



Tratamento Químico Seletivo: Uma especiação operacional¹

Paulo Renan Gomes Ferreira² e Genilson Pereira Santana³

Resumo

Os procedimentos de extração sequencial são amplamente usados para avaliar o fracionamento de metais em matrizes sólidas (solos e sedimentos). Vários procedimentos são descritos na literatura, e como forma de padronizar todos eles, um procedimento de extração sequencial proposto pela comissão europeia BCR (European Community Bureau of Reference) foi desenvolvido. O presente trabalho discute de forma breve este procedimento e suas aplicações, revisa as frações operacionais e a importância do controle de qualidade nas análises de especiação.

Palavras-Chave: metais, especiação química, controle de qualidade.

Abstract

The sequential extraction procedures are widely used to evaluate the fractionation of the metals in solid matrices (soils and sediments). Many procedures are described in the literature developed, and in a way of standardize all of them, a procedure proposed by the European Community BCR (European Community Bureau of Reference) was developed. The present paper briefly discuss this procedure and its applications, reviews the operational fractions and the importance of quality control in the speciation analysis.

Keywords: metals, chemical speciation, quality control.

¹ Parte da dissertação de Mestrado no Programa de Pós-graduação em Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, Amazonas, Brasil.

² MSc, aluno de doutorado do programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas.

³ Professor Associado do Departamento de Química da Universidade Federal do Amazonas, ICE, Av. Gal. Rodrigo Octávio, 3.000, Coroado II, Manaus, Amazonas e-mail: gsantana@ufam.edu.br.

1. Introdução

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 métodos 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 à 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 (NEMATÍ et al., 2011).

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).

Tabela 1. Extração e usadas 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 e McFee (1983)	H ₂ O	Solúvel em água
	KNO ₃	Trocável
	Na ₄ P ₂ O ₇	Orgânica
	EDTA	Carbonácea
	NH ₂ OH.	Óxidos de Mn
	HCl/HNO ₃	Óxidos de Fe cristalino
	NaHCO ₃ /Na ₂ S ₂ O ₄	Sulfídrica
	HNO ₃	Residual
	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 e 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).

2. O método de BCR

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 de nro 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, conseqüente, 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).

3. Frações operacionalmente definidas

A literatura registra uma série de frações definidas operacionalmente como extratores sequenciais. Muito embora, algumas frações estão presentes em praticamente todos os tratamentos químicos seletivos. Assim em seguida serão tratadas as principais frações desses tratamentos sequenciais.

2.1 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 MgCl₂, KNO₃ ou mesmo NH₄OAc, 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).

2.2 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 ferro e manganês. Sob condições mais ácidas pode acontecer a solubilização de óxidos de ferro, e também de metais associados, como Cu, Pb e 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 etilendiaminotetraacético (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).

2.3 Fração Redutível/Oxidável

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 camada 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 em 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 subseqüentes 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 $NaHCO_3$, 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).

2. 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).

2. 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).

Controle de qualidade das análises de extração sequencial

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.

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., 2004; 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., 2004).

Aplicações do BCR

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 aperfeiçoar o 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).

Técnicas analíticas para a determinação de metais

Diferentes técnicas têm sido utilizadas para a determinação de metais nas mais diversas matrizes. 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 1. Técnicas analíticas usadas para análises de metais.

Método	Matriz	Metais	Técnicas	Referência
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, Meguellati, BCR	Sedimentos	As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn	FAAS, ETAAS, CVAAS, HGAAS	GÓMEZ ARIZA et al., (2000)

Divulgação

Este artigo é inédito e, portanto, não está sendo considerado para qualquer outra publicação. Os autores e revisores não relataram qualquer conflito de interesse durante a sua avaliação. Logo, a revista *Scientia Amazonia* detém os direitos autorais, tem a aprovação e a permissão dos autores para divulgação, deste artigo, por meio eletrônico.

Referências

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

ABOLLINO, O.; MALANDRINO, M.; GIACOMINO, A.; MENTASI, E. **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*, v.688, p. 104 – 121, 2011.

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

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

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

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

BOMBACH, G.; PIERRA, A.; KLEM, W. **Arsenic in contaminated soil and river sediment.** *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, v.350, p.49 – 53, 1994.

BORDAS, F.; BOURG, A. C. M. **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*, v.103, p. 137-149, 1998.

CAMPOS, R. C.; GRINBERG, P. **Acoplamento Cromatografia Gasosa – Espectrometria de Absorção Atômica em Estudos de Especificação: Uma Revisão.** *Química Nova*, v. 24, p.220 – 227, 2001.

CHAO, T. T.; ZHOU, L. **Extraction techniques for selective dissolution of amorphous iron oxides from soils and sediments.** *Soil Science Society American Journal*, v.47, p.225 – 232, 1983.

CHLOPECKA, A.; BACON, J. R.; WILSON, M. J.; KAY, J. **Forms of cadmium, lead and zinc in contaminated soils from south west Poland.** *Journal of Environmental Quality*, v.25, p. 69 – 79, 1996.

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

DEVESA-REY, R.; DÍAZ-FIERROS, F.; BARRAL, M. T. **Trace metals in river bed sediments: An**



assessment of their partitioning and bioavailability by using multivariate exploratory analysis. *Journal of Environmental Management*, v. 9, p. 2471–2477, 2010.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

HOWARD, J. L.; VANDENBRINK, W. J. **Sequential extraction analysis of heavy metals in sediments of variable composition using nitrioloacetic acid to**

counteract desorption. *Environmental Pollution*, v.106, p.285 – 292, 1999.

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

KLOCK, P. R.; CZAMANSKE, G. K.; FOOSE, M.; PESEK, J. **Selective chemical dissolution of sulfides: An evaluation of six methods applicable to assaying sulfide-bound nickel.** *Chemistry Geology*, v.54, p.157 – 163, 1986.

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

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

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

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

NEMATI, K.; BAKAR, N. K. A.; ABAS, M. R.; SOBHANZADEH, E. **Speciation of heavy metals by modified BCR sequential extraction procedure in different depths of sediments from Sungai Buloh, Selangor, Malaysia.** *Journal of Hazardous Materials*, v.192, p.402–410, 2011.

PASSOS, E. A.; ALVES, J. C.; DOS SANTOS, I. S.; ALVES, J. P. H.; GARCIA, C. A. B.; COSTA, A. C. S. **Assessment of trace metals contamination in estuarine sediments using a sequential extraction technique and principal component analysis.** *Microchemical Journal*, v.96, p.50 – 57, 2010.

PICKERING, W. F. **Selective chemical extraction of soil components in bound metal species.** *Critical Review in Analytical Chemistry*, v. 11, p. 233 – 266, 1981.

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



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

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

STONE, M.; MARSALEK, J. **Trace metal composition and speciation in street sediment.** *Water, Air, Soil Pollution*, v.87, p.149 – 169, 1996.

SUTHERLAND, R. A.; TACK, F. M. G.; TOLOSA, C. A.; VERLOO, M. G. **Operationally defined metal fractions in road deposited sediment, Honolulu, Hawaii.** *Journal of Environmental Quality*, v.29, p.1431 – 1439, 2000.

SUTHERLAND, R. A. **BCR®-701: A review of 10-years of sequential extraction analysis.** *Analytica Chimica Acta*, v.680, p.10 – 20, 2010.

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

TOKALIOGLU, S.; KARTAL, S.; ELÇI, L. **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*, v.413, p.33 – 40, 2000.

URE, A. M. **Trace element speciation in soils, soil extracts and solutions.** *Mikrochimica Acta*, v.2, p. 49 – 57, 1991.

URE, A. M.; QUEVAUVILLER, Ph.; MUNTAU, H.; GRIEPINK. **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*, v.51, p. 135 – 151, 1993.

URE, A. M.; DAVIDSON, C. M. **Chemical Speciation in the Environment.** *Blackie Glasgow*, 2001, 321 pp.

VAN VALIN, R.; MORSE, J. W. **An investigation of methods commonly used for the selective removal and characterization of trace metals in sediments.** *Marine Chemistry*, v.11, p.535 – 564, 1982.

WONG, S. C.; LI, X. D.; ZHANG, G.; QI, S. H.; MIN, Y. S. **Heavy metals in agricultural soils of the Pearl River Delta, South China.** *Environmental Pollution*, v.119, p.33 – 47, 2002.