frações geoquímicas em solos urbanos e encostas;
- a comparação entre os resultados obtidos por diferentes métodos de extração, incluindo extração parcial, digestão total e fracionamento químico de amostras de solos e de sedimentos.

Seguem os artigos citados.

### 3 METAIS TRAÇO E PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS EM ÁREA URBANA, ENCOSTAS VEGETADAS, APICUNS E MANGUEZAIS

**Resumo.** O comportamento e a distribuição dos metais em diversos ambientes são influenciados por parâmetros físico-químicos. O objetivo deste trabalho foi verificar a relação dos metais traço com parâmetros físico-químicos nos ambientes de manguezal, apicum, encosta e área urbana. A pesquisa foi realizada no município de Madre de Deus, Bahia. Foram coletadas 97 amostras superficiais de solos ou sedimentos nos ambientes estudados. Foram analisados granulometria, pH, nitrogênio (N), fósforo (P), matéria orgânica (MO) salinidade, capacidade de troca catiônica (CTC) e metais Cu, Zn, Cr, Mn, Fe - extração parcial e total. Com o teste-t foi possível observar uma diferença significativa entre os ambientes com relação a diversos parâmetros físico-químicos e à concentração dos metais. Uma Análise de Componentes Principais revelou que cada ambiente mostra comportamento diferenciado, sendo que os parâmetros argila-silte, MO e P contribuem de forma diferente nesses ambientes e para a distribuição dos metais extraídos parcialmente ou totalmente.

**Palavra chave:** Metais traço, Parâmetros físico-químicos, Manguezal, Apicum, Encosta, Área urbana

**Abstract.** The behavior and distribution of metals in different environments are influenced by physico-chemical parameters. This study aims to investigate the relationship of trace metals with physico-chemical parameters in mangroves, "apicuns" (supratidal saltflats), vegetated hills and urban area. The survey was conducted in Madre de Deus municipality, Bahia State, Brazil. There were collected 97 samples of surface soil or sediments in the studied area. Granulometry, pH, nitrogen (N), phosphorus (P), organic matter (OM) salinity, cation exchange capacity (CEC), and Cu, Zn, Cr, Mn, Fe - total digestion and partial extraction were analyzed. With the t-test was possible to observe a significant difference between the environments in relation to various physico-chemical parameters and to the concentration of metals. A Principal Component Analysis revealed that each environment shows different behavior, and the parameters clay-silt, organic matter and P contribute differently in these environments to the distribution of metals extracted partially or totally.

**Keywords:** Trace metals, Physico-chemical parameters, Mangrove, Supratidal saltflats, Vegetated Hills, Urban Area

#### 3.1 Introdução

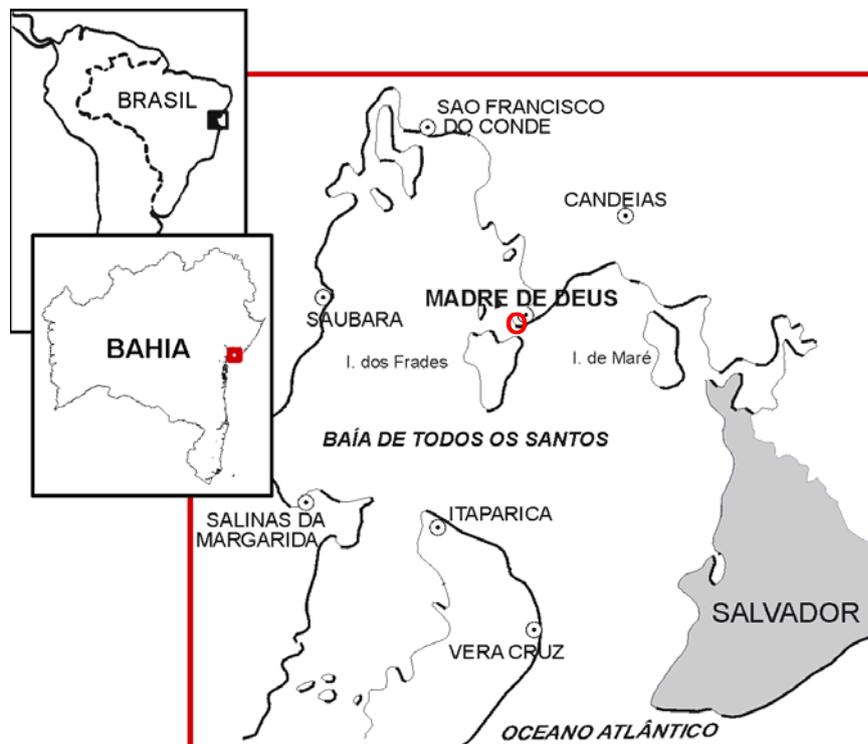
O objetivo deste trabalho foi verificar a relação dos metais traço com parâmetros físico-químicos de quatro ambientes diferentes: área urbana, encosta vegetada, apicum e manguezal.

As concentrações dos metais no solo dependem do material original e processos intempéricos (ANJOS, 2005) e da influência antrópica (GLEYZES et al., 2002; GUSIANTIN; KLIMIUK, 2012; MAHANTA; BHATTACHARYYA, 2011; NOWACK et al., 2010). Desse modo, o comportamento e distribuição dos metais no ambiente está associado principalmente aos processos químicos e bioquímicos (VIOLANTE et al., 2010), e é

influenciada por parâmetros químicos e físicos como potencial hidrogeniônico (pH), presença de colóides orgânicos e inorgânicos, bem como tempo de contato do metal com a fase sólida (ANTUNES et al., 2008; CAMPONELLI et al., 2010; FAVAS et al., 2012; GARCIA et al., 2007; LICHT, 1998; OLIVEIRA, 2000; RELIĆ et al., 2010; ROCHA, 2001; TEIXEIRA et al., 2001; VIOLANTE et al., 2010; WANG; LI, 2012; ZHONG et al., 2011).

O estudo foi conduzido na região norte da Baía de Todos os Santos – BTS (Figura 1), no município de Madre de Deus que conta com uma área de aproximadamente 11,141km<sup>2</sup> e insere-se em uma região de importantes atividades ligadas à indústria petrolífera e à ocupação urbana intensa. Pesquisas anteriores realizadas apontam para a contaminação por metais traço na região (ASSUMPÇÃO et al., 2011; BOAVENTURA et al., 2011; JESUS, 2011; ONOFRE et al., 2007).

**Figura 1.** Localização do município de Madre de Deus na Baía de Todos os Santos, Estado da Bahia.



Fonte: Assumpção et al. (2011).

### 3.2 Materiais e métodos

Foram coletadas amostras superficiais (0-5 cm) de solo nos ambientes de encosta vegetada e área urbana e de sedimento nos ambientes de manguezal e apicum, nos meses de Janeiro e Novembro de 2010, perfazendo um total de 97 amostras.

Após coletadas, as amostras foram encaminhadas, sob refrigeração, para o Laboratório de Estudos de Manguezal (LEM) do Núcleo de Estudos Ambientais (NEA/UFBA)

onde foram congeladas, liofilizadas, pré-tratadas (peneiramento a 2 mm e catação de objetos estranhos, como fragmentos de folhas, galhos e conchas).

Em laboratório, os parâmetros pH, nitrogênio total (N), capacidade de troca catiônica (CTC) foram determinados segundo Embrapa (1997); a salinidade foi determinada com o auxílio de um refratômetro, com valor máximo de 100. A análise granulométrica foi realizada em um analisador de partículas com difração a Laser, com pré-tratamento da amostra com  $H_2O_2$  e  $[(NaPO_3)_6]$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ; após leitura no equipamento, os dados foram tratados no programa GRADSTAT. A matéria orgânica (MO) foi determinada pelo método de Walkey-Black (1947). O fósforo assimilável (P) foi determinado através dos métodos de Grasshoff et al. (1983) e Aspilla (1976).

A digestão total e a extração parcial dos metais (Cr, Cu, Fe, Mn e Zn) foram realizadas seguindo as metodologias EPA 3052 (US EPA, 1996), D5258-92 (ASTM, 1992), respectivamente, com a utilização de ácidos de alto grau analítico da marca Merck: extração parcial com  $HNO_3$  a 65% (v/v); digestão total com  $HNO_3$  a 65% (v/v),  $HCl$  a 37% (v/v),  $HF$  a 40% (v/v). As programações do forno microondas para extração parcial e digestão total dos metais constam na Tabela 1.

**Tabela 1** - Programação do forno de microondas para extração parcial e total dos metais nos solos e sedimentos de Madre de Deus - Bahia.

Etapas	1 <sup>a</sup>	2 <sup>a</sup>	3 <sup>a</sup>	4 <sup>a</sup>	5 <sup>a</sup>
Extração parcial					
Tempo (min)	5	1	4	3	0
Potência (watts)	400	790	320	000	000
Digestão total					
Tempo (min)	3	5	3	10	4
Potência (watts)	400	790	000	400	000

A quantificação dos metais (Cr, Cu, Fe, Mn e Zn) foi determinada por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama acetileno/ar. Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) (Tabela 2) foram calculados a partir do desvio padrão do branco analítico e do coeficiente angular da curva de calibração para cada elemento (IUPAC, 1975).

**Tabela 2** – Condições de operação do Espectrômetro de Absorção Atômica (EAA), utilizadas para a determinação dos metais em solos e sedimentos de Madre de Deus - Bahia.

Elemento	$\lambda$ (nm)	LD ( $mg.kg^{-1}$ ) <sup>**</sup>	LQ ( $mg.kg^{-1}$ ) <sup>***</sup>
Cu	324,754	0,07	0,24
Cr	359,349	0,09	0,30
Fe	248,327	3,00	-
Mn	279,482	0,47	-
Zn	213,875	0,38	1,27

\*Comprimento de onda do elemento; \*\*Limite de detecção do elemento; \*\*\*Limite de quantificação do elemento.

Os resultados obtidos foram interpretados estatisticamente através do software Statistica versão 7.0 (STATSOFT INC.<sup>®</sup>, 2004) com o intuito inicial de verificar, através de

teste de diferenciação de médias, se há diferenciação entre ambientes para os parâmetros analisados como anteriormente identificado para a Baía de Todos os Santos por Hadlich et al. (2010) para apicuns, manguezais e encosta. Constatada a diferenciação, os dados passaram a ser tratados separadamente por ambiente. A normalidade dos dados foi testada, por ambiente, e, quando necessário, os dados foram normalizados através da raiz quadrada, para assegurar a preservação da informação estatística dos dados (MOITA NETO; MOITA, 1998). Fez-se, então, a análise de componentes principais (PCA) visando identificar os principais parâmetros relacionados diretamente com a distribuição e/ou comportamento dos metais nos ambientes.

### 3.3 Resultados e discussão

Na Tabela 3 constam os valores médios dos parâmetros químicos e físicos obtidos para os quatro ambientes estudados, e na Figura 2 são apresentados os gráficos resultantes da PCA.

**Tabela 3.** Valores médios dos parâmetros químicos e físicos dos ambientes de manguezal, apicum encosta vegetada e área urbana.

Parâmetros	Manguezal (N=24)	Apicum (N=19)	Encosta Vegetada (N=27)	Área Urbana (N=26)
pH	7,01 <sup>a</sup>	7,42 <sup>b</sup>	5,33 <sup>c</sup>	7,04 <sup>a,b</sup>
Salinidade	49,25 <sup>a</sup>	93,55 <sup>b</sup>	3,00 <sup>c</sup>	2,23 <sup>c</sup>
Areia (%)	78,25 <sup>a</sup>	90,81 <sup>b</sup>	52,38 <sup>c</sup>	74,96 <sup>a</sup>
Silte (%)	20,75 <sup>a</sup>	9,00 <sup>b</sup>	46,53 <sup>c</sup>	24,46 <sup>a</sup>
Argila (%)	0,60 <sup>a</sup>	0,19 <sup>b</sup>	1,49 <sup>c</sup>	0,59 <sup>a</sup>
CTC (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	20,34 <sup>a</sup>	24,88 <sup>b</sup>	15,54 <sup>c</sup>	9,16 <sup>d</sup>
N (%)	0,18 <sup>a</sup>	0,07 <sup>b</sup>	0,15 <sup>a</sup>	0,13 <sup>a</sup>
MO (%)	4,23 <sup>a</sup>	1,10 <sup>b</sup>	1,85 <sup>c</sup>	2,24 <sup>c</sup>
P (mg Kg <sup>-1</sup> )	95,52 <sup>a</sup>	59,92 <sup>a,b</sup>	31,63 <sup>b</sup>	315,81 <sup>c</sup>
Cu-P (mg Kg <sup>-1</sup> )	10,85 <sup>a</sup>	5,64 <sup>b</sup>	14,86 <sup>a</sup>	7,78 <sup>a,b</sup>
Zn-P (mg Kg <sup>-1</sup> )	17,34 <sup>a</sup>	12,20 <sup>a</sup>	23,50 <sup>a,b</sup>	23,38 <sup>b</sup>
Mn-P (mg Kg <sup>-1</sup> )	25,87 <sup>a</sup>	75,19 <sup>a,b,c</sup>	202,81 <sup>b</sup>	69,85 <sup>c</sup>
Fe-P (mg Kg <sup>-1</sup> )	6133,65 <sup>a</sup>	4614,52 <sup>a,b</sup>	5261,29 <sup>a</sup>	2074,22 <sup>b</sup>
Cr-P (mg Kg <sup>-1</sup> )	6,16 <sup>a</sup>	2,29 <sup>b</sup>	5,04 <sup>a</sup>	4,46 <sup>a,b</sup>
Cu-T (mg Kg <sup>-1</sup> )	15,36 <sup>a,b</sup>	8,62 <sup>a</sup>	20,15 <sup>b</sup>	12,97 <sup>a</sup>
Zn-T (mg Kg <sup>-1</sup> )	28,81 <sup>a,b</sup>	19,77 <sup>a</sup>	40,28 <sup>b</sup>	28,62 <sup>a</sup>
Mn-T (mg Kg <sup>-1</sup> )	60,51 <sup>a</sup>	87,89 <sup>a,b</sup>	237,10 <sup>b</sup>	562,81 <sup>a,b</sup>
Fe-T (mg Kg <sup>-1</sup> )	12826,21 <sup>a</sup>	8176,86 <sup>a</sup>	22233,46 <sup>b</sup>	10644,55 <sup>a</sup>
Cr-T (mg Kg <sup>-1</sup> )	7,35 <sup>a,b</sup>	3,68 <sup>a</sup>	23,98 <sup>c</sup>	13,13 <sup>b</sup>

N = número de amostras analisadas; ...-P: concentração parcial do metal; ...-T: concentração total do metal. Valores seguidos por letras diferentes, na mesma linha, diferem significativamente ao nível de  $p < 0,05$  (teste-T).



dessa evidência, a PCA (Figura 2a, cujas duas componentes principais, PC1 e PC2, explicam 73,12% da variação dos dados analíticos) indicou uma similaridade de comportamento da granulometria fina (silte e argila) com os metais extraídos parcialmente (portanto potencialmente mais disponíveis para o ambiente), MO (devido à formação de complexos estáveis metal-MO) e N. Os teores de MO, sobretudo, e N no manguezal, foram elevados em comparação com os outros ambientes (Tabela 3), decorrente da decomposição de folhas ou restos de animais (ANTUNES et al., 2008) que ocorre nestes locais, sob condições de menor aerobiose.

Nesse ambiente de manguezal a PCA demonstrou que o P (oriundo do processo de degradação da matéria orgânica em condições oxidantes) teve uma forte proximidade com os metais vindo da digestão total, sugerindo que os fosfatos, presentes em maiores quantidades no manguezal que nos solos ou sedimentos adjacentes (de encostas ou de apicuns, Tabela 3) não foram atacados pela extração parcial utilizada, mas somente pela digestão total. Portanto, a PCA no ambiente de manguezal revelou que os parâmetros granulometria fina, MO, N, P tinham semelhanças entre si, o que poderia influenciar a distribuição e/ou comportamento dos metais. Os parâmetros granulometria grossa e pH não apresentaram associação com nenhum outro parâmetro indicando que os mesmos tem um comportamento diferenciado quanto a influência sob a distribuição e/ou comportamento dos metais.

A PCA para o ambiente de apicum (Figura 2b) revelou que as duas componentes principais (PC1 e PC2) explicam 71,34% dos dados analíticos obtidos, e mostra que os metais potencialmente disponíveis e aqueles oriundos da digestão total tiveram uma forte proximidade entre si e com os parâmetros granulometria fina (silte e argila) demonstrando, assim, uma distribuição semelhante.

No apicum destaca-se, principalmente, a elevada salinidade, granulometria grosseira (areia) e baixos teores para o N e MO (Tabela 3), pois é uma área plana hipersalina localizada na interface manguezal-encosta ou no interior do manguezal, geralmente com ausência de vegetação (UCHA et al., 2008; HADLICH et al., 2008). A elevada salinidade dos apicuns, que faz elevar o valor de CTC justificando, assim, o agrupamento dos dois parâmetros na PCA (Figura 2b). A presença de sais favorece a elevação do pH através do efeito tampão derivado das águas marinhas que atingem o ambiente, assim como ocorre nos manguezais (Tabela 3), e este parâmetro por sua vez teve proximidade com o N devido a dependência dos compostos nitrogenados com esse parâmetro.

Neste contexto, os parâmetros pH, granulometria grosseira (areia), N, CTC, salinidade apresentam as mesmas características na distribuição e/ou comportamento dos metais no ambiente de apicum.

A encosta apresentou um pH significativamente inferior quando comparado com os outros ambientes (Tabela 3). Boaventura (2011) relata que os solos das encostas geralmente são ácidos e não fertilizados favorecendo a presença dos metais sob a forma de cátions livres possibilitando sua adsorção, complexação ou co-precipitação com outros compostos inorgânicos ou orgânicos presentes na fase sólida. Meurer (2000) diz que solos ácidos, geralmente, contém elevadas concentrações de Al e Mn, isso pode ser confirmado com o valor de concentração obtido para o Mn extraído parcialmente (Tabela 3). Esse metal extraído parcialmente, por sua vez, teve uma forte associação com os parâmetros P, CTC e com os metais Fe, Cr, Zn oriundos da digestão total (Figura 2c, PCA cujas duas primeiras componentes explicam 70,21% dos dados obtidos) indicando uma semelhança entre eles. Por outro lado, os metais Fe, Cr, Cu, Zn extraídos parcialmente apresentaram uma associação com os parâmetros MO, N, granulometria fina (silte e argila). Porém, os parâmetros pH, salinidade, granulometria grossa (areia) e o Cu vindo da digestão total não apresentaram semelhança com nenhuma outra variável

A área urbana destaca-se pelo elevado teor de P (Tabela 3). Esse parâmetro, por sua vez, difere significativamente dos outros ambientes, o que indica o uso de fertilizantes e corretivos, comprovado também pelo elevado pH em relação às encostas com solos ácidos, pois a coleta foi feita em praças, principalmente, e jardins. Na área urbana, a PC1 e PC2 explicaram 58,83% da variância total dos dados (Figura 2d), com os metais parcialmente extraídos e aqueles oriundos da digestão total tiveram o comportamento semelhante, associado ao pH e CTC (1ª componente) e, secundariamente, associado à fina granulometria, MO e P (2ª componente).

### **3.4 Conclusão**

Os ambientes de manguezal, apicum, encosta e área urbana apresentaram diferenças significativas em relação a diversos parâmetros físico-químicos e concentração de metais avaliados.

A depender do ambiente, os metais extraídos parcialmente e totalmente podem apresentar uma distribuição e comportamento semelhante (apicuns e áreas urbanas) ou diferente (manguezais e encostas).

Quando o comportamento é diferenciado, a concentração de metais extraídos parcialmente está mais relacionada à presença de argila e silte e à presença de MO. Neste caso, os metais extraídos totalmente apresentam semelhança com a distribuição de P e, para as encostas, também da CTC. Nesta condição, a concentração total de metais não aponta, diretamente, para locais de maior disponibilidade de metais (avaliada pela extração parcial).

Quando o comportamento é semelhante, os parâmetros argila-silte, P, pH, CTC e MO assumem um papel compartilhado na distribuição dos metais.

Chama a atenção à elevada concentração de metais, sobretudo extraídos totalmente, na região da Fábrica de Asfalto, o que demanda maiores estudos que visem verificar a contribuição natural e antrópica desses metais para os solos locais.

### 3.5 Agradecimentos

Este trabalho foi realizado com apoio financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia – FAPESP, projeto 4493/2009 – “Disponibilidade de metais traço na Baía de Todos os Santos”.

### 3.6 Referências

- ANJOS, M. S. **Avaliação de cádmio, cobre, chumbo e zinco em solos próximos a uma metalúrgica no município de Santo Amaro da Purificação/BA**. 2005. Dissertação (Mestrado em Geoquímica e Meio Ambiente) - Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2005.
- ANTUNES, M.; DILLON, D. B.; CRESPO, J. S.; GIOVANOLA, M. Avaliação dos parâmetros físico-químicos e do teor de metais em amostras de sedimento de uma microbacia gaúcha. **Geochimica Brasiliensis**, v. 22, n. 3, p. 178-188, 2008.
- ASSUMPÇÃO, H. C. P.; HADLICH, G. M.; UCHA, J. M. Distribuição espacial de metais traço no município de Madre de Deus, Bahia. **Cadernos de Geociências**, v. 8, n. 2, p. 71-81, 2011.
- ASTM. American Society for Testing and Materials. **Standard practice for Extraction of Trace Elements From Sediments**, v.11, n. 2, 1992.
- CAMPONELLI, K. M.; LEV, S. M.; SNODGRASS, J. W.; LANDA, E. R.; CASEY, R. E. Chemical fractionation of Cu and Zn in stormwater, roadway dust and stormwater pond sediments. **Environmental Pollution**, v. 158, p. 2143-2149, 2010.
- EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de solos. **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. ver. atual. Rio de Janeiro. Embrapa-CNPS, 1997.
- FAVAS, P. J. C.; PRATAS, J.; GOMES, M. E. P.; CALA, V. Selective chemical extraction of heavy metals in tailings and soils contaminated by mining activity: Environmental implications. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 111, p. 160–171, 2011.
- GARCIA, K. S.; OLIVEIRA, O. M. L.; QUEIROZ, A. F. S.; ARGÔLO, J. L. Geoquímica de sedimentos de manguezal em São Francisco do Conde e Madre de Deus – Ba. **Geochimica Brasiliensis**, v. 21, n. 2, p. 167-179, 2007.
- GLEYZES, C.; TELLIER, S.; ASTRUC, M. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. **Trends in analytical chemistry**, v. 21, n. 6+7, 2002.

- GUSIATIN, Z. M.; KLIMIUK, E. Metal (Cu, Cd and Zn) removal and stabilization during multiple soil washing by saponin. **Chemosphere**, v. 86, p. 383-391, 2012.
- HADLICH, G. M.; CELINO, J. J.; UCHA, J. M. Diferenciação físico-química entre apicuns, manguezais e encostas na Baía de Todos os Santos, Nordeste do Brasil. **Geociências**, v. 29, n. 4, p. 633-641, 2010.
- HADLICH, G. M.; CELINO, J. J.; UCHA, J. M. Apicuns na Baía de Todos os Santos: distribuição espacial, descrição e caracterização física e química. In: Queiroz, A. F. S.; CELINO, J. J. (coordenadores), **Avaliação de ambientes na Baía de Todos os Santos: aspectos geoquímicos, geofísicos e biológicos**. Salvador: UFBA, p 57-72, 2008.
- IUPAC. International Union of Pure and Applied Chemistry. Nomenclature, symbols, units and their usage in spectrochemical analysis-III, **Spectrochimica Acta**, v. 338, p. 247-269, 1975.
- LICHT, O. A. B. **Prospecção geoquímica: princípios, técnicas e métodos**. Rio de Janeiro: PCRM, 1998.
- MEURER, E. J. **Fundamentos de química do solo**. Porto Alegre: Gênese, 2000.
- NACHTIGALL, G. R.; NOGUEIROL, R. C.; ALLEONI, L.R.F. Extração seqüencial de Mn e Zn em solos em função do pH e adição de cama-de-frango. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.13, n.3, p.240–249, 2009.
- NETO MOITA, J. M.; MOITA, G. C. Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. **Química Nova**, v. 21, n. 4, p. 467-469, 1998.
- NOWACK, B.; SCHULIN, R.; LUSTER, J. Metal fractionation in a contaminated soil after reforestation: Temporal changes versus spatial variability. **Environmental Pollution**, v. 158, p. 3272-3278, 2010.
- OTERO, O. M. F.; BARBOSA, R. M.; QUEIROZ, A, F. S.; CASTRO, A. M.; MACÊDO, B. L. F. Valores de referência para metais traço nos sedimentos de manguezais da baía de Todos os Santos. In: Queiroz, A. F. S.; CELINO, J. J. (coordenadores). **Avaliação de ambientes na Baía de Todos os Santos: aspectos geoquímicos, geofísicos e biológicos**. Salvador: UFBA, p. 101-114, 2008.
- SCHAEFFER-NOVELLI, Y. **Manguezal ecossistema entre a terra e o mar**. São Paulo, 1995.
- STATSOFT INC. **Statistica Versão 7.0**. Statsoft®, Tulsa (OK): USA. 2004
- ROCHA, J. C., ROSA, A. H., CARDOSO, A. A. **Introdução à química ambiental**. 2. ed. Porto Alegre. Bookman, 2009.
- ROSSI, M.; MATTOS, I. F. A. Solos de mangue do estado de São Paulo: caracterização química e física. **Revista do Departamento de Geografia**, v. 15, p.101–113, 2002.
- UCHA, J. M.; HADLICH, G. M.; CELINO, J. J. Apicum: transição entre solos de encostas e de manguezais. **Revista E. T. C.**, p. 58-63, 2008.
- United States. Environmental Protection Agency, EPA 3052, Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices. Washington, 1996.
- QUEIROZ, A. F. S.; CELINO, J. J. Manguezais e ecossistemas estuarinos da Baía de Todos os Santos. In: Queiroz, A. F. S.; CELINO, J. J. (coordenadores), **Avaliação de ambientes**

**na Baía de Todos os Santos:** aspectos geoquímicos, geofísicos e biológicos. Salvador: UFBA, p. 39-58, 2008.

VIOLANTE, A.; COZZOLINA, V.; PERELOMOV, L.; CAPORALE, A. G.; PIGNA, M. Mobility and bioavailability of heavy metals and metalloids in soil environments. **J. Soil. Sci. Plant. Nutr.**, v. 10, n. 3, 268-292, 2010.

WANG, X.; LI, Y. Distribution and fractionation of heavy metals in long-term and short-term contaminated sediments. **Environmental Engineering Science**, v. 29, n. 7, p. 617-622, 2012.

WATERLOT, C.; PRUVOT, C.; CIESIELSKI, H.; DOUAY, F. Effects of a phosphorus amendment and the pH of water used for watering on the mobility and phytoavailability of Cd, Pb and Zn in highly contaminated kitchen garden soils, **Ecological Engineering**, v. 37, p. 1081–1093, 2011.

## 4 ASPECTOS TEÓRICOS SOBRE PROCEDIMENTOS DE FRACIONAMENTO QUÍMICO

**Resumo.** Os procedimentos de fracionamento químico ou extração sequencial são desenvolvidos com o intuito de avaliar a disponibilidade, distribuição e/ou mobilidade de um ou mais metais nas frações geoquímicas de solos e sedimentos. Na literatura são apresentados vários esquemas para o fracionamento químico, sendo que o método de Tessier e colaboradores (1979) é um dos mais citados, tendo sido adaptado por diversos autores com a finalidade de melhorar a seletividade da extração dos metais em diferentes frações geoquímicas. O objetivo deste trabalho foi rever alguns métodos de fracionamento químico na literatura em termos dos reagentes e condições experimentais utilizadas na avaliação de solos e sedimentos contaminados baseados principalmente no método de Tessier.

**Palavras chave:** Extração sequencial, Solos, Sedimentos, método Tessier.

**Abstract.** The procedures for chemical fractionation or sequential extraction are developed in order to assess the availability, distribution and/or mobility of one or more metals in the geochemical fractions of soils and sediments. In the literature various schemes are presented for the chemical fractionation, and the method hereby of Tessier et al. (1979) is the most used, having been adapted by various authors in order to improve selectivity of the extraction of the metals in different geochemical fractions. The objective of this study was to review some methods of chemical fractionation in the literature in terms of reagents and experimental conditions used in the evaluation of soils and sediments based primarily on the method of Tessier.

**Keywords:** Sequential extraction, Soils, Sediments, Tessier protocol.

### 4.1 Introdução

Os metais contidos nos solos e sedimentos distribuem-se de forma diversa nas frações geoquímicas em diferentes condições ambientais. Esses metais podem ser extraídos seletivamente com a utilização de reagentes apropriados numa concentração específica sob condições experimentais exclusivas de temperatura, pH e tempo de extração para cada fração (BOSSO; ENZWEILER, 2008; RAO et al., 2008; RAURET, 1998).

Os métodos de fracionamento químico são designados para avaliar os metais associados desde a fração trocável até os metais que estão fortemente ligados na fração residual (GAO; CHEN, 2012). Desse modo, constata-se a presença de metais com maior disponibilidade para o ambiente, como aqueles presentes na fase trocável e associada aos carbonatos, ou mais estáveis, de menor mobilidade e/ou disponibilidade ligada às frações óxido-hidróxido de Fe-Mn e matéria orgânica; por último, a fração residual, fração em que o metal não está potencialmente disponível para o ambiente sob condições naturais (COSTA

et al., 2002; GLEYZES et al. 2002; KENNEDY et al., 1997; RAO et al., 2008; TESSIER et al., 1979; VIOLANTE et al., 2010).

Os esquemas de fracionamento sempre começam com um extrator mais fraco e terminam com a abertura da amostra (GLEYZES et al. 2002; RAO et al., 2008; MIRETZKY et al. 2011). Esse tipo de extração se processa da seguinte maneira: o resíduo da primeira extração é utilizado como matéria-prima para a segunda extração, e assim sucessivamente (KENNEDY et al., 1997; LÃ et al., 2003; RAO et al., 2008, TESSIER et al., 1979). Dessa forma estes métodos podem representar um indicativo da força de ligação dos poluentes para uma mobilização ao longo do tempo, devido a alterações químicas no ambiente (KENNEDY et al., 1997; OLIVEIRA, 2000; RASHED et al. 2011).

Em amplas revisões dos métodos de fracionamento químico, Gleyzes et al. (2002) e Rao et al. (2008) demonstraram que os diferentes procedimentos variam no número das frações geoquímicas, nas condições experimentais de temperatura, pH e tempo de extração, como também na concentração e tipo de reagente usado em cada etapa do método.

Nesse contexto, o objetivo deste trabalho consiste num levantamento e discussão de alguns métodos de fracionamento químico utilizados em solos e sedimentos, com relação aos parâmetros utilizados no processo de extração, como pH, tipo e concentração do reagente utilizado em cada fração, temperatura, tempo de extração e volume. Tomou-se como base para este estudo o método proposto por Tessier et al. (1979).

## **4.2 Métodos de fracionamento químico**

Os métodos de fracionamento químico têm sido aplicados por diversos autores, com o intuito de avaliar a distribuição, mobilidade e disponibilidade dos metais nas frações ou fases geoquímicas de solos e sedimentos (GAO; CHEN, 2012; RASHED et al., 2011; RELIĆ et al., 2010; SOUZA et al., 2011). Dentre os métodos citados na literatura, o método de Tessier et al. (1979) é um dos que mais tem sido empregado, seja na sua total reprodução ou por algum tipo de adaptação, como é o caso, por exemplo, do método utilizado por Mahan et al. (1987) que adaptou um forno de microondas, no procedimento do fracionamento químico, para extrair os metais (Ca, Fe, Cr, Mn, Pb e Zn) nas cinco etapas da extração sequencial das amostras de sedimento e Mahanta e Bhattachary (2011), Miretzky et al. (2011), Singh et al. (2007) empregaram o forno de microondas na fração residual. Outro exemplo de adaptação que pode ser citado foi à inversão na ordem de extração, na qual a fração da matéria orgânica vem logo após a fração trocável, feita nos trabalhos de Gomes et al. (1997) e Schultz et al. (1998). Esses autores justificam esta inversão afirmando que a matéria orgânica possivelmente pode inibir as reações de outras frações geoquímicas.

O método de Tessier et al. (1979) se processa em cinco frações geoquímicas operacionalmente definidas: trocável, ligados a carbonatos, óxidos de Fe e Mn, matéria orgânica e residual aplicado, inicialmente, em amostras de sedimentos de fundo para extrair os seguintes metais: Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe, Mn. No Quadro 1 estão relacionados alguns métodos de fracionamento químico baseados no método de Tessier et al. (1979), aplicados às amostras de solos e sedimentos.

**Quadro 1.** Alguns métodos de extrações sequenciais aplicados em amostras de solos e sedimentos

Amostra	Elementos extraídos	Referências
Sedimento	Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe, Mn	Tessier et al. (1979)
Sedimento	Ca, Fe, Cr, Mn, Pb, Zn	Mahan et al. (1987)
Solo	Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Pb	Arunachalam et al. (1996)
Solo	Cu, Pb, Zn	Kabala e Singh (2001)
Sedimento	Pb, Zn, Cu, Ni	Kheboian e Bauer (1997)
Sedimento	Zn, Cd, Pb, Ni, Cu, Cr, Fe, Mn	Sakan et al. (2007)
Sedimento	Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn	Bevilacqua et al. (2009)
Solo	Ni	Reis (2002)
Solo	Cd	Mann e Ritchie (1993)
Solo	Cd, Pb, Zn, Cu, Mn, Fe	Jaradat et al. (2006)
Solo	Pb, Cd	Costa et al. (2007)
Solos	Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn	Gomes et al. (1997)
Sedimento	Pb, Zn, Cr, Cu, Cd, Ba, Mn, Fe, Al	Oliveira (2000)
Sedimento	As, Cr, Cu, Cd, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Zn	Ariza et al. (2000)
Solo	Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn	Mahanta e Bhattachary (2011)
Solo	Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn	Han et al. (2003)
Solo	Cd, Cu, Pb, Zn	Nowack et al. (2010)
Solo	Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Cd	Miretzky et al. (2011)
Sedimento	Cu, Zn, Pb, Cd	Wang e Li (2012)
Sedimento	As, Cd, Pb, Zn	Espinosa et al. (2009)
Solo	As, Cr, Cu	Nordmark et al. (2011)
Solo	Pb, Cu, Cr, Zn, As, Sn	Ashraf et al. (2011)
Sedimento	Mn, Fe, Mg, Ca, K, Ni, Zn, Pb, Cu, Cr	Relić et al. (2010)
Sedimento	Cd, Co, Cu, Pb	Rashed et al (2011)
Sedimento	Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, Ti, V, Zn	Singh et al. (2007)
Sedimento	Pb, Cd	Chakraborty et al. (2012)
Solo e sedimento	Zn, Cu	Camponelli et al. (2010)
Sedimento	Cu, Pb, Zn, Mn, Fe	Frankowski et al. (2010)
Sedimento	Pb, Zn, Cr, Cu, Cd, Ba, Mn, Fe, Al	Oliveira (2000)

A classificação das frações geoquímicas utilizadas por Tessier et al. (1979) no fracionamento químico foi alterada por outros autores como, por exemplo, Land et al. (1999), Bevilacqua et al. (2009) e Favas et al. (2012), que dividiram a fração óxido-hidróxido de Fe-Mn: a fração facilmente redutível, que engloba os óxidos de Fe-Mn cristalino, e a fração

moderadamente redutível, onde está contida o óxido de ferro amorfo. Outros trabalhos como de Bevilacqua et al. (2009); Han et al. (2003); Herck; Vandecasteele, (2001); Kabala; Singh (2001); Kummer et al. (2011); Lei et al. (2010); Nowack et al. (2010); Sakan et al. (2007), também apresentaram uma alteração na classificação das frações feita por Tessier et al. (1979). As frações geoquímicas classificadas por Tessier e colaboradores (1979) serão discutidas a diante com relação aos parâmetros utilizados em cada uma delas.

#### 4.2.1 Fração trocável

Na fração trocável ocorre uma troca de íons nos sítios de carga negativa com os íons em solução (GOMES et al., 1997; SAGER, 1999) e normalmente nessa fração são utilizados sais neutros (BEVILACQUA et al. 2009), por exemplo, os sais  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{BaCl}_2$  empregados nos métodos de extração aplicados por Reis (2002), Mann e Ritchie (1993), Costa et al. (2007), respectivamente.

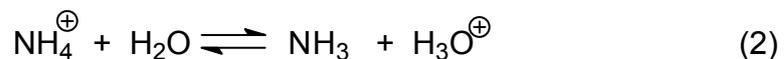
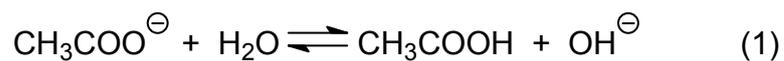
Os sais neutros contêm cátions com características químicas similares dos elementos que se deseja extrair, promovendo o seu deslocamento para a solução extratora (ARIZA et al., 2000; HALL, 1998). Esses sais são oriundos de um ácido forte com uma base forte, ao qual não sofrem uma hidrólise considerável, o que não afeta o pH nos locais de troca iônica (RAO et al. 2008). O Quadro 2 demonstra alguns reagentes utilizados nesta fração, sendo que alguns autores utilizam a água deionizada para extrair os metais com maior disponibilidade para o ambiente.

**Quadro 2.** Reagentes utilizados para extrair metais com fraca interação com a fase sólida

Reagente / Concentração	pH	Condição Experimental	Referência
8 mL de 1 mol L <sup>-1</sup> MgCl <sub>2</sub>	7	1 h	Tessier et al. (1979)
20 mL de 1 mol L <sup>-1</sup> MgCl <sub>2</sub>	7	4 min	Mahan et al. (1987)
1 mol L <sup>-1</sup> CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>	7	22°C, 2h	Sakan et al. (2007)
50 mL de 1 mol L <sup>-1</sup> NH <sub>4</sub> OAc	7	2h	Bevilacqua et al. (2009)
15 mL de 0,1mol L <sup>-1</sup> Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	2h	Reis (2002)
20 mL de Água deionizada	-	20°C, 1h	Kabala e Singh (2001)
20 mL de 1 mol L <sup>-1</sup> NH <sub>4</sub> OAc	7	2h	Kabala e Singh (2001)
0,01mL de 1 mol L <sup>-1</sup> NH <sub>4</sub> OAc	-	20°C, 1h	Arunachalam et al. (1996)
1 mol L <sup>-1</sup> MgCl <sub>2</sub>	7	1h	Kheboian e Bauer (1987)
0,005 mol L <sup>-1</sup> KCl	-	30 min	Mann e Ritchie (1993)
0,1 mol L <sup>-1</sup> BaCl <sub>2</sub>	-	17h	Mann e Ritchie (1993)
8 mL de 0,5mol L <sup>-1</sup> MgCl <sub>2</sub>	7	25°C, 20min	Jaradat et al. (2006)
Água deionizada	-	-	Costa et al. (2007)
0,1 mol L <sup>-1</sup> Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	-	Costa et al. (2007)
5 mL 0,005mol L <sup>-1</sup> KCl	-	30 min	Gomes et al. (1997)
10 mL 0,1mol L <sup>-1</sup> BaCl <sub>2</sub>	-	1h	Gomes et al. (1997)
20mL NH <sub>4</sub> OAc 1 mol L <sup>-1</sup>	7	2h, 20°C	Oliveira (2000)

O  $MgCl_2$ , utilizado no método Tessier, é também utilizado nos procedimentos de Camponelli et al. (2010), Mahan et al. (1987), Mahanta e Bhattacharyya (2011), Kheboian e Bauer (1987), Tessier et al. (1979), Rashed et al. (2011), Singh et al. (2007). Para Gleyzes et al. (2002) e Hall (1998), esse reagente tem a vantagem de não atacar a matéria orgânica, silicatos ou metais ligados ao enxofre, sendo seletivo na remoção dos metais fracamente adsorvidos; além disso, possui fraca capacidade de formar complexos. Esses autores também afirmam que os cátions divalentes são mais efetivos na substituição dos metais do que os cátions monovalentes.

Outros sais, como  $NH_4NO_3$  empregado nos trabalhos de Han et al. (2003), Nowack et al. (2010),  $NH_4OAc$  usado nos métodos de Kabala e Singh (2001), Bevilacqua et al. (2009), Arunachalam et al. (1996), Relić et al. (2010) e  $CH_3COONa$  adotado no método de Sakan et al. (2007), também são utilizados na fração trocável. Estes porém, podem alterar o pH do meio reacional, seja na sua diminuição, com os sais de amônio, ou elevação, por sais de acetato. Essa situação pode ser representada pelas equações 1 e 2.



Na Equação 1 o íon acetato reage com a molécula de água promovendo a formação do íon  $OH^-$ , que irá interferir no pH do meio aumentando-o; já na Equação. 2 os íons  $H_3O^+$  são formados devido à dissociação do íon  $NH_4^+$  o que proporcionará uma diminuição no pH devido à espécie formada nesta dissociação.

Segundo Bevilacqua et al. (2009), o  $NH_4OAc$  remove satisfatoriamente o Zn, Cu e Mn, pois o íon  $NH_4^+$  promove a substituição de íons nos sítios trocáveis entre as camadas. Já os íons acetato formam complexos ligeiramente mais estáveis quando comparados com os compostos formados a partir do íon cloreto, porém a utilização deste reagente pode atacar a fração carbonática demonstrando, assim, uma desvantagem (GLEYZES et al., 2002, HALL, 1998). Outra desvantagem que pode ser citada é a dificuldade apresentada nas determinações analíticas devido à formação de compostos que vão interferir na determinação do metal (ARUNACHALAM et al., 1996; ARIZA et al., 2000).

Alguns autores, como Gomes et al. (1997), Herck; Vandecasteele (2001), Kabala e Sigh (2001), Costa et al. (2007), Buanuam; Wennrich (2011) e Favas et al. (2012), utilizaram água deionizada para extrair metais solúveis em água sem troca iônica, sendo que a metodologia empregada por Kabala e Sigh (2001) não foi satisfatória para a extração de Pb; possivelmente este metal estava associado mais fortemente com as frações geoquímicas. No trabalho de Costa et al. (2007) o Pb foi detectado em pequenas variações nos seis tipos

de solos estudados, sendo provável que os sítios trocáveis poderiam estar saturados e, portanto, o Pb poderia ser facilmente removido. Gomes et al. (1997) também utilizou o KCl, numa concentração de  $0,005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  para extrair os metais solúveis e  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{BaCl}_2$  para a fração trocável.

#### 4.2.2 Fração carbonática

A fração carbonática reúne os metais ligados aos carbonatos. Nesta fração, o efeito tampão causado pela presença de carbonatos nos sedimentos, por exemplo, é responsável pela retenção dos metais (OLIVEIRA et al., 2009) devido a formação de compostos que possivelmente serão precipitados. Este efeito surge quando os carbonatos em meio aquoso reagem com as moléculas de água fazendo com que haja um aumento no pH de hidrólise para alguns metais (CARVALHO, 1995). Desse modo, em valores menores de pH os metais são solubilizados (GLEYZES et al., 2002), como é o caso, por exemplo, do  $\text{CdCO}_3$  que é formado na condição de pH neutro, com a diminuição deste parâmetro o Cd ligado ao carbonato é liberado para o ambiente (YANG et al., 2009). Sendo assim, esta fração é sensível a variações nos valores de pH do ambiente.

No Quadro 3 são mostrados alguns reagentes utilizados para extração de metais ligados aos carbonatos.

**Quadro 3.** Reagentes utilizados na fração carbonática para extrair metais ligados aos carbonatos

Reagente / Concentração	pH	Condição experimental	Referência
8 mL de $1 \text{ mol L}^{-1}$ NaOAc / HOAc	5	5h	Tessier et al. (1979)
20 mL de $1 \text{ mol L}^{-1}$ NaOAc / HOAc	5	5min	Mahan et al. (1987)
$0.6 \text{ mol L}^{-1}$ HCl / $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$	-	$22^\circ\text{C}$ , 12h	Sakan et al. (2007)
50 mL de $1 \text{ mol L}^{-1}$ NaOAc / $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ HOAc	-	5h	Bevilacqua et al. (2009)
15 mL de $1 \text{ mol L}^{-1}$ NaOAc / HOAc	-	-	Reis (2002)
20 mL de $1 \text{ mol L}^{-1}$ $\text{NH}_4\text{OAc}$	5	2h	Kabala e Singh (2001)
10 mL de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ HOAc	-	$20^\circ\text{C}$ , 1h	Arunachalam et al. (1996)
$1 \text{ mol L}^{-1}$ NaOAc	5	5h	Kheboian e Bauer (1987)
8 mL de $1 \text{ mol L}^{-1}$ NaOAc / HOAc	5	5h	Jaradat et al. (2006)
20 mL de NaOAc $1 \text{ mol L}^{-1}$	5	12h, $25^\circ\text{C}$	Oliveira (2000)

De acordo com o Quadro 3 o sistema de extração acetato de sódio / ácido acético,  $\text{CH}_3\text{COONa}$  /  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , em pH 5 é o mais utilizado, pois estes reagentes dissolve o carbonato de cálcio. Porém, tem a desvantagem de atacar espécies metálicas

especificamente sorvidas em alguns sítios da superfície de argilominerais, matéria orgânica e óxidos-hidróxidos de Fe-Mn (GLEYZES et al., 2002). A solubilização completa dos carbonatos depende de alguns fatores como: tamanho das partículas sólidas, a quantidade e a natureza dos carbonatos na amostra (SCHULTZ et al., 1998; GLEYZES et al., 2002).

Gleyzes et al. (2002) afirma que concentrações elevadas de Mn podem ser frequentemente encontradas no extrato  $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COONa}$ . A explicação para este fato é que o Mn extraído estaria num estado reduzido, não sendo, portanto, derivado de um ataque parcial aos óxidos de Fe / Mn. Esta é também uma conclusão do estudo realizado por Tessier et al. (1979). Para Nascimento et al. (2002) a adsorção e dessorção do Mn depende do pH, pois ele tem pouca afinidade com os sítios específicos das frações geoquímicas do solo. Com isso, a forma reduzida do  $\text{Mn}^{2+}$  pode substituir  $\text{Mg}^{2+}$ , bem como  $\text{Ca}^{2+}$  em minerais de carbonatos (ARUNACHALAM et al., 1996).

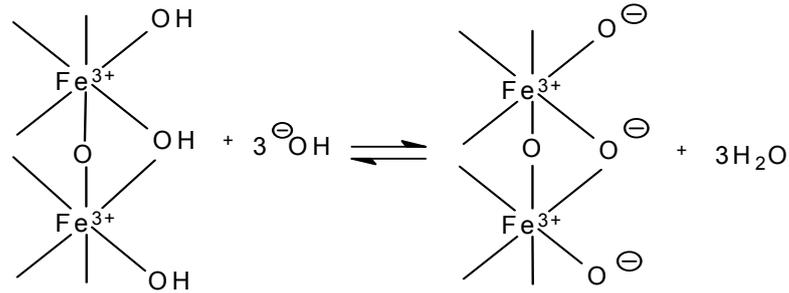
#### **4.2.3 Fração óxido-hidróxido de Fe-Mn**

Os óxidos-hidróxidos de Fe e Mn têm a capacidade de capturar ou adsorver íons metálicos, sendo assim, eles são controladores da adsorção de metais nos solos. A adsorção dos íons metálicos depende dos sítios de carga negativas (VIOLANTE et al., 2010), que por sua vez, são influenciados pelo potencial redox associado ao pH, pois uma variação no potencial redox gera dissoluções e precipitações ou co-precipitações à medida que o sistema se torna mais oxigenado (LICHT, 1998). Desse modo, a fração óxido-hidróxido é suscetível às variações de pH e condições redox.

Segundo Muniz et al. (1996), Gomes et al. (1997), Sodr e et al. (2001), Oliveira et al. (2011) e Violante et al. (2010), a adsorção dos metais nesta fração ocorre atrav es de intera es eletrostáticas ou covalentes com o grupo OH e o elemento O que estão presentes nos  oxidos-hidróxidos de Fe e Mn. A Figura 1 demonstra os sítios de carga negativa oriundos da dissociação do hidr g nio presente no grupo OH dos  oxidos de Fe. Desse modo, os pares de elétrons livres sobre o átomo de O (que atuará como uma base de Lewis) irão interagir eletrostaticamente com o  ion met lico ( cido de Lewis), promovendo a sua retenção.

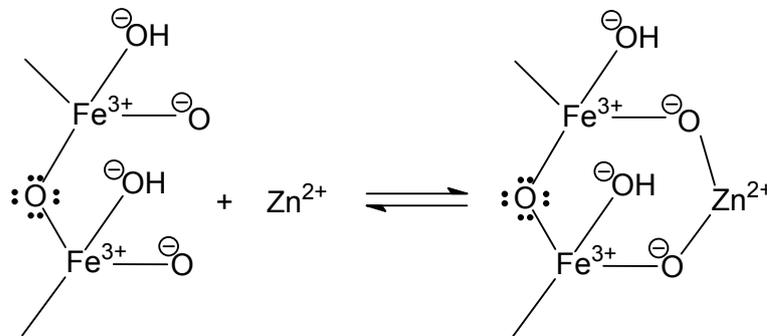
Para o exemplo dado na Figura 2, o  oxido de Fe (base de Lewis) tem afinidade por ácidos duros de Lewis ( ons metálicos de carga positiva) devido   baixa polarizabilidade (pouca distorção da nuvem eletr nica). Com isso, a interação entre a superfície do  oxido de Fe   de caráter duro, possibilitando uma forte interação entre as espécies (MUNIZ et al., 1996).

**Figura 1.** Dissociação do grupo OH gerando sítios de carga negativa (Adaptado de Meurer, 2000)



Como exemplo tem-se a retenção do Zn, na Figura 2, via interação eletrostática em pH elevado.

**Figura 2.** Esquema adaptado de Muniz et al. (1996) para a adsorção do Zn.



O óxido de Mn, também presente nesta fração, precipita mais lentamente que o óxido de Fe; apesar disso, a substituição isomórfica e a penetração dos íons metálicos no interior de sua estrutura mineralógica são mais amplas e complexas. Esse fato é decorrente da variação do seu estado de oxidação, fazendo com que este óxido tenha uma maior capacidade de retenção dos metais (LICHT, 1998; VIOLANTE et al., 2010).

Os reagentes utilizados na fração óxido-hidróxido são comumente agentes redutores para haver a liberação dos metais, por exemplo, o ácido ascórbico,  $C_6H_8O_6$  (GLEYZES et al., 2002; RELIĆ et al., 2010), pois os íons  $Fe^{2+}$  e  $Mn^{2+}$  tendem a permanecer em solução sob essas condições (LICHT, 1998; GOMES et al. 1997).

No Quadro 4 observa-se as condições experimentais e os reagentes utilizados em alguns métodos do fracionamento químico para a fração óxido-hidróxido Fe-Mn. Nota-se a predominância do uso de hidroxilamina ( $NH_2OH.HCl$ ), inicialmente adotado no método Tessier.

A  $NH_2OH.HCl$  dissolve diferentes formas de óxidos de Fe-Mn. Essa esta dissolução depende do pH, concentração do reagente e tempo de extração. Oliveira et al. (1999) estudou a extração do Zn em solos e utilizou a  $NH_2OH.HCl$  com uma variação na concentração e pH para solubilizar o metal traço nas frações óxido de Mn e óxido de Fe

amorfo. Esse reagente, em temperaturas elevadas (como ocorre no método de Tessier), pode provocar o surgimento de novos sítios de adsorção aos quais os metais podem se readsorver (LÃ et al., 2003), o que demonstra um problema na sua utilização.

**Quadro 4.** Condições experimentais e os reagentes utilizados em alguns métodos de extração sequencial para a fração óxido-hidróxido Fe-Mn

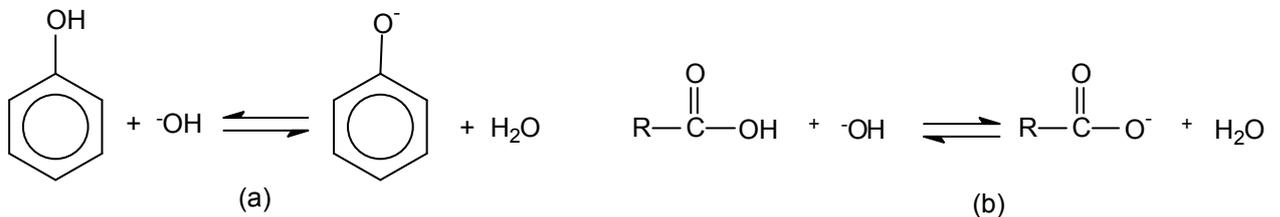
Reagente / Concentração	pH	Condição Experimental	Referência
20 mL de 0,04 mol L <sup>-1</sup> NH <sub>2</sub> OH.HCl / 25% (v/v) HOAc	-	96°C, 6h	Tessier et al. (1979)
20 mL de 0,04 mol L <sup>-1</sup> NH <sub>2</sub> OH.HCl / 25% (v/v) HOAc	-	4min	Mahan et al. (1987)
0,2 mol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / 0,2 mol L <sup>-1</sup> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-	22°C, 10h	Sakan et al. (2007)
50 mL de 0,01 mol L <sup>-1</sup> NH <sub>2</sub> OH.HCl	2	12h	Bevilacqua et al. (2009)
0,1 mol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / 0,2 mol L <sup>-1</sup> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	3	24h	Bevilacqua et al. (2009)
20 mL de 0,2 mol.L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / 0,2 mol L <sup>-1</sup> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / 0,1 mol L <sup>-1</sup> C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	3	95°C, 30min	Reis (2002)
20 mL de 0,04 mol L <sup>-1</sup> NH <sub>2</sub> OH.HCl / 25% (v/v) HOAc	-	6h	Kabala e Singh (2001)
10 mL de HOAc 25% (v/v) / 70mg NH <sub>2</sub> OH.HCl	-	-	Arunachalam et al. (1996)
0,04 mol L <sup>-1</sup> NH <sub>2</sub> OH.HCl / 25% (v/v) HOAc	-	96°C, 5h	Kheboian e Bauer (1987)
0,2 mol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / 0,2mol L <sup>-1</sup> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / 0,1 mol L <sup>-1</sup> C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	3	4h	Mann e Ritchie (1993)
20 mL de 0,04 mol L <sup>-1</sup> NH <sub>2</sub> OH.HCl / 25% (v/v) HOAc	-	96°C, 6h	Jaradat et al. (2006)
20 mL 1,25 mol L <sup>-1</sup> NaOH	-	75°C, 1h	Gomes et al. (1997)
20 mL 0,2 mol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / 0,2 mol L <sup>-1</sup> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / 0,1 mol L <sup>-1</sup> C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	-	4h	Gomes et al. (1997)
40 mL de 0,1 mol L <sup>-1</sup> NH <sub>2</sub> OH.HCl / 25% (v/v) HOAc	2	6h, 96°C	Oliveira (2000)

O sistema extrator oxalato de amônio/ácido oxálico, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> / H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, remove os metais associados aos óxidos de Fe, Al e Mn mal cristalizados por reação de complexação (GOMES et al. 1997) e foram utilizados pelos seguintes autores: Sakan et al. (2007); Bevilacqua et al. (2009); Reis (2002); Mann e Ritchie (1993); Relić et al. (2010); Buanuam e Wennrich (2011). Em temperatura ambiente e no escuro, é utilizado para dissolver óxidos de Mn (GLEYZES et al., 2002), sendo que, nesse mesmo sistema o óxido de Fe cristalino pode ser dissolvido (OLIVEIRA et al., 1999).

#### 4.2.4 Matéria orgânica

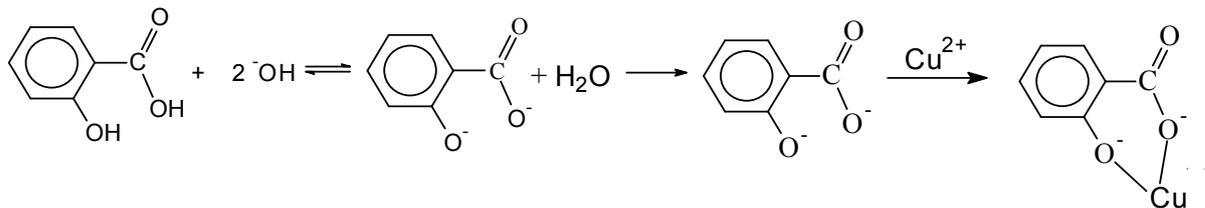
Os compostos orgânicos presentes nesta fração contêm um largo número de sítios de carga negativa, comportando-se como um sistema complexante natural. Esses sítios tornam-se dependentes dos valores de pH (MEURER, 2000; VIOLANTE et al., 2010), pois em valores maiores de pH a carga negativa de alguns grupos funcionais estarão disponíveis para atrair os cátions metálicos (GLEYZES et al., 2002). Na Figura 3 é possível ver os pontos de carga negativa aos quais o metal será atraído.

**Figura 3.** Reações dos grupos: (a) fenólico e (b) carboxilato em elevados valores de pH.



A retenção dos metais é atribuída à formação de complexos estáveis. O Cu, por exemplo, forma compostos estáveis com os grupos R-COOH e R-OH (fenólico) que compõem a matéria orgânica (ASHRAF et al., 2011; COSTA, 2005; GOMES et al., 1997; JARADAT et al., 2006; MAHANTA; BHATTACHARYYA, 2011; RASHED et al., 2011; SODRÉ et al., 2001; SOUZA et al., 2011; RELIĆ et al., 2010; GUSIATN; KLIMIUNK, 2012), sendo reconhecida na literatura a associação do Cu com a matéria orgânica.

**Figura 4.** Complexação do Cu com compostos orgânicos (Adaptado de Meurer, 2000)



Os compostos orgânicos apresentam um elevado grau de seletividade para íons divalentes quando em comparação com íons monovalentes (RAO et al., 2008; SOUZA et al., 2011) podendo ser sugerida a formação de complexos de esfera interna com estruturas circulares de cinco ou seis membros com os grupos funcionais (VIOLANTE et al., 2010; SOUZA et al., 2011).

Em condições oxidantes ocorre a degradação da matéria orgânica e consequentemente os metais são liberados (ASHRAF et al., 2011; LICHT, 1998; RAO et al., 2008; GLEYZES et al., 2002; TESSIER et al., 1979). Então, os reagentes utilizados nesta

fração deverão oxidar a matéria orgânica em pH baixo para que haja a liberação dos metais. Gleyzes et al. (2002) afirma que na degradação da matéria orgânica com peróxido de hidrogênio,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , o  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  é formado e pode atacar os óxidos de Fe. Porém, Schultz et al. (1999) utilizaram o hipoclorito de sódio,  $\text{NaOCl}$ , na degradação da matéria orgânica e este, por sua vez, se mostrou eficiente nesta função, porém este mesmo reagente pode atacar a fração carbonática. Em contrapartida, o pirofosfato de sódio,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , ou potássio,  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , pode ser usado como alternativa para extrair seletivamente os elementos Ca, Al ou Fe associados aos ácidos húmicos e fúlvicos. No entanto, ocorre uma mínima degradação com os óxidos de Fe-Mn e silicatos (RAO et al., 2008).

O Quadro 5 apresenta os reagentes utilizados nesta fração para alguns métodos de extração sequencial.

**Quadro 5.** Reagentes utilizados na fração oxidativa para alguns métodos de extração sequencial

Reagente / Concentração	pH	Condição experimental	Referência
3 mL de $0,02 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ + 5 mL de 30% $\text{H}_2\text{O}_2$ / 5mL de $3,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_4\text{OAc}$ em 20% (v/v) $\text{HNO}_3$	2	85°C, 5,5h	Tessier et al. (1979)
7,5mL de $0,02 \text{ mol.L}^{-1} \text{ HNO}_3$ + 12,5mL de 30% $\text{H}_2\text{O}_2$ / 12,5mL de $3,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_4\text{OAc}$	2	4min	Mahan et al. (1987)
30% $\text{H}_2\text{O}_2$ / $\text{HNO}_3$	2	85°C, 2h	Sakan et al. (2007)
30% $\text{H}_2\text{O}_2$ + $0,02 \text{ mol.L}^{-1} \text{ HNO}_3$ / $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_4\text{OAc}$ em $\text{HNO}_3$	-	85°C, 12h	Bevilacqua et al. (2009)
5 mL de $\text{NaOCl}$ 5%	8,5	95°C, 30min	Reis (2002)
15 mL de $\text{H}_2\text{O}_2$ 30% / $3,2 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{H}_2\text{O}_2$ 30% em 20% $\text{HNO}_3$	2	80°C, 5,5h	Kabala e Singh (2001)
6 mL de $\text{H}_2\text{O}_2$ 30% + $10 \mu\text{l}$ de $\text{HNO}_3$ conc. / 5mL $\text{HOAc}$	-	90°C, 5,5h	Arunachalam et al. (1996)
$0,02 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ + 30% $\text{H}_2\text{O}_2$ / $0,04 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_4\text{OAc}$	-	85°C, 5,5h	Kheboian e Bauer (1987)
5 -3% $\text{NaOCl}$	8,5	90°C, 15min	Mann e Ritchie (1993)
3mL de $0,02 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ + 5mL de 30% $\text{H}_2\text{O}_2$ / 5mL de $3,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_4\text{OAc}$ em 20% (v/v) $\text{HNO}_3$	2	85°C	Jaradat et al. (2006)
$5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ DPTA}$	5,3	-	Costa et al. (2007)
$0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$	-	-	Costa et al. (2007)
2mL $0,7 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaClO}$	-	95°C, 15min	Gomes et al. (1997)
16mL de $0,02 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ + 30% $\text{H}_2\text{O}_2$ / 20mL de $3,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_4\text{OAc}$ em $\text{HNO}_3$	-	2h, 85°C 1h, 30°C	Oliveira (2000)

#### 4.2.5 Residual

A fração residual engloba os metais ligados à estrutura mineral, que contêm silicatos primários e secundários (BOSSO; WENNRICH, 2008), sendo pouco provável a sua liberação em condições naturais; portanto, são considerados não potencialmente disponíveis (TESSIER, et al., 1979, GLEYZES et al., 2002). Por conta disto, os reagentes utilizados nesta fração são extremamente fortes, podendo-se citar o ácido fluorídrico, HF, ácido perclórico, HClO<sub>4</sub>, que são utilizados no método de Tessier et al. (1979).

Além da utilização de reagentes extremamente fortes, as condições experimentais variam bastante. Essa variação tem o propósito de desfazer a estrutura cristalina onde os metais estão fortemente associados ou inclusos.

O Quadro 6 lista os reagentes utilizados nos métodos de fracionamento químico.

**Quadro 6.** Reagentes utilizados no rompimento da estrutura cristalina

Reagente / Concentração	Condição experimental	Referência
HF – HClO <sub>4</sub>	-	Tessier et al. (1979)
20 mL da mistura (4:1) HNO <sub>3</sub> – HCl	5min	Mahan et al. (1987)
6 mol L <sup>-1</sup> de HCl	85°C, 9h	Sakan et al. (2007)
10 mL de HNO <sub>3</sub>	95°C, 2h	Bevilacqua et al. (2009)
2 mL HNO <sub>3</sub> + 3 mL HCl + 5 mL HF	-	Reis (2002)
10 mL HNO <sub>3</sub> 7 mol.L <sup>-1</sup> / 1 mL HNO <sub>3</sub> 2 mol L <sup>-1</sup>	6h	Kabala e Singh (2001)
6 mL de HNO <sub>3</sub> conc.	90°C	Arunachalam et al. (1996)
30% HCl / Água regia	110°C, 3h	Kheboian e Bauer (1987)
HNO <sub>3</sub> + HClO <sub>4</sub> + HF / 6 mol L <sup>-1</sup> HCl	-	Mann e Ritchie (1993)
4 mL de HNO <sub>3</sub> conc. (70%) + 2 mL de HClO <sub>4</sub> (60%) + 15 mL de HF(40%)	90°-190°C, 22h	Jaradat et al. (2006)
HNO <sub>3</sub> – H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	Costa et al. (2007)
HNO <sub>3</sub> /HClO <sub>4</sub> /HF conc. + HCl 6 mol L <sup>-1</sup>	-	Gomes et al. (1997)
5 mL de HNO <sub>3</sub> conc. + 10 mL de HF	180° até a secura	Oliveira (2000)

A concentração dos metais na fração residual pode ser obtida por cálculos matemáticos. Esse procedimento foi realizado por Nascimento et al. (2002) que diminuiu o somatório das concentrações de Mn nas frações anteriores da concentração total de Mn obtida por uma única digestão total.

Esse procedimento matemático, entretanto, é duvidoso, haja vista que outros estudos mostram que a soma das concentrações obtidas na extração sequencial nem sempre é significativamente igual à concentração obtida por um ataque total único.

### 4.3 Considerações finais

Percebe-se que nos estudos analisados, os principais reagentes utilizados para extração de metais em cada fração variam entre dois ou três diferentes, tendo-se maior variação nas condições experimentais em termos de volume do reagente, temperatura e tempo de reação. Alguns reagentes são apontados como mais ou menos indicados para análise de determinados metais, porém sem consenso na literatura.

É válido salientar que as características geoquímicas diferenciadas dos solos e sedimentos tornam-se um problema na execução do fracionamento químico, afazendo variar a escolha de reagentes apropriados para extrair os metais nas respectivas frações geoquímicas.

Apesar das diferenças apresentadas, o uso do fracionamento por diversos autores em inúmeras pesquisas indica seu reconhecimento como uma valiosa ferramenta no interesse para avaliar as possíveis e/ou prováveis associações dos metais com as frações geoquímicas, além de evidenciar em quais condições os mesmos podem ser liberados para o ambiente. Ou seja, mesmo que de forma aproximada, estima-se que os fracionamentos representam melhor a disponibilidade de metais no ambiente do que uma extração parcial, haja vista que uma única extração não considera a ocorrência de diversas frações às quais os metais podem se ligar no solo ou sedimento, sujeitas, cada uma, à liberação ou não desses metais em decorrência de variações de diferentes parâmetros físico-químicos (pH, Eh, quantidade de matéria orgânica etc.) existentes nos solos ou sedimentos analisados.

### 4.4 Agradecimentos

Este trabalho foi inserido no projeto “Disponibilidade de metais traço na Baía de Todos os Santos: aplicação dos métodos Tessier e SVA-MES”, com apoio financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia – FAPESB, projeto 4493/2009.

### 4.5 Referências

ARIZA, J. L. G.; GIRÁLDEZ, I.; SÁNCHEZ-RODAS D.; MORALES, E. Metal sequential extraction procedure optimized for heavily polluted and iron oxide rich sediments. **Analytica Chimica Acta**, v. 414, p. 151-164, 2000.

ARUNACHALAM, J.; ERNONSB, H.; KRASNODEBSKAC, B.; MOHLB, C. Sequential extraction studies on homogenized forest soil samples. **The Science of the Total Environment**, v. 181, p. 147-159, 1996.

- ASHRAF, M. A.; MAAH, M. J.; YUSOFF, I. Chemical speciation and potential mobility of heavy metals in the soil of Former Tin Mining Catchment. **The Cientific World Journal** v. 2012, p. 1-11, 2011.
- BEVILACQUA, J. E.; SILVA, I. S.; LICHTING, J.; MASINI, C. J., Extração seletiva de metais em sedimentos de fundo do rio Tietê, São Paulo. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 26-33, 2009.
- BOSSO, S. T.; ENZWEILER, J. Ensaios para determinar a (Bio)disponibilidade de chumbo em solos contaminados: Revisão. **Química Nova**, v. 31, n. 2, p. 394-400, 2008.
- BUANUAM, J.; WENNRICH, R. Study of leachability and fractional alteration of arsenic and co-existing elements in stabilized contaminated sludge using a flow-through extraction system. **J. Environ. Monit.**, v. 13, p. 1672-1677, 2011.
- CHAKRABORTY, P.; BABU, P. V. R.; SARMA, V. V. A study of lead and cadmium speciation in some estuarine and coastal sediments. **Chemical Geology**, v. 294-295, p. 217-225, 2012.
- CAMPONELLI, K. M.; LEV, S. M.; SNODGRASS, J. W.; LANDA, E. R.; CASEY, R. E. Chemical fractionation of Cu and Zn in stormwater, roadway dust and stormwater pond sediments. **Environmental Pollution**, v. 158, p. 2143-2149, 2010.
- CARVALHO, I. L. **Fundamentos da geoquímica dos processos exógenos**. Bureau gráfica e Editora LTDA. Salvador, Bahia. 1995.
- COSTA, A. C. S.; ALMEIDA, V. C.; LENZI, E.; NOZAKI J. Determinação de cobre, alumínio, e ferro em solos derivados do basalto através de extrações sequenciais. **Química Nova**, v 25, n. 4, p. 548-552, 2002.
- COSTA, C. N.; MEURER, E. J.; BISSANI, C. A.; TEDESCO, M. J. Fracionamento sequencial de cádmio e chumbo em solos. **Ciência Rural**, v. 37, n. 5, p. 1323-1328, 2007.
- ESPINOSA, E.; ARMIENTA, M. A.; CRUZ, O.; AGUAYO, A.; CENICEROS, N. Geochemical distribution of arsenic, cadmium, lead and zinc in river sediments affected by tailings in Zimapán, a historical polymetallic mining zone of México, **Environ. Geol.**, v. 58, p. 1467-1477, 2009.
- FAVAS, P. J. C.; PRATAS, J.; GOMES, M. E. P.; CALA, V. Selective chemical extraction of heavy metals in tailings and soils contaminated by mining activity: Environmental implications. **Journal of Geochemical Exploration**, v.111, p. 160-171, 2011.
- FRANKOWSKI, M.; ZIOŁA-FRANKOWSKA, A.; KOWALSKI, A.; SIEPAK, J. Fractionation of heavy metals in bottom sediments using Tessier procedure. **Environ Earth Sci**, v. 60, p.1165-1178, 2010.
- GAO, X.; CHEN, C. A. Heavy metal pollution status in surface sediments of the coastal Bohai Bay. **Water Research**, v. 46, p. 1901-1911, 2012.
- GLEYZES, C.; TELLIER, S.; ASTRUC, M. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. **Trens in analytical chemistry**, vol. 21, n. 6+7, 2002.
- GOMES, P. C.; FONTES, M. P. F.; COSTA, L. M.; MENDONÇA, E. S. Extração fracionada de metais pesados em latossolo vermelho-amarelo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 21, p. 543-551, 1997.

- GUSIATIN, Z. M.; KLIMIUK, E. Metal (Cu, Cd and Zn) removal and stabilization during multiple soil washing by saponin. **Chemosphere**, v. 86, p. 383-391, 2012.
- HALL, G. E. M. Analytical perspective on trace element species of interest in exploration. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 61, p. 1-19, 1998.
- HAN, F. X.; BANIN, A.; KINGERY, W. L.; TRIPLETT, G. B.; ZHOU, L. X.; ZHENG, S. J.; DING, W. X. New approach to studies of heavy metal redistribution in soil. **Advances in Environmental Research**, v. 8, p. 113–120, 2003.
- HERCK, P. V.; VANDECASTEELE, C. Evaluation of the use of a sequential extraction procedure for the characterization and treatment of metal containing solid waste. **Waste Management**, v. 21, p. 685–694, 2001.
- JARADAT, Q. M.; MASSADEH, A. M.; ZAITOUN, M. A.; MAITAH, B. M. Fractionation and sequential extraction of heavy metals in the soil of scrapyards of discarded vehicles. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 112, p. 197–210, 2006.
- JORDÃO, G. P.; PEREIRA, J. L.; GOUVEA, L. C.; BRUNE, W. Contaminação de sedimentos fluviais por metais pesados nas proximidades de uma indústria metalúrgica em Minas Gerais. **Geochimica Brasiliensis**, v. 4. n. 1, p. 9-15, 1990.
- KABALA, C.; SINGH, B. R. Fractionation and mobility of copper, lead, and zinc in soil profiles in the vicinity of a copper smelter. **Journal of Environmental Quality**, v. 30, p. 485-492, 2001.
- KENNEDY, V. H.; SANCHEZ, A. L.; OUGHTON, D. H.; ROWLAND, A. P. Use of single and sequential chemical extractants to assess radionuclide and heavy metal availability from soils for root uptake. **Analyst**, v. 122, p. 89R-100R, 1997.
- KHEBOIAN, C.; BAUER, C. F. Accuracy of selective extraction procedures for metal speciation in model aquatic sediments. **Analytical Chemistry**, v. 59, p. 1417-1423, 1987.
- KUMMER, L.; MELO, V. F.; BARROS, Y. J.; AZEVEDO, J. C. R. Extrações sequenciais de chumbo e zinco em solos de área de mineração e metalurgia de metais pesados. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 35, p. 2005-2018, 2011.
- LÃ, R.; BARRA, C. M.; SOBRINHO, N. M. B. A.; MAZUR, N., VELLOSO, A. C. X., Avaliação dos métodos de extração seqüencial de Tessier, Keller e Miller na determinação de ferro nativo em três tipos de solos: orgânico, brunizem e latossolo. **Química Nova**, v. 26, n. 3, p. 323-330, 2003.
- LAND, M.; ÖHLANDER, B.; INGRI, J.; THUNBERG, J. Solid speciation and fractionation of rare earth elements in a spodosol profile from northern Sweden as revealed by sequential extraction. **Chemical Geology**, v. 160, p. 121–138, 1999.
- LEI, M.; ZHANG, Y.; KHAN, S.; QUI, P.; LIAO, B. Pollution, fractionation, and mobility of Pb, Cd, Cu, and Zn in garden and paddy soils from a Pb/Zn mining area. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 168, p. 215-222, 2010.
- LICHT, O. A. B. **Prospecção geoquímica: princípios, técnicas e métodos**. PCRM. Rio de Janeiro. 1998.
- MAHAN, K. I.; FODERARO, T. A.; GARZA, T. L.; MARTINEZ, R. M.; MARONEY, G. A.; TRIVISONNO, M. R.; WILLGING, E. M. Microwave digestion techniques in the sequential

extraction of calcium, iron, chromium, manganese, lead, and zinc in sediments. **Analytical Chemistry**, v. 59, p. 938-945, 1987.

MAHANTA, M. J.; BHATTACHARYYA, K. G. Total concentrations, fractionation and mobility of heavy metals in soils of urban area of Guwahati, India. **Environ. Monit. Assess**, v. 173, p. 221-240, 2011.

MANN, S. S.; RITCHIE, G. S. P. The influence of pH on the form of cadmium in four west Australian soils. **Australian Journal of Soil Research**, v. 31, p. 255-270, 1993.

MEURER, E. J. **Fundamentos de química do solo**. Gênese. Porto Alegre, 2000

MIRETZKY, P.; AVENDAÑO, M. R.; MUÑOZ, C.; CARRILLO-CHAVEZ, A. Use of partition and redistribution indexes for heavy metal soil distribution after contamination with a multi-element solution. **J. Soils Sediments**, v. 11, p. 619–627, 2011.

MUNIZ, L. L. F.; JORDÃO, C. P.; BRUNE, W.; PEREIRA, J. L.; REIS, E. L. Retenção de zinco em solos do vale do Aço Mineiro, afetada pela remoção de matéria orgânica, óxido de ferro e óxido de manganês. **Química Nova**, v. 19, n. 5, p. 464-468, 1996.

NACHTIGALL, G. R.; NOGUEIROL, R. C.; ALLEONI, L. R. F. Extração seqüencial de Mn e Zn em solos em função do pH e adição de cama-de-frango. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.13, n.3, p.240–249, 2009.

NASCIMENTO, C. W. A.; FONTES, R. L. F.; NEVES, J. C. L. Dessorção, extração, e fracionamento de manganês em Latossolos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 26, p. 589-597, 2002.

NORDMARK, D.; KUMPIENE, J.; ANDREAS, L.; LAGERKVIST, A. Mobility and fractionation of arsenic, chromium and copper in thermally treated soil. **Waste Management & Research**, v. 29, n. 1, p. 3-12, 2011.

NOWACK, B.; SCHULIN, R.; LUSTER, J. Metal fractionation in a contaminated soil after reforestation: Temporal changes versus spatial variability. **Environmental Pollution**, v. 158, p. 3272-3278, 2010.

OLIVEIRA, M. F. G.; NOVAIS, R. F.; NEVES, J. C. L.; VASCONCELLOS, C. A.; ALVES, V. M. C. Relação entre o zinco “disponível”, por diferentes extratores, e as frações de zinco em amostras de solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 23, p. 827-836, 1999.

OLIVEIRA, O. M. C. **Diagnostico geoambiental em zonas de manguezal da Baía de Camamu – Ba.** 2000. 251f. Tese (Doutorado em Geoquímica Ambiental) – Universidade Federal Fluminense. Niterói – Rio de Janeiro. 2000.

OLIVEIRA, O. M. C., CRUZ, M. J. M., QUEIROZ, A. F. S. Comportamento geoquímico de metais em sedimentos de manguezal da Baía de Camamu - Bahia. **Braz. J. Aquat. Sci. Technol.**, v. 13, n. 2, p. 1-8, 2009.

OLIVEIRA, R. C. B.; MARINS, R. V. Dinâmica de metais-traço em solo e ambiente sedimentar estuarino como um fator determinante no aporte desses contaminantes para o ambiente aquático: revisão. **Revista Virtual Química**, v. 3, n. 2, p. 88-102, 2011. Disponível em <<http://www.uff.br/rvq>>. Acesso em: 07 jan. 2012.

- RAO, C. R. M.; SAHUQUILLO, A.; SANCHEZ, J. F. L. A Review of the Different Methods Applied in Environmental Geochemistry For Single and Sequential Extraction of Trace Elements in Soils and Related Materials. **Water Air Soil Pollut.**, v. 189, p. 291-333, 2008.
- RAPIN, F.; TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; CARIGNAN, R. Potential artifacts in the determination of metal partitioning in sediments by a sequential extraction procedure. **Environ. Sol. Technol.**, v. 20, n. 8, p. 836-840, 1986.
- RASHED, M. N.; SOLTAN, M. E.; FAWZEY, E. M.; EL-TAHER, M. A. Impact of sewage sludge spreading on heavy metal speciation in ecosystem. **International Journal of Environmental Protection**, v. 1, n. 4, p. 37-44, 2011.
- RAURET, G. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil e sediment. **Talanta**, v. 46, p. 449-455, 1998.
- REIS, T. C. **Distribuição e biodisponibilidade no níquel aplicado ao solo como NiCl<sub>2</sub> e biossólido**. 2002. 118f. Tese (Doutorado em Agronomia). Universidade de São Paulo. Piracicaba – São Paulo. 2002.
- RELIĆ, D.; ĐORĐEVIĆ, D.; POPOVIĆ, A.; JADRANIN, M.; POLIĆP. Fractionation and potential mobility of trace metals in Danube alluvial aquifer within an industrialized zone, **Environ. Monit. Assess.**, v. 171, p. 229-248, 2010.
- SAGER, M. Current interlaboratory precision of exchangeable soil fraction measurements. **Accred Qual Assur**, n. 4, p. 299-306, 1999.
- SAKAN, S.; GRŽETIĆ, I.; ĐORĐEVI, D. Distribution and fractionation of heavy metals in the Tisa (Tisza) river sediments. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 14, n. 4, p. 229-236, 2007.
- SCHULTZ, M. K.; BURNETTA, W. C.; INN, K. G. W. Evaluation of a sequential extraction method for determining actinide fractionation in soils and sediments. **Journal Environmental Radioactivity**, v. 40, n. 2, p.155-174, 1998.
- SINGH, K. P.; MALIK, A.; BASANT, N.; SINGH, V. K.; Basant, A. Multi-way data modeling of heavy metal fractionation in sediments from Gomti River (India). **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 87, p. 185–193, 2007.
- SODRÉ, F. F.; LENZI, E.; COSTA, A. C. S. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. **Química Nova**, v. 24, n. 3, p. 324-330, 2001.
- SOUZA, R. A. S.; BISSANI, C. A.; TEDESCO, M. J.; FONTOURA, R. C. Extração sequencial de zinco e cobre em solos tratados com lodo de esgoto e composto de lixo. **Química Nova**, v. XY, n. 00, p. 1-7, 2011.
- TEIXEIRA, W. TOLEDO, M. C. M.; FAIRCHILD, T. R.; TAIOLI, F. **Decifrando a Terra**. São Paulo: Oficina de Textos. 2001.
- TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. **Analytical Chemistry**, v. 51, n. 7, p. 844 – 851, 1979.
- VIOLANTE, A.; COZZOLINA, V.; PERELOMOV, L.; CAPORALE, A. G.; PIGNA, M. Mobility and bioavailability of heavy metals and metalloids in soil environments. **J. Soil. Sci. Plant. Nutr.**, v. 10, n. 3, 268-292, 2010.

WANG, X.; LI, Y. Distribution and fractionation of heavy metals in long-term and short-term contaminated sediments. **Environmental Engineering Science**, v. 29, n. 7, p. 617-622, 2012.

YANG, Z.; WANG, Y.; SHEN, Z.; NIU, J.; TANG, Z. Distribution and speciation of heavy metals in sediments from the mainstream, tributaries, and lakes of the Yangtze River catchment of Wuhan, China. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 1186–1194, 2009.

## 5 FRACIONAMENTO E MOBILIDADE DOS METAIS Cu, Cr E Ni EM DIFERENTES AMBIENTES NO MUNICÍPIO DE MADRE DE DEUS, BA

**Resumo.** O presente trabalho teve o objetivo de avaliar a distribuição e mobilidade dos metais Cu, Cr e Ni em diferentes ambientes (manguezal, apicum, encosta vegetada e área urbana) do município de Madre de Deus, BA. Os metais distribuem-se nas frações geoquímicas de solos e sedimentos em função das características dos parâmetros físico-químicos do ambiente. Para avaliar esses metais nas frações são utilizados métodos de fracionamento químico. A mobilidade foi avaliada pelo Fator de Mobilidade. O fracionamento foi aplicado em 97 amostras utilizando o método Tessier, adaptado. Os resultados revelaram uma distribuição significativamente diferente dos metais nos ambientes estudados, sendo que as encostas vegetadas e os manguezais apresentaram uma elevada concentração do metal Cu na fração residual. O ambiente de apicum demonstrou os menores valores para o Cr em todas as frações. Na área urbana o Cu e o Cr tiveram destaque na fração matéria orgânica. O Ni em todos os ambientes apresentou uma forte interação com a fração residual, sendo este o metal com menor mobilidade em todos os ambientes. O Cr apresentou mobilidade maior que o Cu nos manguezais, apicuns e área urbana.

**Palavras chave:** Manguezal, Apicum, Encosta vegetada, Área urbana, Método Tessier, Extração sequencial, Fator de Mobilidade.

**Abstract.** This study aims to evaluate the distribution and mobility of the metals Cu, Cr and Ni in different environments (mangroves, supratidal saltflats, vegetated hills and urban areas) in Madre de Deus municipality, Bahia State, Brazil. The metals are distributed in geochemical fractions of soils and sediments according to physico-chemical characteristics of the environment. To evaluate these metals in the fractions methods of chemical fractionation procedure are used. The mobility of the metals was assessed by de Mobility Factor. The chemical fractionation was applied on 97 samples using the method proposed by Tessier, adapted. The results showed a different distribution of metals in the studied area, and the vegetated hills and mangroves have a high concentration of Cu metal in the residual fraction. The supratidal saltflats showed the lowest values for Cr in all fractions. In urban areas, Cu and Cr were highlighted in the organic matter fraction. Ni in all environments showed a strong interaction with the residual fraction, This metal has the lower mobility in all environments. The Cr showed greater mobility than the Cu in the mangroves, supratidal saltflats and in the urban area.

**Key words:** Mangrove, Supratidal saltflats, Vegetated hills, Urban area, Tessier method, Sequential extraction, Mobility Factor

### 5.1 Introdução

A retenção dos metais nos solos e sedimentos está associada com parâmetros químicos e físicos, como o potencial hidrogeniônico (pH), os óxidos de Fe-Mn, o potencial redox (Eh), conteúdo orgânico (ANTUNES et al., 2008; GARCIA et al., 2007; LICHT, 1998; OLIVEIRA, 2000; RELIĆ et al., 2010; ROCHA, 2001; TEIXEIRA et al., 2001; ZHONG et al., 2011) e a composição mineralógica (OLIVEIRA et al., 2011; XIAO-QUAN; BIN, 1993). Os metais retidos nos solos irão se distribuir naturalmente nas suas fases ou frações

geoquímicas em consequência das constantes modificações dos parâmetros físico-químicos do ambiente (MIRETZKY et al., 2011).

Numa avaliação quantitativa dos metais nas frações geoquímicas de solos e sedimentos são utilizados procedimentos de extração seletiva. Destaca-se o fracionamento químico que se baseia na retirada ou substituição das espécies metálicas nas frações geoquímicas via reações de troca iônica, oxirredução e/ou dissolução, com a utilização de reagentes apropriados em condições específicas (OLIVEIRA et al., 2011; RAO et al., 2008). O fracionamento justifica-se pelo fato de que, a depender da fração à qual o metal traço está ligado, sua disponibilidade ambiental é diversa, ou seja, metais associados à fração trocável e carbonatos estão potencialmente disponíveis; já nas frações óxido-hidróxido de Fe-Mn e matéria orgânica o metal não está facilmente disponível, por conta da formação de compostos estáveis, o que dificulta a sua dessorção; por último tem-se a fração residual, fração em que o metal não está potencialmente disponível para o ambiente sob condições naturais (LEI et al., 2010; OLIVEIRA et al., 2011; RAO et al. 2008).

Na realização do fracionamento químico são apontados problemas de readsorção e redistribuição dos metais durante o procedimento, como também seletividade limitada dos reagentes, falta de padronização dos procedimentos impossibilitando uma comparação entre eles (ARIZA et al., 2000; GLEYZES et al., 2002; LÃ et al., 2003; OLIVEIRA et al., 2011; RAPIN et al., 1986; XIAO-QUAN; BIN, 1993). Apesar destes problemas, o fracionamento químico ainda exerce um papel importante na avaliação dos metais nas frações geoquímicas de solos e sedimentos e na avaliação de sua disponibilidade para o ambiente (COSTA et al., 2007; KENNEDY et al., 1997; KUMMER et al., 2011; RAO et al., 2008).

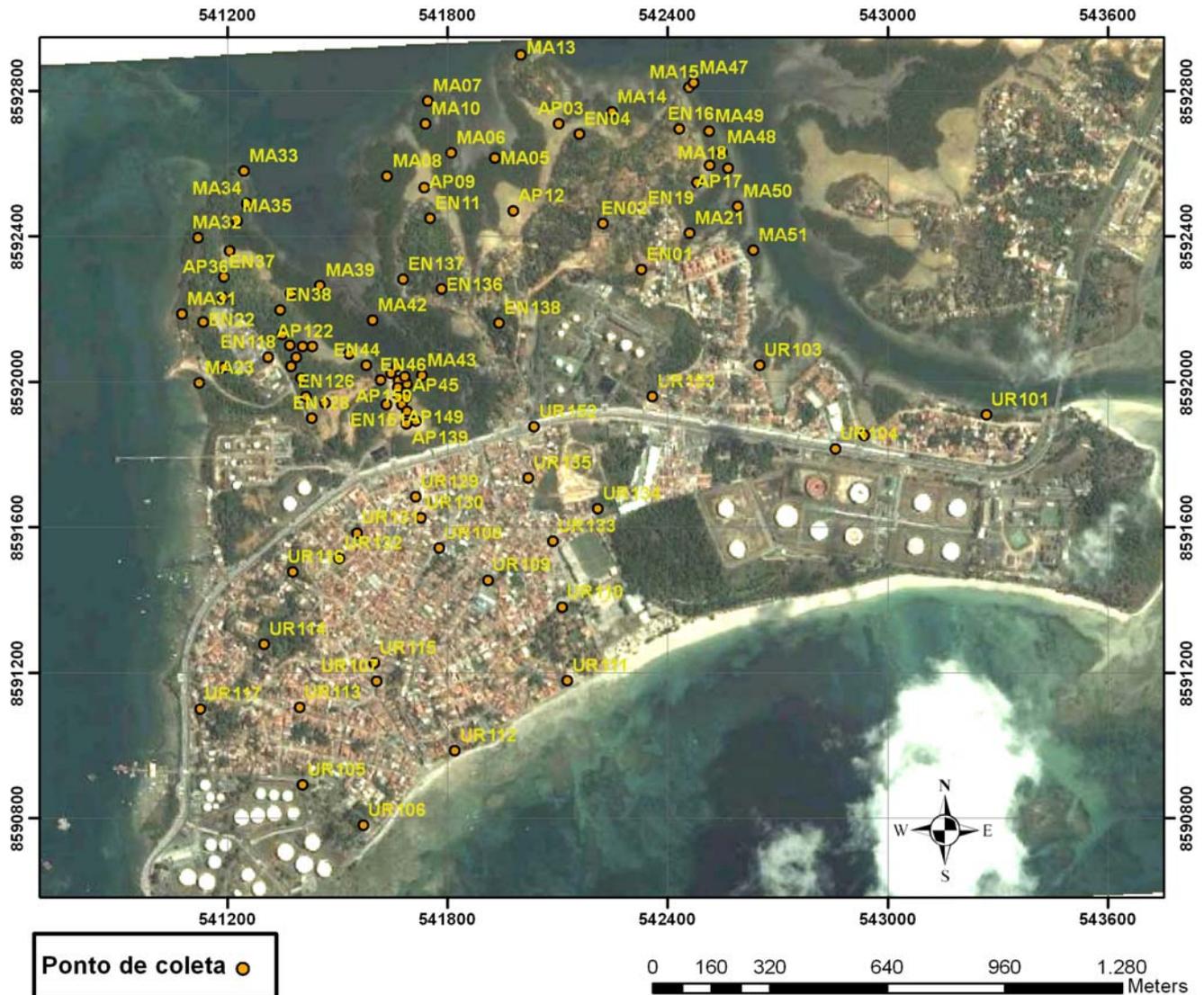
O objetivo deste trabalho foi avaliar a distribuição e mobilidade dos metais Cu, Cr e Ni em diferentes ambientes (manguezal, apicum, encosta vegetada e área urbana) do município de Madre de Deus, Bahia.

Madre de Deus está localizado na porção norte da Baía de Todos os Santos, próximo à foz do rio Subaé. Em Madre de Deus localiza-se um complexo de atividades petrolíferas (Fábrica de Asfalto, Terminal Portuário TEMADRE, áreas de transporte e armazenagem de petróleo e derivados), e a região é conhecida por contaminações de metais traço como Cu e Cr (ASSUMPÇÃO; HADLICH, 2011; BOAVENTURA et al., 2011; JESUS, 2011). Na região existem potenciais fontes de Ni para o ambiente, como efluentes industriais oriundos da indústria petrolífera dentre outros (ONOFRE et al., 2007) justificando, assim, seu estudo, sendo que, em alguns dos trabalhos citados, o Ni ficou abaixo do limite de detecção. Entretanto, as avaliações de contaminação foram realizadas com base em extrações simples, não apresentando a distribuição dos elementos nas diferentes frações.

## 5.2 Materiais e métodos

Foram coletadas 97 amostras de superfície (0-5 cm) de solo e sedimento em jan e Nov de 2010, distribuídas nos quatro ambientes estudados (Figura 1).

**Figura 1.** Pontos de amostragem de solos ou de sedimento no município de Madre de Deus: MA – manguezal; AP – apicum; EN – encosta vegetada; UR – área urbana.



### 5.2.1 Fracionamento Químico

Foi aplicado o método de fracionamento proposto por Tessier et al. (1979) com adaptação em relação à extração dos metais na última etapa do procedimento (Quadro 1). O método compreende cinco frações: trocável (Troc), carbonática (Carb), óxido-hidróxido Fe-Mn (Oxi), matéria orgânica (MO) e residual (Res). Essa última etapa foi realizada em um forno de microondas Provecto Analítica DG T 100 plus, seguindo a metodologia EPA 3052

(US EPA, 1996) (Tabela 1). Na fração residual foi usada a seguinte mistura de ácidos de alto grau analítico: HNO<sub>3</sub> a 65%, HCl a 37%, HF a 40%.

**Quadro 1.** Protocolo adaptado do fracionamento químico proposto por Tessier et al. (1979)

Fração	Reagente / concentração	Volume (mL)	pH	Condição experimental
<b>Troc</b>	MgCl <sub>2</sub> 1 mol L <sup>-1</sup>	20	7	1 h, temperatura ambiente agitação contínua
<b>Carb</b>	NaOAc 1 mol L <sup>-1</sup> / HOAc	20	5	5 h, temperatura ambiente agitação contínua
<b>Oxi</b>	NH <sub>2</sub> OH.HCl 0,04 mol L <sup>-1</sup> em solução 25% (v/v) CH <sub>3</sub> COOH	40	-	6 h, 96 ± 3°C, agitação periódica
<b>MO</b>	HNO <sub>3</sub> 0,02 mol L <sup>-1</sup> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30% / CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> em solução 20% (v/v) HNO <sub>3</sub>	32,5	2	5 h, 85±2°C, agitação periódica / 30 min, temperatura ambiente, agitação contínua
<b>Res</b>	HNO <sub>3</sub> 65%, HF 40%, HCl 37%		-	US EPA (1996)

**Tabela 1.** Programação do forno de microondas para digestão das amostras de solos e sedimentos de Madre de Deus - Bahia.

Etapas	1 <sup>a</sup>	2 <sup>a</sup>	3 <sup>a</sup>	4 <sup>a</sup>	5 <sup>a</sup>
Tempo (min)	3	5	3	10	4
Potência (watts)	400	790	000	400	000

O fracionamento químico foi realizado em tubos de polietileno de 50 mL utilizados desde o início da extração até o seu término. Esse método foi empregado em 2,5 g de amostra de solos e sedimentos; quanto aos reagentes usados, todos foram de alto grau analítico (comprovadas por análises de brancos) e as soluções preparadas com água ultra-pura. Em todas as etapas do fracionamento químico houve a centrifugação a 3000 rpm realizada por 30 min e o sobrenadante foi transferido para frascos plásticos de 100 mL. Após a transferência foram adicionados 10 mL de água deionizada para lavagem da amostra e novamente centrifugado nas mesmas condições de rotação e tempo, sendo o sobrenadante descartado.

A quantificação dos metais (Cu, Cr e Ni) nas frações geoquímicas foi determinada por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama acetileno/ar (equipamento marca Analytikjena, modelo contrAA 300, com lâmpada de Xenon short-arc como fonte de radiação operando no modo hot spot). As condições de operação do equipamento e os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) dos elementos estão expostos na Tabela 2. Os limites de LD e LQ foram calculados segundo IUPAC (1975).

**Tabela 2.** Condições de operação do EAA utilizadas para a determinação dos metais em solos e sedimentos de Madre de Deus - Bahia.

Elemento	$\lambda$ (nm)	LD (mg.kg <sup>-1</sup> )	LQ (mg.kg <sup>-1</sup> )
Cu	324,754	0,07	0,24
Cr	359,349	0,09	0,30
Ni	232,003	0,47	1,55

Comprimento de onda do elemento

### 5.2.2 Mobilidade dos metais

Foi empregado o Fator de Mobilidade (FM) adaptado a partir de Kabala e Singh (2001) aos dados do fracionamento químico. Autores como Gusiatin; Klimiuk (2012); Jaradat et al. (2006), Lei et al. (2010), Mahanta; Bhattacharyya, (2011) usaram esse FM com adaptação para verificar a mobilidade dos metais em solos e sedimentos. O FM é obtido através da Equação 1:

$$FM = \frac{F1 + F2}{F1 + F2 + F3 + F4 + F5} \times 100 \quad (1)$$

onde:

F1 – fração trocável

F2 – fração carbonática

F3 – fração óxido-hidróxido de Fe e Mn

F4 – fração matéria orgânica

F5 – fração residual

Os metais associados nas frações potencialmente disponíveis (F1 e F2) podem ser mobilizados para o ambiente devido a constantes alterações nos parâmetros físicos, por exemplo, pH e Eh (RELIĆ et al., 2010; PASSOS et al., 2011). Portanto, a mobilidade dos metais nas frações geoquímicas extraídas sucessivamente decresce por causa da força de ligação do metal com a respectiva fração; sendo assim, as frações F1 e F2 tornam-se o indicativo de disponibilidade de metais para o ambiente (ASHRAF et al. 2012; GUSIATIN; KLIMIUK, 2012; JARADAT et al., 2006; LEI et al., 2010; MAHANTA; BHATTACHARYYA, 2011; MIRETZKY et al., 2011; SALBU et al., 1998; WANG; LI, 2012). Acosta et al. (2011) afirmam que a mobilidade dos metais no solo não depende somente de sua concentração total, e sim, de processos como adsorção/dessorção; precipitação/dissolução, onde esses processos são afetados por pH, CTC, conteúdo de sais dentre outros. Nesse contexto, a mobilidade dos metais nos solos e sedimentos tornam-se mais importantes do que sua concentração total.

### 5.3 Resultados e discussão

#### 5.3.1 Distribuição dos metais nos ambientes

Os valores totais de metais, calculados a partir da soma dos valores obtidos nas frações, são apresentados na tabela 3.

**Tabela 3.** Valores totais de concentração ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) (obtidos a partir da soma das frações) de Cu, Cr e Ni nos diferentes ambientes estudados em Madre de Deus, Bahia. N = número de amostras analisadas. Valores médios seguidos por letras diferentes, na mesma linha, diferem significativamente ao nível de  $p < 0,05$  (teste-T).

	Manguezal (N=24)		Apicum (N=20)		Encosta (N=27)		Área urbana (N=26)	
	Média	Mín-Máx	Média	Mín-Máx	Média	Mín-Máx	Média	Mín-Máx
Cu	18,92 <sup>a</sup>	7,43-49,33	9,90 <sup>b</sup>	2,49-40,51	36,69 <sup>c</sup>	3,68-105,97	9,10 <sup>b</sup>	3,05-14,87
Cr	6,04 <sup>a</sup>	2,33-26,58	0,62 <sup>b</sup>	0,25-3,10	18,81 <sup>c</sup>	0,23-49,71	2,66 <sup>b</sup>	0,23-10,00
Ni	81,55 <sup>a</sup>	4,02-181,37	81,83 <sup>a</sup>	15,63-160,64	89,67 <sup>a</sup>	25,30-196,12	45,20 <sup>d</sup>	23,95-104,51

Verifica-se, através do teste de diferenciação de médias (teste – T), uma distribuição significativamente diferente nos ambientes estudados devido a grande variação dos dados obtidos.

#### a) Cobre - Cu

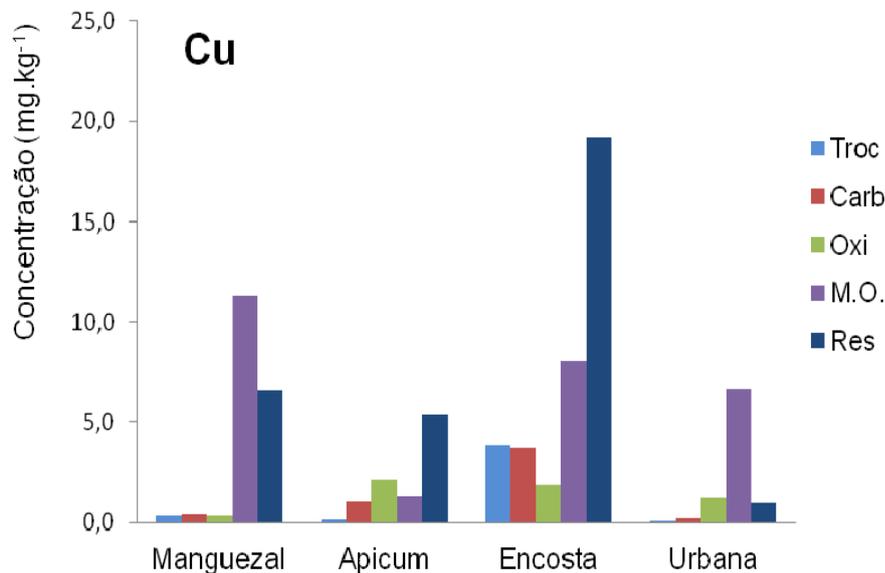
O Cu no ambiente de encosta vegetada apresentou o maior valor total, sendo que a fração residual apresentou, proporcionalmente, uma elevada concentração em comparação com as outras frações (Figura 2). Portanto, do total de Cu encontrado nesse ambiente, pouco está potencialmente disponível. Entretanto, é também nas encostas que se encontra maior concentração de Cu nas frações de maior disponibilidade, trocável e carbonática, quando comparado com os outros ambientes nos quais essas frações apresentam valores mínimos. Boaventura et al. (2011) evidenciou uma contaminação de Cu nesse ambiente através de extração parcial de metais, sugerindo uma origem atmosférica decorrente de atividades antrópicas oriundas das indústrias locais e/ou do Pólo Petroquímico de Camaçari. Assumpção et al. (2011) observaram elevadas concentrações de Cu através do método de krigagem nas imediações da fábrica de asfalto situada na parte noroeste de Madre de Deus. Esses autores evidenciaram pelo mesmo método altos índices de concentração do referido metal na parte oeste desse município, principalmente nas encostas vegetadas.

No ambiente manguezal a concentração de Cu variou de 7,43 – 49,33  $\text{mg kg}^{-1}$  e sua distribuição nas frações geoquímicas teve destaque na fração matéria orgânica (Figura 2), assim como na área urbana que apresentou valor total significativamente inferior (Tabela 3).

Salienta-se que o Cu tem a tendência em formar complexos estáveis com os grupos funcionais R-COOH (carboxila) e R-OH (fenólico) presentes nesta fração (COSTA, 2005; GOMES et al., 1997; JARADAT et al., 2006; MAHANTA; BHATTACHARYYA, 2011). Na formação dos complexos estáveis, o Cu age como ácido de Lewis (espécie deficiente de elétrons) aceitando o par de elétrons oriundo dos grupos funcionais R-COOH e R-OH (fenólico), que por sua vez, atuam como base de Lewis (espécie com pares de elétrons para serem compartilhados).

Nos apicuns, com baixo teor de MO (*vide artigos anteriores*), o Cu também predomina na fração residual.

**Figura 2.** Distribuição do Cu nas frações geoquímicas (valores médios) nos ambientes de manguezal, apicum, encosta vegetada e área urbana do município de Madre de Deus, BA.

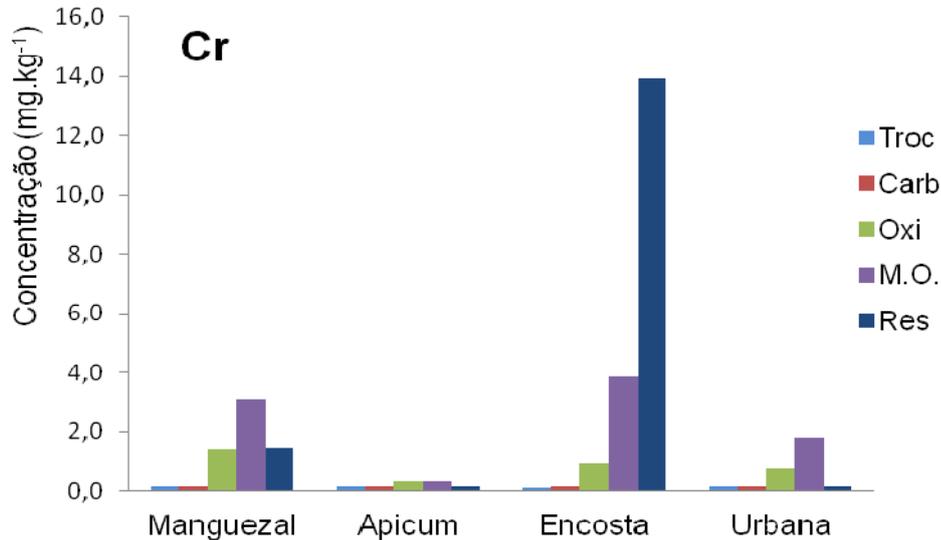


#### b) Cromo - Cr

O Cr no ambiente de encosta vegetada, assim como o Cu, apresentou uma maior concentração na fração residual (Figura 3). Isto confirma que o Cr nesse ambiente não está potencialmente disponível, corroborando com o índice de contaminação encontrado por Boaventura et al. (2011) que utilizou extração parcial nesse ambiente. Entretanto, esses autores evidenciaram uma contaminação desse metal no ambiente de manguezal, como também Assumpção et al. (2011) averiguaram concentrações mais elevadas de Cr a noroeste de Madre de Deus e nas proximidades da Fábrica de Asfalto. Nos manguezais, efetivamente, a disponibilidade de metais é maior, assim como na área urbana, estando presente principalmente nas frações carbonática e ligada à óxidos de Fe e Mn (Figura 3).

O ambiente de apicum apresentou os menores valores na concentração total de Cr (Tabela 3).

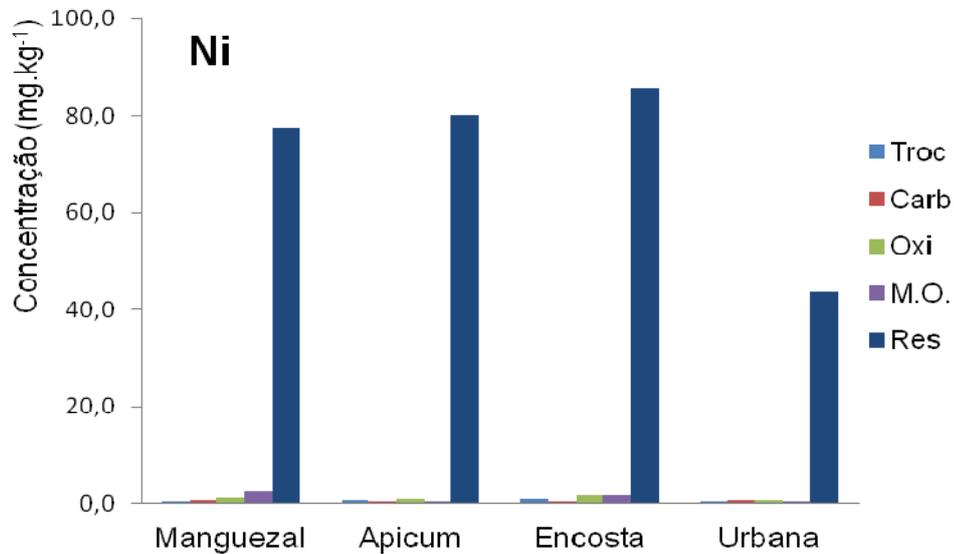
**Figura 3.** Distribuição do Cr nas frações geoquímicas (valores médios) nos ambientes de manguezal, apicum, encosta vegetada e área urbana do município de Madre de Deus, BA.



### c) Níquel - Ni

O Ni apresentou valores totais que variaram de não detectado (<0,47 mg L<sup>-1</sup>) a 196,12 mg Kg<sup>-1</sup>. Em todos os ambientes, porém, o Ni concentra-se na fração residual (Figura 4), motivo pelo qual não foi detectado em análises parciais realizadas em outros estudos (BOAVENTURA et al., 2011; JESUS, 2011). A fração residual engloba os metais ligados à estrutura mineral, sendo pouco provável a sua liberação em condições naturais; portanto, são considerados não potencialmente disponíveis (TESSIER et al., 1979; GLEYZES et al., 2002). Desse modo, Costa (2005) considera que o esse elemento tem uma afinidade pelos grupos funcionais dos óxidos e filossilicatos presentes nesta fração. Em pesquisas realizadas por Gomes et al. (1997); Mahanta; Bhattacharyya (2011) e Gusiatin; Klimiuk (2012) verificaram que o Ni tinha uma forte associação com a fração residual.

**Figura 4.** Distribuição do Ni nas frações geoquímicas (valores médios) nos ambientes de manguezal, apicum, encosta vegetada e área urbana do município de Madre de Deus, BA.



### 5.3.2 Fator de mobilidade dos metais

Na Tabela 4 estão expressos os valores do Fator de Mobilidade (FM) calculados para os diferentes ambientes, a partir da Equação 1. Os valores elevados para o FM têm como indicativo que o elemento está disponível ou biodisponível para o ambiente (GUSIATIN; KLIMIUK, 2012; JARADAT et al., 2006; KABALA; SINGH, 2001; LEI et al., 2010; MAHANTA; BHATTACHARYYA, 2011; SALBU et al., 1998).

**Tabela 4.** Valores do Fator de Mobilidade - FM para os metais nos ambientes de manguezal, apicum, encosta vegetada e área urbana e a ordem de mobilidade.

Ambiente	Metal	FM (%)	Ordem de mobilidade
Manguezal	Cu	5,40	Cr > Cu > Ni
	Cr	6,49	
	Ni	4,33	
Apicum	Cu	16,83	Cr > Cu > Ni
	Cr	28,30	
	Ni	2,43	
Encosta vegetada	Cu	9,44	Cu > Cr > Ni
	Cr	7,20	
	Ni	1,45	
Área urbana	Cu	4,24	Cr > Cu > Ni
	Cr	17,40	
	Ni	2,90	

Os ambientes de manguezal, apicum e área urbana apresentaram a mesma ordem de mobilidade (Tabela 4).

No ambiente de encosta vegetada o Cu apresentou a maior mobilidade.

Em todos os ambientes, o Ni é o metal traço, entre os analisados, que apresenta a menor mobilidade, não representando, portanto, riscos ambientais, apesar de ser encontrado em concentração total bem superior aos outros metais.

#### 5.4 Conclusão

Com o fracionamento químico foi possível avaliar a distribuição e mobilidade dos metais (Cu, Cr e Ni) nos ambientes de manguezal, apicum, encosta vegetada e área urbana.

Nesses ambientes houve uma variação significativa na concentração total dos metais e nas frações geoquímicas. O Cu, principalmente, e o Cr mostraram afinidade pela matéria orgânica, porém como o Fator de Mobilidade não considera essa fração como “móvel”, a mobilidade permaneceu, em geral baixa.

O Ni em todos os ambientes mostrou uma forte associação com a fração residual, não sendo potencialmente disponível para o ambiente, o que ficou evidente no Fator de Mobilidade baixo. Isto indica ser desnecessário analisar o Ni ao se avaliar a qualidade do ambiente, apesar de sua concentração total elevada (quando comparada com os outros metais estudados).

#### 5.5 Agradecimentos

Este trabalho foi realizado com apoio financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia – FAPESB, projeto 4493/2009 – “Disponibilidade de metais traço na Baía de Todos os Santos”.

#### 5.6 Referências

ACOSTA, J. A.; JANSEN, B.; KALBETZ, K.; FAZ, A.; MARTÍNEZ-MARTÍNEZ, S. Salinity increases mobility of heavy metals in soils. **Chemosphere**, v. 85, p. 1318-1324, 2011.

ASHRAF, M. A.; MAAH, M. J.; YUSOFF, I. Chemical speciation and potential mobility of heavy metals in the soil of Former Tin Mining Catchment. **The scientific World JOURNAL**, v. 2012, p. 1-11, 2012.

ANTUNES, M.; DILLON, D. B.; CRESPO, J. S.; GIOVANOLA, M. Avaliação dos parâmetros físico-químicos e do teor de metais em amostras de sedimento de uma microbacia gaúcha. **Geochimica Brasiliensis**, v. 22, n. 3, p. 178-188, 2008.

ARIZA, J. L. G.; GIRÁLDEZ, I.; SÁNCHEZ-RODAS D.; MORALES, E. Metal sequential extraction procedure optimized for heavily polluted and iron oxide rich sediments. **Analytica Chimica Acta**, v. 414, p. 151-164, 2000.

- ASSUMPÇÃO, H. C. P.; HADLICH, G. M.; UCHA, J. M. Distribuição espacial de metais traço no município de Madre de Deus, Bahia. **Cadernos de Geociências**, v. 8, n. 2, p. 71-81, 2011.
- BOAVENTURA, S. F.; HADLICH, G. M.; CELINO, J. J. Índices de contaminação de metais traço em encostas, manguezais e apicuns, Madre de Deus, Bahia. **Geociências**, v. 30, n. 4, p. 631-639, 2011.
- CHAKRABORTY, P.; BABU, P. V. R.; SARMA, V. V. A study of lead and cadmium speciation in some estuarine and coastal sediments. **Chemical Geology**, v. 294-295, p. 217-225, 2012.
- COSTA, C. N. **Biodisponibilidade de metais pesados em solos do Rio Grande do Sul**. 2005. 126f. Tese (Doutorado em ciência do Solo). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre – Rio Grande do Sul. 2005.
- COSTA, C. N.; MEURER, E. J.; BISSANI, C. A.; TEDESCO, M. J. Fracionamento de sequencial de cádmio e chumbo em solos. **Ciência Rural**, v. 37, n. 5, p.1323-1328, 2007.
- HADLICH, G. M.; CELINO, J. J.; UCHA, J. M. Diferenciação físico-química entre apicuns, manguezais e encostas na Baía de Todos os Santos, Nordeste do Brasil. **Geociências**, v. 29, n. 4, p. 633-641, 2010.
- GARCIA, K. S.; OLIVEIRA, O. M. L.; QUEIROZ, A. F. S.; ARGÔLO, J. L. Geoquímica de sedimentos de manguezal em São Francisco do Conde e Madre de Deus – Ba. **Geochimica Brasiliensis**, v. 21, n. 2, p. 167-179, 2007.
- GLEYZES, C.; TELLIER, S.; ASTRUC, M. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. **Trens in analytical chemistry**, vol. 21, n. 6+7, 2002.
- GOMES, P. C., FONTES, M. P. F., COSTA, L. M., MENDONÇA, E. S. Extração fracionada de metais pesados em latossolo vermelho-amarelo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 21, p. 543-551, 1997.
- GUSIATIN, Z. M.; KLIMIUK, E. Metal (Cu, Cd and Zn) removal and stabilization during multiple soil washing by saponin. **Chemosphere**, v. 86, p. 383-391, 2012.
- IUPAC. International Union of Pure and Applied Chemistry. Nomenclature, symbols, units and their usage in spectrochemical analysis-III, **Spectrochimica Acta**, v. 338, p. 247-269, 1975.
- JARADAT, Q. M.; MASSADEH, A. M.; ZAITOUN, M. A.; MAITAH, B. M. Fractionation and sequential extraction of heavy metals in the soil of scrapyard of discarded vehicles. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 112, p. 197-210, 2006.
- JESUS, R. S. **Metais traço em sedimentos e no molusco bivalve *Anomalocardia brasiliiana* (GMELIN, 1791), municípios de Madre de Deus e de Saubara, Bahia**. 2011. 100f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente). Universidade Federal da Bahia. Salvador – Bahia. 2011.
- KABALA, C.; SINGH, B. R. Fractionation and mobility of copper, lead, and zinc in soil profiles in the vicinity of a copper smelter. **Journal of Environmental Quality**, v. 30, p. 485-492, 2001.

KENNEDY, V. H.; SANCHEZ, A. L.; OUGHTON, D. H.; ROWLAND, A. P. Use of single and sequential chemical extractants to assess radionuclide and heavy metal availability from soils for root uptake. **Analyst**, v. 122, p. 89R-100R, 1997.

KUMMER, L.; MELO, V. F.; BARROS, Y. J.; AZEVEDO, J. C. R. Extrações sequenciais de chumbo e zinco em solos de área de mineração e metalurgia de metais pesados. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 35, p. 2005-2018, 2011.

LÃ, R.; BARRA, C. M.; SOBRINHO, N. M. B. A.; MAZUR, N.; VELLOSO, A. C. X. Avaliação dos métodos de extração sequencial de Tessier, Keller e Miller na determinação de ferro nativo em três tipos de solos: orgânico, brunizem e latossolo. **Química Nova**, v. 26, n. 3, p. 323-330, 2003.

LEI, M.; ZHANG, Y.; KHAN, S.; QUI, P.; LIAO, B. Pollution, fractionation, and mobility of Pb, Cd, Cu, and Zn in garden and paddy soils from a Pb/Zn mining area. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 168, p. 215-222, 2010.

LICHT, O. A. B. **Prospecção geoquímica: princípios, técnicas e métodos**. Rio de Janeiro: PCRM, 1998.

MAHANTA, M. J.; BHATTACHARYYA, K. G. Total concentrations, fractionation and mobility of heavy metals in soils of urban area of Guwahati, India. **Environ. Monit. Assess**, v. 173, p. 221-240, 2011.

MIRETZKY, P.; AVENDAÑO, M. R.; MUÑOZ, C.; CARRILLO-CHAVEZ, A. Use of partition and redistribution indexes for heavy metal soil distribution after contamination with a multi-element solution. *J Soils Sediments*, v. 11, p. 619–627, 2011.

OLIVEIRA, O. M. C. **Diagnóstico geoambiental em zonas de manguezal da Baía de Camamu – Ba.** 2000. 251f. Tese (Doutorado em Geoquímica Ambiental) – Universidade Federal Fluminense. Niterói – Rio de Janeiro. 2000.

OLIVEIRA, O. M. C., CRUZ, M. J. M., QUEIROZ, A. F. S. Comportamento geoquímico de metais em sedimentos de manguezal da Baía de Camamu-Bahia. **Braz. J. Aquat. Sci. Technol.**, v. 13, n. 2, p. 1-8, 2009.

OLIVEIRA, R. C. B.; MARINS, R. V. Dinâmica de metais-traço em solo e ambiente sedimentar estuarino como um fator determinante no aporte desses contaminantes para o ambiente aquático: revisão. **Revista Virtual Química**, v. 3, n. 2, p. 88-102, 2011. Disponível em <<http://www.uff.br/rvq>>. Acesso em: 07 jan. 2012.

ONOFRE, C. R. E.; CELINO, J. J.; NANO, R. M. W.; QUEIROZ, F. S. Biodisponibilidade de metais traços nos sedimentos de manguezais da porção norte da Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil. **Revista de Biologia e Ciências da Terra**, v. 7, n. 2, p. 64-82, 2007.

PASSOS, E. A.; ALVES, J. P. H.; GARCIA, C. A. B.; COSTA, A. C. S. Metal fractionation in sediments of the Sergipe river, northeast, Brazil. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 22, n. 5, p. 828-835, 2011.

RAO, C. R. M.; SAHUQUILLO, A.; SANCHEZ, J. F. L. A Review of the Different Methods Applied in Environmental Geochemistry For Single and Sequential Extraction of Trace Elements in Soils and Related Materials. **Water Air soil Pollut.**, v. 189, p. 291-333, 2008.

RAPIN, F.; TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; CARIGNAN, R. Potential artifacts in the determination of metal partitioning in sediments by a sequential extraction procedure. **Environ. Sol. Technol.**, v. 20, n. 8, p. 836-840, 1986.

RELIĆ, ĐORĐEVIĆ, D.; POPOVIĆ, A.; JADRANIN, M.; POLIĆP. Fractionation and potential mobility of trace metals in Danube alluvial aquifer within an industrialized zone, **Environ Monit Assess**, v. 171, p. 229-248, 2010.

ROCHA, J. C., ROSA, A. H., CARDOSO, A. A. **Introdução à química ambiental**. 2. ed. Porto Alegre. Bookman, 2009.

SALBU, B.; KREKLING, T.; OUGHTON, D. H. Characterisation of radioactive particles in the environment. *The Analyst*, v. 123, p. 843-849, 1998.

TEIXEIRA, W. TOLEDO, M. C. M.; FAIRCHILD, T. R.; TAIOLI, F. **Decifrando a Terra**. São Paulo: Oficina de Textos. 2001.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. **Analytical Chemistry**, v. 51, n 7, p. 844 – 851, 1979.

UCHA, J. M.; HADLICH, G. M.; CELINO, J. J. Apicum: transição entre solos de encostas e de manguezais. **Revista E.T.C.**, p. 58-63, 2008.

US EPA - United States. Environmental Protection Agency, EPA 3052, Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices. Washington, 1996.

XIAO-QUAN, S.; BIN, C. Evaluation of sequential extraction for speciation of trace metals model soil containing natural minerals and humic. **Analytical Chemistry**, v. 85, p. 802-807, 1993.

WANG, X.; LI, Y. Distribution and fractionation of heavy metals in long-term and short-term contaminated sediments. **Environmental Engineering Science**, v. 29, n. 7, p. 617-622, 2012.

ZHONG. X.; ZHOU, S.; ZHU, Q.; ZHAO, Q. Fraction distribution and bioavailability of heavy metals in the Yangtze River Delta – A case study of Kunshan City in Jiangsu Province, China. **Journal of Hazardous Materials**, v. 198, p. 13-21, 2011.

## 6 FRACIONAMENTO E INTERAÇÃO DOS METAIS Cu, Cr, Ni e Zn EM SOLOS DE ENCOSTAS E ÁREA URBANA DO MUNICÍPIO DE MADRE DE DEUS, BA

**Resumo.** Os metais distribuem-se nas frações geoquímicas devido a influência dos parâmetros físico-químicos no ambiente, podendo ocorrer redistribuição quando ocorrem modificações nestes parâmetros. O objetivo desse trabalho foi avaliar os metais traço Cr, Cu, Ni e Zn nas frações geoquímicas dos solos do município de Madre de Deus, BA. Foram coletadas 53 amostras de solo oriundas de encostas vegetadas e de área urbana. Foi aplicado o protocolo Tessier como método de fracionamento, adaptado, e o Índice de Partição Reduzida ( $I_R$ ) para avaliar a distribuição dos metais nas frações. A soma das frações mostra que a concentração encontrada nas encostas vegetadas é superior à encontrada na área urbana, para cada metal traço, porém nas frações trocável (F1) e carbonática (F2) apresentaram baixas concentrações nos dois ambientes. O Zn teve as maiores concentrações na fração dos metais associados aos óxidos-hidróxidos de Fe e Mn (F3), nos dois ambientes; já o Cu aparece preferencialmente ligado à matéria orgânica (F4). Na fração (F5) os valores dos metais traço Cr, Cu e Ni encontrados nas encostas foram significativamente superiores aos valores encontrados na área urbana. Com o  $I_R$  pode-se verificar que o Cu na área urbana estava mais distribuído entre as frações do que na encosta. O Cr apresentou um  $I_R$  igual a 0,55 na área urbana, o que indica uma possível disponibilidade para o ambiente. Na encosta esse metal teve uma distribuição mais restrita concentrando-se nas frações menos disponíveis. Os metais Zn e Ni demonstraram um  $I_R$  próximos de 1 para os dois ambientes, ocorrendo uma maior concentração deste metais na fração residual.

**Palavra chave:** Fracionamento químico, Método de Tessier, Solo, Metal traço, Índice de Partição Reduzida.

**Abstract.** The metals are distributed in geochemical fractions according to the influence of physico-chemical environment, and redistribution may occur when there are changes in these parameters. The aim of this study was to evaluate the trace metals Cr, Cu, Ni and Zn in soil geochemical fractions of the municipality of Madre de Deus, Bahia State, Brazil. 53 soil samples were collected originating from vegetated hills and urban area. The Tessier protocol, adapted, was applied. The Index of Reduced Partition ( $I_R$ ) was used to evaluate the distribution of metals in the fractions. The sum of the fractions shows that the concentration found in vegetated hills is higher than that found in urban areas for the trace metals. The exchangeable (F1) and carbonate fractions (F2) showed low concentrations in both environments. Zn had the highest concentrations in the fraction of metals associated with oxides, hydroxides of Fe and Mn (F3), in both environments, whereas the Cu occurs preferentially bound to organic matter (F4). In the residual fraction (F5) the values of trace metals Cr, Cu and Ni were found on the hills significantly greater than those found in urban areas. The  $I_R$  shows that the Cu in the urban area was more distributed among the fractions than on the hills. The Cr  $I_R$  is 0.55 in urban areas, which indicates a possible readiness for the environment. On the hills this metal has a more restricted distribution focusing on less available fractions. The metals Zn and Ni showed an  $I_R$  near 1 for the two environments with a higher concentration of metals in the residual fraction.

**Key words:** Chemical fractionation, Tessier method, Soil, Trace metals, Index of Reduced Partition.

## 6.1 Introdução

Os solos são capazes de reter e/ou acumular os metais em diferentes frações ou fases geoquímicas, podendo esses metais se encontrar fracamente adsorvidos à superfície de argilas, formar complexos organo-metálicos, estar associados a óxidos e hidróxidos, estar inclusos nas partículas do solo (MIRETZKY et al., 2011).

O equilíbrio dinâmico estabelecido entre as diferentes frações geoquímicas pode determinar a distribuição, mobilidade e/ou disponibilidade dos metais, que por sua vez, são controladas principalmente por processos químicos e bioquímicos e são influenciadas por parâmetros como o pH, Eh, quantidade e tipo de colóides (orgânicos ou inorgânicos), tempo de contato do metal com a fase sólida (CAMPONELLI et al., 2010; COSTA et al., 2011; FAVAS et al., 2012; HOWARI; BANAT, 2000; VIOLANTE et al., 2010; WANG; LI, 2012).

O conteúdo total dos metais no solo não é suficiente para avaliar o comportamento dos mesmos no ambiente (MAHANTA; BHATTACHARYYA, 2011; MANN, 2010; VIOLANTE et al., 2010). Desse modo, faz-se necessário compreender o grau de associação dos metais nas diferentes frações geoquímicas do solo, ou seja, a disposição dos metais que estão facilmente disponíveis para o ambiente até a fração não disponível (FAVAS et al., 2012; MIRETZKY et al., 2011). Para tanto, são propostos fracionamentos químicos que consistem avaliar o comportamento dos metais nas frações geoquímicas através de reagentes específicos em condições experimentais apropriadas para cada fração.

Reconhecendo que o fracionamento permite determinar a concentração de metais em diferentes frações geoquímicas do solo, assume-se que essas frações apresentam diferentes disponibilidades de metais para o ambiente. Assim, é possível verificar a interação dos mesmos com as frações geoquímicas através do índice de partição reduzida,  $I_R$ , que é utilizado para descrever quantitativamente a distribuição do metal nas frações ou sua concentração numa referida fração. Na literatura esse índice foi utilizado nos trabalhos de Han e Banin (1997; 1999), Han et al., (2003), Gusiatin e Klimuk (2012), Miretzky et al., 2011 e Nowack et al. (2010) em amostras de solos.

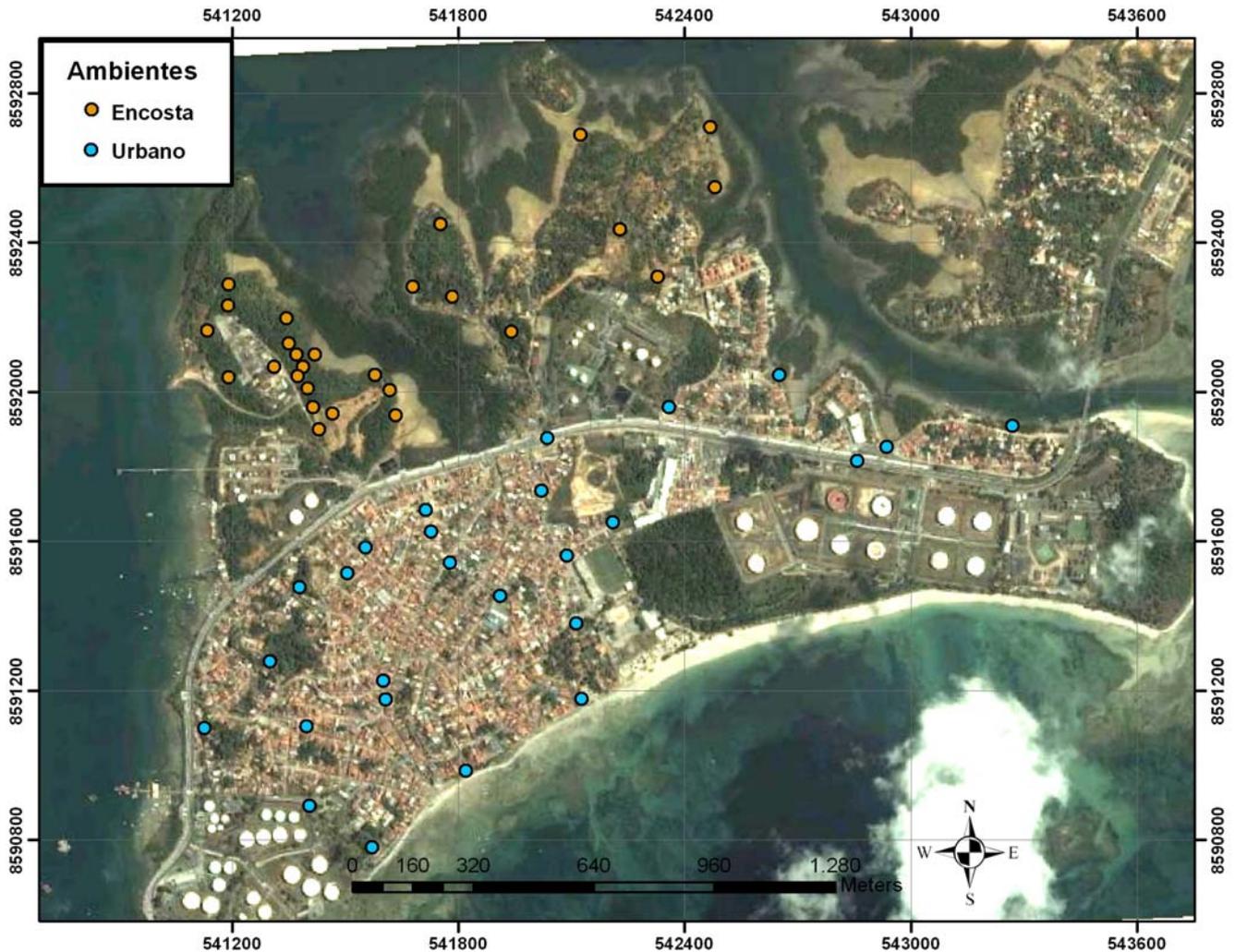
O objetivo desse trabalho foi determinar a concentração dos metais Cr, Cu, Ni e Zn e verificar sua interação com as frações através do índice de partição reduzida nas frações geoquímicas de solos provenientes de encostas vegetadas, com predomínio de Argissolos Vermelho-Amarelos, e de área urbana com solos totalmente alterados.

A área estudada é o município de Madre de Deus, localizado na porção norte da Baía de Todos os Santos, Bahia. Na região desenvolveu-se a indústria petrolífera e o município de Madre de Deus, além de possuir grandes estruturas ligadas a essa indústria (Terminal Almirante Álvares Câmara Fábrica de Asfalto), Possui elevada densidade demográfica (superior a 1500hab/km<sup>2</sup>; IBGE), com diversas áreas de ocupação irregular.

## 6.2 Materiais e métodos

Foram coletadas 53 amostras de superfície (0-5 cm) de solo em Janeiro e Novembro de 2010, sendo provenientes de encostas vegetadas e de área urbana (Figura 1).

**Figura 1** – Pontos de amostragem de solos de encostas vegetadas e área urbana no município de Madre de Deus, Bahia.



O fracionamento químico foi utilizado para separar, nas amostras, os metais associados às cinco frações geoquímicas analisadas: F1 – trocável; F2 – carbonática; F3 - óxido-hidróxido Fe-Mn; F4 - matéria orgânica e F5 – residual, seguindo o método proposto por Tessier et al. (1979) com adaptação com relação à última fração (Quadro 1). Na fração residual foi usada a seguinte mistura de ácidos de alto grau analítico:  $\text{HNO}_3$  a 65%,  $\text{HCl}$  a 37%,  $\text{HF}$  a 40%.

**Quadro 1.** Protocolo adaptado do fracionamento químico proposto por Tessier et al. (1979)

Fração	Reagente / concentração	Volume (mL)	pH	Condição experimental
F1	MgCl <sub>2</sub> 1 mol L <sup>-1</sup>	20	7	1 h, temperatura ambiente agitação contínua
F2	NaOAc 1 mol L <sup>-1</sup> / HOAc	20	5	5 h, temperatura ambiente agitação contínua
F3	NH <sub>2</sub> OH.HCl 0,04 mol L <sup>-1</sup> em solução 25% (v/v) CH <sub>3</sub> COOH	40	-	6 h, 96 ± 3°C, agitação periódica
F4	HNO <sub>3</sub> 0,02 mol L <sup>-1</sup> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30% / CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> em solução 20% (v/v) HNO <sub>3</sub>	32,5	2	5 h, 85±2°C, agitação periódica / 30 min, temperatura ambiente, agitação contínua
F5	HNO <sub>3</sub> 65%, HF 40%, HCl 37%		-	digestão em microondas (metodologia 3052 – US EPA, 1996)

A quantificação dos metais (Cu, Cr, Ni e Zn) nas frações geoquímicas foi determinada por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama acetileno/ar. As condições de operação do equipamento e os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) dos elementos, calculados segundo IUPAC (1975), estão expostos na Tabela 1.

**Tabela 1** - Condições de operação do EAA utilizadas para a determinação dos metais em solos e sedimentos de Madre de Deus - Bahia.

Elemento	$\lambda$ (nm)	LD (mg.kg <sup>-1</sup> )	LQ (mg.kg <sup>-1</sup> )
Cu	324,754	0,07	0,24
Cr	359,349	0,09	0,30
Ni	232,003	0,47	1,55
Zn	213,875	0,38	1,27

\*Comprimento de onda do elemento

A interação dos metais (Cu, Cr, Ni e Zn) com as frações geoquímicas foi verificada através do índice de partição reduzida,  $I_R$  (Equação 1).

$$I_R = \frac{1}{k^2} \sum_{i=1}^k F_i i^2 \quad (1)$$

onde:

k = 5 (número máximo de etapas do fracionamento);

$F_i$  = a razão entre a concentração do metal na respectiva fração geoquímica e o conteúdo total;

i = número de etapas do fracionamento.

O menor valor de  $I_R$  (mínimo igual a 0,03) representa uma distribuição padrão onde muitos metais residem nas frações potencialmente disponíveis, por outro lado, um valor elevado de  $I_R$  (máximo igual a 1) demonstra uma situação onde a maior proporção do metal está ligada na fração residual. Valor intermediário (ponto médio entre o mínimo e o máximo,

0,52) evidencia que os metais estão distribuídos entre todas as frações do sólido (HAN et al., 2003; HAN; BANIN, 1997, 1999).

### 6.3 Resultados e discussão

#### 6.3.1 Distribuição dos metais nas frações geoquímicas

Na Tabela 2 constam os valores médios da concentração dos metais traço Cu, Cr, Ni e Zn nas frações geoquímicas dos diferentes ambientes.

**Tabela 2** - Valores médios de concentração das frações geoquímicas das amostras de solo. Concentração dos metais em mg Kg<sup>-1</sup>.

Ambiente	Metal	F1	F2	F3	F4	F5	ΣF
Encosta vegetada	Cr	0,04	0,08	0,94	3,84*	13,92*	18,82
	Cu	0,42	0,29	1,86	8,06	19,20*	29,83
	Ni	0,82*	0,28	1,48	1,58	85,51*	89,67
	Zn	1,75*	2,98	7,54	10,17*	43,90	66,34
Área Urbana	Cr	0,05	0,05	0,77	1,75	0,05	2,67
	Cu	0,05	0,23	1,28	6,56	0,97	9,09
	Ni	0,14	0,24	0,67	0,28	43,75	45,08
	Zn	0,42	3,52	9,04	3,00	32,20	48,18

\* Valores significativamente superiores na encosta vegetada em relação à área urbana, comparando-se os mesmos metais traço e mesmas frações. Diferença significativa ao nível de 5% ( $p < 0,05$ ), teste-t.

A soma das frações, para cada metal traço, mostra que a concentração encontrada nas encostas vegetadas é superior à encontrada na área urbana. Boaventura et al. (2011) encontraram um enriquecimento em Cu e Zn em manguezais, encostas e apicuns na área NW do município. Nessa área localiza-se a Fábrica de Asfalto (Figura 1), sendo que nas suas proximidades, que correspondem a encostas vegetadas, Assumpção et al. (2011) detectaram um aumento nas concentrações de Cu, Cr e Zn,

Os metais traço apresentaram baixas concentrações nas frações trocável (F1) e carbonática (F2) nos dois ambientes. Apesar disso, a concentração de Zn e de Ni é significativamente superior nas encostas. Os metais nestas frações podem ser liberados para o ambiente, por conta das constantes alterações nas condições ambientais, por exemplo, pH e Eh (GUSIATIN; KLIMIUK, 2012; LEI et al., 2010; VIOLANTE et al., 2010)

O Zn também aparece em concentrações maiores na fração dos metais associados aos óxidos-hidróxidos de Fe e Mn (F3), nos dois ambientes. Na literatura alguns trabalhos fazem referência do elevado teor de Zn na referida fração (HARUNA et al., 2011; LEI et al., 2010; MAHANTA; BHATTACHARYYA, 2011; MUNIZ et al., 1996; OLIVEIRA et al., 1999;

RELIC et al., 2010), o que demonstra uma forte associação deste metal resultando numa adsorção específica.

O Cu aparece preferencialmente ligado à matéria orgânica (F4). Essa fração é constituída de compostos orgânicos com os grupos funcionais R-COOH (carboxila) e R-OH (fenólico) aos quais é atribuída a formação de complexos estáveis (GOMES et al., 1997; MAHANTA; BHATTACHARYYA, 2011; TESSIER et al., 1979). Os compostos orgânicos apresentam um elevado grau de seletividade para íons divalentes quando comparado com íons monovalentes (RAO et al., 2008; SOUZA et al., 2011), e a afinidade do Cu por esta fração é reconhecida na literatura (ADEDIRAN; KRAMER, 1987; ASHRAF et al., 2011; GOMES et al., 1997; HALL, 1998; JARADAT et al., 2006; RASHED et al., 2011; SODRÉ et al., 2001; SOUZA et al., 2011; YANG et al., 2009).

Na fração residual (F5) os metais traço não estão, em princípio, potencialmente disponíveis para o ambiente sob condições naturais, haja vista que são liberados segundo a velocidade do intemperismo. É a esta fração que está associada a maior parte dos metais, em ambos os ambientes.

Destaca-se, entretanto, que os valores dos metais traço Cr, Cu e Ni encontrados nessa fração (F5) nas encostas são significativamente superiores aos valores encontrados na área urbana, o que aponta para uma contaminação local. O fracionamento revela que essa contaminação, entretanto, é oriunda de materiais que não liberam os metais facilmente para o ambiente.

### **6.3.2 Índice de partição reduzida - $I_R$**

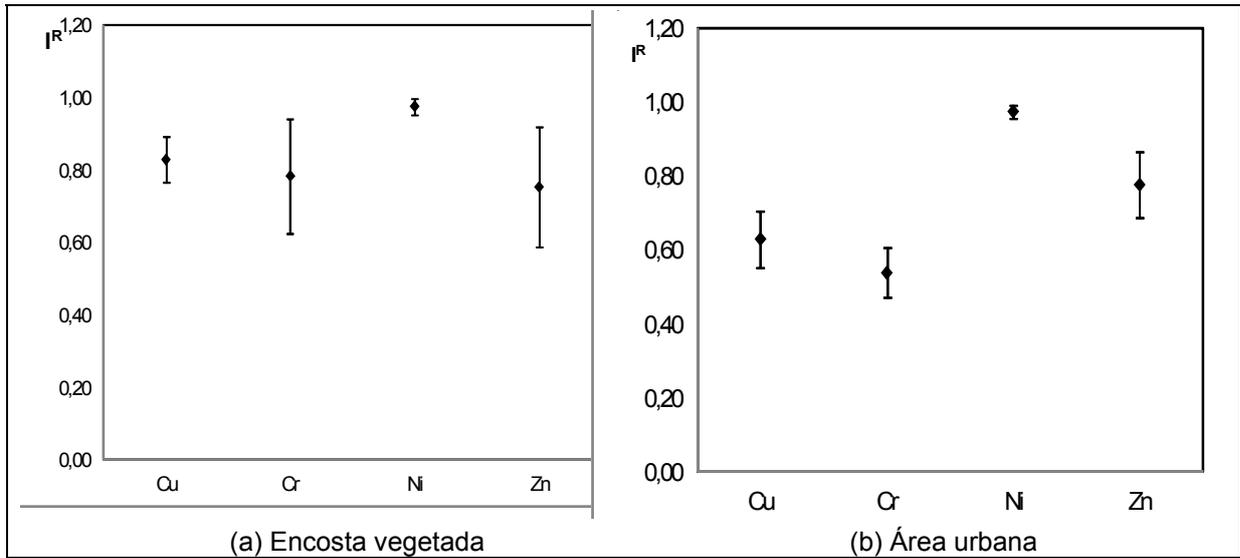
O  $I_R$  calculado para as amostras de solo a partir da Equação 1 é apresentado na Figura 2.

Na área urbana, o Cu apresenta-se mais distribuído entre as frações analisadas do que na encosta (Figura 2) onde se concentra na fração residual (F5). Isto representa uma maior disponibilidade relativa de Cu na área urbana.

Ainda na área urbana, o mesmo ocorre com o Cr que, apesar das baixas concentrações, apresenta um  $I_R$  de 0,55 indicando maior possibilidade de disponibilidade do Cr presente no ambiente. Este foi o menor valor de  $I_R$  obtido para os metais traço e ambientes estudados. Nas encostas, essa distribuição é mais restrita ( $I_R = 0,8$ ), com os metais concentrando-se nas frações menos disponíveis (F3 e, principalmente, F4 e F5, Tabela 2).

O valor do  $I_R$  nos ambientes de encosta e área urbana foram próximos para os metais Ni e Zn.

**Figura 2** - Valores médios e desvio padrão para o  $I_R$  dos metais Cu, Cr, Ni e Zn nos ambientes de (a) encosta e (b) área urbana.



Apesar de o Ni apresentar elevada concentração, sobretudo nas encostas vegetadas, o valor de  $I_R$  elevado, próximo de 1, demonstra sua concentração em uma única fração, neste caso, na fração residual (F5).

O Zn apresenta comportamento semelhante nos dois ambientes com  $I_R$  próximo a 0,8 (Figura 2), ou seja, há concentração dos metais em poucas frações, apesar de apresentar concentrações significativamente maiores nas frações trocável e ligada à matéria orgânica residual nas encostas (Tabela 2).

#### 6.4 Conclusão

Nas encostas vegetadas predominou a ocorrência de metais na fração residual. Para todos os metais, a ordem de fracionamento foi: residual (F5) > ligada à matéria orgânica (F4) > ligada a óxidos e hidróxidos (F3) > trocável ou ligada aos carbonatos (F1 ou F2). Portanto, há baixa disponibilidade de metais no ambiente, apesar de a comparação com os valores obtidos na área urbana evidenciaram um enriquecimento de metais nas encostas.

Na área urbana, a sequência decrescente do fracionamento varia conforme o metal analisado: Cu e Cr predominaram na fração ligada à matéria orgânica (F4), seguida pela fração ligada a óxidos e hidróxidos (F3), fração residual (F5) e, por último, as frações mais disponíveis (F2 e F1). Já para o Ni e o Zn, a sequência foi: F5 > F3 > F4 e/ou F2 > F1, ou seja, com menor proporção na fração trocável, associada a carbonatos ou à matéria orgânica.

O  $I_R$  refletiu os valores do fracionamento em termos relativos entre as frações, evidenciando acúmulo ou não dos metais em determinada fração. Os resultados devem ser acompanhados dos resultados de fracionamento a fim de identificar claramente, no caso de valores de  $I_R$  próximos a 1,0, qual a fração que concentra os metais. Isso ocorreu com o Ni presente na fração residual.

O Cu, Cr e Zn apresentaram um  $I_R$  entre 0,55 e 0,85, apresentando alguma distribuição entre as frações.

## 6.5 Agradecimento

Este trabalho foi realizado com apoio financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia – FAPESB, projeto 4493/2009 – “Disponibilidade de metais traço na Baía de Todos os Santos”.

## 6.6 Referências

- ADEDIRAN, S. A.; KRAMER, J. R. Copper adsorption on clay, iron-manganese oxide and organic fractions along a salinity gradient. **Applied Geochemistry**, v. 2, p. 213-216, 1987.
- ASHRAF, M. A.; MAAH, M. J.; YUSOFF, I. Chemical speciation and potential mobility of heavy metals in the soil of Former Tin Mining Catchment. **The Cientific World Journal** v. 2012, p. 1-11, 2011.
- BEVILACQUA, J. E.; SILVA, I. S.; LICHTING, J.; MASINI, C. J. Extração seletiva de metais em sedimentos de fundo do rio Tietê, São Paulo. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 26-33, 2009.
- CAMPONELLI, K. M.; LEV, S. M.; SNODGRASS, J. W.; LANDA, E. R.; CASEY, R. E. Chemical fractionation of Cu and Zn in stormwater, roadway dust and stormwater pond sediments. **Environmental Pollution**, v. 158, p. 2143-2149, 2010.
- FAVAS, P. J. C.; PRATAS, J.; GOMES, M. E. P.; CALA, V. Selective chemical extraction of heavy metals in tailings and soils contaminated by mining activity: Environmental implications. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 111, p. 160–171, 2011.
- GLEYZES, C.; TELLIER, S.; ASTRUC, M. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. **Trends in analytical chemistry**, v. 21, n. 6+7, 2002.
- GOMES, P. C.; FONTES, M. P. F.; COSTA, L. M.; MENDONÇA, E. S. Extração fracionada de metais pesados em latossolo vermelho-amarelo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 21, p. 543-551, 1997.
- GUSIATIN, Z. M.; KLIMIUK, E. Metal (Cu, Cd and Zn) removal and stabilization during multiple soil washing by saponin. **Chemosphere**, v. 86, p. 383-391, 2012.

HALL, G. E. M. Analytical perspective on trace element species of interest in exploration. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 61, p. 1-19, 1998.

HAN, F. X.; BANIN, A.; KINGERY, W. L.; TRIPLETT, G. B.; ZHOU, L. X.; ZHENG, S. J.; DING, W. X. New approach to studies of heavy metal redistribution in soil. **Advances in Environmental Research**, v. 8, p. 113–120, 2003.

HAN, F. X.; BANIN, A. Long-term transformations and redistribution of potentially toxic heavy metals in arid-zone soils incubated: I. Under saturated conditions. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 95, p. 399–423, 1997.

HAN, F. X.; BANIN, A. Long-term transformation and redistribution of potentially toxic heavy metals in arid-zone soils: II. Incubation at the field capacity moisture content. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 114, p. 221-250, 1999.

HERCK, P. V.; VANDECASTEELE, C. Evaluation of the use of a sequential extraction procedure for the characterization and treatment of metal containing solid waste. **Waste Management**, v. 21, p. 685–694, 2001.

HOWARI, F. M. H.; BANAT, K. M. Assessment of Fe, Zn, Cd, Hg, and Pb in the Jordan and Yarmouk river sediments in relation to their physicochemical properties and sequential extraction characterization. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 132, p. 43–59, 2001

JARADAT, Q. M.; MASSADEH, A. M.; ZAITOUN, M. A.; MAITAH, B. M. Fractionation and sequential extraction of heavy metals in the soil of scrapyards of discarded vehicles. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 112, p. 197–210, 2006.

KABALA, C.; SINGH, B. R. Fractionation and mobility of copper, lead, and zinc in soil profiles in the vicinity of a copper smelter. **Journal of Environmental Quality**, v. 30, p. 485-492, 2001.

KUMMER, L.; MELO, V. F.; BARROS, Y. J.; AZEVEDO, J. C. R. Extrações sequenciais de chumbo e zinco em solos de área de mineração e metalurgia de metais pesados. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 35, p. 2005-2018, 2011.

LEI, M.; ZHANG, Y.; KHAN, S.; QUI, P.; LIAO, B. Pollution, fractionation, and mobility of Pb, Cd, Cu, and Zn in garden and paddy soils from a Pb/Zn mining area. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 168, p. 215-222, 2010.

MAHAN, K. I.; FODERARO, T. A.; GARZA, T. L.; MARTINEZ, R. M.; MARONEY, G. A.; TRIVISONNO, M. R.; WILLGING, E. M. Microwave digestion techniques in the sequential extraction of calcium, iron, chromium, manganese, lead, and zinc in sediments. **Analytical Chemistry**, v. 59, p. 938-945, 1987.

MAHANTA, M. J.; BHATTACHARYYA, K. G. Total concentrations, fractionation and mobility of heavy metals in soils of urban area of Guwahati, India. **Environ. Monit. Assess**, v. 173, p. 221-240, 2011.

MANN, A. W. Strong versus weak digestions: ligand-based soil extraction geochemistry. **Geochemistry: Exploration, Environment Analysis**, v. 10, p. 17-26, 2010.

MIRETZKY, P.; AVENDAÑO, M. R.; MUÑOZ, C.; CARRILLO-CHAVEZ, A. Use of partition and redistribution indexes for heavy metal soil distribution after contamination with a multi-element solution. **J. Soils Sediments**, v. 11, p. 619–627, 2011.

MUNIZ, L. L. F.; JORDÃO, C. P.; BRUNE, W.; PEREIRA, J. L.; REIS, E. L. Retenção de zinco em solos do vale do Aço Mineiro, afetada pela remoção de matéria orgânica, óxido de ferro e óxido de manganês. **Química Nova**, v. 19, n. 5, p. 464-468, 1996.

NOWACK, B.; SCHULIN, R.; LUSTER, J. Metal fractionation in a contaminated soil after reforestation: Temporal changes versus spatial variability. **Environmental Pollution**, v 158, p. 3272-3278, 2010.

OLIVEIRA, R. C. B.; MARINS, R. V. Dinâmica de metais-traço em solo e ambiente sedimentar estuarino como um fator determinante no aporte desses contaminantes para o ambiente aquático: revisão. **Revista Virtual Química**, v. 3, n. 2, p. 88-102, 2011. Disponível em <<http://www.uff.br/rvq>>. Acesso em: 07 jan. 2012.

PEREIRA, J.C., SILVA, A.K.G., JÚNIOR, H.A.N., Silva, E.P., LENA, J.C., Distribuição, Fracionamento e Mobilidade de Elementos Traço em Sedimentos Superficiais. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1249-1255, 2007.

RAO, C. R. M.; SAHUQUILLO, A.; SANCHEZ, J. F. L. A review of the different methods applied in environmental geochemistry for single and sequential extraction of trace elements in soils and related materials. **Water Air soil Pollut**, v. 189, p. 291-333, 2008.

RASHED, M. N.; SOLTAN, M. E.; FAWZEY, E. M.; EL-TAHER, M. A. Impact of sewage sludge spreading on heavy metal speciation in ecosystem. **International Journal of Environmental Protection**, v. 1, n. 4, p. 37-44, 2011.

RELIĆ, D.; ĐORĐEVIĆ, D.; POPOVIĆ, A.; JADRANIN, M.; POLIĆ, P. Fractionation and potential mobility of trace metals in Danube alluvial aquifer within an industrialized zone, **Environ Monit Assess**, v. 171, p. 229-248, 2010.

SODRÉ, F. F.; LENZI, E.; COSTA, A. C. S. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. **Química Nova**, v. 24, n. 3, p. 324-330, 2001.

SOUZA, R. A. S.; BISSANI, C. A.; TEDESCO, M. J.; FONTOURA, R. C. Extração sequencial de zinco e cobre em solos tratados com lodo de esgoto e composto de lixo. **Química Nova**, v. XY, n. 00, p. 1-7, 2011.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. **Analytical Chemistry**, v. 51, n 7, p. 844 – 851, 1979.

United States. Environmental Protection Agency, EPA 3052, Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices. Washington, 1996.

VIOLANTE, A.; COZZOLINA, V.; PERELOMOV, L.; CAPORALE, A. G.; PIGNA, M. Mobility and bioavailability of heavy metals and metalloids in soil environments. **J. Soil. Sci. Plant. Nutr.**, v. 10, n. 3, 268-292, 2010.

WANG, X.; LI, Y. Distribution and fractionation of heavy metals in long-term and short-term contaminated sediments. **Environmental Engineering Science**, v. 29, n. 7, p. 617-622, 2012.

WENNRICH, R.; DAUS, B.; MÜLLER, K.; STÄRK, H. J.; BRÜGGEMANN, L.; MORGENSTERN, P. Behavior of metalloids and metals from highly polluted soil samples

when mobilized by water e Evaluation of static versus dynamic leaching. **Environmental Pollution**, v. 165, p. 59-66, 2012.

YANG, Z.; WANG, Y.; SHEN, Z.; NIU, J.; TANG, Z. Distribution and speciation of heavy metals in sediments from the mainstream, tributaries, and lakes of the Yangtze River catchment of Wuhan, China. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 1186–1194, 2009.

## 7 COMPARAÇÃO ENTRE AS METODOLOGIAS DE EXTRAÇÃO DOS METAIS Cr, Cu e Zn APLICADAS EM SOLOS E SEDIMENTOS

**Resumo.** O objetivo deste trabalho foi comparar resultados obtidos por diferentes métodos de extração dos metais Cr, Cu e Zn aplicados em amostras de solo e sedimento superficiais oriundas de manguezais, apicuns, encostas e área urbana. 97 amostras foram coletadas no município de Madre de Deus, Bahia. As amostras foram submetidas ao fracionamento químico, extração parcial e digestão total. A comparação entre os dados de concentração de metais da digestão total e do somatório das frações ( $\Sigma F$ ) mostrou variações nos resultados, sobretudo para o Cr. Matrizes revelaram significativas correlações positivas entre valores de  $\Sigma F$  e digestão total, principalmente para o Cr, o que permite usar os dados do fracionamento em valores proporcionais relativos à digestão total. Em apicuns, encostas e área urbana, a extração parcial apresenta correlações significativas para os somatórios de diferentes frações do fracionamento, e elevada correlação com metais extraídos por digestão total. Recomenda-se, ao adotar o fracionamento químico, a utilização, também, da digestão total.

**Palavras chave:** Fracionamento químico, Solos, Sedimentos, Digestão total, Digestão parcial.

**Abstract.** This study aims to compare results obtained by different methods of extraction of the metals Cr, Cu and Zn applied to soil and sediments samples originated from mangroves, supratidal saltflats, hills and urban areas. 97 samples were collected in the Madre de Deus city, Bahia State, Brazil. The samples were subjected to chemical fractionation, partial extraction and total digestion. The comparison between the data of metal concentration from total digestion and from the sum of the fractions ( $\Sigma F$ ) showed variations in the results, especially for Cr. Matrices showed positive correlations between values of  $\Sigma F$  and total digestion, especially for Cr, so data from the chemical fractionation can be proportionally used to the total digestion. In the saltflats, hills and urban areas, the partial extraction presents significant correlations with the sums of different fractions, and high correlations with metals extracted by total digestion. It is recommended to adopt the total digestion when chemical fractionation is used.

**Keywords:** Chemical fractionation, Soils, Sediments, Total digestion, Partial extraction.

### 7.1 Introdução

Diversos métodos de extração, simples ou sequenciais, são utilizados para avaliar a disponibilidade e mobilidade de metais oriundos de aportes naturais ou antropogênicos, nas diferentes fases ou frações geoquímicas de solos e sedimentos (RAO et al., 2008; RAURET, 1998). Desse modo, a extração química pode ser realizada por um único extrator (extração simples) ou por uma série de extratores (fracionamento químico).

Na extração de metais com um único extrator, diversas metodologias utilizam diferentes reagentes, desde soluções de sais neutros, agentes complexantes até ácidos fortes, em condições específicas (KENNEDY et al., 1997; RAO et al. 2008; RAURET, 1998). Nesse tipo de extração das amostras pode-se ter a digestão total ou digestão parcial

conhecida também como extração parcial. Os procedimentos de digestão total irão solubilizar completamente os metais nas amostras através de uma mistura de ácidos fortes. Porém este tipo de extração não avalia os metais potencialmente disponíveis para o ambiente (VIOLANTE et al., 2010). A digestão parcial ou extração parcial, seletiva ou não seletiva, promove a retirada dos metais fracamente adsorvidos nas frações geoquímicas, potencialmente disponíveis para o ambiente (AGUIAR et al., 2007; MANN, 2010; OLIVEIRA et al. 2009).

A extração sequencial ou fracionamento químico se processa numa série de extrações em etapas sob condições físico-químicas específicas. No fracionamento químico geralmente são utilizados extratores na seguinte ordem: água deionizada, soluções de sais neutros, ácidos fracos, agentes redutores, agentes oxidantes e ácidos fortes (GLEYZES et al., 2002; RAO et al., 2008; RAURET, 1998). Parte-se do princípio que, na medida em que os ataques se sucedem, metais com diferentes forças de ligação e associados a diferentes frações do solo (ligados à matéria orgânica ou aos óxidos e hidróxidos, por exemplo) vão sendo sucessivamente extraídos, indicando assim as proporções de metal mais ou menos disponíveis no ambiente para translocação para a água ou absorção pela vegetação.

Entretanto, alguns problemas são apontados na extração fracionada, como a redistribuição e readsorção de metais que pode ocorrer em consequência da mudança de pH ou a dissolução incompleta de uma fração geoquímica, ou ainda a seletividade limitada dos reagentes na extração (SCHULTZ et al., 1999; GLEYZES et al., 2002). Apesar disto, o fracionamento é considerado uma valiosa ferramenta no que tange uma avaliação das condições as quais os metais podem ser liberados para o ambiente (KENNEDY et al., 1997; SCHULTZ et al. 1997; XIAO-QUAN; BIN, 1993).

O presente trabalho apresenta uma comparação entre os resultados obtidos por diferentes métodos de extração, incluindo extração parcial, digestão total e fracionamento químico de amostras de solo e sedimento oriundas dos ambientes de manguezal, apicum, encosta e área urbana do município de Madre de Deus, Bahia. Esse município sofre influência de atividades petrolíferas, industriais e urbanas, com reflexos de contaminação ambiental por metais-traço como Cu, Cr, Ni, Zn (BOAVENTURA, 2011; JESUS, 2011; ASSUMPÇÃO et al.; 2011).

## **7.2 Materiais e métodos**

Foram coletadas amostras de solo e sedimento na superfície (0-5cm) de diferentes ambientes (manguezal, apicum, encosta e área urbana), perfazendo um total de 97

amostras, as quais foram submetidas ao fracionamento químico, extração parcial e digestão total.

### 7.2.1 Fracionamento químico

O fracionamento químico baseou-se no protocolo proposto por Tessier et al. (1979), tendo sido adaptado na fração residual para uso de microondas (Quadro 1). Foram identificadas 5 frações: trocável (F1), metais ligados aos carbonatos (F2), ligados a óxidos e hidróxidos de Fe e Mn (F3), ligados à matéria orgânica (F4) e metais presentes na fração residual (F5).

A extração foi realizada em tubos de polipropileno de 50 mL e em cada etapa realizou-se a centrifugação do extrato numa velocidade de 3000 rpm por 30 min. Os reagentes utilizados no fracionamento químico foram de alto grau analítico e as soluções preparadas com água ultra-pura.

**Quadro 1.** Protocolo adaptado do fracionamento químico proposto por Tessier et al. (1979)

Fração	Reagente / concentração	Volume (mL)	pH	Condição experimental
F1	MgCl <sub>2</sub> 1 mol L <sup>-1</sup>	20	7	1 h, temperatura ambiente agitação contínua
F2	NaOAc 1 mol L <sup>-1</sup> / HOAc	20	5	5 h, temperatura ambiente agitação contínua
F3	NH <sub>2</sub> OH.HCl 0,04 mol L <sup>-1</sup> em solução 25% (v/v) CH <sub>3</sub> COOH	40	-	6 h, 96 ± 3°C, agitação periódica
F4	HNO <sub>3</sub> 0,02 mol L <sup>-1</sup> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30% / CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> em solução 20% (v/v) HNO <sub>3</sub>	32,5	2	5 h, 85±2°C, agitação periódica / 30 min, temperatura ambiente, agitação contínua
F5	HNO <sub>3</sub> 65%, HF 40%, HCl 37%		-	digestão em microondas (metodologia 3052 – US EPA, 1996)

### 7.2.2 Extrações parcial e total

A extração parcial e a digestão total foram realizadas seguindo as metodologias D 5258-92 (ASTM, 1992), EPA 3052 (US EPA, 1996), respectivamente. Nestas extrações foram utilizados os seguintes ácidos de alto grau analítico: HNO<sub>3</sub> a 65% (extração parcial), HNO<sub>3</sub> a 65%, HCl a 37%, HF a 40% (digestão total).

As extrações foram realizadas no forno de microondas segundo metodologia adaptada do manual do equipamento (Quadro 2).

**Quadro 2** - Programação do forno de microondas para extração parcial e total dos metais nos solos e sedimentos de Madre de Deus - Bahia.

<b>Etapas</b>	<b>1<sup>a</sup></b>	<b>2<sup>a</sup></b>	<b>3<sup>a</sup></b>	<b>4<sup>a</sup></b>	<b>5<sup>a</sup></b>
Extração parcial					
Tempo (min)	5	1	4	3	0
Potência (watts)	400	790	320	000	000
Digestão total					
Tempo (min)	3	5	3	10	4
Potência (watts)	400	790	000	400	000

### 7.2.3 Determinação dos metais

Os metais (Cu, Cr e Zn) foram quantificados por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama acetileno/ar (equipamento marca Analytikjena, modelo contraAA 300, com lâmpada de Xenon short-arc como fonte de radiação operando no modo hot spot). As condições de operação do equipamento estão citadas na tabela 1. Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram calculados a partir do desvio padrão do branco analítico e do coeficiente angular da curva de calibração para cada elemento (IUPAC, 1975).

**Tabela 1** – Condições de operação do Espectrômetro de Absorção Atômica (EAA), utilizadas para a determinação dos metais em solos e sedimentos de Madre de Deus - Bahia.

<b>Elemento</b>	<b><math>\lambda</math> (nm)<sup>*</sup></b>	<b>LD (mg.kg<sup>-1</sup>)<sup>**</sup></b>	<b>LQ (mg.kg<sup>-1</sup>)<sup>***</sup></b>
Cu	324,754	0,07	0,24
Cr	359,349	0,09	0,30
Zn	213,875	0,38	1,27

\*Comprimento de onda do elemento. \*\* Limite de Detecção. \*\*\* Limite de Quantificação.

Em caso de amostra com concentração de metal abaixo do limite de detecção, o valor utilizado estatisticamente foi metade desse valor haja vista que a ausência de detecção não implica em ausência do metal na amostra determinada.

## 7.3 Resultados e discussão

O valor médio de concentração dos metais nas frações geoquímicas, o somatório das frações ( $\Sigma F$ ), concentrações total e parcial, bem como o percentual de recuperação (R) considerando o somatório ( $\Sigma F$ ) em relação aos dados de digestão total, estão expressos na Tabela 1.

O fracionamento químico aplicado às amostras de solo e sedimento demonstrou uma variação dos metais nas frações geoquímicas, sendo que as frações F1 e F2, principalmente para os metais Cr e Cu, apresentaram as menores concentrações, muitas vezes com valores abaixo dos limites de detecção.

**Tabela 1.** Concentrações médias dos metais (em mg kg<sup>-1</sup>) nas frações geoquímicas (F1 a F5), somatório das concentrações fracionadas ( $\Sigma F$ ), concentração nas amostras por digestão total, recuperação do fracionamento em relação à concentração por digestão total (R) e concentração na extração parcial; amostras de solo e sedimento coletadas em Madre de Deus, Bahia.

Ambiente	Metal	Fracionamento químico*						Total	R (%)	Parcial
		F1	F2	F3	F4	F5	$\Sigma F$			
Manguezal	Cr	0,05	0,07	1,43	3,10	1,39	6,04	7,35	82,18	6,16
	Cu	0,33	0,41	0,33	11,28	6,57	18,92	15,36	123,18	10,85
	Zn	3,15	2,14	12,47	15,01	0,17	32,82	28,81	113,92	17,34
Apicum	Cr	0,05	0,05	0,23	0,24	0,05	0,61	3,68	16,58	2,29
	Cu	0,08	1,03	2,12	1,30	5,36	9,90	8,62	114,85	5,64
	Zn	1,10	0,53	8,22	8,56	3,27	20,74	19,77	104,91	12,20
Encosta	Cr	0,05	0,08	0,94	3,84	13,92	18,81	23,98	78,44	5,04
	Cu	0,42	0,29	1,86	8,06	19,2	29,83	20,15	148,04	14,86
	Zn	1,75	2,98	7,54	10,17	43,9	62,69	40,28	155,64	23,50
Área Urbana	Cr	0,05	0,05	0,77	1,75	0,05	2,66	13,13	20,26	4,46
	Cu	0,05	0,23	1,28	6,56	0,97	9,10	12,97	70,16	7,78
	Zn	0,42	3,52	9,04	3,00	32,2	48,07	28,62	167,96	23,38

\* F1: fração trocável; F2: metais associados a carbonatos; F3: metais associados a óxidos de Fe e Mn; F4: metais associados à matéria orgânica; F5: fração residual.

Comparando-se os valores obtidos através do somatório dos valores encontrados em cada fração pelo fracionamento químico ( $\Sigma F$ ) com os valores obtidos através da digestão total, notam-se grandes diferenças. Tal situação pode ter ocorrido por motivos como: (1) os metais nestas amostras estão em baixas concentrações, o que é respaldado pelo fato de várias amostras terem, principalmente no fracionamento, apresentado valores inferiores aos de detecção; isso é verdadeiro sobretudo para o Cr em diferentes ambientes e frações; (2) condições experimentais não satisfatórias para a extração destes metais.

Não há um padrão que explique essas diferenças, relativo a um único metal ou a um único ambiente. Entretanto, ao observar as concentrações médias obtidas com a extração parcial, verifica-se que o Cr apresenta valores superiores ao somatório das frações ( $\Sigma F$ ), o que corrobora para a indicação de problemas no fracionamento e/ou na determinação deste metal nas frações.

As variações de concentração podem ser também decorrentes de perdas de material durante a realização do fracionamento, da falta de seletividade dos reagentes utilizados nas condições experimentais empregadas (COSTA et al., 2007), da diferença nas propriedades físicas e químicas das amostras.

Oliveira et al. (2009) relatam que a eficiência do fracionamento decai em ambientes ricos em sulfetos com ausência ou baixos teores de oxigênio dificultando, assim, a obtenção de resultados aceitáveis. Isso poderia ser verdadeiro para os ambientes apicum e,

sobretudo, manguezal; entretanto os melhores valores de recuperação são encontrados exatamente nesses ambientes, para o Cu e Zn.

Buscou-se, então, verificar se havia correlação entre os dados obtidos por ambos os métodos (Tabela 2).

**Tabela 2.** Coeficientes da correlação de Pearson, entre as metodologias de extração de metais por fracionamento ( $\Sigma F$ ) e por digestão total. Em vermelho estão as correlações significativas ( $p < 0,05$ ).

Ambiente	Cr	Cu	Zn
Manguezal	0,46	0,85	0,27
Apicum	0,83	0,76	0,53
Encosta	0,73	0,41	0,68
Área urbana	0,68	0,41	0,29

Verifica-se que Cr, que apresentou maiores problemas em relação à comparação entre a digestão total e o fracionamento ( $\Sigma F$ ), é o metal que mostra correlação significativa nos quatro ambientes, apesar do baixo coeficiente para o manguezal. Para o Cu e Zn, somente em dois ambientes, para cada um, houve correlação. Para esses metais e ambientes, portanto, é possível analisar os dados proporcionalmente em relação à concentração obtida por digestão total, ou seja, tomando-se, p. ex., o manguezal e o Cr, pode-se considerar que menos de 1% do Cr está presente na fração trocável (F1), pois  $(F1=0,05)/(\Sigma F=6,04) < 1\%$ .

Na tabela 3 são apresentados os dados de correlação entre extração parcial, digestão total e somatórios de diferentes frações do fracionamento químico.

**Tabela 3.** Coeficientes da correlação de Pearson entre a extração parcial, diversas somas de frações do fracionamento químico e digestão total. Em vermelho estão as correlações significativas ( $p < 0,05$ ).

Ambiente	Metal	F1+F2	F1+F2+F3	F1+F2+F3+F4	Total
Manguezal	Cr	0,08	0,04	0,18	0,3
	Cu	0,27	0,18	0,18	0,32
	Zn	0,16	0,3	0,07	0,09
Apicum	Cr	-	0,89	0,97	0,91
	Cu	-	0,76	0,7	0,78
	Zn	-	0,03	0,07	0,71
Encosta	Cr	-	-0,13	0,5	0,77
	Cu	-	-0,22	0,67	0,61
	Zn	-	0,7	-0,06	0,74
Area Urbana	Cr	-	0,3	0,45	0,47
	Cu	-	0,53	0,57	0,77
	Zn	-	0,53	0,47	0,92

\* F1: fração trocável; F2: metais associados a carbonatos; F3: metais associados a óxidos de Fe e Mn; F4: metais associados à matéria orgânica.

Para o ambiente manguezal não foi encontrada nenhuma correlação significativa, diferente do que ocorreu entre a digestão total e  $\Sigma F$  (Tabela 2).

Nos demais ambientes, não há correlação entre a extração parcial e as duas primeiras frações (F1+F2) porque os valores nessas frações permaneceram, muitas vezes, abaixo do limite de detecção.

Para os demais somatórios (F1+F2+F3 e F1+F2+F3+F4), nota-se que a extração parcial possui diversas correlações significativas, o que indica que a extração parcial retira: (a) para as amostras de apicum, até o Cr e Cu associados à MO, não havendo, entretanto, relação da extração parcial com o fracionamento para o Zn; (b) para a encosta, o Zn ligado às frações F1+F2+F3, e extrai o Cr e o Cu associados, inclusive, à MO (F4); (c) na área urbana, o Cu e o Zn associados, inclusive, à MO, e não há relação com o Cr. O ataque parcial, portanto, mobiliza não somente as frações consideradas mais disponíveis, mas extrai, inclusive, metais ligados à MO.

À exceção do manguezal, a correlação significativa entre extração parcial e digestão total aparece para todos os ambientes. Em termos proporcionais, com base nos dados apresentados na Tabela 1, nota-se que nos manguezais e apicuns a extração parcial corresponde, geralmente, a 60-70% do metal extraído por digestão total. Nas encostas e área urbana essa proporção varia muito mais, de 20% a 80%.

Os resultados podem ser atribuídos às propriedades distintas dos ambientes, que influenciam o comportamento e/ou a distribuição dos metais.

#### **7.4 Conclusão**

A comparação dos resultados obtidos com os protocolos mostrou variações importantes em relação aos diferentes ambientes, o que está relacionado às características físicas e químicas de cada um desses ambientes.

A extração parcial apresenta elevada correlação com a total para apicuns, encostas e área urbana, e relação variável com as frações do fracionamento químico a depender do ambiente e metal considerados. Em relação à digestão total, a extração parcial corresponde, para o Cu, a 60-70% do total; para o Zn, a 60-80% do total; para o Cr, varia de 20% a 80% do total, sendo menor para os ambientes de encosta e área urbana.

Apesar das diferenças observadas entre resultados obtidos com os protocolos, verifica-se coerência entre os dados. Desta forma, recomenda-se o uso do fracionamento para indicar a proporção de metal que se encontra em cada fração, fornecendo assim uma visão de sua disponibilidade para o ambiente.

A digestão total é utilizada para avaliar a quantidade total de metais no solo. Juntamente com o fracionamento, possibilita averiguar possíveis problemas passíveis de ocorrer, com maior probabilidade, no fracionamento, haja vista as diversas etapas do protocolo. Recomenda-se, pois, que seja realizada também a digestão total quando se adota o fracionamento químico.

## 7.5 Agradecimentos

Este trabalho foi realizado com apoio financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia – FAPESB, projeto 4493/2009 – “Disponibilidade de metais traço na Baía de Todos os Santos”.

## 7.6 Referências

- AGUIAR, J. E.; MARINS, R. V.; ALMEIDA, M. D. Comparação de metodologias de digestão de sedimentos marinhos para caracterização da geoquímica de metais-traço na plataforma continental nordeste oriental brasileira. **Geochimica Brasiliensis**, v. 21, n. 3, p. 304 - 323, 2007.
- ASSUMPÇÃO, H. C. P.; HADLICH, G. M. Distribuição espacial de metais traço no município de Madre de Deus, Bahia. **Cadernos de Geociências**, v. 8, n. 2, p. 71-81, 2011.
- ASTM. American Society for Testing and Materials. **Annual book of ASTM standards – 1996**. West Conshohocken: American Society for Testing and Materials, 1996. Designation: D 5258 – 92.
- COSTA, C. N.; MEURER, E. J.; BISSANI, C. A.; TEDESCO, M. J. Fracionamento sequencial de cádmio e chumbo em solos. **Ciência Rural**, v. 37, n. 5, p. 1323-1328, 2007.
- GLEYZES, C.; TELLIER, S.; ASTRUC, M. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. **Trends in analytical chemistry**, v. 21, n. 6+7, 2002.
- JESUS, R. S. **Metais traço em sedimentos e no molusco bivalve *Anomalocardia brasiliiana* (GMELIN, 1791), municípios de Madre de Deus e de Saubara, Bahia**. 2011. 100f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente). Universidade Federal da Bahia. Salvador – Bahia. 2011.
- KENNEDY, V. H.; SANCHEZ, A. L.; OUGHTON, D. H.; ROWLAND, A. P. Use of single and sequential chemical extractants to assess radionuclide and heavy metal availability from soils for root uptake. **Analyst**, v. 122, p. 89R-100R, 1997.
- LEI, M.; ZHANG, Y.; KHAN, S.; QUI, P.; LIAO, B. Pollution, fractionation, and mobility of Pb, Cd, Cu, and Zn in garden and paddy soils from a Pb/Zn mining area. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 168, p. 215-222, 2010.
- MANN, A. W. Strong versus weak digestions: ligand-based soil extraction geochemistry. **Geochemistry: Exploration, Environment Analysis**, v. 10, p. 17-26, 2010.

OLIVEIRA, O. M. C.; CRUZ, M. J. M.; QUEIROZ, A. F. S. Comportamento geoquímico de metais em sedimentos de manguezal da Baía de Camamu-Bahia. **Braz. J. Aquat. Sci. Technol.**, v. 13, n. 2, p. 1-8, 2009.

OLIVEIRA, R. C. B.; MARINS, R. V. Dinâmica de metais-traço em solo e ambiente sedimentar estuarino como um fator determinante no aporte desses contaminantes para o ambiente aquático: revisão. **Revista Virtual Química**, v. 3, n. 2, p. 88-102, 2011. Disponível em <<http://www.uff.br/rvq>>. Acesso em: 07 jan. 2012.

PASSOS, E. A.; ALVES, J. P. H.; GARCIA, C. A. B.; COSTA, A. C. S. Metal fractionation in sediments of the Sergipe river, northeast, Brazil. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 22, n. 5, p. 828-835, 2011.

RAO, C. R. M.; SAHUQUILLO, A.; SANCHEZ, J. F. L. A Review of the Different Methods Applied in Environmental Geochemistry For Single and Sequential Extraction of Trace Elements in Soils and Related Materials. **Water Air Soil Pollut.**, v. 189, p. 291-333, 2008.

RAURET, G. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. **Talanta**, n. 46, p. 449-455, 1998.

RELIĆ, D.; ĐORĐEVIĆ, D.; POPOVIĆ, A.; JADRANIN, M.; POLIĆ, P. Fractionation and potential mobility of trace metals in Danube alluvial aquifer within an industrialized zone, **Environ Monit Assess**, v. 171, p. 229-248, 2010.

SCHULTZ, M. K.; BURNETTA, W. C.; INN, K. G. W. Evaluation of a sequential extraction method for determining actinide fractionation in soils and sediments. **Journal Environmental Radioactivity**, v. 40, n. 2, p.155-174, 1998.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals, **Analytical Chemistry**, v. 51, n 7, p. 844 – 851, 1979.

United States. Environmental Protection Agency, EPA 3052, Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices. Washington, 1996.

XIAO-QUAN, S.; BIN, C. Evaluation of sequential extraction for speciation of trace metals model soil containing natural minerals and humic, **Analytical Chemistry**, v. 85, p. 802-807, 1993.

## 8 CONCLUSÃO GERAL

As amostras de solo e sedimento, oriundas dos ambientes de manguezal, apicum, encosta vegetada e área urbana, foram submetidas ao fracionamento químico, extração parcial e digestão total.

Os metais extraídos parcialmente mostraram relação com os parâmetros granulometria fina (argila e silte), MO. Os metais extraídos totalmente apresentam semelhança com a distribuição de P e CTC, a depender do ambiente.

Considerou-se que os métodos de extração parcial e total não são suficientes para avaliar a mobilidade e a distribuição dos metais Cr, Cu, Ni e Zn nas amostras de solo e sedimento, por causa da falta de seletividade na extração dos metais nas respectivas frações geoquímicas. Então, com a utilização do fracionamento químico pôde-se avaliar a distribuição e mobilidade dos metais (Cr, Cu, Ni e Zn). O fracionamento revelou que os metais estavam concentrados nas frações de menor disponibilidade para o ambiente, ou seja, principalmente nas frações ligada à matéria orgânica e residual.

A mobilidade do metal nas frações foi avaliada pelo fator de mobilidade (FM) e a distribuição e/ou concentração dos mesmos pelo índice de partição reduzida ( $I_R$ ). Essas ferramentas auxiliaram no entendimento do comportamento dos metais nas frações demonstrando que o Cu, principalmente, e o Cr tiveram uma associação preferencial pela matéria orgânica; o Ni e Zn demonstraram pouca interação com as frações ditas disponíveis para o ambiente, destacando-se o Ni quase que totalmente presente na fração residual.

Nos ambientes o fracionamento também demonstrou uma variação significativa. Nas encostas vegetadas houve uma predominância de todos os metais na fração residual, prevalecendo a seguinte ordem de fracionamento: residual (F5) > ligada à matéria orgânica (F4) > ligada a óxidos e hidróxidos (F3) > trocável ou ligada aos carbonatos (F1 ou F2). Na área urbana a sequência da ordem do fracionamento varia conforme o metal. O Cu e Cr predominaram na fração ligada à matéria orgânica (F4), seguida pela fração ligada a óxidos e hidróxidos (F3), fração residual (F5) e, por último, as frações mais disponíveis (F2 e F1). Já para o Ni e o Zn, a sequência foi: F5 > F3 > F4 e/ou F2 > F1, ou seja, com menor proporção na fração trocável, associada a carbonatos ou à matéria orgânica.

Uma análise comparativa entre os métodos utilizados, por um lado, evidenciaram problemas com o fracionamento, sobretudo para aqueles metais e frações com concentração abaixo dos limites de detecção. Este é o caso do Cr, principalmente. Por outro lado, tabelas de correlação indicaram correlações positivas entre as concentrações totais de Cu, Cr e Zn e o somatório das concentrações encontradas nas cinco frações do fracionamento químico, indicando que, apesar de haver problemas na quantificação total dos metais com o fracionamento, há uma coerência dos dados obtidos. Recomenda-se,

entretanto, que ao adotar o fracionamento químico, este seja acompanhado de análises de digestão total.

As digestões parciais apresentaram relações diferenciadas com o fracionamento químico e, para apicuns, encostas e área urbana – ambientes menos anóxicos que o manguezal -, apresentaram elevada correlação com a digestão total.

Para o Cr, a variação de 20% a 80% da proporção da extração parcial em relação à digestão total, sugere que, apesar da sua baixa concentração em manguezais e apicuns ( $7,35 \text{ mg Kg}^{-1}$  e  $3,68 \text{ mg Kg}^{-1}$ , respectivamente, para digestão total, menor que nos outros dois ambientes), a origem do Cr é diferente de encostas e área urbana. Apicuns e manguezais são atingidos pelas águas da Baía de Todos os Santos, e o Cr apresenta maior disponibilidade comprovada pela extração parcial e maior mobilidade que do Cu e do Ni, p. ex.

Quanto à concentração e fonte de metais no ambiente, é importante averiguar as encostas vegetadas que apresentaram elevadas concentrações de Cr, Cu e Zn, sobretudo na fração residual. 66% das amostras de encostas foram coletadas nas imediações da Fábrica de Asfalto, merecendo, a localidade, de estudos mais específicos para compreender a origem desses metais.

Enfim, os dados mostraram o comportamento e distribuição de metais varia consideravelmente em relação ao ambiente analisado, fazendo variar a disponibilidade desses metais para o ambiente.

## 9 REFERÊNCIAS

- ACOSTA, J. A.; JANSEN, B.; KALBETZ, K.; FAZ, A.; MARTÍNEZ-MARTÍNEZ, S. Salinity increases mobility of heavy metals in soils. **Chemosphere**, v. 85, p. 1318-1324, 2011.
- ADEDIRAN, S. A.; KRAMER, J. R. Copper adsorption on clay, iron-manganese oxide and organic fractions along a salinity gradient. **Applied Geochemistry**, v. 2, p. 213-216, 1987.
- AGUIAR, J. E.; MARINS, R. V.; ALMEIDA, M. D. Comparação de metodologias de digestão de sedimentos marinhos para caracterização da geoquímica de metais-traço na plataforma continental nordeste oriental brasileira. **Geochimica Brasiliensis**, v. 21, n. 3, p. 304 - 323, 2007.
- ANJOS, M. S. **Avaliação de cádmio, cobre, chumbo e zinco em solos próximos a uma metalúrgica no município de Santo Amaro da Purificação/Ba**. 2005. Dissertação (Mestrado em Geoquímica e Meio Ambiente) - Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2005.
- ANTUNES, M.; DILLON, D. B.; CRESPO, J. S.; GIOVANELA, M. Avaliação dos parâmetros físico-químicos e do teor de metais em amostras de sedimento de uma microbacia gaúcha. **Geochimica Brasiliensis**, v. 22, n. 3, p. 178-188, 2008.
- ARIZA, J. L. G.; GIRÁLDEZ, I.; SÁNCHEZ-RODAS D.; MORALES, E. Metal sequential extraction procedure optimized for heavily polluted and iron oxide rich sediments. **Analytica Chimica Acta**, v. 414, p. 151-164, 2000.
- ARUNACHALAM, J.; ERNONSB, H.; KRASNODEBSKAC, B.; MOHLB, C. Sequential extraction studies on homogenized forest soil samples. **The Science of the Total Environment**, v. 181, p. 147-159, 1996.
- ASHRAF, M. A.; MAAH, M. J.; YUSOFF, I. Chemical speciation and potential mobility of heavy metals in the soil of Former Tin Mining Catchment. **The Cientific World Journal** v. 2012, p. 1-11, 2011.
- ASSUMPÇÃO, H. C. P.; HADLICH, G. M.; UCHA, J. M. Distribuição espacial de metais traço no município de Madre de Deus, Bahia. **Cadernos de Geociências**, v. 8, n. 2, p. 71-81, 2011.
- ASTM. American Society for Testing and Materials. **Standard practice for Extraction of Trace Elements From Sediments**, v.11, n. 2, 1992.
- BEVILACQUA, J. E.; SILVA, I. S.; LICHTING, J.; MASINI, C. J., Extração seletiva de metais em sedimentos de fundo do rio Tietê, São Paulo. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 26-33, 2009.
- BOAVENTURA, S. F.; HADLICH, G. M.; CELINO, J. J. Índices de contaminação de metais traço em encostas, manguezais e apicuns, Madre de Deus, Bahia. **Geociências**, v. 30, n. 4, p. 631-639, 2011.
- BOSSO, S. T.; ENZWEILER, J. Ensaios para determinar a (Bio)disponibilidade de chumbo em solos contaminados: Revisão. **Química Nova**, v. 31, n. 2, p. 394-400, 2008.
- BUANUAM, J.; WENNRICH, R. Study of leachability and fractional alteration of arsenic and co-existing elements in stabilized contaminated sludge using a flow-through extraction system. **J. Environ. Monit.**, v. 13, p. 1672-1677, 2011.

CAMPONELLI, K. M.; LEV, S. M.; SNODGRASS, J. W.; LANDA, E. R.; CASEY, R. E. Chemical fractionation of Cu and Zn in stormwater, roadway dust and stormwater pond sediments. **Environmental Pollution**, v. 158, p. 2143-2149, 2010.

CARVALHO, I. L. **Fundamentos da geoquímica dos processos exógenos**. Bureau gráfica e Editora LTDA. Salvador, Bahia. 1995.

CHAKRABORTY, P.; BABU, P. V. R.; SARMA, V. V. A study of lead and cadmium speciation in some estuarine and coastal sediments. **Chemical Geology**, v. 294-295, p. 217-225, 2012.

COSTA, A. C. S.; ALMEIDA, V. C.; LENZI, E.; NOZAKI J. Determinação de cobre, alumínio, e ferro em solos derivados do basalto através de extrações sequenciais. **Química Nova**, v 25, n. 4, p. 548-552, 2002.

COSTA, C. N. **Biodisponibilidade de metais pesados em solos do Rio Grande do Sul**. 2005. 126f. Tese (Doutorado em ciência do Solo). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre – Rio Grande do Sul. 2005.

COSTA, C. N.; MEURER, E. J.; BISSANI, C. A.; TEDESCO, M. J. Fracionamento sequencial de cádmio e chumbo em solos. **Ciência Rural**, v. 37, n. 5, p. 1323-1328, 2007.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de solos. **Manual de métodos de análise de solo**, 2. ed. ver. atual. Rio de Janeiro. Embrapa-CNPS, 1997.

ESPINOSA, E.; ARMIENTA, M. A.; CRUZ, O.; AGUAYO, A.; CENICEROS, N. Geochemical distribution of arsenic, cadmium, lead and zinc in river sediments affected by tailings in Zimapán, a historical polymetallic mining zone of México, **Environ. Geol.**, v. 58, p. 1467-1477, 2009.

EPA. Environmental Protection Agency. Method 3052: microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices (compact disc). Washington, 1996.

FAVAS, P. J. C.; PRATAS, J.; GOMES, M. E. P.; CALA, V. Selective chemical extraction of heavy metals in tailings and soils contaminated by mining activity: Environmental implications. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 111, p. 160-171, 2011.

FRANKOWSKI, M.; ZIOŁA-FRANKOWSKA, A.; KOWALSKI, A.; SIEPAK, J. Fractionation of heavy metals in bottom sediments using Tessier procedure. **Environ Earth Sci**, v. 60, p.1165-1178, 2010.

GAO, X.; CHEN, C. A. Heavy metal pollution status in surface sediments of the coastal Bohai Bay. **Water Research**, v. 46, p. 1901-1911, 2012.

GARCIA, K. S.; OLIVEIRA, O. M. L.; QUEIROZ, A. F. S.; ARGÔLO, J. L. Geoquímica de sedimentos de manguezal em São Francisco do Conde e Madre de Deus – Ba. **Geochimica Brasiliensis**, v. 21, n. 2, p. 167-179, 2007.

GLEYZES, C.; TELLIER, S.; ASTRUC, M. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. **Trends in analytical chemistry**, v. 21, n. 6+7, 2002.

GOMES, P. C.; FONTES, M. P. F.; COSTA, L. M.; MENDONÇA, E. S. Extração fracionada de metais pesados em latossolo vermelho-amarelo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 21, p. 543-551, 1997.

GUSIATIN, Z. M.; KLIMIUK, E. Metal (Cu, Cd and Zn) removal and stabilization during multiple soil washing by saponin. **Chemosphere**, v. 86, p. 383-391, 2012.

HADLICH, G. M.; CELINO, J. J.; UCHA, J. M. Apicuns na Baía de Todos os Santos: distribuição espacial, descrição e caracterização física e química. In: Queiroz, A. F. S.; CELINO, J. J. (coordenadores), **Avaliação de ambientes na Baía de Todos os Santos: aspectos geoquímicos, geofísicos e biológicos**. Salvador: UFBA, p 57-72, 2008.

HADLICH, G. M.; CELINO, J. J.; UCHA, J. M. Diferenciação físico-química entre apicuns, manguezais e encostas na Baía de Todos os Santos, Nordeste do Brasil. **Geociências**, v 29, n. 4, p. 633-641, 2010.

HALL, G. E. M. Analytical perspective on trace element species of interest in exploration. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 61, p. 1-19, 1998.

HAN, F. X.; BANIN, A. Long-term transformation and redistribution of potentially toxic heavy metals in arid-zone soils: II. Incubation at the field capacity moisture content. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 114, p. 221-250, 1999.

HAN, F. X.; BANIN, A. Long-term transformations and redistribution of potentially toxic heavy metals in arid-zone soils incubated: I. Under saturated conditions. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 95, p. 399-423, 1997.

HAN, F. X.; BANIN, A.; KINGERY, W. L.; TRIPLETT, G. B.; ZHOU, L. X.; ZHENG, S. J.; DING, W. X. New approach to studies of heavy metal redistribution in soil. **Advances in Environmental Research**, v. 8, p. 113-120, 2003.

HERCK, P. V.; VANDECASTEELE, C. Evaluation of the use of a sequential extraction procedure for the characterization and treatment of metal containing solid waste. **Waste Management**, v. 21, p. 685-694, 2001.

HOWARI, F. M. H.; BANAT, K. M. Assessment of Fe, Zn, Cd, Hg, and Pb in the Jordan and Yarmouk river sediments in relation to their physicochemical properties and sequential extraction characterization. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 132, p. 43-59, 2001

IUPAC. International Union of Pure and Applied Chemistry. Nomenclature, symbols, units and their usage in spectrochemical analysis-III, **Spectrochimica Acta**, v. 338, p. 247-269, 1975.

JARADAT, Q. M.; MASSADEH, A. M.; ZAITOUN, M. A.; MAITAH, B. M. Fractionation and sequential extraction of heavy metals in the soil of scrapyard of discarded vehicles. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 112, p. 197-210, 2006.

JESUS, R. S. **Metais traço em sedimentos e no molusco bivalve *Anomalocardia brasiliensis* (GMELIN, 1791), municípios de Madre de Deus e de Saubara, Bahia**. 2011. 100f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente). Universidade Federal da Bahia. Salvador – Bahia. 2011.

JORDÃO, G. P.; PEREIRA, J. L.; GOUVEA, L. C.; BRUNE, W. Contaminação de sedimentos fluviais por metais pesados nas proximidades de uma indústria metalúrgica em Minas Gerais. **Geochimica Brasiliensis**, v. 4. n. 1, p. 9-15, 1990.

KABALA, C.; SINGH, B. R. Fractionation and mobility of copper, lead, and zinc in soil profiles in the vicinity of a copper smelter. **Journal of Environmental Quality**, v. 30, p. 485-492, 2001.

KENNEDY, V. H.; SANCHEZ, A. L.; OUGHTON, D. H.; ROWLAND, A. P. Use of single and sequential chemical extractants to assess radionuclide and heavy metal availability from soils for root uptake. **Analyst**, v. 122, p. 89R-100R, 1997.

KHEBOIAN, C.; BAUER, C. F. Accuracy of selective extraction procedures for metal speciation in model aquatic sediments. **Analytical Chemistry**, v. 59, p. 1417-1423, 1987.

KUMMER, L.; MELO, V. F.; BARROS, Y. J.; AZEVEDO, J. C. R. Extrações sequenciais de chumbo e zinco em solos de área de mineração e metalurgia de metais pesados. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 35, p. 2005-2018, 2011.

LÃ, R.; BARRA, C. M.; SOBRINHO, N. M. B. A.; MAZUR, N., VELLOSO, A. C. X., Avaliação dos métodos de extração seqüencial de Tessier, Keller e Miller na determinação de ferro nativo em três tipos de solos: orgânico, brunizem e latossolo. **Química Nova**, v. 26, n. 3, p. 323-330, 2003.

LAND, M.; ÖHLANDER, B.; INGRI, J.; THUNBERG, J. Solid speciation and fractionation of rare earth elements in a spodosol profile from northern Sweden as revealed by sequential extraction. **Chemical Geology**, v. 160, p. 121-138, 1999.

LEI, M.; ZHANG, Y.; KHAN, S.; QUI, P.; LIAO, B. Pollution, fractionation, and mobility of Pb, Cd, Cu, and Zn in garden and paddy soils from a Pb/Zn mining area. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 168, p. 215-222, 2010.

LICHT, O. A. B. **Prospecção geoquímica: princípios, técnicas e métodos**. Rio de Janeiro: PCRM, 1998.

MAHAN, K. I.; FODERARO, T. A.; GARZA, T. L.; MARTINEZ, R. M.; MARONEY, G. A.; TRIVISONNO, M. R.; WILLGING, E. M. Microwave digestion techniques in the sequential extraction of calcium, iron, chromium, manganese, lead, and zinc in sediments. **Analytical Chemistry**, v. 59, p. 938-945, 1987.

MAHANTA, M. J.; BHATTACHARYYA, K. G. Total concentrations, fractionation and mobility of heavy metals in soils of urban area of Guwahati, India. **Environ. Monit. Assess**, v. 173, p. 221-240, 2011.

MANN, S. S.; RITCHIE, G. S. P. The influence of pH on the form of cadmium in four west Australian soils. **Australian Journal of Soil Research**, v. 31, p. 255-270, 1993.

MEURER, E. J. **Fundamentos de química do solo**. Gênese. Porto Alegre, 2000

MIRETZKY, P.; AVENDAÑO, M. R.; MUÑOZ, C.; CARRILLO-CHAVEZ, A. Use of partition and redistribution indexes for heavy metal soil distribution after contamination with a multi-element solution. **J. Soils Sediments**, v. 11, p. 619-627, 2011.

MUNIZ, L. L. F.; JORDÃO, C. P.; BRUNE, W.; PEREIRA, J. L.; REIS, E. L. Retenção de zinco em solos do vale do Aço Mineiro, afetada pela remoção de matéria orgânica, óxido de ferro e óxido de manganês. **Química Nova**, v. 19, n. 5, p. 464-468, 1996.

NACHTIGALL, G. R.; NOGUEIROL, R. C.; ALLEONI, L. R. F. Extração seqüencial de Mn e Zn em solos em função do pH e adição de cama-de-frango. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.13, n.3, p.240-249, 2009.

- NASCIMENTO, C. W. A.; FONTES, R. L. F.; NEVES, J. C. L. Dessorção, extração, e fracionamento de manganês em Latossolos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 26, p. 589-597, 2002.
- NETO MOITA, J. M.; MOITA, G. C. Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. **Química Nova**, v. 21, n. 4, p. 467-469, 1998.
- NORDMARK, D.; KUMPIENE, J.; ANDREAS, L.; LAGERKVIST, A. Mobility and fractionation of arsenic, chromium and copper in thermally treated soil. **Waste Management & Research**, v. 29, n. 1, p. 3-12, 2011.
- NOWACK, B.; SCHULIN, R.; LUSTER, J. Metal fractionation in a contaminated soil after reforestation: Temporal changes versus spatial variability. **Environmental Pollution**, v. 158, p. 3272-3278, 2010.
- OLIVEIRA, M. F. G.; NOVAIS, R. F.; NEVES, J. C. L.; VASCONCELLOS, C. A.; ALVES, V. M. C. Relação entre o zinco “disponível”, por diferentes extratores, e as frações de zinco em amostras de solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 23, p. 827-836, 1999.
- OLIVEIRA, O. M. C. **Diagnostico geoambiental em zonas de manguezal da Baía de Camamu – Ba.** 2000. 251f. Tese (Doutorado em Geoquímica Ambiental) – Universidade Federal Fluminense. Niterói – Rio de Janeiro. 2000.
- OLIVEIRA, O. M. C., CRUZ, M. J. M., QUEIROZ, A. F. S. Comportamento geoquímico de metais em sedimentos de manguezal da Baía de camamu-Bahia. **Braz. J. Aquat. Sci. Technol.**, v. 13, n. 2, p. 1-8, 2009.
- OLIVEIRA, R. C. B.; MARINS, R. V. Dinâmica de metais-traço em solo e ambiente sedimentar estuarino como um fator determinante no aporte desses contaminantes para o ambiente aquático: revisão. **Revista Virtual Química**, v. 3, n. 2, p. 88-102, 2011. Disponível em <<http://www.uff.br/rvq>>. Acesso em: 07 jan. 2012.
- ONOFRE, C. R. E.; CELINO, J. J.; NANO, R. M. W.; QUEIROZ, F. S. Biodisponibilidade de metais traços nos sedimentos de manguezais da porção norte da Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil. **Revista de Biologia e Ciências da Terra**, v. 7, n. 2, p. 64-82, 2007.
- OTERO, O. M. F.; BARBOSA, R. M.; QUEIROZ, A. F. S.; CASTRO, A. M.; MACÊDO, B. L. F. Valores de referência para metais traço nos sedimentos de manguezais da baía de Todos os Santos. In: Queiroz, A. F. S.; CELINO, J. J. (coordenadores), **Avaliação de ambientes na Baía de Todos os Santos: aspectos geoquímicos, geofísicos e biológicos**. Salvador: UFBA, p. 101-114, 2008.
- PASSOS, E. A.; ALVES, J. P. H.; GARCIA, C. A. B.; COSTA, A. C. S. Metal fractionation in sediments of the Sergipe river, northeast, Brazil. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 22, n. 5, p. 828-835, 2011.
- QUEIROZ, A. F. S.; CELINO, J. J. Manguezais e ecossistemas estuarinos da Baía de Todos os Santos. In: Queiroz, A. F. S.; CELINO, J. J. (coordenadores), **Avaliação de ambientes na Baía de Todos os Santos: aspectos geoquímicos, geofísicos e biológicos**. Salvador: UFBA, p. 39-58, 2008.
- RAO, C. R. M.; SAHUQUILLO, A.; SANCHEZ, J. F. L. A Review of the Different Methods Applied in Environmental Geochemistry For Single and Sequential Extraction of Trace Elements in Soils and Related Materials. **Water Air soil Pollut**, v. 189, p. 291-333, 2008.

RAPIN, F.; TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; CARIGNAN, R. Potential artifacts in the determination of metal partitioning in sediments by a sequential extraction procedure. **Environ. Sol. Technol.**, v. 20, n. 8, p. 836-840, 1986.

RASHED, M. N.; SOLTAN, M. E.; FAWZEY, E. M.; EL-TAHER, M. A. Impact of sewage sludge spreading on heavy metal speciation in ecosystem. **International Journal of Environmental Protection**, v. 1, n. 4, p. 37-44, 2011.

RAURET, G. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil e sediment. **Talanta**, v. 46, p. 449-455, 1998.

REIS, T. C. **Distribuição e biodisponibilidade no níquel aplicado ao solo como NiCl<sub>2</sub> e biossólido**. 2002. 118f. Tese (Doutorado em Agronomia). Universidade de São Paulo. Piracicaba – São Paulo. 2002.

RELIĆ, D.; ĐORĐEVIĆ, D.; POPOVIĆ, A.; JADRANIN, M.; POLIĆP. Fractionation and potential mobility of trace metals in Danube alluvial aquifer within an industrialized zone, **Environ. Monit. Assess.**, v. 171, p. 229-248, 2010.

ROCHA, J. C., ROSA, A. H., CARDOSO, A. A. **Introdução à química ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

ROSSI, M.; MATTOS, I. F. A. Solos de mangue do estado de São Paulo: caracterização química e física. **Revista do Departamento de Geografia**, v. 15, p.101–113, 2002.

SAGER, M. Current interlaboratory precision of exchangeable soil fraction measurements. **Accred Qual Assur**, n. 4, p. 299-306, 1999.

SAKAN, S.; GRŽETIĆ, I.; ĐORĐEVI, D. Distribution and fractionation of heavy metals in the Tisa (Tisza) river sediments. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 14, n. 4, p. 229-236, 2007.

SALBU, B.; KREKLING, T.; OUGHTON, D. H. Characterisation of radioactive particles in the environment. **The Analyst**, v. 123, p. 843-849, 1998.

SCHAEFFER-NOVELLI, Y. **Manguezal ecossistema entre a terra e o mar**. São Paulo, 1995.

SCHULTZ, M. K.; BURNETTA, W. C.; INN, K. G. W. Evaluation of a sequential extraction method for determining actinide fractionation in soils and sediments. **Journal Environmental Radioactivity**, v. 40, n. 2, p.155-174, 1998.

SINGH, K. P.; MALIK, A.; BASANT, N.; SINGH, V. K.; Basant, A. Multi-way data modeling of heavy metal fractionation in sediments from Gomti River (India). **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 87, p. 185–193, 2007.

SODRÉ, F. F.; LENZI, E.; COSTA, A. C. S. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. **Química Nova**, v. 24, n. 3, p. 324-330, 2001.

SOUZA, R. A. S.; BISSANI, C. A.; TEDESCO, M. J.; FONTOURA, R. C. Extração sequencial de zinco e cobre em solos tratados com lodo de esgoto e composto de lixo. **Química Nova**, v. XY, n. 00, p. 1-7, 2011.

STATSOFT INC. **Statistica Versão 7.0**. Statsoft®, Tulsa (OK): USA. 2004

TEIXEIRA, W. TOLEDO, M. C. M.; FAIRCHILD, T. R.; TAIOLI, F. **Decifrando a Terra**. São Paulo: Oficina de Textos. 2001.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. **Analytical Chemistry**, v. 51, n 7, p. 844 – 851, 1979.

UCHA, J. M.; HADLICH, G. M.; CELINO, J. J. Apicum: transição entre solos de encostas e de manguezais. **Revista E. T. C.**, p. 58-63, 2008.

VIOLANTE, A.; COZZOLINA, V.; PERELOMOV, L.; CAPORALE, A. G.; PIGNA, M. Mobility and bioavailability of heavy metals and metalloids in soil environments. **J. Soil. Sci. Plant. Nutr.**, v. 10, n. 3, 268-292, 2010.

WANG, X.; LI, Y. Distribution and fractionation of heavy metals in long-term and short-term contaminated sediments. **Environmental Engineering Science**, v. 29, n. 7, p. 617-622, 2012.

WATERLOT, C.; PRUVOT, C.; CIESIELSKI, H.; DOUAY, F. Effects of a phosphorus amendment and the pH of water used for watering on the mobility and phytoavailability of Cd, Pb and Zn in highly contaminated kitchen garden soils, **Ecological Engineering**, v. 37, p. 1081–1093, 2011.

XIAO-QUAN, S.; BIN, C. Evaluation of sequential extraction for speciation of trace metals model soil containing natural minerals and humic. **Analytical Chemistry**, v. 85, p. 802-807, 1993.

YANG, Z.; WANG, Y.; SHEN, Z.; NIU, J.; TANG, Z. Distribution and speciation of heavy metals in sediments from the mainstream, tributaries, and lakes of the Yangtze River catchment of Wuhan, China. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 1186–1194, 2009.

ZHONG, X.; ZHOU, S.; ZHU, Q.; ZHAO, Q. Fraction distribution and bioavailability of heavy metals in the Yangtze River Delta – A case study of Kunshan City in Jiangsu Province, China. **Journal of Hazardous Materials**, v. 198, p. 13-21, 2011.