



Universidade Federal do Amazonas

Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação

Programa de Pós-Graduação em Química - PPGQ

**AVALIAÇÃO AMBIENTAL DE SEDIMENTOS DE FUNDO DA SUB-
BACIA DO IGARAPÉ EDUCANDOS (MANAUS – AM) USANDO UMA
TÉCNICA DE EXTRAÇÃO SEQUENCIAL**

PAULO RENAN GOMES FERREIRA

Manaus – AM

2012

Universidade Federal do Amazonas
Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação
Programa de Pós-Graduação em Química

**AVALIAÇÃO AMBIENTAL DE SEDIMENTOS DE FUNDO DA SUB-
BACIA DO IGARAPÉ EDUCANDOS (MANAUS – AM) USANDO UMA
TÉCNICA DE EXTRAÇÃO SEQUENCIAL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração Química Analítica.

Paulo Renan Gomes Ferreira

Orientador: Prof. Dr. Genilson Pereira Santana

Manaus – AM

2012

Ficha Catalográfica
(Catalogação realizada pela Biblioteca Central da UFAM)

Ferreira, Paulo Renan Gomes

F383a Avaliação ambiental de sedimentos de fundo da sub-bacia do igarapé Educandos (Manaus – AM) usando uma técnica de extração sequencial / Paulo Renan Gomes Ferreira. - Manaus: UFAM, 2012.
62 f.; il. color.

Dissertação (Mestrado em Química) — Universidade Federal do Amazonas, 2012.

Orientador: Prof. Dr. Genilson Pereira Santana

1. Especificação (Química) 2. Igarapé Educandos – Poluição 3. Sedimentos I. Santana, Genilson Pereira (Orient.) II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

CDU 543.632.495(811.3)(043.3)

PAULO RENAN GOMES FERREIRA

**AVALIAÇÃO AMBIENTAL DE SEDIMENTOS DE FUNDO DA SUB-
BACIA DO IGARAPÉ EDUCANDOS (MANAUS – AM) USANDO UMA
TÉCNICA DE EXTRAÇÃO SEQUENCIAL**

Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Química, área de concentração Química Analítica. Manaus, 30 de agosto de 2012.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Genilson Pereira Santana _____
(ICE/UFAM)

Prof. Dr. Clauzionor Lima da Silva _____
(ICE/UFAM)

Profa. Dra. Ivoneide Lopes Barros _____
(ICE/UFAM)

Steve Jobs (2005)

Continuem famintos e ingênuos

“Tenha coragem de seguir seu coração e sua intuição. Eles de alguma forma já sabem o que você realmente quer se tornar. Todo o resto é secundário.”

No discurso para os formandos da Universidade Stanford, Jobs liga os pontos de sua vida: do nascimento, como filho doado para adoção, à proximidade da morte, quando descobriu estar com câncer.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por ter me dado força, saúde e disposição para realizar este trabalho.

Aos meus pais, Paulo e Socorro, e a minha tia Sandra, por sempre estarem perto quando eu precisei.

Ao meu orientador, Dr. Genilson Santana. Obrigado pelos conselhos, pelos puxões de orelha e pela paciência comigo, sempre me mostrando o melhor caminho para concluir o trabalho da melhor forma.

A senhora Concita Campelo que me ajudou nas análises de AAS realizadas na EMBRAPA.

Aos meus grandes amigos sempre torceram por mim: Andrea Medeiros, Rodrigo Souza, Fabiana Almeida, Aimêe Oliveira, Priscila Aquino, Mayane Souza, Rita Salles, Adriana da Silva, Bruna Maciel, Lizandra Menescal, Alcyane Melo, Paula Barbosa, Laís Menezes, Eduardo Marinho, Mauro Pio, Erasmo Pessoa e Katiúscia Souza, o meu eterno obrigado.

RESUMO

O fracionamento dos metais Fe, Mn, Zn, Cu e Ni em sedimentos de fundo foi realizado para amostras coletadas de dez locais na sub-bacia do igarapé Educandos, na cidade de Manaus – Brasil. Nas partículas de sedimento seco ao ar, foi feito um procedimento de extração sequencial proposto pela European Community Bureau of Reference (BCR). De maneira geral, o estudo de especiação revelou que Mn, Zn, Cu e Ni possuem alta mobilidade devido aos seus altos conteúdos na fração solúvel em ácido/trocável, enquanto que Fe é o menos móvel. A análise de componentes principais (PCA) aplicada para as diferentes frações do procedimento BCR claramente separou os metais dentro de grupos, devido as diferentes distribuições dos metais nas várias frações. O fator de enriquecimento (FE) obtido para cada metal mostrou a intensa influência antrópica na região. Baseado no código de avaliação de risco (RAC), Mn, Zn e Ni representam um risco muito alto para este ecossistema (RAC > 50%), Cu representa um risco alto (RAC > 31%) e Fe um risco baixo (RAC < 10%).

Palavras-chave: metais traço, especiação química, sedimentos, poluição antrópica.

ABSTRACT

Fractionation of the metals Fe, Mn, Zn, Cu and Ni in sediments was performed for samples collected from ten locations from Igarapé Educandos sub-basin, in Manaus – AM, north Brazil. From air dried sediment particles was made a sequential extraction procedure proposed by the European Community Bureau of Reference (BCR). In general, the speciation study revealed that Mn, Zn, Cu and Ni have high mobility due to their high contents in the exchangeable/acid soluble fraction, while Fe is less mobile. Principal component analysis (PCA) clearly separated the metals in groups, due to different distributions of the metals in the various fractions, in sediments from different locations. The enrichment factor (EF) obtained for each metal showed the intense anthropogenic influence in the region. Based on the risk assessment code (RAC), Mn, Zn and Ni posed a very high risk to the ecosystem (RAC > 50%), Cu pose a high risk (RAC > 31%) and Fe a low risk (RAC < 10%).

Keywords: trace metals, chemical speciation, sediments, anthropogenic pollution.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURAS

- Figura 1. Cidade de Manaus, e o encontro dos rios Negro (à esquerda) e Solimões.....33
- Figura 2. Descarga de esgoto na sub-bacia do igarapé Educandos.....35
- Figura 3. Visão panorâmica das palafitas nas margens da sub-bacia do igarapé Educandos. .36
- Figura 4. Presença de resíduos sólidos urbanos na sub-bacia do igarapé Educandos.36
- Figura 5. Localização dos pontos de coleta na sub-bacia do igarapé Educandos.....38
- Figura 6. Distribuição de Mn, Zn, Cu, Ni e Fe em sedimentos na sub-bacia do igarapé Educandos.46
- Figura 7. Gráficos de *PC-loading* para as diferentes frações do procedimento BCR.....49
- Figura 8. Valores de FE para Mn, Zn, Cu e Ni em sedimentos de fundo da sub-bacia do igarapé Educandos, coletados em outubro de 2010.50

TABELAS

- Tabela 1. Procedimentos de extração comumente utilizados em matrizes sólidas.21
- Tabela 2. Método de extração sequencial BCR.22
- Tabela 3. Técnicas analíticas usadas para análises de metais28
- Tabela 4. Taxas de recuperação para o procedimento BCR. Concentração em mg Kg^{-1} 41
- Tabela 5. Concentração dos metais na crosta continental superior (mg Kg^{-1}).....41
- Tabela 6. Concentração (em mg Kg^{-1}) dos metais extraídos em cada etapa do procedimento BCR.....44
- Tabela 7. Autovalores significativos e percentuais de PC1 e PC2 obtidos para as concentrações dos metais analisados nas frações do procedimento BCR.47

Tabela 8. Correlações (>0,5) entre as concentrações dos metais estudados.48

Tabela 9. Avaliação das percentagens médias da fração solúvel em ácido de acordo com o critério – RAC.....51

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS	17
3. REVISÃO DA LITERATURA	18
3.1 Metais em sedimentos: Uma breve visão.....	18
3.2 Fatores que afetam a mobilidade de metais	18
3.3 Técnicas de Extração Sequencial	20
3.4 Frações operacionalmente definidas encontradas nos procedimentos de extração sequencial.....	23
3.4.1 Fração Trocável.....	23
3.4.2 Fração Solúvel em Ácido/Carbonácea.....	24
3.4.3 Fração Redutível/Oxídica	24
3.4.4 Fração Oxidável/Orgânica e Sulfídrica.....	26
3.4.5 Fração Residual.....	26
3.5 Controle de qualidade das análises	27
3.6 Determinação de metais em sedimentos	28
3.7 Detalhes analíticos em análises de especiação.....	29
3.7.1 Amostragem	29
3.7.2 Armazenamento de amostras e processamento.....	29
3.8 Visualização e interpretação dos resultados - Análise de componentes principais (PCA)	30
3.8.1 Aplicações	31
4. MATERIAIS E MÉTODOS	32

4.1 Fisiografia de Manaus.....	32
4.2 Área de Estudo.....	33
4.3 Características da sub-bacia do igarapé Educandos durante a coleta	35
4.4 Coleta e pré-tratamento das amostras	37
4.5 Reagentes e vidrarias	37
4.6 Análises químicas dos metais por Absorção Atômica de chama	37
4.7 Extração Sequencial de metais.....	39
4.7.1 Método BCR	39
4.8 Eficiência do Método - Recuperação dos metais.....	40
4.9 Análise Estatística	40
4.10 Fator de enriquecimento (FE)	41
4.11 Código de avaliação de risco (RAC).....	42
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
5.1 Fracionamento de metais	43
5.2 Relações entre as variáveis: PCA	47
5.3 Enriquecimento dos metais e avaliação de risco.....	49
6. CONCLUSÕES	52
7. REFERÊNCIAS.....	53

1. INTRODUÇÃO

A contaminação por metais em ambientes aquáticos recebe muita atenção devido a sua alta toxicidade, abundância e persistência no ambiente. Basicamente, existem duas fontes de metais: naturais e antrópicas. Em ambientes naturais, a concentração da maioria dos metais é muito baixa, tendo como principais fontes os minerais de rochas, sedimentos e solos. Por outro lado, as principais fontes antrópicas são atividades de mineração e fundição, lançamento de efluentes não e parcialmente tratados de indústrias e residências e usos indiscriminados de fertilizantes e pesticidas (REZA e SINGH, 2010).

As transformações econômicas e tecnológicas proporcionaram atividades antrópicas importantes, e marcaram o estágio de desenvolvimento da humanidade. Na contramão da história, tais atividades são as responsáveis pelos grandes problemas ambientais enfrentados pela humanidade em muitas cidades no mundo. A maioria dessas cidades não possuem sistemas de tratamento de efluentes industriais e domésticos, e enfrentam sérios problemas com a destruição de seus ecossistemas naturais. A geração de resíduos sólidos urbanos, que se acumulam ao longo de estradas, lixões ou aterros sanitários, também é um dos graves problemas ambientais enfrentados por essas metrópoles. Esses resíduos são constituídos por uma mistura complexa de substâncias orgânicas e inorgânicas, bem como metais potencialmente tóxicos, com propriedades físicas e químicas variáveis (HORBE e ANCIETO, 2012).

Tal situação é muito comum nos países pobres e emergentes, cujos modelos políticos administrativos não contemplam regulamentações e/ou fiscalizações ambientais suficientes para evitar o dano ambiental. Por exemplo, as metrópoles brasileiras, como a cidade de São Paulo, sustentam índices altíssimos de contaminação (BEVILACQUA et al., 2009).

A cidade de Manaus está situada em um grande ecossistema aquático, a Bacia do Rio Negro e assim, os efeitos da falta de preservação ambiental são notados quase que imediatamente, principalmente na Sub-bacia do igarapé Educandos. Integralmente inserida dentro da cidade, a Sub-bacia do igarapé Educandos está localizada numa área de desenvolvimento econômico regional importante. Moradias, atividades mercantes, atacadistas, indústrias de construção e reparo naval, e do Polo Industrial de Manaus (PIM) afetam grandemente as condições ambientais dessa Sub-bacia. Praticamente toda a sub-bacia está afetada pela contaminação por metais potencialmente tóxicos (SANTANA e BARRONCAS, 2007; PINTO et al., 2009).

Por ter efeitos deletérios que ocorrem de maneira lenta, a contaminação por metais

potencialmente tóxicos muitas vezes não é devidamente considerada pelas autoridades públicas. Infelizmente, os efeitos das toxicidades dos metais só são sentidos quando toda a cadeia alimentar estiver com níveis acima daqueles suportáveis. Por esta razão, é necessário contar com ferramentas de avaliação e controle que permitam estimar o risco existente tanto para os ecossistemas aquáticos, como para a saúde humana (PEREIRA e QUINÁIA, 2007).

Dentre os compartimentos do ambiente, os sedimentos são reconhecidos como importantes fontes potenciais de contaminação de substâncias orgânicas, inorgânicas e metais. A liberação de metais do sedimento depende das modificações de propriedades físicas e químicas, como pH, oxigênio dissolvido, salinidade, potencial redox, força iônica, temperatura, agentes complexantes, etc. (NOURI et al., 2008). Essas modificações geralmente provocam algum tipo de alteração nas interações físicas e químicas que ocorrem entre os íons metálicos e as superfícies carregadas negativamente dos minerais que compõem o sedimento. Dependendo das alterações dos parâmetros físico-químicos, os íons metálicos são disponibilizados em concentrações consideradas tóxicas para a coluna d'água (ALVES et al., 2001; CORBI et al., 2006).

No ambiente aquático, os íons metálicos são distribuídos para as fases sólidas, líquidas e gasosas, formando novas interações entre as superfícies carregadas dos minerais, entre outras, o que influencia a mobilidade, biodisponibilidade e toxicidade dos metais nos ecossistemas aquáticos (TUZEN, 2003). Por causa disso, a determinação de concentrações totais não é suficiente para prever a capacidade de mobilização de qualquer metal em sedimento. (RAURET, 1998), muito embora as concentrações totais possam ser usadas para calcular o fato de enriquecimento (FE) de metais em matrizes sólidas (DIAZ-DE-ALBA et al., 2011). Uma ferramenta fundamental na compreensão do comportamento e distribuição de metais no sedimento é a especiação química, cujos resultados permitem prever informações importantes (mobilidade, toxicidades, biodisponibilidades, etc.) da interação dos metais no sedimento (DE LA GUARDIA, 1995).

O termo especiação química foi definido por Ure (1991) como “*o processo ativo de identificação e quantificação das diferentes formas ou fases de espécies definidas de um elemento em uma matriz sólida*”. De modo geral, essa técnica analítica é usada na determinação de metais e não metais, incluindo os organometálicos em matrizes sólidas, geralmente solo e sedimento. De fato, a especiação é importante devido às dificuldades analíticas relacionadas às espécies individuais. Os métodos de especiação mais amplamente empregados são aqueles baseados nos procedimentos de extração em várias etapas, conhecidos como métodos de extração sequencial, também definida como especiação

química operacional (DAS et al., 1995).

Dentre os vários procedimentos de extração sequencial encontrado na literatura, a extração sequencial BCR (do inglês *European Community Bureau of Reference*), desenvolvida pela comissão europeia, merece destaque por ser bastante reprodutível nas diferentes condições ambientais (RAURET et al., 1999). O BCR é um procedimento simples de três etapas (frações trocável/solúvel em ácido, redutível, oxidável) mais a etapa residual, minuciosamente testado por ensaios interlaboratoriais. A fração solúvel em ácido corresponde aos metais que podem ser liberados por uma simples mudança na força iônica da interação sólido-líquida. A fração de metais ligados a óxidos de ferro e manganês (redutível) e a matéria orgânica (oxidável) podem ser liberados por mudanças nas condições oxi-redutoras do ambiente (PASSOS et al., 2010).

A associação de metais com a fração orgânica e a fração ligada a óxidos de ferro e manganês tem uma grande relevância ambiental. Alguns autores propuseram que essas associações são fontes primárias de contribuição antrópica de metais em sedimentos de fundo (TESSIER et al., 1979; JAIN et al., 2007; DEVESA-REY et al., 2010). Os metais associados com a fração residual constituem a última fração da extração sequencial, e podem somente ser mobilizados como resultado de intemperismo (FILGUEIRAS et al., 2002).

A interpretação dos resultados da extração seletiva pelo BCR pode ser feita pela análise estatística exploratória conhecida análises dos componentes principais (PCA). Esta técnica estatística é usada amplamente para distinguir os fatores que controlam o comportamento dos metais no ambiente; para descrever a similaridade entre as amostras considerando o conjunto total de variáveis e suas correlações; e encontrar conjuntos de variáveis que possam ser consideradas redundantes (SANTANA e BARRONCAS, 2007, DELGADO et al., 2011). Por sua vez, a fração trocável/solúvel em ácido é usada como critério de avaliação de risco ambiental dos metais potencialmente tóxicos, em um procedimento conhecido com RAC (do inglês *Risk Assessment Code*).

A literatura ainda não registra o uso do BCR em matrizes sólidas na Amazônia, existem apenas registros do uso do método proposto por Tessier et al., (1979). A extração seletiva de Tessier foi importante para avaliar o nível de poluição por metais no rio Guamá – Belém do Pará (NASCIMENTO e FENZL, 1997) e em dois solos urbanos em Manaus formados pelo acúmulo de resíduos sólidos conforme ANCIETO e HORBE (2012), além de verificar a mobilidade de metais traço presentes nos sedimentos do Lago do Parú - Manacapuru no Amazonas, de acordo com KOUMROUYAN e SANTANA (2008). Portanto, neste trabalho os metais potencialmente tóxicos de amostras de sedimento da Sub-bacia do

igarapé Educandos foram extraídos pelo método do BCR a fim de investigar a dinâmica, mobilidade, as correlações e o risco ao ambiente aquático de Fe, Mn, Cu, Ni e Zn.

2. OBJETIVOS

- Investigar a mobilidade dos metais potencialmente tóxicos Fe, Mn, Zn, Cu e Ni em sedimentos de fundo da Sub-bacia do igarapé Educandos (Manaus – AM), usando o procedimento de extração BCR;
- Avaliar as correlações dos metais nas diferentes frações do procedimento e estimar os riscos ao ambiente aquático.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Metais em sedimentos: Uma breve visão

Os minerais presentes na crosta terrestre são as fontes primárias que liberam os metais para o ambiente. Uma vez liberados para o ambiente, os metais são redistribuídos por diferentes tipos de mecanismos como adsorção/dessorção, precipitação, solubilização, etc. Consequentemente, não são encontrados uniformemente disseminados nas camadas mais superficiais da crosta e nem mesmo entre os seus vários compartimentos, como rochas, solos e sedimentos marinhos e continentais (SMITH e HUCK, 1999).

Sedimentos consistem em partículas com diferentes tamanhos, formas e composição química, as quais foram transportadas pela água, ar ou gelo do ambiente terrestre de origem e depositadas no fundo de lagos, rios e oceanos. Sua origem está associada ao intemperismo e erosão de rochas e solos das porções mais altas da área de drenagem. Do ponto de vista ecológico é importante ressaltar que o sedimento é fonte de recursos energéticos para o compartimento biótico e é o componente - chave para o estudo da integridade ecológica destes ambientes (MOREIRA e BOAVENTURA, 2003).

No ambiente aquático, os íons metálicos estão distribuídos entre as fases solúveis em água, coloidal, material em suspensão e uma grande proporção dessas espécies são incorporados aos sedimentos. De modo geral, os sedimentos têm uma alta capacidade de reter espécies químicas orgânicas e inorgânicas e menos de 1% das substâncias que atingem um sistema aquático são dissolvidas em água e, conseqüentemente, mais de 99% são estocadas de alguma forma neste compartimento ambiental (FILGUEIRAS et al., 2004). Esse fenômeno explica a existência de vários metais (Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Pb, etc.), constituintes naturais de sedimentos. Na ausência de influências antrópicas, metais em sedimentos estão principalmente associados aos silicatos e minerais primários, portanto, com mobilidade limitada. Metais introduzidos à partir de atividades antrópicas apresentam grande mobilidade, e estão associados com outras substâncias do sedimento, tais como carbonatos, óxidos, hidróxidos, sulfetos entre outros (HELTAI et al., 2005).

3.2 Fatores que afetam a mobilidade de metais

As propriedades físico-químicas de solos e sedimentos tais como: pH, capacidade de troca catiônica (CTC), tamanho de partículas, teor de argila, tipo de argilominerais, matéria orgânica e condições de oxirredução, têm grande influência sobre a mobilidade e disponibilidade de metais. Dentre os fatores que influenciam a solubilidade e a mobilidade de

metais nos sedimentos, o pH se destaca como o mais importante, uma vez que interfere direta ou indiretamente em todos os outros citados (DE REZENDE, 2009).

Cátions metálicos podem ser atraídos para superfícies negativamente carregadas de matéria orgânica, partículas de argila e óxidos de ferro e alumínio, o que determina a CTC. Uma alta CTC, portanto, reduz a mobilidade e disponibilidade do metal, aumentando a retenção de cátions metálicos. Alguns autores registraram correlações significantes entre a CTC, argila ou matéria orgânica e os conteúdos de metais em sedimentos (FERGUSSON, 1982; DU LAING et al., 2007; DU LAING et al., 2009). Esta propriedade é muito importante para estudos de contaminação e avaliação de disponibilidade ambiental de metais. A CTC é dependente principalmente de fatores como o tipo e quantidade de argilominerais, o teor de matéria orgânica, o pH da solução e a adsorção específica de íons (MEURER, 2008).

É importante avaliar a classificação textural de matrizes sólidas (solos e sedimentos) porque a área superficial específica (ASE) aumenta com a diminuição do tamanho de partículas. Este fato resulta em um aumento acentuado da reatividade do solo ou sedimento, além de influenciar muitas outras de suas propriedades, por exemplo, capacidade de retenção de água, capacidade de troca catiônica, dentre outras (MEURER, 2008).

Os argilominerais, em conjunto com a matéria orgânica e óxi-hidróxidos de ferro e manganês são responsáveis pelo suporte de uma parcela significativa de metais no ecossistema aquático. Da mesma forma que esses minerais retiram cátions da solução, eles repõem uma quantidade equivalente de outros cátions. No caso dos argilominerais, o mecanismo regulador dessa troca de cátions é seletivo e baseado nas propriedades de adsorção e desorção dessas partículas. As cargas negativas, representadas por grupos SiOH^- , AlOH^{2-} e AlOH^- capturam cargas positivas para restabelecerem o equilíbrio. É neste processo que os metais na forma iônica em solução são aprisionados e liberados. A capacidade de troca de catiônica observada nos argilominerais aumenta em função da redução do tamanho médio de partícula e consequente aumento da área superficial. A matéria orgânica é gerada a partir da decomposição dos resíduos de plantas e animais, sendo formada por diversos compostos de carbono em vários graus de alteração. Na maioria das matrizes sólidas, o teor de matéria orgânica varia de 0,5 a 5% nos horizontes minerais superficiais. Apesar de representar um pequeno percentual da composição sólida, possui alta capacidade de interagir com outros componentes. Por sua alta reatividade característica, regula a disponibilidade de vários nutrientes para as plantas, afetando a fertilidade do solo, bem como mobilidade, disponibilidade, volatilidade e biodegradabilidade de moléculas orgânicas e/ou inorgânicas adicionadas. Essa característica também afeta a imobilização e/ou liberação de metais

potencialmente tóxicos (OLIVEIRA, 2007).

Os óxidos de ferro, alumínio e manganês apresentam sítios para quimiossorção tanto de cátions quanto de ânions. Porém, reações de oxirredução podem afetar diretamente a disponibilidade dos metais associados a estes óxidos, causando a solubilização destes e aumentando acentuadamente a mobilidade de íons metálicos (DE REZENDE, 2009).

Muitos processos químicos e físicos que acontecem nos sedimentos são semelhantes aos descritos para solos, porém há diferenças significativas. As propriedades semelhantes de sedimentos e solos são a capacidade de adsorção e troca de íons, porém a mobilidade de metais em sedimentos é potencialmente maior. Os sedimentos estão mais intimamente envolvidos com a água e são lixiviados continuamente. Geralmente, são encontrados maiores conteúdos de matéria orgânica nos sedimentos, o que resulta em um efeito significativamente maior na retenção de metais por complexação (FERGUSON, 1982).

3.3 Técnicas de Extração Sequencial

Em sedimentos, os metais podem existir em diferentes formas: solúvel, trocável, ligado a matéria orgânica, ligado a óxidos/hidróxidos de ferro, alumínio e manganês, carbonatos, fosfatos, sulfatos (ou outros minerais secundários), ou ligado a silicatos (DEVESA-REY et al., 2010). Os métodos de extração têm como princípio usar uma série de reagentes para solubilizar sucessivamente as diferentes substâncias existentes nos sedimentos. Geralmente, os extratores são eletrólitos inertes, ácidos fracos, agentes redutores, agentes oxidantes e ácidos minerais fortes (BACON e DAVIDSON, 2008). Existem na literatura diversos métodos de extração sequencial (Tabela 1), cujo critério adotado é específico para a matriz examinada, perfil envolvido, metais de interesse, etc. (PICKERING, 1981). Os dois procedimentos mais utilizados são os de Kersten e Forstner (1986) e Tessier et al., (1979).

Apesar de existir um grande número de procedimentos de extração sequencial, infelizmente não há uma reprodutibilidade dos resultados, pois eles variam enormemente de matriz sólida para outra. A razão para essas variações são diversas, mas a mais importante pode ser atribuída a complexidade das matrizes sólidas. As matrizes sólidas são formadas por uma grande distribuição de tamanhos médios de partículas, possuindo diferentes níveis de cristalização e variadas camadas superficiais que possuem quantidades de cargas positivas e negativas difíceis de serem balanceadas. Portanto, a susceptibilidade às modificações de variáveis ambientais como pH, potencial redox, temperatura, etc., são muito altas (NEMATI et al., 2011).

Tabela 1. Procedimentos de extração comumente utilizados em matrizes sólidas.

Autores	Extratores	Fração
Tessier et al. (1979)	MgCl ₂	Trocável
	NaOAc/HAc	Carbonácea
	NH ₂ OH • HCl/HAc	Oxídica (Fe e Mn)
	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /NH ₄ Ac	Orgânica/Sulfídrica
	HF/HClO ₄	Residual
Sposito et al. (1982)	KNO ₃	Trocável
	NaOH	Sorvida
	EDTA	Orgânica
	HNO ₃	Carbonácea/Sulfídrica
Miller & McFee (1983)	H ₂ O	Solúvel em água
	KNO ₃	Trocável
	Na ₄ P ₂ O ₇	Orgânica
	EDTA	Carbonácea
	NH ₂ OH. HCl/HNO ₃	Óxidos de Mn
	NaHCO ₃ /Na ₂ S ₂ O ₄	Óxidos de Fe cristalino
	HNO ₃	Sulfídrica
	HNO ₃ /H ₂ O ₂	Residual
Shuman e Hargrove (1985)	Mg(NO ₃) ₂	Trocável
	NaOCl	Orgânica
	NH ₂ OH. HCl/ NH ₄ Ac	Oxídica
	(NH ₄) ₂ Ox	Fe, oxídica (amorfas)
	Tampão de Oxalato/ Ácido Ascórbico	Fe, oxídica (cristalinas)
	HCl/HF/HNO ₃	Residual
Kersten & Forstner (1986)	NH ₄ Ac	Trocável
	NaAc/HAc	Carbonácea
	NH ₂ OH. HCl/ HNO ₃	Mn, oxídica
	Tampão de oxalato	Fe, oxídica
	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /NH ₄ Ac	Sulfídica e orgânica
	HF/HClO ₄ /HNO ₃	Residual
Hirner et al. (1990)	H ₂ O	Solúvel em água
	NH ₄ Ac	Trocável
	C ₆ H ₆ /CH ₃ OH	Solúvel em solventes orgânicos
	C ₆ H ₆ /CH ₃ OH/KOH	Solúvel em ácidos húmicos e fúlvicos
	HCl	Matriz mineral facilmente solúvel
	HF	Matriz mineral pouco solúvel
	HCl/HClO ₄ /HNO ₃	Orgânica insolúvel

Fonte: (DAS et al., 1995).

Por causa desse fenômeno, a comissão europeia de materiais e métodos de referência desenvolveu um procedimento sequencial com o objetivo de estabelecer um procedimento de extração considerado padrão. Para isso, vários estudos foram realizados, sendo desenvolvido um protocolo de extração que é considerado um método de referência, o procedimento BCR (Community Bureau of Reference, agora Standards, Measurements and Testing Program of the European Community) (FILGUEIRAS et al., 2004).

A primeira versão do protocolo mostrou uma baixa reprodutibilidade, sendo então revisada por mudanças nas concentrações de alguns reagentes e algumas condições operacionais. Três frações são obtidas com o procedimento BCR (Tabela 2): solúvel em ácido/trocável; redutível; oxidável. Na versão revisada, uma quarta etapa usando digestão com água régia é recomendada, mesmo que não seja parte oficial do protocolo, de modo a permitir cálculos de recuperação por comparação entre o somatório das quantidades extraídas dentro das quatro frações e o conteúdo pseudo-total. O método aplicado fornece informação do conteúdo pseudo-total dos metais, sem dar uma avaliação direta das possíveis contribuições antrópicas e consequentes níveis de poluição (BACON e DAVIDSON, 2008; (ABOLLINO et al., 2011).

Tabela 2. Método de extração sequencial BCR.

Fração	Método de extração	Componentes extraídos
F1, solúvel em ácido	HOAc 0,11 mol/L, 16 h	Íons trocáveis e carbonatos
F2, redutível	NH ₂ OH.HCl 0,5 mol/L, pH 2 (HNO ₃), 16 h	Óxidos de Fe e Mn
F3, oxidável	H ₂ O ₂ 30 %, pH 2 (HNO ₃) 2 h a 85 °C, extraído com 1 mol/L de NH ₄ OAc pH 2 (HNO ₃), 16 h	Sulfetos/matéria orgânica
F4, residual	HCl/HNO ₃ a 85 °C, 2 h	Metais ligados a minerais primários

Fonte: (URE et al., 1993).

O método BCR tem sido amplamente adotado por vários autores e aplicado a um grande número de amostras, incluindo sedimentos de águas naturais e salgadas, solos e materiais de referência padrão (ABOLINO et al., 2006; GAO et al., 2010; NEMATİ et al., 2011). Os procedimentos de extração sequencial aplicados em matrizes sólidas são

comparáveis àqueles observados na natureza, pois em condições naturais, solos e sedimentos podem ser submetidos a condições muito similares (Hirner, 1992; GLEYZES et al., 2002; HLAVAY et al., 2004). O uso de extrações sequenciais, embora consuma tempo, fornece informações detalhadas sobre origem, modo de ocorrência, disponibilidade biológica e físico-química, mobilização e transporte de metais traço em sedimentos (TOKALIOGLU et al., 2000).

Diversos autores alertam para limitações no uso dos procedimentos de extração sequencial. Devido ao número de etapas, as principais desvantagens destes métodos referem-se ao longo tempo de execução e às possibilidades de contaminação e perdas durante o processo. Os principais problemas analíticos que podem implicar em medidas inexatas são a readsorção e redistribuição do analito entre as fases durante o procedimento, a extração incompleta, a precipitação de novos compostos e a perda por volatilização do analito durante o processo de extração. Apesar das fragilidades destacadas acima, os procedimentos de extração sequencial representam uma importante ferramenta para informações sobre o potencial de mobilização, disponibilidade, toxicidade e sobre o comportamento de poluentes no meio ambiente. As pesquisas envolvendo estes procedimentos continuam em expansão tanto em relação à aplicação em diferentes matrizes quanto a diferentes compostos. É crescente o número de trabalhos que tentam minimizar os efeitos de seus inconvenientes, e principalmente, buscam a otimização do tempo necessário para a sua execução. Deve-se considerar que todos os esquemas de extração sequencial e todos os reagentes utilizados têm vantagens e desvantagens para uso geral (GLEYZES et al., 2002; BACON e DAVIDSON, 2008).

3.4 Frações operacionalmente definidas encontradas nos procedimentos de extração sequencial

3.4.1 Fração Trocável

Esta fração inclui metais fracamente adsorvidos retidos na superfície sólida por interações eletrostáticas relativamente fracas, metais que podem ser liberados através de processos de troca iônica e metais que podem ser coprecipitados com carbonatos presentes em muitos tipos de sedimentos. Mudanças na composição iônica influenciam reações de adsorção-desorção, ou a redução de pH pode causar remobilização de metais a partir desta fração. Dessa forma, sais neutros como $MgCl_2$, KNO_3 ou mesmo NH_4OAc , são comumente escolhidos para extrair metais, por deslocamento dos sítios de adsorção (URE e DAVIDSON, 2001). Em um estudo de secagem de amostras realizado com sedimentos, foi encontrado que

esta fração é a mais afetada pela técnica de secagem (BORDAS e BOURG, 1998).

3. 4. 2 Fração Solúvel em Ácido/Carbonácea

A fração solúvel em ácido contém metais que são precipitados ou coprecipitados com carbonatos. Carbonatos podem ser um importante adsorvente para muitos metais quando a matéria orgânica e os óxidos de ferro e manganês são menos abundantes no sistema aquático. A forma carbonácea é uma fase associada livremente, e sujeita a mudanças com as condições ambientais (STONE e MARSALEK, 1996). Esta fase é susceptível a mudanças no pH, sendo geralmente a fração alvo (fração na forma geoquímica específica) pelo uso de um ácido moderado (LI et al., 2001).

O uso de tampão ácido acético/acetato de sódio na concentração de 1 mol L^{-1} e em pH 5,0 tem sido incorporado em praticamente todos os esquemas de extração. Apesar da eficiência de extração verificada nos experimentos, são encontrados também elevados níveis de ferro e manganês nas soluções. Isto pode ser atribuído a solubilização de carbonatos de ferro e manganês em soluções ácidas de acetato de sódio ao invés do ataque a óxidos de Fe e Mn. Sob condições mais ácidas pode acontecer a solubilização de óxidos de Fe, e também de metais associados (como Cu, Pb, Zn) (VAN VALIN e MORSE, 1982). O tempo requerido com este reagente para a solubilização completa de carbonatos depende de muitos fatores, tais como o tamanho da partícula do sólido, tipo e quantidade de carbonato na amostra, etc. Segundo Tessier e colaboradores (1979), um tempo de 5 h é suficiente para extrair mais do que 99% do conteúdo metálico associado com carbonatos em sedimentos. Geralmente, os metais nas frações trocável e solúvel em ácido são considerados facilmente e potencialmente biodisponíveis, enquanto nas frações redutível e oxidável são relativamente estáveis sob condições normais (WONG et al., 2002).

O ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA) é algumas vezes usado em casos particulares, tais como o estudo de lodos ou de solos poluídos com chumbo. Por causa de sua habilidade complexante, este reagente é menos específico que a solução tampão ácido acético/acetato de sódio e é mais capaz de extrair íons metálicos que estejam ligados à matéria orgânica. Seu uso é, portanto, precedido pela oxidação da matéria orgânica (URE, 1991).

3.4.3 Fração Redutível/Oxídica

Óxidos e hidróxidos de manganês e ferro são extraídos juntos, são as conhecidas “bacias” no ambiente superficial de metais. A extração desses óxidos secundários, presentes

como camadas superficiais de minerais ou como partículas bem discretas podem ocorrer pelos seguintes mecanismos, ou combinação dos mesmos: coprecipitação; adsorção; formação de complexo superficial; troca iônica; e penetração no retículo cristalino (HALL et al., 1996).

Estes óxidos estão em uma grande proporção em solos e sedimentos. Eles são termodinamicamente instáveis sob circunstâncias anóxicas, e são atacados por organismos bentônicos (animais que vivem no fundo de lagos e rios). A redução de Fe^{3+} e Mn^{4+} sob condições anóxicas e suas subsequentes dissoluções, pode liberar metais traço adsorvidos (LI et al., 2001).

A princípio, a fração redutível pode ser dividida em três frações: fração facilmente redutível (óxidos de manganês); fração moderadamente redutível (óxidos de ferro amorfos); e fração pobremente redutível (óxidos de Fe cristalinos). Até agora, esta classificação é discutida em poucos esquemas (KRISHNAMURTI et al., 1995). A maioria dos esquemas permite diferenciar entre metais associados com óxidos de ferro e manganês facilmente e moderadamente redutíveis. De modo a simplificar a extração de metais, a maioria dos esquemas de extração propostos nos últimos anos, inclui apenas a fração redutível (FILGUEIRAS et al., 2004).

Cloridrato de hidroxilamina em ácido nítrico moderado é o reagente mais usado para a extração da fração facilmente redutível. Um dos problemas que aparece é que este reagente libera quantidades substanciais de metais traço ligados a matéria orgânica e, conseqüentemente, o fator de recuperação de metais pode ser superestimada em detrimento da fração oxidável (AHNSTROM e PARKER, 1999). Uma extração seletiva associada com óxidos de ferro amorfos pode ser atingida com 1 mol L^{-1} de cloridrato de hidroxilamina em ácido acético, que é capaz de quebrar as ligações entre metais e óxidos de ferro pobremente cristalizados e amorfos, sem atacar os silicatos e nem a matéria orgânica, sendo incluído em alguns dos últimos esquemas para extrair as frações moderadamente redutíveis. Quando o valor de pH da solução extratora está abaixo de 1,5, o reagente pode libertar parcialmente o metal associado com a fração silicato (CHAO e ZHOU, 1983).

Outro reagente bastante seletivo para dissolver óxidos de ferro amorfos é o tampão ácido oxálico/oxalato de amônio no pH 3,0. Tal reagente tem sido usado em alguns esquemas para extração da fração moderadamente redutível, sendo vantajoso sobre o cloridrato de hidroxilamina. Contudo, é provável ocorrer à extração de metais associados com a matéria orgânica, como resultado da capacidade complexante do oxalato. Em último caso, a extração de metais associados com a matéria orgânica usando hipoclorito de sódio antes da extração de

metais associados com óxidos de ferro e manganês é recomendada. Cloridrato de hidroxilamina em ácido clorídrico moderado exibe propriedades redutoras, e sua seletividade é similar ao oxalato de amônio em ácido moderado, mais com menos capacidade complexante (SLAVEK et al., 1982).

Ditionito de sódio é outro agente redutor forte que pode dissolver até mesmo óxidos de ferro bem cristalizados, em pH entre 7,0 e 8,0. De maneira a evitar a precipitação de FeS, é necessário adicionar um ligante forte, e a solução é tamponada para estabilizar o pH e o potencial de oxidação durante toda a extração. Assim é usada uma solução de citrato de sódio/ditionito de sódio, com adição de NaHCO₃, ajustando o pH para 7,3, em alta temperatura (80 °C). A principal desvantagem fornecida por este reagente é a presença de impurezas com zinco, tornando a sua purificação uma tarefa difícil (GLEYZES et al., 2002).

3. 4. 4 Fração Oxidável/Orgânica e Sulfídrica

Nesta fração pode-se avaliar a distribuição dos metais em função das suas afinidades por sulfetos ou matéria orgânica, feito por um ataque químico aos componentes oxidáveis da matriz sólida. Os oxidantes mais comuns são peróxido de hidrogênio em ácido moderado, NaOCl em pH 9,5, Na₄P₂O₇ em pH 9,5, e K₄P₂O₇ (HOWARD e VANDENBRINK, 1999).

Em geral, o peróxido de hidrogênio aquecido é o reagente mais usado para dissolver a matéria orgânica, pois provoca um ataque efetivo na mesma e produz uma alteração mínima nos silicatos. A respeito de H₂O₂ aquecido a 85 °C ser um oxidante formidável de matéria orgânica, a oxidação é incompleta na presença de altos níveis de matéria orgânica (SUTHERLAND et al., 2000). Talvez a mais importante desvantagem fornecida por este reagente é a readsorção de metais na fração residual, o que requer uma extração adicional com acetato de amônio em pH 2,0. A combinação H₂O₂/NH₄OAc, onde a adição de NH₄OAc previne a readsorção dos metais extraídos, tem sido adotada em muitos esquemas para extrair metais associados com matéria orgânica e sulfetos (KRISHNAMURTI et al., 1995). Outros reagentes oxidantes, tais como H₂O₂/ácido ascórbico ou HNO₃ + HCl podem dissolver sulfetos com elevada seletividade, mas, por outro lado, silicatos são atacados em alguma extensão (KLOCK et al., 1986).

3. 4. 5 Fração Residual

Minerais primários e secundários contendo metais no retículo cristalino constituem a estrutura desta fração. Sua extração é alcançada através de digestão com ácidos fortes, tais como HF, HClO₄, HCl e HNO₃. A quantidade de metais associados a esta fração é também

avaliado por alguns autores como a diferença entre a concentração total e o somatório das frações de metais extraídos durante as etapas anteriores. Mas, de acordo com os mesmos, este procedimento não permite um controle de qualidade satisfatório (TESSIER et al., 1979; CHLOPECKA et al., 1996; BOMBACH et al., 1994).

3.5 Controle de qualidade das análises

Existe uma grande variedade de tipos de sedimentos devido às diferentes composições que podem originá-los, e isso desempenha um papel fundamental na distribuição dos elementos associados a eles. Porém, a falta de um padrão comparativo fixo entre essas matrizes formadas pelos sedimentos e as análises que estão sendo realizadas com esses materiais pode conduzir a conclusões errôneas.

Para fechar essa lacuna e fornecer um bom parâmetro de avaliação da qualidade de análises durante o seu desenvolvimento, foi inserido o conceito de Material de Referência Padrão ou Material Certificado (SRM, do inglês Standard Reference Material). Esses materiais são estáveis e homogêneos, bem caracterizados quanto às concentrações totais dos elementos que possuem, além de ter uma matriz mineral similar ou idêntica a das amostras em estudo. Assim, esses materiais são introduzidos durante o procedimento de uma determinada metodologia para se determinar o grau de exatidão deste processo. Isto é feito aplicando-se a mesma técnica que está sendo utilizada com as amostras em estudo aos materiais de referência, já que os mesmos possuem suas concentrações pré-determinadas. A aplicação destes materiais pode atingir várias áreas e usos, tais como a validação de métodos, controle de qualidade interna e externa de laboratórios, além de sua utilização para o monitoramento de pesquisas ambientais (POLETO, 2007).

O controle de qualidade dos resultados experimentais para extração sequencial é avaliado por comparação entre o conteúdo total e o somatório das frações extraídas ou, para procedimento BCR, usando um material de referência. O material de referência mais comumente utilizado no esquema BCR é o BCR-701, proveniente de sedimentos do lago Orta Piemonte, na Itália. O BCR-701 foi primeiramente disponível para compra em 2001, vendido pelo Instituto de Materiais de Referência e Medidas (IRMM, do inglês Institute for Reference Materials and Measurements), na cidade de Geel, Bélgica, e ainda hoje continua disponível. O BCR-701 tem valores de concentração certificados para seis elementos traço (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) (FILGUEIRAS et al., 2002; BACON e DAVIDSON, 2008; SUTHERLAND, 2010).

Os sedimentos certificados até agora para a extração de metais foram homogeneizados

em 1g, a massa usada para a extração sequencial. É importante salientar que os materiais certificados são sujeitos à agitação exaustiva e operações de homogeneização e peneiramento contínuas. O pré-tratamento de amostras reais para a determinação de metais é geralmente menos rigoroso, e assim os resultados de extração podem ser afetados por não homogeneidade em grande extensão (HALL et al., 1996; FILGUEIRAS et al., 2002)

3.6 Determinação de metais em sedimentos

Diferentes técnicas analíticas têm sido utilizadas para a determinação de metais nas matrizes sólidas (Tabela 3). Destacam-se a espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS), a espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ETAAS) ou com forno de grafite (GFAAS), a espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (HGAAS) ou com vapor frio (CVAAS), a espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) e a espectrometria de massas com plasma induzido (ICP-MS). Entre todas as técnicas analíticas utilizadas para detecção, grande atenção tem sido dada ao ICP-MS, que é considerada a técnica com detector mais sensível para a especiação, principalmente onde é necessária a melhor sensibilidade e/ou análise simultânea de diversos elementos. Entretanto, seu alto custo faz com que a AAS seja considerada a técnica de maior potencial de uso em análises de rotina, onde o custo, alta reprodutibilidade e resultados confiáveis tornam-se fatores determinantes para a escolha deste método (CAMPOS e GRINBERG, 2001).

Tabela 3. Técnicas analíticas usadas para análises de metais.

Procedimento de extração	Matriz	Metais	Técnicas	Referências
Tessier	Solos	Pb, Cu, Ni, Zn, Mn, Fe, Cd e Cr	DRX, FT- IR, FAAS	ANCIETO e HORBE (2012)
BCR	Sedimentos	As, Ba, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, V, Zn	FAAS, ICP-MS	DÍAZ-DE-ALBA et al., (2011)
BCR	Sedimentos	Ba, Cd, Co, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sc, Sr, U, Zn	ICP-MS, ICP-AES	GAO et al., (2010)
BCR	Sedimentos	Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn	FAAS, GFAAS	PASSOS et al., (2010)
Kersten e Forstner	Sedimentos	Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn	FAAS	BEVILACQUA et al., (2009)
Tessier	Sedimentos	Fe, Mn, Co, Cu e Zn	DRX, FAAS	KOUMROUYAN e SANTANA (2008)
Tessier modificado, Meguellati, BCR	Sedimentos	As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn	FAAS, ETAAS, CVAAS	GÓMEZ et al.,(2000)

3.7 Detalhes analíticos em análises de especiação

3.7.1 Amostragem

Geralmente, a etapa de amostragem é uma das mais críticas em análises de especiação. Geralmente é uma interferência incontrolável para o equilíbrio de espécies causando sérios erros que são geralmente irreversíveis, mesmo com técnicas sofisticadas e utilização de materiais de referencia ou padrões. Contudo, tais técnicas muitas vezes não são adequadas para o respectivo problema, o que requer adaptações para as espécies e matrizes de interesse. Devido à heterogeneidade e a natureza complexa de sedimentos, devem ser tomados cuidados durante a amostragem e a análise para minimizar mudanças na especiação devido a alterações nas condições ambientais do sistema. A amostragem para o mapeamento de poluição deve considerar a heterogeneidade do depósito de sedimentos, por métodos como análise do tamanho de partícula, e normalização geoquímica. A amostragem deve evitar alteração dos processos biogeoquímicos naturais, que podem afetar os resultados por meio de uma não representatividade do equilíbrio original. Consequentemente, a variância da amostragem pode ter maior magnitude do que as variâncias das medidas analíticas na especiação de metais (URE, 1991; DAS et al., 1995; MICHALKE, 2003).

3.7.2 Armazenamento de amostras e processamento

Normalmente, as amostras não podem ser analisadas nos locais de coleta. Apesar do armazenamento em um tempo curto ser preferível, um tempo longo de armazenamento é inevitável no caso de medidas de réplicas de uma amostra.

As amostras não devem ser contaminadas ou desestabilizadas durante o armazenamento ou manipulação. Ambientes e frascos limpos, e equipamentos em boas condições operacionais devem ser empregados. A preparação da amostra deve ser tão fácil quanto possível, evitando assim alterações nas etapas. Por essa razão, o armazenamento preferivelmente a 4 °C é aconselhável. Para armazenamentos longos, uma refrigeração a 80 °C é recomendada, permitindo o controle da temperatura das amostras. Nenhum ácido ou agentes que possam mudar o pH podem ser adicionados, e ciclos repetitivos descongela / congela devem ser evitados. Vidrarias podem mostrar propriedades de troca iônica, sendo menos adequado que materiais poliméricos (GONZALEZ et al., 2009; SUTHERLAND et al., 2010).

Sedimentos podem ter problemas com a estabilidade das espécies durante o armazenamento, devido à volatilização. Geralmente, os procedimentos de extração são

necessários para posterior análise, o que conduz inevitavelmente para a alteração das propriedades das espécies, dependendo dos extratores escolhidos (HLAVAY, 2004).

3.8 Visualização e interpretação dos resultados - Análise de componentes principais (PCA)

A análise de PCA é uma técnica de reconhecimento padrão não supervisionada, isto é, uma técnica para classificação de objetos em classes que não são estabelecidas a priori. É baseada na redução das variáveis através do cálculo das componentes principais (também chamados de “fatores” ou “variáveis latentes”), que são combinações lineares das variáveis principais (FERREIRA et al., 2002; MOURA et al., 2006). Portanto, na presença de m variáveis (V_1, V_2, V_m) a componente principal i será:

$$PC_i = w_{i1}V_1 + w_{i2}V_2 + \dots + w_{im}V_m$$

onde w_{i1}, w_{im} são os loadings, isto é, os pesos das variáveis originais na combinação linear. Os componentes principais não são correlacionados um com o outro, mas ao todo explicam a variância total dos dados. A percentagem da variância explicada diminui da primeira componente principal para a segunda, e assim por diante. No PCA, a matriz de dados originais X ($n \times m$), (onde n linhas correspondem a n amostras e m colunas correspondem a m variáveis) é decomposta como um produto de duas matrizes:

$$X = RW^T$$

onde R ($n \times m$) é a matriz de scores, isto é, as coordenadas das amostras nos componentes principais, e W^T ($m \times m$) é a transposta da matriz loading.

Uma vez que a primeira componente a maior parte da variância, muitas variáveis podem ser resumidas em poucos componentes e um gráfico das primeiras duas componentes principais permite visualizar a maior parte da informação contida nos dados. Portanto, a PCA pode ser considerada como uma técnica de projeção de um conjunto de dados para um espaço dimensional menor. Se h componentes principais são retidos, a perda de informação pode ser expressa pela introdução de uma matriz de dados residuais E :

$$X(n \times m) = R(n \times m)W(m \times h)^T + E(n \times m)$$

Uma rotação dos componentes principais pode ser feita, geralmente com o método Varimax, fornecendo um aumento nos pesos dos loadings maiores e uma diminuição dos pe-

dos dos menores, permitindo assim uma fácil interpretação dos resultados (PANERO et al., 2009).

3.8.1 Aplicações

As principais observações feitas examinando os valores de *scores* e *loadings*, ou dos gráficos correspondentes são (CORREIA e FERREIRA, 2007; ABOLLINO et al., 2011):

- A classificação dos objetos. As amostras com scores similares estão próximas no gráfico: Elas têm composição similar, refletindo características similares e vice versa. As amostras anômalas estão longe uma das outras, e elas podem indicar a presença de um ponto poluído, ou inversamente, a presença de uma área limpa dentro de um sítio contaminado, ou até mesmo um erro analítico;
- As correlações positivas ou negativas entre as variáveis, que sugere sua influência mútua, ou a presença de algumas características comuns (ou opostas), tais como propriedades químicas ou fontes (antrópicas ou naturais). Quando a PCA é acoplado a análises de correlação, é permitido visualizar e confirmar as correlações calculadas entre as variáveis;
- As relações entre objetos e variáveis observadas a partir dos gráficos combinados de scores e loadings, que permite identificar as amostras com altas ou baixas concentrações de alguns elementos;
- O agrupamento de variáveis em fatores, que representam fenômenos que influenciam a composição das amostras, por exemplo, atividades antrópicas ou processos naturais; fatores podem ser interpretados dependendo das características das variáveis;
- A influência de cada variável nos gráficos de componentes principais: variáveis com altos loadings têm uma alta influência no gráfico, e vice versa.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Fisiografia de Manaus

A cidade de Manaus está situada sobre interflúvios tabulares de rochas sedimentares da Formação Alter do Chão, do cretáceo, constituída por arenitos e argilitos, com conglomerados subordinados. É banhada pelo baixo curso do rio Negro, seu principal agente de drenagem, o qual representa uma faixa de “praias” (barras arenosas) com largura máxima de 30 m (DAEMON, 1975; PINTO et al., 2009).

O rio Negro é um dos maiores rios do mundo – drena uma área de aproximadamente 700.000 km², por cerca de 1.700 km de extensão. Nasce na serra do Junaí, na Colômbia e, por todo o seu curso, até a confluência com o rio Solimões para formar o rio Amazonas, drena áreas de baixo relevo e terrenos consolidados, o que reflete na sua velocidade e erosão (CUNHA e PASCOALOTO, 2006). Sua cor é, em parte, devido à drenagem dos solos ricos em solutos húmicos, provenientes da matéria orgânica em decomposição da floresta (LEENHEER, 1980) (Figura 1).

A natureza geológica da área de drenagem conferiu a essas águas, além da cor, características físicas e químicas peculiares, entre elas, baixa condutividade entre (6,0 e 12,0 µS/cm), pH ácido (entre 4,0 e 5,5) e baixo teor de sais minerais, entre eles potássio, sódio, cálcio e magnésio (LEENHEER e SANTOS, 1980).

Os altos níveis de precipitação, entre 1.800 mm e 2.200 mm/ano, nas áreas de menor precipitação, e entre 3.500 mm e 4.000 mm/ano, nas áreas mais úmidas, bem como a alta umidade, são características marcantes do clima (SALATI, 1983). No entanto, esse regime não é uniforme durante o ano todo, pois se verifica na região dois períodos sazonais bem definidos: um de intensas chuvas, que se estende de novembro a meados de junho e outro de curta estação de estiagem, mais apropriadamente denominado de período de menor precipitação, que começa em junho e vai até outubro ou meados de novembro. Esses dois períodos são chamados pela população local de “inverno” e “verão”, pois coincidem, respectivamente, aos períodos que ocorrem as menores e maiores temperaturas (PINTO et al., 2009).



Figura 1. Cidade de Manaus, e o encontro dos rios Negro (à esquerda) e Solimões. (Fonte: INPE/Divulgação).

4.2 Área de estudo e aspectos urbanos

A implantação da Zona Franca trouxe a Manaus um novo ciclo econômico, que é representado pelo crescimento de sua população. De 1965 a 2010, a cidade passou de 200 mil para quase 1,9 milhões de habitantes (IBGE, 2010). Infelizmente, esse crescimento foi acompanhado de falta de moradias e condições de saneamento básico adequado. Mesmo dispondo de cerca de 362 km de redes coletoras de esgotos, Manaus apresenta um quadro de saneamento extremamente precário, no qual predomina o lançamento de esgotos diretamente nos igarapés ou através de redes de águas pluviais. Mesmo as edificações que dispõem de fossa lançam frequentemente seus efluentes nos corpos d'água ou nas redes pluviais (PROJETO GEO CIDADES, 2002).

Manaus apresenta cerca de 70 mil moradias localizadas em faixas marginais dos cursos d'água, áreas consideradas como de preservação permanente, onde vivem aproximadamente 300 mil pessoas. A maior parte dessas moradias corresponde a palafitas precárias implantadas sobre os espelhos d'água, ou em áreas sujeitas a inundação. Muitas constituem construções de alvenaria, localizadas em talvegues secos de antigos igarapés ou em terrenos não alagadiços (DA SILVA, 2010). Dentre as áreas mais ocupadas, se encontram

aquelas localizadas às margens das sub-bacias do igarapé Educandos e do São Raimundo. A sub-bacia do igarapé Educandos drena as zonas sul e leste de Manaus, com uma extensão total de 48,54 km (seu canal principal mede 12,84 km e os afluentes 35,70 km). É uma área caracterizada por ter grande concentração urbana, comercial e industrial, e tem como principais mananciais (PINTO, 2004):

Igarapé do Quarenta: é o principal tributário da sub-bacia do igarapé Educandos e sua nascente está localizada no Refúgio de Vida Silvestre Sauim-Castanheiras (bairro Armando Mendes) e em terrenos do bairro Zumbi, zona leste da cidade. Percorre áreas urbanas ocupadas, como o Distrito Industrial da SUFRAMA e os bairros do Coroadó e Japiim.

Igarapé da Cachoeirinha: abrange os bairros da Cachoeirinha, Petrópolis, Raiz e São Francisco. O igarapé atravessa vales que estão sujeitos à inundação, principalmente nos meses de janeiro a junho.

Igarapé do Mestre Chico: localizado próximo a área central de Manaus, abrange parte do bairro da Cachoeirinha e cruza vias importantes de acesso ao centro da cidade até desaguar no Educandos. Por suas características, também esta sujeito a inundações.

A ocupação desordenada da margem e do leito dos igarapés causam grandes impactos nesses recursos pelo lançamento direto de esgotos e lixo chegando a atingir estado de total descaracterização, em virtude do pequeno porte e da pouca capacidade de autodepuração das cargas poluidoras. Isto se deve ao fato de que esses igarapés não são guarnecidos por matas ciliares, na maior parte de seus percursos, permitindo o carreamento de grande variedade de detritos para suas calhas, levados pelas águas pluviais. Em consequência, ocorre o assoreamento dos talvegues e, frequentemente, a alteração dos canais, além do represamento de águas altamente poluídas junto às margens, onde se instauram ambientes anóxicos que provocam a exalação de odores desagradáveis. Esta é, aliás, uma situação que se observa em quase todos os igarapés que cruzam a cidade: o mau cheiro (PROJETO GEO CIDADES, 2002).

Segundo o Instituto de Medicina Tropical de Manaus, no início da temporada de chuvas no Amazonas, aumenta a possibilidade de surtos das doenças de veiculação hídricas devido à incidência de alagações. Essas pessoas que ocupam estas áreas estão, portanto, mais vulneráveis, pois, a água misturada com o lixo e detritos sanitários forma um ambiente adequado à proliferação dos agentes causadores de doenças, onde o simples contato com a mesma pode provocar doenças de pele, diarreias, verminoses, hepatite e leptospirose (BORGES, 2006; ANCIETO *et al.*, 2012).

Nos dois últimos governos, diversos projetos vêm sendo executados para a remoção

de entulhos, lixo acumulado e dragagem de material sedimentado. Porém, estas medidas têm sido apenas paliativas, servindo apenas para a postergação dos reais problemas.

O programa atual do Governo do Estado, denominado Programa Social e Ambiental dos Igarapés de Manaus (PROSAMIM), tem como objetivo melhorar a qualidade de vida da população residente na área de abrangência do Programa, através do melhoramento das condições de saúde e da estrutura urbana. O programa está organizado em três grandes áreas: infraestrutura sanitária, recuperação ambiental e sustentabilidade social e institucional.

O Programa Social e Ambiental dos Igarapés de Manaus lançou no dia 18 de janeiro de 2005, o edital para licitação da empresa que executou as primeiras obras do Programa. O edital foi para obras e serviços nos igarapés de Manaus, Bittencourt e Mestre Chico. Na primeira etapa, a empresa vencedora ficou responsável pela drenagem pluvial, compreendendo macro e micro drenagem, com serviços de revestimento de calhas, recuperação de margens, implantação de redes tubulares, sarjetas, bocas de lobo, meio fio etc. Foi responsável, ainda, pelo trabalho de requalificação urbanística, que inclui a implantação de parques, praças, áreas de lazer e recreação, áreas verdes e equipamentos de uso público (BORGES, 2006), obras essas já realizadas.

4.3 Características da sub-bacia do igarapé Educandos durante a coleta

No percurso usado neste trabalho para a coleta na sub-bacia do igarapé Educandos, verificaram-se algumas características marcantes. Uma delas são os constantes despejos de esgotos “in natura”, como pode ser observado na Figura 2.



Figura 2. Descarga de esgoto na sub-bacia do igarapé Educandos.

A Figura 3 mostra a paisagem composta por diversas palafitas e a ausência de vegetação em grande parte de seu percurso.



Figura 3. Visão panorâmica das palafitas nas margens da sub-bacia do igarapé Educandos.

Outro aspecto peculiar na paisagem da área de estudo é a grande quantidade de resíduos sólidos urbanos, dentre os quais se destacam garrafas PET, isopores, latas, restos metálicos, chapas, fios, pregos, etc. (Figura 4). É possível observar horizontes de sedimentos formados pela deposição desses resíduos. Todas essas características contribuem como principais fontes de metais potencialmente tóxicos na região.



Figura 4. Presença de resíduos sólidos urbanos na sub-bacia do igarapé Educandos.

4.4 Coleta e pré-tratamento das amostras

Dez amostras de sedimentos de fundo foram coletadas na sub-bacia do igarapé Educandos em outubro de 2010. Os pontos de coleta são ilustrados na Figura 5. A escolha dos sítios foi definida em função de algumas características do meio, como facilidade de acesso ao local e descarte de efluentes nos mesmos. As amostras de sedimentos foram coletadas em locais de baixa correnteza, em camadas superiores à 5 cm usando uma pá de plástico, sendo em seguida recolhidas para recipientes plásticos e transportadas para o laboratório. Apenas uma amostra foi coletada em cada sítio de amostragem. No laboratório objetos como pedras, plantas, pedaços de concreto e plástico foram removidos das amostras. Os materiais remanescentes foram submetidos à um processo de secagem ao ar, o que durou cerca de duas semanas. Depois de secas, as amostras foram desagregadas com auxílio de almofariz e pistilo e em seguida peneiradas a seco em malhas Granutest de 53 µm (fração silte/argila). A análise desta fração é normalmente realizada em estudos de sedimento, pois partículas de silte e argila geralmente contêm as maiores concentrações de poluentes e são mais facilmente transportadas em suspensão em águas naturais (JAIN et al., 2008). Todas as amostras de sedimento utilizadas nas análises deste trabalho foram assim normalizadas.

4.5 Reagentes e vidrarias

Todos os reagentes usados foram de grau analítico (*Synth*) e as soluções preparadas utilizando água ultrapura, obtida a partir de um sistema Milli-Q Millipore®. As soluções padrões de estoque, contendo 1000 mg L⁻¹ dos metais foram preparadas a partir de padrões certificados para FAAS (*Specsol*), contendo 1,000 g ± 0,002 g dos metais. As soluções padrões de trabalho foram preparadas no momento das análises por diluição das soluções de estoque. Todas as vidrarias foram previamente descontaminadas em banho de HNO₃ a 10% e abundantemente enxaguados em água deionizada.

4.6 Análises químicas dos metais por Absorção Atômica de chama

Em cada uma das frações do método BCR, foram determinadas as concentrações dos metais Fe, Mn, Cu, Ni e Zn em um espectrômetro de absorção atômica (GBC – AVANTA SIGMA), utilizando-se o método direto, em chama de ar-acetileno. Todas as amostras foram preparadas em triplicatas, e os parâmetros instrumentais de análise para cada metal (lâmpada de cátodo oco, comprimento de onda, fenda e mistura de gases) foram utilizados de acordo com o manual de instruções do aparelho.

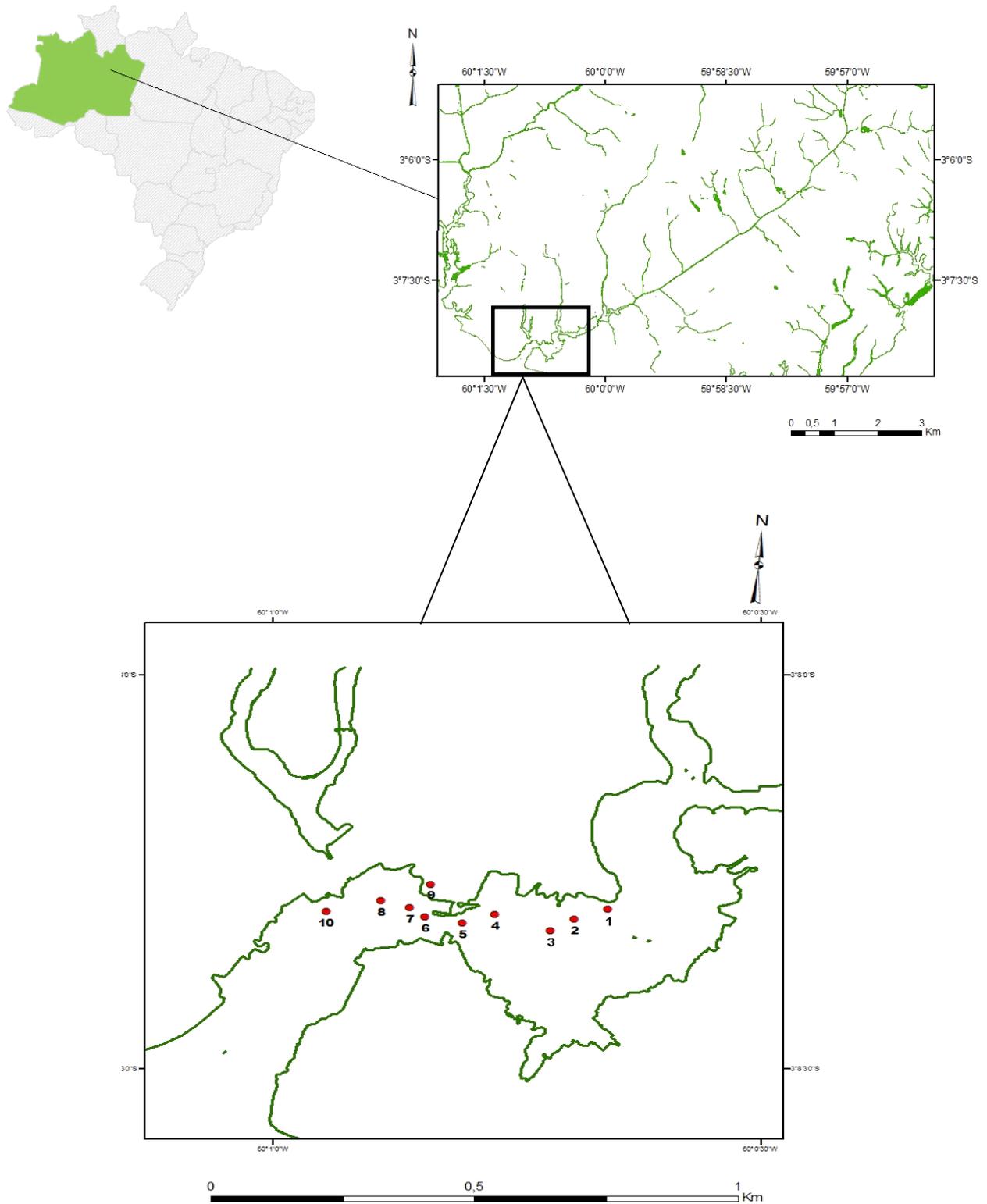


Figura 5. Localização dos pontos de coleta na sub-bacia do igarapé Educandos.

4.7 Extração Sequencial de metais

O procedimento de extração sequencial BCR (RAURET et al., 1999) foi realizado em triplicata para 1,0g de amostra. Todas as amostras foram extraídas em tubos de centrífuga de polietileno de 50 mL, e em cadinhos de Teflon para a análise da fração residual. Uma descrição detalhada do procedimento é fornecida abaixo.

4.7.1 Método BCR

- **Fração Solúvel em ácido/Trocável (F1)**

Foram adicionados 40 mL de HOAc 0,11 mol L⁻¹ a 1,0 g de amostra à temperatura ambiente, com agitação contínua durante 16 h. Em seguida, a amostra foi centrifugada a 3.000 rpm por 20 min. e o sobrenadante retirado e mantido sob refrigeração (4 °C) até a leitura por FAAS. O resíduo foi então lavado com 20 mL de água deionizada, agitado por 15 min. e centrifugado a 3.000 rpm por 20 min. Depois de centrifugado, a água foi descartada e o resíduo submetido à extração seguinte.

- **Fração Redutível/metais ligados a óxidos de Fe e Mn (F2)**

Ao resíduo da fração F1 foram adicionados 40 mL de NH₂OH.HCl 0,5 mol L⁻¹ (ajustado para pH = 1,5 com HNO₃), com agitação por 16 h a temperatura ambiente. A amostra foi então centrifugada a 3.000 rpm por 20 min. e o sobrenadante retirado e mantido sob refrigeração (4 °C) até a leitura por FAAS. O resíduo foi lavado com 20 mL de água deionizada, agitado por 15 min. e centrifugado a 3.000 rpm por 20 min. Depois de centrifugado, a água foi descartada e o resíduo submetido à extração seguinte.

- **Fração Oxidável/Ligada à matéria orgânica e sulfetos (F3)**

Ao resíduo da fração F2 foram adicionados 10 mL de uma solução de H₂O₂ 8,8 mol L⁻¹ (ajustado para pH = 2,0 com HNO₃) deixando a mistura em repouso por 1 h à temperatura ambiente. Passado esse tempo, a amostra foi novamente digerida por 1 h a 85 ± 2 °C, até o volume ser reduzido de 2,0 e 3,0 mL. Em seguida, foram adicionados mais 10 mL de H₂O₂ 8,8 mol. L⁻¹ (ajustado para pH = 2 com HNO₃), realizando o mesmo processo de digestão por 1 h a 85 ± 2 °C até secagem quase completa. Após resfriamento, foram adicionados 50 mL de NH₄OAc 1 mol L⁻¹ (ajustado para pH = 2,0 com HNO₃), com agitação por 16 h à temperatura ambiente. A adição de acetato de amônio é realizada para prevenir a adsorção dos metais extraídos para o sedimento oxidado. A amostra foi separada da fase sólida por centrifugação, como descrito nas fases anteriores, e submetida à extração seguinte.

- **Fração Residual (F4)**

Ao resíduo da fração F3 foram adicionados 10 mL de uma mistura de HCl/HNO₃ na proporção de 3:1, que permaneceu em um cadinho de Teflon por 16 h, a temperatura ambiente. Após este período as amostras foram aquecidas por 2 h (80 °C), resfriadas e em seguida filtradas, transferidas e avolumadas para balão volumétrico de 50 mL. Após homogeneização, as soluções foram armazenadas e mantidas sob refrigeração (4 °C) até a leitura.

4.8 Eficiência do Método - Recuperação dos metais

Os resultados obtidos por extração sequencial são particularmente susceptíveis a irreprodutibilidade, uma vez que erros podem ser facilmente propagados entre as diferentes etapas. Fontes de erros em tais procedimentos incluem perdas durante o processo de lavagem entre as etapas, heterogeneidade das amostras e erros de soma quando os valores de metais são próximos ao limite de detecção analítico. Assim, uma importante consideração na confiabilidade dos dados de extração sequencial é a percentagem de recuperação em relação a uma digestão simples, usando uma mistura de ácidos fortes. A recuperação é definida como:

$$\text{Recuperação (\%)} = (F1 + F2 + F3 + F4 / \text{Concentração total}) \times 100$$

Assim, de modo a verificar os resultados do procedimento de extração sequencial, uma checagem interna foi realizada comparando o somatório das quatro etapas (solúvel em ácido + redutível + oxidável + residual) com o conteúdo total, obtido por uma digestão com HCl/HNO₃ (ANJU e BANERJEE 2010). A digestão total de sedimentos foi realizada pelo mesmo método usado para a quarta fração (F4). Houve um bom acordo entre os somatórios das frações e os conteúdos totais dos metais, com recuperações entre 61% (Cu) e 140% (Zn) (Tabela 4). Essas considerações fornecem uma segurança da qualidade dos dados de extração.

4.9 Análise Estatística

A análise estatística multivariada de componentes principais (PCA) foi realizada usando a matriz de correlação de Pearson (nível de significância 0,05), para avaliar os níveis de associação das variáveis (metais), nas diferentes frações do procedimento de extração sequencial. A análise estatística foi realizada usando o *software* Statistica 6.0.

Tabela 4. Taxas de recuperação para o procedimento BCR. Concentração em mg Kg⁻¹.

		Pontos de Coleta									
	Metais	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10
Recuperação (%)	Fe	113	99	96	81	77	65	81	82	85	85
	Mn	108	117	113	82	88	73	118	84	102	113
	Cu	113	104	79	90	61	70	73	82	70	77
	Zn	133	134	140	79	113	125	135	124	123	115
	Ni	117	128	128	97	99	94	111	104	109	112
	Digestão Pseudo - Total	Fe	2500	4500	4000	6000	6000	5000	5500	6000	6000
	Mn	26,0	28,5	26,0	14,0	18,0	11,5	24,0	25,0	37,5	26,5
	Cu	51,5	85,5	80,0	104,5	92,5	65,5	102,5	81,0	76,5	74,0
	Zn	348	546	562	358,5	425,5	250,5	575	512,5	650	575
	Ni	117	128	128	97	99	94	111	104	109	112

4.10 Fator de enriquecimento (FE)

O fator de enriquecimento (FE) para Mn, Cu, Zn e Ni foi calculado para avaliar as influências antrópicas desses metais nos sedimentos, usando a seguinte fórmula:

$$FE = \frac{(C_x/C_{Fe}) (A)}{(C_x/C_{Fe}) (CCS)}$$

onde C_x e C_{Fe} denotam as concentrações dos metais x e Fe nas amostras de interesse (A) e na crosta continental superior (Tabela 5). Ferro ou alumínio é usado como um elemento normalizador para reduzir as variações produzidas por sedimentos heterogêneos; o elemento de referência deve ter variabilidade mínima de ocorrência ou grandes concentrações no ambiente estudado (DIAZ-DE-ALBA et al., 2011; GAO et al., 2010).

Tabela 5. Concentração dos metais na crosta continental superior (mg Kg⁻¹).

Metal	Crosta Continental Superior
Fe	47000
Mn	850
Cu	45
Zn	95
Ni	68

(Fonte: DIAZ-DE-ALBA et al., 2011)

Geralmente, um valor de FE em torno de 1 sugere que um dado metal poder vir completamente de materiais da crosta ou de processos naturais de intemperismo. Um valor de FE maior do que 1,5 sugere que uma porção significativa de metal vem de materiais não pertencentes a crosta, ou de processos de intemperismo não naturais, então fontes antrópicas tornam-se um importante contribuidor (ZHANG e LIU, 2002; FENG *et al.*, 2004).

4.11 Código de avaliação de risco (RAC)

O código de avaliação de risco, definido como a fração de metais extraídos e ou associados com a fração trocável/ligada a carbonatos (F1%) foi determinado para os cinco metais, e os valores interpretados de acordo com a classificação RAC. Esta classificação indica que uma amostra de sedimento que pode liberar nas frações trocável e carbonácea, menos do que 1 % do metal total, será considerada segura para o meio ambiente, não apresentando risco. Percentagens de 1-10% refletem baixo risco, 11-30% médio risco, e 31-50% alto risco. Acima de 50%, o metal possui um risco muito alto, e é considerado perigoso, podendo facilmente entrar na cadeia alimentar (PERIN *et al.*, 1985; JAIN *et al.*, 2008).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Fracionamento de metais

As concentrações dos metais obtidas em cada etapa do procedimento de extração são listadas na Tabela 6. A distribuição dos metais (em percentagem) nas diferentes frações para as dez amostras de sedimentos é mostrada na Figura 6. A percentagem do metal extraído foi calculada a partir da razão entre a concentração do elemento em cada fração, e o somatório das concentrações em todas as frações. Os metais estudados assumem diferentes distribuições, sendo a fração residual (F4) a menor (exceto para Fe), e as frações solúvel em ácido (F1), redutível (F2) e oxidável (F3) mais significantes.

Na fração mais lábil, os metais são fracamente ligados ao sedimento, e são, portanto considerados mais instáveis e reativos. A fração de metais extraídos é determinada por adsorções eletrostáticas, e metais que tem afinidade por carbonatos (tais como Cu^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+}) podem ser adsorvidos sob as superfícies de minerais carbonáceos seguido por incorporação na rede cristalina em altos valores de pH (BILLON et al., 2002). É extremamente importante determiná-los, uma vez que eles podem fornecer uma indicação da potencial poluição dos metais contidos no sedimento, e de contaminações mais recentes (PASSOS et al., 2010).

Como observado por alguns pesquisadores (YUAN et al., 2004; NAIMO et al., 2005; GAO et al., 2010), para todas as amostras estudadas neste trabalho, uma grande proporção de Mn foi encontrada na fração solúvel em ácido (71 - 90% do seu conteúdo total). O Mn extraído da fração solúvel em ácido pode vir da dissolução de carbonatos de magnésio e/ou cálcio, onde o Mn^{2+} pode substituir Mg^{2+} bem como Ca^{2+} em minerais carbonáceos (Arunachalam et al., 1996). Também é possível uma adsorção específica de Mn na superfície da calcita (Gleyzes et al., 2002). Em contraposição, Tessier et al., (1979) concluíram a partir de um estudo em sedimentos que o Mn encontrado nesta fração tem um potencial muito baixo para ser reduzido e que, portanto, não é derivado de um ataque parcial a óxidos de Mn. Os sedimentos de fundo da microbacia do Educandos são submetidos a mudanças contínuas de potencial redox devido às mudanças nos fluxos de água, e juntamente com a decomposição da matéria orgânica, favorecem a solubilização de compostos de Mn (PINTO et al., 2009; DEVESA-REY et al., 2010).

Zinco, níquel e cobre também mostraram altos conteúdos na fração F1 (53 – 78%; 42 – 71%; 15 – 61%). Além da grande afinidade desses metais por carbonatos, a área de estudo recebe altas cargas de efluentes industriais e domésticos em todos os pontos de coleta, o que

pode justificar estes teores elevados. Trabalhos anteriores em regiões afetadas por fontes antrópicas, também registraram altos níveis desses metais na fração F1 (JONES e TURKI, 1997; PERTSEMLI e VOUTSA, 2007; DELGADO et al., 2010).

Tabela 6. Concentração (em mg Kg⁻¹) dos metais extraídos em cada etapa do procedimento BCR.

Metal	Fração	Pontos de coleta									
		P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10
Fe	F1	87,0	181,8	249,6	380,8	295,2	135,0	428,4	330,4	253,0	483,0
	F2	1218	2424	2288	3570	3444	2430	3570	3304	2990	4600
	F3	130,5	101,0	260,0	89,2	N.D	N.D	89,2	89,2	115,0	57,5
	F4	1022	1792	1196	1755	1968	1856	1219	2124	2530	1236
Mn	F1	20,9	21,9	20,5	11,3	16,1	9,1	18,6	19,0	26,6	21,9
	F2	4,4	5,3	5,2	2,3	1,1	1,5	3,7	4,1	8,6	1,7
	F3	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0,4	0,6	1,5	N.D
	F4	0,4	0,6	N.D	N.D	0,5	N.D	0,4	0,6	0,7	2,4
Cu	F1	7,6	20,5	21,0	64,6	45,6	20,8	34,0	24,5	14,0	30,0
	F2	25,7	46,8	32,2	31,9	40,4	30,4	39,8	39,9	30,6	27,0
	F3	12,6	16,8	22,4	7,2	4,8	7,8	20,0	20,5	23,0	4,9
	F4	4,7	1,7	1,2	1,3	2,4	1,3	1,9	1,9	2,2	8,6
Zn	F1	232,5	392,2	404,7	193,0	325,6	157,4	421,8	336,0	437,4	447,2
	F2	67,5	103,6	109,3	103,5	59,1	59,6	106,1	121,1	150,6	76,7
	F3	43,8	44,1	44,0	55,6	33,1	31,2	37,9	42,1	47,7	42,5
	F4	5,4	5,1	2,8	7,5	6,8	3,4	11,1	10,1	11,7	4,7
Ni	F1	35,5	68,3	58,9	51,9	74,9	32,2	94,3	41,6	9,6	76,3
	F2	23,6	32,4	39,0	28,8	22,6	29,4	50,4	22,2	6,5	19,9
	F3	12,1	12,7	13,6	6,2	5,2	8,7	13,5	10,0	4,7	4,8
	F4	1,2	1,5	1,3	2,0	2,2	1,8	1,3	2,0	2,0	8,9

N.D: Não detectado

Na fração redutível (F2), o Fe foi o metal com a maior proporção (49 – 72%), seguido por Cu (38 – 50%), Ni (18 – 40%), Zn (13 – 29%) e Mn (6 – 23%). Neste trabalho, a alta percentagem de Fe associada à fração redutível está de acordo com a premissa da solubilização de Fe nesta fração. O Mn, embora também seja sensível a condições redutoras, não é solubilizado preferencialmente nesta fração, e suas maiores percentagens foram extraídas na fração solúvel em ácido (F1). Pinto et al., (2009) concluíram que as águas da foz do igarapé do Educandos apresentaram uma grande capacidade redutora (105 – 201 mV), em

novembro, período de águas baixas, onde também foram registrados os menores valores de oxigênio dissolvido e de pH. Nesses valores de potencial redox uma alta solubilidade de compostos de Mn é esperada, maior do que compostos de Fe, tornando assim o Fe o principal carreador de metais em condições redutoras. Outro fator que deve ser considerado é o clima a que estão submetidos, pois ambientes tropicais chuvosos propiciam a lixiviação mais intensa, mas ao mesmo tempo favorecem a formação óxidos e hidróxidos de ferro e manganês, que ajudam a fixar os metais (ANCIETO e HORBE, 2012). A acumulação de metais potencialmente tóxicos nesta fração está de acordo com muitos estudos, mostrando que óxidos e hidróxidos de ferro e manganês são importantes acumuladores destes metais, e que eles desempenham um papel importante no controle de suas mobilidades no ambiente (ARAIN et al., 2008; MINGKUI e HAO, 2009; DEVESA-REY et al., 2010; GAO et al., 2010).

Dentre as frações biodisponíveis, as menores percentagens foram obtidas na fração oxidável (F3). Nesta fração, o Cu mostrou o maior conteúdo (5 – 33%), seguido por Ni (4 – 20%), Zn (6 – 15%), Fe (0 – 6%) e Mn (0 - 4%). Alguns estudos mostram que Cu e Ni são principalmente associados com a fração oxidável, ocorrendo como espécies metálicas organicamente complexadas (LI et al., 2007; JAIN et al., 2008; NEMATI et al., 2011). Estes metais possuem uma alta afinidade por substâncias húmicas, que são uma fração da matéria orgânica natural quimicamente muito ativa na complexação de tais metais (PEMPKOWIAK et al., 1999). Apesar da abundância de matéria orgânica na região, restos metálicos, chapas, fios e pregos encontrados na área de estudo também são os responsáveis pelos conteúdos mais elevados em Zn, Cu e Ni na fração redutível (F2) e na solúvel em ácido (F1). As baixas percentagens de Fe e Mn na fração orgânica provavelmente resultam da competição entre complexos orgânicos de ferro e manganês e óxidos e hidróxidos de ferro e manganês (JAIN et al., 2008). Contudo, modificações na estabilidade da matéria orgânica associada a sua oxigenação e consequente acidificação, podem facilmente liberar os metais sorvidos para os ecossistemas aquáticos (PETTERSEN et al., 1995).

Na fração residual, onde os metais encontrados estão ligados aos minerais primários e silicatos e são, portanto, indisponíveis para o sistema aquático (TUZEN, 2003), Fe mostrou o maior conteúdo nesta fração (19 – 43%). Conteúdos baixos foram obtidos para Mn (0 – 9%), Cu (2-12%), Zn (0,9 – 2%) e Ni (0,9 – 8%). Assim, Fe foi o metal menos disponível para a fauna aquática e o menos propenso a entrar na cadeia alimentar do que os outros metais. O conteúdo relativo de um metal na fase residual pode ser usado como uma medida da contribuição de fontes naturais, e também do grau de contaminação do sistema fluvial, com

uma alta porcentagem indicando baixos níveis de poluição (SINGH et al., 2005).

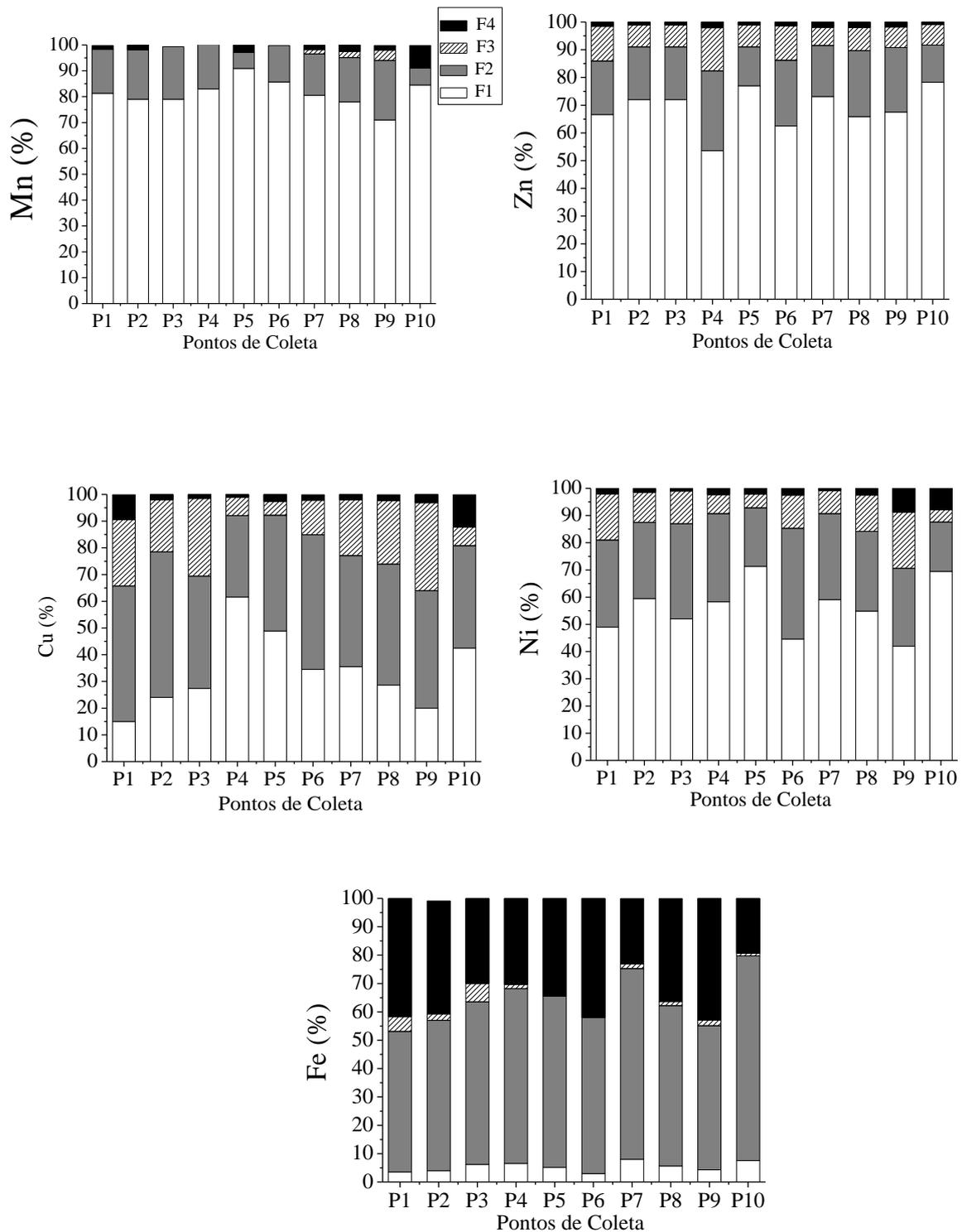


Figura 6. Distribuição de Mn, Zn, Cu, Ni e Fe em sedimentos na sub-bacia do igarapé Educandos.

5.2 Relações entre as variáveis: PCA

A análise de PCA foi aplicada aos valores de concentração listados na Tabela 6. Os resultados da análise de componentes principais foram organizados em ordem decrescente de máxima variância, ou seja, a componente principal 1 (PC1) detém mais informação estatística que a componente principal 2 (PC2), que por sua vez tem mais informação estatística que a componente principal 3 (PC3) e assim por diante. Os autovalores significativos para as concentrações dos metais nas diferentes frações foram utilizados como critério de redução, e a representatividade dos PC1 e PC2 somados em relação aos resultados obtidos (Tabela 7).

Para interpretar um grupo de variáveis associadas com um fator particular, *loadings* com coeficientes de correlação $> 0,5$ foram considerados (Tabela 8). Assim, dois componentes principais (PC1 e PC2) foram obtidos para cada uma das frações com um alto nível de associação, baseado no fator *loading* obtido (Figura 7).

Tabela 7. Autovalores significativos e percentuais de PC1 e PC2 obtidos para as concentrações dos metais analisados nas frações do procedimento BCR.

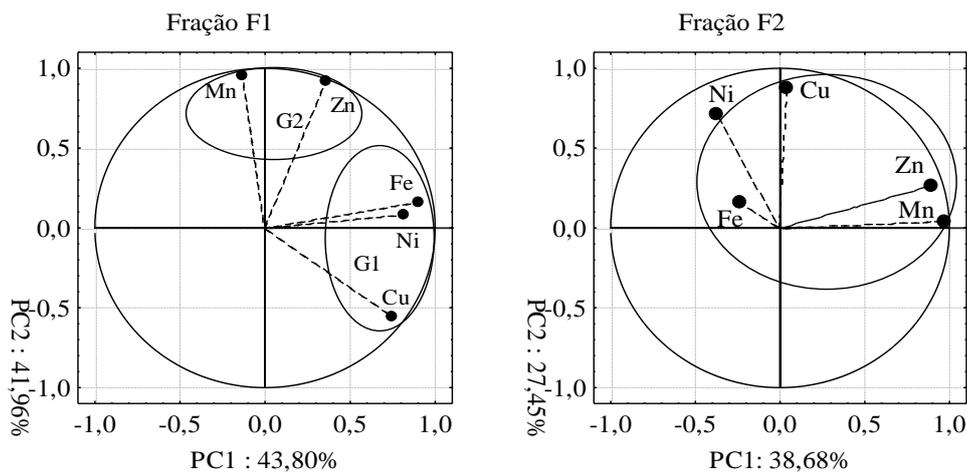
Variável	F1	F2	F3	F4
PC1	Fe (0,901) Cu (0,748) Ni (0,818)	Mn (0,972) Zn (0,890)	Fe (-0,882) Cu (-0,921) Ni (-0,587)	Mn (0,918) Cu (0,967) Ni (0,939)
PC2	Mn(0,957) Cu (-0,554) Zn (0,916)	Cu (0,879) Ni (0,709)	Mn (0,789) Ni (-0,758)	Fe (0,746) Zn (0,816)
Autovalor	1 (2,189) 2 (2,097)	1 (1,933) 2 (1,372)	1 (2,380) 2 (1,413)	1 (2,938) 2 (1,392)
Variância Total (%)	PC1 (43,8%) PC2(41,96%)	PC1 (38,68) PC2 (27,45)	PC1 (47,62) PC2 (28,26)	PC1 (58,78) PC2 (27,84)
Variância Acumulada (%)	85,76%	66,13%	75, 88%	86,62

As correlações mais fortes foram obtidas na fração oxidável (F3) (Tabela 8). Geralmente, a alta quantidade de matéria orgânica propicia a existência de um ambiente redutor, que é o caso da sub-bacia do igarapé Educandos durante o verão. Assim, as variáveis que compõem os gráficos de *PC-loading* das frações F2 e F3 têm como principais fontes o processo de eutrofização proporcionado pelo despejo exagerado de esgoto doméstico e industrial proveniente do polo industrial de Manaus (PIM), ocasionando uma acentuada

redução do oxigênio dissolvido e consequentemente uma mudança das condições oxidantes para redutoras na sub-bacia do Igarapé Educandos (MELO et al., 2006). Além disso, Cu, Ni e Zn são metais muito usados pelas empresas para a realização de pinturas em peças de motos, bicicletas, televisões, etc (SANTANA e CHAVES, 2009). Como algumas empresas do PIM não tratam seus efluentes adequadamente, esses metais são transportados via sedimentos em suspensão e depositados na sub-bacia do Educandos.

Tabela 8. Correlações (>0,5) entre as concentrações dos metais estudados.

Fração	Metal	Positiva	Negativa	
F1	Fe	Cu (0,599)	-	
		Ni (0,566)	-	
F2	Mn	Zn (0,808)	Cu (-0,559)	
		Fe	Cu (0,108)	-
F3	Mn	Zn (0,110)	-	
		Zn (0,817)	-	
F4	Fe	Cu (0,674)	-	
		Zn (0,5)	-	
		Ni (0,544)	-	
F5	Mn	Cu (0,612)	-	
		Cu	Ni (0,539)	-
		Ni	Cu (0,897)	-
F6	Cu	Ni (0,916)	-	
		Ni (0,866)	-	



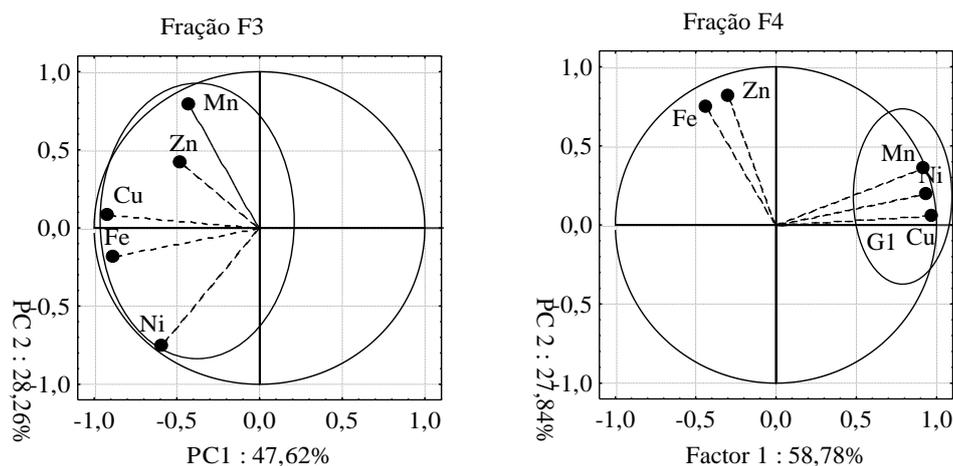


Figura 7. Gráficos de PC-loading para as diferentes frações do procedimento BCR.

Na fração F1 dois fatores foram extraídos do gráfico de PC-loading, que representam 43,80% e 41,96% da variância total (Figura 7). O gráfico mostra dois grupos de metais com um alto nível de associação nesta fração. O grupo I é caracterizado pelos metais Fe, Ni e Cu. Essa associação aponta para a possível presença de minerais carbonáceos secundários capaz de reter metais. O grupo II é caracterizado pelos metais Zn e Mn, que foram os mais abundantes na fração F1.

Na fração F2, os fatores extraídos (representados por 38,68% e 27,45%) mostram um grupo concentrado de metais (Fe, Cu, Zn e Mn), o que confirma o importante papel de óxidos e hidróxidos de ferro e manganês na retenção de metais nesta fração.

Na fração F3, os dois fatores extraídos (representados por 47,62% e 28,26%) mostram uma relação dos metais com a matéria orgânica e com sulfetos. A Figura 7 também mostra um grupo concentrado de metais (Fe, Ni, Cu, Zn, Mn) que confirma esta associação. Finalmente, para a fração F4, os dois fatores extraídos (representados por 58,78% e 27,84%) mostram uma associação de Cu, Ni e Mn em um grupo. Os metais Fe e Zn não apresentaram correlações significativas com os outros metais. O grupo de metais formado caracteriza suas afinidades por minerais silicatos.

5.3 Enriquecimento dos metais e avaliação de risco

A figura 8 mostra o fator de enriquecimento para cada metal baseado nas concentrações totais e na crosta continental superior (Tabela 4), usando as concentrações de ferro para a normalização dos dados. Os valores de FE foram principalmente maiores que 1,5 exceto para Mn, o que indica que a influência antrópica não é a principal fonte deste metal. Manganês é

um dos elementos mais abundantes na natureza e está presente nas concentrações de sedimentos naturais, o que pode justificar o seu não enriquecimento. Os maiores valores foram obtidos para Zn, Cu e Ni nos pontos 1, 3 e 7, indicando que fontes antrópicas como despejos esgotos domésticos e poluição industrial são os principais contribuidores destes metais. Para Zn, uma fonte particular deste metal pode ser proveniente de resíduos e pinturas anticorrosivas em barcos. Outra fonte importante de metais pode ser a deposição atmosférica de partículas, causado pelo intenso tráfego de automóveis na região. É conhecido que a concentração total de um metal apenas reflete a quantidade armazenada no sistema, e não fornece nenhuma informação a cerca da disponibilidade. Os resultados do presente estudo sugerem que nenhuma das amostras de sedimentos analisadas possui características inteiramente naturais.

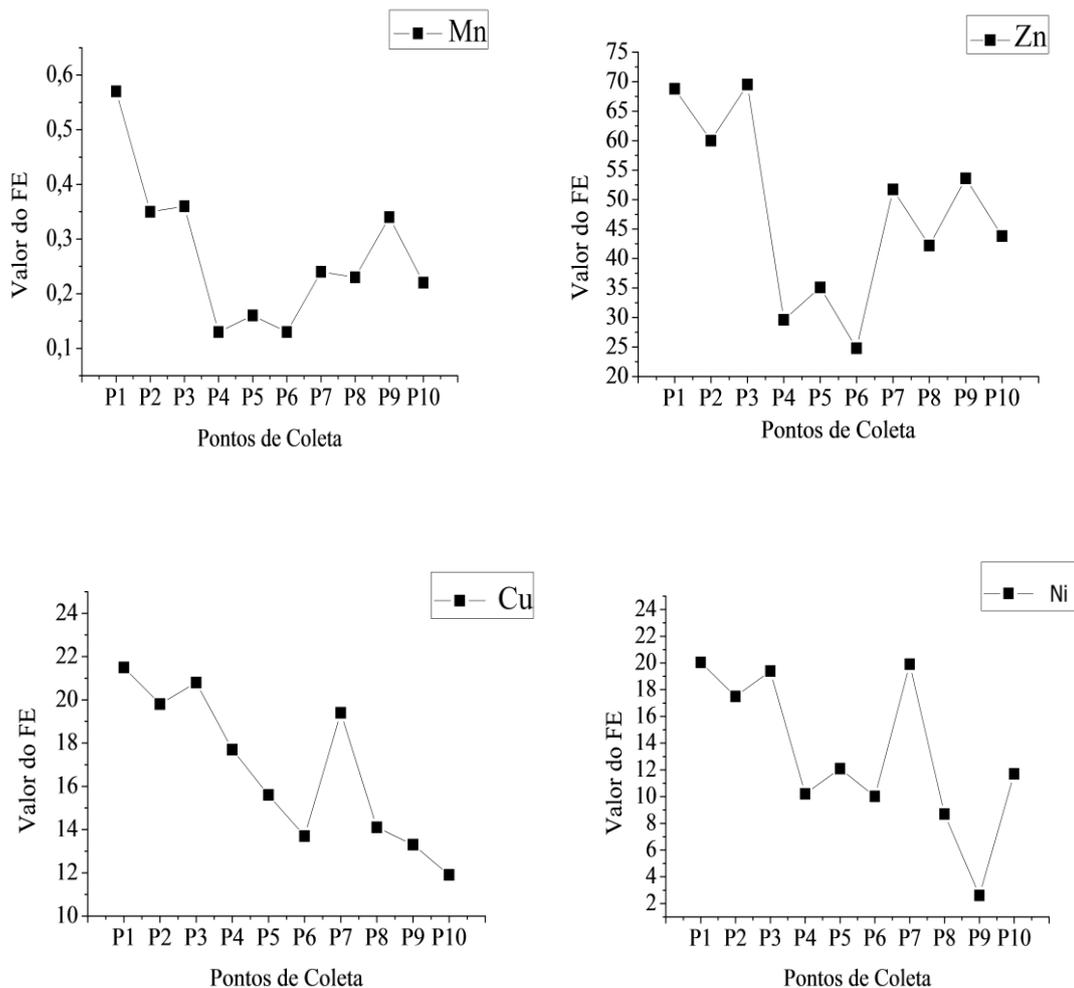


Figura 8. Valores de FE para Mn, Zn, Cu e Ni em sedimentos de fundo da sub-bacia do Igarapé Educandos, coletados em outubro de 2010.

Os resultados dos estudos de especiação apresentam uma clara evidência de que os metais nos sedimentos são ligados a diferentes frações com diferentes forças. Os valores de força podem, portanto, dar uma clara indicação da reatividade do sedimento, que por sua vez avaliam o risco relacionado com a presença de metais em um ambiente aquático. Este critério (código de avaliação de risco, RAC) indica que um sedimento que pode liberar na fração solúvel em ácido menos do que 1% do metal total será considerada segura para o ambiente. Por outro lado, o sedimento que libera na mesma fração mais do que 50% do metal total deve ser considerado altamente perigoso e pode facilmente entrar na cadeia alimentar (PERIN et al., 1985). A tabela 9 ilustra os resultados do código de avaliação de risco, com as percentagens médias dos metais na fração solúvel em ácido (F1). De maneira geral, todos os metais se encontram na categoria de risco alto a muito alto para o ambiente (exceto Fe, que apresenta um risco baixo) e podem entrar na cadeia alimentar. A associação desses metais com a fração solúvel em ácido pode causar efeitos deletérios à vida aquática. O somatório dos metais (Fe, Mn, Cu, Zn e Ni) associado com as três primeiras frações também são bastante elevados. A ordem de mobilidade (do mais biodisponível para o menos) foi: Zn (98%) \approx Mn (97,8) > Ni (97%) > Cu (96%) > Fe (66%). Eles representam a proporção de metais que podem ser facilmente remobilizados por mudanças nas condições ambientais, tais como pH, potencial redox, etc. Contudo, a fração de metais associados com a fração residual não podem ser remobilizadas sob condições normais encontradas na natureza (JAIN et al., 2008).

Tabela 9. Avaliação das percentagens médias da fração solúvel em ácido de acordo com o critério – RAC.

Metal	Fração solúvel em ácido (%)	Critério – RAC
Fe	5,6%	Risco Baixo
Mn	81%	Risco Muito Alto
Cu	34%	Risco Alto
Zn	69%	Risco Muito Alto
Ni	56%	Risco Muito Alto

6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitiram encontrar valores de referência importantes na sub-bacia do igarapé Educandos, para Fe, Mn, Zn, Cu e Ni por meio do procedimento de extração sequencial BCR. Os resultados podem ser destacados abaixo:

- A distribuição dos metais nas amostras de sedimentos da sub-bacia do igarapé Educandos mostrou que Mn e Zn foram principalmente encontrados na fração mais móvel, enquanto o Fe foi principalmente presente na fração inerte. A fração redutível conteve principalmente os metais Fe, Cu e Ni. Na fração oxidável, os principais metais associados foram Cu, Zn e Ni.
- A mobilidade dos metais foi na ordem $Zn \approx Mn > Ni > Cu > Fe$, baseado no somatório das frações mais biodisponíveis (F1, F2 e F3). De acordo com a análise de PCA, as correlações mais fortes foram obtidas na fração F3, o que mostra uma grande capacidade redutora na sub-bacia igarapé do Educandos, no referido tempo de coleta.
- Todas as amostras de sedimentos apresentaram evidências de enriquecimento antrópico, exceto para Mn, de modo que as concentrações dos metais não representam as condições naturais desta região. Em geral, todos os metais, exceto para Fe, mostraram um risco alto ou muito alto para este ecossistema. A poluição proveniente das atividades industriais, os resíduos domésticos e as atividades portuárias sem dúvida afetam grandemente este ecossistema.

7. REFERÊNCIAS

ABOLLINO, O.; GIACOMINO, A.; MALANDRINO, M.; MENTASI, E.; ACETO, M.; BARBERIS, R. 2006. Assessment of metal availability in a contaminated soil by sequential extraction. *Water, Air and Soil Pollution*, 137: 315 - 338.

ABOLLINO, O.; MALANDRINO, M.; GIACOMINO, A.; MENTASI, E. 2011. The role of chemometrics in single and sequential extraction assays: A review Part I. Extraction procedures, uni- and bivariate techniques and multivariate variable reduction techniques for pattern recognition. *Analytica Chimica Acta*, 688: 104 – 121.

AHNSTROM, Z. S.; PARKER, D. R. 1999. Development and assessment of a sequential extraction procedure for the fractionation of soil cadmium. *Soil Science Society American Journal*, 63: 1650 - 1658.

ALVES, F. L.; CADORE, S.; JARDIM, W. F.; ARRUDA, M. A. Z. 2001. River sediment analysis by slurry sampling F - AAS: Determination of copper, zinc and lead. *Journal of Brazilian Chemical Society*, 12: 799 - 803.

ANCIETO, K. C. P.; HORBE, A. M. C. 2012. Solos urbanos formados pelo acúmulo de resíduos em Manaus, Amazonas, Brasil. *Acta Amazonica*, 42: 135 – 148.

ANJU, M.; BANERJEE, D. K. 2010. Comparison of two sequential extraction procedures for heavy metal partitioning in mine tailings. *Chemosphere*, 78: 1393–1402.

ARAIN, M. B.; KAZI, T. G.; JAMALI, M. K.; AFRIDI, H. I.; JALBANI, N.; SARFRAZ, R. A.; BAIG, J. A.; KANDHRO, G. A.; MEMON, M. A. 2008. Time saving modified BCR sequential extraction procedure for the fraction of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in sediment samples of polluted lake. *Journal of Hazardous Materials*, 160: 235–239.

ARUNACHALAM, J.; EMONS, H.; KRASNODEBSKA, B., MOHL, C. 1996. Sequential extraction studies on homogenized forest soil samples. *The Science of the Total Environment*, 181: 147–159.

BACON, J. R.; DAVIDSON, C. M. 2008. Is there a future for sequential chemical extraction? *Analyst*, 133: 25–46.

BEVILACQUA, J. E.; SILVA, I. S.; LICHTIG, J.; MASINI, J. C. 2009. Extração seletiva de metais pesados em sedimentos de fundo do rio Tietê, São Paulo. *Química Nova*, 32 (1): 26-33

- BILLON, G.; OUDDANE, B.; RE COURT, P.; BOUGHRIET, A. 2002. Depth variability and some geochemical characteristics of Fe, Mn, Ca, Mg, Sr, S, P, Cd and Zn in anoxic sediments from Authie Bay (Northern France). *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 55: 167–181
- BOMBACH, G.; PIERRA, A.; KLEM, W. 1994. Arsenic in contaminated soil and river sediment. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 350: 49 – 53.
- BORDAS, F.; BOURG, A. C. M. 1998. A critical evaluation of sample pretreatment for storage of contaminated sediments to be investigated for the potential mobility of their heavy metal load. *Water, Air, Soil Pollution*, 103: 137-149.
- BORGES, J. T. 2006. Saneamento e suas interfaces com os igarapés de Manaus. *T & C Amazônia*, 9: 50 – 58.
- CAMPOS, R. C.; GRINBERG, P. 2001. Acoplamento Cromatografia Gasosa – Espectrometria de Absorção Atômica em Estudos de Especificação: Uma Revisão. *Química Nova*, 24: 220 – 227.
- CHAO, T. T.; ZHOU, L. 1983. Extraction techniques for selective dissolution of amorphous iron oxides from soils and sediments. *Soil Science Society American Journal*, 47: 225 – 232.
- CHLOPECKA, A.; BACON, J. R.; WILSON, M. J.; KAY, J. 1996. Forms of cadmium, lead and zinc in contaminated soils from south west Poland. *Journal of Environmental Quality*, 25: 69 - 79.
- CORBI, J. J.; STRIXINO, S. T.; SANTOS, A.; DEL GRANDE, M. 2006. Diagnóstico ambiental de metais e organoclorados em córregos adjacentes a áreas de cultivo de cana-de-açúcar. *Química Nova*, 29: 61-65.
- CUNHA, H. B.; PASCOALOTO, D. 2006. Hidroquímica dos rios da Amazônia. Manaus: Governo do Estado do Amazonas, Secretaria de Estado da Cultura, Centro Cultural dos Povos da Amazônia. *Série Pesquisas*, 127pp.
- CORREIA, P. R. M.; FERREIRA, M. M. C. 2007. Reconhecimento de padrões por métodos não supervisionados: explorando procedimentos quimiométricos para tratamento de dados analíticos. *Química Nova*, 1: 481 – 487.
- DA SILVA, M. B. 2010. Análise dos níveis de metais potencialmente tóxicos nas águas da bacia do Educandos (Manaus - AM). Manaus: UEA. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia

em Recursos Naturais), Escola Superior de Ciências da Saúde, Universidade do Estado do Amazonas, 66 pp.

DAS, A. K.; CHAKRABORTY, R.; CERVERA, L. 1995. Metal Speciation in solid matrices. *Talanta*, 42: 1007-1030.

DE LA GUARDIA, M. 1995. Non-Chromatographic Methods for the Element Speciation by Atomic Spectrometry, in S. Caroli (Ed.), Element Speciation in Biorganic Chemistry. *Talanta*, 42: 1050 - 1075.

DELGADO, J.; NIETO, J. M.; BOSKI, T. 2010. Analysis of the spatial variation of heavy metals in the Guadiana Estuary sediments (SW Iberian Peninsula) based on GIS-mapping techniques. *Estuarine Coastal Shelf Science*, 88: 71– 83.

DE REZENDE, P. S. 2009. Avaliação da distribuição e mobilidade de elementos traço em sedimentos da Bacia Hidrográfica do São Francisco. Belo Horizonte: UFMG. Dissertação (Mestrado em Química – Química Analítica), Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, 128 pp.

DEVESA-REY, R.; DÍAZ-FIERROS, F.; BARRAL, M. T. 2010. Trace metals in river bed sediments: An assessment of their partitioning and bioavailability by using multivariate exploratory analysis. *Journal of Environmental Management*, 91: 2471 – 2477.

DÍAZ-DE-ALBA, M.; GALINDO-RIAÑO, M. D.; CASANUEVA-MARENCO, M. J.; GARCÍA-VARGAS, M.; KOSORE, C. M. 2011. Assessment of the metal pollution, potential toxicity and speciation of sediment from Algeciras Bay (South of Spain) using chemometric tools. *Journal of Hazardous Materials*, 140: 177-187.

DU LAING, G.; DE GRAUWE, P.; MOORS, W.; VANDECASTEELE, B.; LESAGE, E.; MEERS, E.; TACK, F. M. G.; VERLOO, M. G. 2007. Factors affecting metal concentrations in the upper sediment layer of intertidal reedbeds along the river Scheldt. *Journal of Environmental Monitoring*, 9: 449 – 455.

DU LAING, G.; RINKLEBE, J.; VANDECASTEEL, B.; MEERS, E.; TACK, F. M. G. 2009. Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: A review. *Science of the Total Environment*, 407: 3972 – 3985.

FENG, H.; HAN, X.; ZHANG, W.; YU, L. 2004. A preliminary study of heavy metal

contamination in Yangtze River intertidal zone due to urbanization. *Marine Pollution Bulletin* 49: 910–915.

FERREIRA, E. C.; RODRIGUES, H. B. G.; FERREIRA, M. M. C.; NÓBREGA, J. A.; NOGUEIRA, A. R. A. 2002. Análise exploratória dos teores de constituintes inorgânicos em sucos e refrigerantes de uva. *Eclética Química*, 27: 77 – 90.

FERGUSON, J. E. 1982. *Inorganic Chemistry and the Earth: Chemical Resources, their extraction, use and environmental impact*. Oxford: Pergamon Press, 400 pp.

FILGUEIRAS, A. V., LAVILLA, I., BENDICHO, C. 2002. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *Journal of Environmental Monitoring*, 4: 823 - 857.

FILGUEIRAS, A. V.; LAVILLA, I.; BENDICHO, C. 2004. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *Journal of Environmental Monitoring*, 4: 823 – 857.

GAO, X.; CHEN, C-T. A.; WANG, G.; XUE, Q.; TANG, C.; CHEN, S. 2010. Environmental status of Daya Bay surface sediments inferred from a sequential extraction technique. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 86: 369–378.

GLEYZES, C.; TELLIER, S.; ASTRUC, M. 2002. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: A review of sequential extraction procedures. *Trends in Analytical Chemistry*, 21: 451 – 467.

GONZALVEZ, A.; CERVERA, M. L.; ARMENTA, M.; DE LA GUARDIA, M. 2009. A review of non-chromatographic methods for speciation analysis. *Analytica Chimica Acta*, 636: 129 – 157.

HALL, G. E. M.; GAUTHIER, G.; PELCHAT, J. C.; PELCHAT, P.; VAIVE, J. E. 1996. Application of a sequential extraction scheme to ten geological certified reference materials for the determination of 20 elements. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 11: 787 - 796.

HELTAI, G.; PERCSICH, K.; HALÁSZ, G.; JUNG, K.; FEKETE, I. 2005. Estimation of ecotoxicological potential of contaminated sediments based on a sequential extraction procedure with supercritical CO₂ and subcritical H₂O solvents. *Microchemical Journal*, 79,

231–237.

HIRNER, A. V.; KRITSOTAKIS, K.; TOBSCHALL, J. 1990 Metal-organic associations in sediments - I. Comparison of unpolluted recent sediments and sediments affected by anthropogenic pollution. *Applied Geochemistry*, **5**: 491–505.

HIRNER, A. V. 1992. Trace element speciation in soils and sediments using sequential chemical extraction methods. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **46**: 77 – 85.

HLAVAY, J.; PROHASKA, T.; WEISZ, M.; WENZEL, W.; GERHARD, J.; STINGEDER, J. 2004. Determination of trace elements bound to soil and sediment fractions (IUPAC Technical Report). *Pure Applied Chemistry*, **76**: 415 – 442.

HOWARD, J. L.; VANDENBRINK, W. J. 1999. Sequential extraction analysis of heavy metals in sediments of variable composition using nitriloacetic acid to counteract resorption. *Environmental Pollution*, **106**: 285 - 292.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Posição ocupada pelos 100 maiores municípios em relação ao Produto Interno Bruto. Disponível em: < <http://www.ibge.gov.br>> Acessada em Outubro de 2010.

INPE. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. Dados de Satélite – Catálogo de Imagens. Disponível em: < <http://www.inpe.br>>. Acessada em Maio de 2012.

JAIN, C.K., MALIK, D.S., YADAV, R., 2007. Metal fractionation study on bed sediments of Lake Nainital, Uttaranchal, India. *Environmental Monitoring and Assessment*, **130**: 129 - 139.

JAIN, C. K.; GUPTA, H.; CHAKRAPANI, G. J. 2008. Enrichment and fractionation of heavy metals in bed sediments of River Narmada, India. *Environmental Monitoring Assessment*, **141**: 35 – 47.

JONES, B.; TURKI, A. 1997. Distribution and Speciation of heavy metals in surficial sediments from the Tees Estuary, Northeast England. *Marine Pollution Bulletin*, **34**: 768–779.

KERSTEN, M; FORSTNER, U. 1986. Chemical fractionation of heavy metals in anoxic estuarine and coastal sediments. *Water Science Technology*, **18**: 121 – 130.

KLOCK, P. R.; CZAMANSKE, G. K.; FOOSE, M.; PESEK, J. 1986. Selective chemical

dissolution of sulfides: An evaluation of six methods applicable to assaying sulfide-bound nickel. *Chemistry Geology*, 54: 157 - 163.

KOUMROUYAN, A.; SANTANA, G. P. 2008. Química de Elementos traço nos sedimentos do Lago do Parú (Manacapuru – Amazonas), sob influência do pulso de inundação do baixo Rio Solimões. *Acta Amazonica*, 38: 491 – 502.

KRISHNAMURTI, G. S. R.; HUANG, P. M.; K. VAN REES, C. J.; KOZAK, L. M.; H. ROSTAD, P. W. 1995. Speciation of particulate-bound Cd in soils and its bioavailability. *Analyst*, 120: 659 – 665.

LEENHER, J. A. 1980. Origin and nature of humic substances in the waters of the Amazon river basin. *Acta Amazônica*, 10(3): 513-526.

LEENHER, J. A.; SANTOS, U. M. 1980. Considerações sobre os processos de sedimentação na água preta ácida do rio Negro (Amazônia Central). *Acta Amazônica*, 10: 343-355.

LI, Q. S.; WU, Z. F.; CHU, B.; ZHANG, N.; CAI, S. S.; FANG, J. H. 2007. Heavy metals in coastal wetland sediments of the Pearl River Estuary, China. *Environmental Pollution*, 149: 158–164.

LI, X.; SHEN, Z.; WAI, O. W. H.; LI, Y. S. 2001. Chemical forms of Pb, Zn and Cu in the sediment profiles of the Pearl River Estuary. *Marine Pollution Bulletin*, 42: 215 -223.

MELO, E. G. F.; DA SILVA, M. S. R.; MIRANDA, S.A. F. 2006. Influência Antrópica sobre água de igarapés na cidade de Manaus – AM. *Caminhos de Geografia*, 7: 73 – 79.

MEURER, E. J. 2008. Fundamentos de química do solo. 3ª ed. Porto Alegre: editado por Egon José Meurer, 285 pp.

MICHALKE, B. 2003. Element speciation definitions, analytical methodology, and some examples. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 56: 122–139.

MILLER, W. P.; McFEE, W. W. 1983. Distribution of cadmium, zinc, copper and lead in soils of industrial northwestern Indiana. *Journal of Environmental Quality*, 12: 29 – 33.

MINGKUI, Z.; HAO, W. 2009. Concentrations and chemical forms of potentially toxic metals in road-deposited sediments from different zones of Hangzhou, China. *Journal of Environmental Sciences*, 21; 625 – 631.

- MOREIRA, R. C. A.; BOAVENTURA, G. R. 2003. Referência Geoquímica Regional para a Interpretação das Concentrações de Elementos Químicos nos Sedimentos da Bacia do Lago Paranoá – DF. *Química Nova*, 26 (6): 812 - 820.
- MOURA, M. C. S.; LOPES, A. N. C.; MOITA, G. C.; NETO, J. M. M. 2006. Estudo multivariado de solos urbanos na cidade de Teresina. *Química Nova*, 29: 429 - 435.
- NAIMO, D.; ADAMO, P.; IMPERATO, M.; STANZIONE, D. 2005. Mineralogy and geochemistry of a marine sequence, Gulf of Salerno, Italy. *Quaternary International* 140: 53–63.
- NASCIMENTO, F.; FENZL, N. 1997. Geoquímica de metais pesados em sedimentos do Rio Guamá e dos principais canais de drenagem de Belém, Pará, Brasil. *Acta Amazônica*, 27: 257 - 268.
- NEMATI, K.; BAKAR, N. K. A.; ABAS, M. R.; SOBHANZADEH, E. 2011. Speciation of heavy metals by modified BCR sequential extraction procedure in different depths of sediments from Sungai Buloh, Selangor, Malaysia. *Journal of Hazardous Materials*, 192: 402-410.
- NOURI, J., MAHVI, A. H., JAHED, G. R., BABAEI, A. A., 2008. Regional distribution pattern of groundwater heavy metals resulting from agricultural activities. *Environmental Geology* 55: 1337 – 1343.
- OLIVEIRA, M. R. 2007. Investigação da contaminação por metais pesados da água e do sedimento de corrente nas margens do Rio São Francisco e tributários, a jusante da represa da CEMIG, no município de Três Marias, Minas Gerais. Belo Horizonte: UFMG. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade Federal de Minas Gerais, 150 pp.
- PANERO, F. S.; VIEIRA, M. F. P.; CRUZ, A. M. F.; MOURA, M. F. V.; DA SILVA, H. E. B. 2009. Aplicação da análise exploratória de dados na discriminação geográfica do quiabo do Rio Grande do Norte e Pernambuco. *Eclética Química*, 34: 33 - 40.
- PASSOS, E. A.; ALVES, J. C.; DOS SANTOS, I. S.; ALVES, J. P. H.; GARCIA, C. A. B.; COSTA, A. C. S. 2010. Assessment of trace metals contamination in estuarine sediments using a sequential extraction technique and principal component analysis. *Microchemical Journal*, 96: 50 – 57.

- PEMPKOWIAK, J.; SIKORA, A.; BIERNACKA, E. 1999. Speciation of heavy metals in marine sediments vs. their bioaccumulation by mussels. *Chemosphere*, 39: 313–321.
- PERTSEMLI, E.; VOUTSA, D. 2007. Distribution of heavy metals in lakes doirani and kerkini, northern Greece. *Journal of Hazardous Matererials*, 48: 529 - 537.
- PEREIRA, C. D.; QUINÁIA, S. P. 2007. Estudo do coeficiente e distribuição do Cr em águas naturais. *Ambiência*, 3 (1): 27-37.
- PERIN, G.; CRABOLEDDA, M.; LUCCHESI, R.; CIRILLO, L.; DOTTA, M. L.; ZANETTE, A. A. 1985. Orio, Heavy metal speciation in the sediments of Northern Adriatic sea — a new approach for environmental toxicity determination, in: T.D. Lekkas (Ed.). *Heavy Metal in the Environment*, 2: 454 – 456.
- PETERSEN, W.; WALLMANN, K.; LI, P. L.; SCHROEDER, F.; KNAUTH, H. D. 1995. Exchange of trace elements of the sediment-water interface during early diagenesis processes. *Marine and Freshwater Research*, 46: 19–26.
- PICKERING, W. F. 1981. Selective chemical extraction of soil components in bound metal species. *Critical Review in Analytical Chemistry*, 11: 233 - 266.
- PINTO, A. G. N. 2004. Geoquímica dos sedimentos do Rio Negro na orla de Manaus/AM. Dissertação (Mestrado em Geociências) Universidade Federal do Amazonas, 106 pp.
- PINTO, A. G. N.; HORBE, A. M. C.; DA SILVA, M. S. R.; MIRANDA, S. A. F.; PASCOALOTO, D.; SANTOS, M. C. 2009. Efeitos da ação antrópica sobre a hidrogeoquímica do rio Negro na orla de Manaus/AM. *Acta Amazonica*, 39: 627-638.
- POLETO, C. 2007. Fontes potenciais e qualidade dos sedimentos fluviais em suspensão em ambiente urbano. Porto Alegre: UFRGS. Tese (Doutorado em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental), Instituto de Ciências Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 159 p.
- PROJETO GEO CIDADES. 2002. Relatório ambiental urbano integrado: informe GEO: Manaus/ Supervisão: Ana Lúcia Nadalutti La Rovere, Samyra Crespo; Coordenação: Rui Velloso. Rio de Janeiro: Consórcio Parceria 21: 188 p.
- RAURET, G. 1998. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. *Talanta*, 46: 449 – 455.

RAURET, G.; LÓPEZ-SÁNCHEZ, J. F.; SAHUQUILLO, A.; RUBIO, R.; DAVIDSON, C.; URE, A.; QUEVAUVILLER, P. 1999. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *Journal of Environmental Monitoring*, 1: 57 - 61.

REZA, R., SINGH, G., 2010. Heavy metal contamination and its indexing approach for river water. *International Journal of Environmental Science and Technology* 7: 785 – 792.

SALATI, E. 1983. O clima atual depende da floresta. In: Salati, E.; Shubart, H.O.R.; Junk, W.; Oliveira, A.E. (Org.) Amazônia, desenvolvimento, integração e ecologia. *Brasiliense*, São Paulo: 15-44.

SANTANA, G. P.; BARRONCAS, P. S. R. 2007. Estudo de metais pesados (Co, Cu, Fe, Cr, Ni, Mn, Pb e Zn) na Bacia do Tarumã – Açu, Manaus – (AM). *Acta Amazonica*, 37 (1): 111-118.

SANTANA, G. P.; CHAVES, E. V. Fitorremediação. In: Oliveira, Cícero Amâncio de II. Pinto, Jemima Gonçalves. (Org.). Amazônia, responsabilidade de todos! 1 ed. Manaus: EDUA, 2009, v.1, p.114 – 132.

SHUMAN, L. M; HARGROVE, W. L. 1985. Effect of tillage on the distribution of manganese, copper, iron, and zinc in soil fractions. *Soil Science Society American Journal*, 49: 1117–1121.

SINGH, K. P.; MOHAN, D.; SINGH, V. K.; MALIK, A. 2005. Studies on distribution and fractionation of heavy metals in Gomti river sediments — a tributary of the Ganges, India. *Journal of Hydrology*, 312: 14 –27.

SLAVEK, J.; WOLD, J.; PICKERING, W. F. 1982. Selective extraction of metal ions associated with humic acids. *Talanta*, 29: 743 - 749.

SMITH, K. S.; HUCK, H. L. O. 1999. The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Part A. *Society of Economic Geologists, Reviews in Economic Geology*, cap. 2.

SPOSITO, G.; LUND, L. J.; CHANG, A. C. 1982. Trace-metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage-sludge. I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in solid-phases. *Soil Science Society of America Journal*, 46: 260 – 264.

- STONE, M.; MARSALEK, J. 1996. Trace metal composition and speciation in street sediment. *Water, Air, Soil Pollution*, 87: 149 - 169.
- SUTHERLAND, R. A. 2010. BCR®-701: A review of 10-years of sequential extraction analyses. *Analytica Chimica Acta*, 680: 10 - 20.
- SUTHERLAND, R. A.; TACK, F. M. G.; TOLOSA, C. A.; VERLOO, M. G. 2000. Operationally defined metal fractions in road deposited sediment, Honolulu, Hawaii. *Journal of Environmental Quality*, 29: 1431 – 1439.
- TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51: 844 -851.
- TOKALIOGLU, S.; KARTAL, S.; ELÇI, L. 2000. Determination of heavy metals and their speciation in lake sediments by flame atomic absorption spectrometry after a four-stage sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta*, 413: 33 – 40.
- TUZEN, M. 2003. Determination of trace metals in the River Yesilirmak sediments in Tokat, Turkey using sequential extraction procedure. *Microchemical Journal*, 74: 105–110.
- URE, A. M. 1991. Trace element speciation in soils, soil extracts and solutions. *Mikrochimica Acta*, 2: 49 - 57.
- URE, A. M.; QUEVAUVILLER, Ph.; MUNTAU, H.; GRIEPINK. 1993. Speciation of heavy metals in solids and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *International Journal of Environmental. Analytical Chemistry*, 51: 135 – 151.
- URE, A. M.; DAVIDSON, C. M. 2001. Chemical Speciation in the Environment. *Blackie Glasgow*, 265 – 321.
- VAN VALIN, R.; MORSE, J. W. 1982. An investigation of methods commonly used for the selective removal and characterization of trace metals in sediments. *Marine Chemistry*, 11: 535 – 564.
- WONG, S. C.; LI, X. D.; ZHANG, G.; QI, S. H.; MIN, Y. S. 2002. Heavy metals in agricultural soils of the Pearl River Delta, South China. *Environmental Pollution*, 119; 33 – 47.

YUAN, C.; SHI, J.; HE, B.; LIU, J.; LIANG, L.; JIANG, G. 2004. Speciation of heavy metals in marine sediments from the East China Sea by ICP-MS with sequential extraction. *Environment International*, 30: 769–783.

ZHANG, J.; LIU, C. L. 2002. Riverine composition and estuarine geochemistry of particulate metals in China: Weathering features, anthropogenic impact and chemical fluxes. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 54: 1051 - 1070.