



Biodisponibilidade de metais-traço em sedimentos: uma revisão

V. L. B. SOUZA^a; V. LIMA^a; C. A. HAZIN^a; C. K. L. FONSECA^a, S. O.
SANTOS

^a Centro Regional de Ciências Nucleares/Comissão Nacional de Energia Nuclear, CEP50740545, Recife-PE, Brasil
vlsouza@cnen.gov.br

ABSTRACT

The chemical association of metal species in sediments provides indications about the release of trace metals by processes with toxic effects under certain environmental conditions. The knowledge of the way those metals are bond to sediments, serves to recognize specific sources of pollution in systems. Speciation plays an important role as far as bioavailability and toxicity are concerned. The accumulation of metal particles in sediments occur by the following mechanisms: a) Adsorption to the material fine particles (clay particles surface); b) precipitation of the element as carbonates, sulfates or oxides; c) co-precipitation of the element with iron and manganese oxides; d) complexation with the organic matter; e) incorporation into the crystal lattice of silicates. Currently, five phases are considered when studying the bioavailability of trace elements in sediments: a) exchangeable phase, $MgCl_2$ (causes change in salinity); b) leachable phase, acetic acid (causes pH change); c) reducible phase, hydroxylamine hydrochloride (allowing the release of metals in anoxic conditions); d) oxidizable phase, hydrogen peroxide (causes the degradation of organic matter); e) pseudo-residual phase, aqua-regia (allows the release of metals associated with minerals). In the last two fractions, metals are strongly bound to the sediment constituents and are not available for animals and plants. The organic phase is relatively stable in nature and metals present therein are removed by strong oxidizing conditions. The metals contained in the pseudo-residual phase measure the degree of environmental pollution, since a large amount of metals present in this phase indicates a lower degree of pollution.

keyword: biological availability; sediments; toxicity.

1. REVISÃO

Segundo a IUPAC (2002), metais-traço são metais encontrados em baixa concentração, em frações mássicas da ordem de $\mu\text{g/g}$, em algumas fontes, como solos, plantas, tecidos, águas subterrâneas, entre outros. As principais fontes naturais dos metais-traço são: o intemperismo sobre o material crustal, que os liberam nas formas dissolvida e/ou particulada e a atividade vulcânica (80% das concentrações naturais), além da queima de florestas e a atividade biogênica (com 10%, cada uma). No entanto, as atividades antrópicas têm contribuído para aumentar significativamente a concentração desses contaminantes, principalmente indústria química e a mineração, fazendo estes se tornarem uma das mais graves formas de poluição ambiental.

Os metais-traço são considerados, dentre os compostos químicos tóxicos, contaminantes de grande relevância, visto que não são biodegradáveis, e sofrem o fenômeno da bioacumulação nos organismos, ou seja, o incremento da concentração dos metais ao longo da cadeia alimentar até o homem. Como consequência deste processo, os níveis de metais nos membros superiores da cadeia alcançam valores muito acima dos que se encontram no ar e na água. Esses metais-traço ao serem lançados nos corpos d'água sofrem partição entre a água e os particulados suspensos, sendo que parte desta carga é metabolizada pela flora e fauna local e parte deposita-se nos sedimentos de fundo, tornando-os o destino final desses contaminantes (SILVERIO, 2003).

Os sedimentos são considerados um compartimento de acumulação ou repositório de espécies poluentes, em caráter permanente, onde as concentrações apresentam ordens de grandeza que os tornam bons indicadores de poluição ambiental, atual ou pretérita, possibilitando ainda se reconhecer as fontes poluidoras (FÖRSTNER; WITMANN, 1981). Um exame detalhado da variação espacial da deposição de metais-traço em sedimentos pode fornecer informações valiosas a respeito de sua origem e dos mecanismos de transporte, permitindo que se faça uma estimativa do impacto desses metais no meio ambiente e na população.

O sedimento é um compartimento ativo que não somente acumula material oriundo da coluna d'água como também reprocessa esse material, podendo torná-lo novamente disponível em solução, sob determinadas modificações nas condições ambientais (BEVILACQUA, 1996). Entretanto, Leite (2002) assinalou que a contaminação metálica em sedimentos é potencialmente vulnerável, considerando-se que sua imobilização é relativamente instável, podendo ocorrer sua remobilização para o sistema (água e biota) sob determinadas condições. Destaca-se ainda que diversos processos bióticos e abióticos possam ser responsáveis por esse fenômeno, tornando biodisponíveis os metais e possibilitando sua bioacumulação e transferências na trama trófica (JESUS *et al.*, 2004).

A biodisponibilidade é entendida como um conteúdo total ou parcial de uma espécie química integrante de um material geológico que é passível de ser liberada na superfície terrestre por processos físicos, químicos ou biológicos. Ou ainda, a biodisponibilidade de uma espécie

química pode ser entendida como a porção elementar que está disponível para ingestão, inalação ou assimilação por um organismo vivo. Reconhece-se que os metais têm grande afinidade com sedimentos finos e suas concentrações são controladas por processos que regem o transporte e deposição dos sedimentos (MARX; KAMBER, 2014). Um dos mais importantes fatores que influenciam a capacidade de adsorção dos metais contaminantes nas partículas inorgânicas é a dimensão da partícula, pois a fração fina ($< 63 \mu\text{m}$) é eletricamente ativa e possui uma grande superfície específica para adsorver os metais.

Os metais podem ser retidos nos sedimentos por diferentes mecanismos. As formas como se associam e migram nesses ambientes incluem a adsorção, complexação, precipitação e assimilação biológica. A adsorção é o processo predominante, seja com hidróxidos de Fe e Mn, com a matéria orgânica (M.O.) particulada, ou com argilominerais. Os argilominerais possuem capacidade sortiva ou capacidade de troca catiônica, causada pela presença de cargas elétricas em sua estrutura cristalográfica. Cargas elétricas provenientes da substituição isomórfica dos cátions dentro da estrutura dos argilominerais, preferencialmente negativas, e também as cargas elétricas negativas originadas pela desprotonação dos grupamentos Al-OH ou Si-OH, com o aumento de pH no meio.

A presença de M.O desempenha um papel importante, quer seja em compartimento aquático ou sedimentar. Ela apresenta propriedades singulares como a complexação ou adsorção de íons-traço, resultando na imobilização e redução de seus estados de valência com mudanças nas suas propriedades químicas. A M.O dos solos, águas e sedimentos, é constituída basicamente por substâncias húmicas (S.H.), que são formadas pela degradação química e enzimática dos restos de plantas e animais e pela ação sintética de microrganismos. Dividem-se em três grupos: ácidos húmicos, fúlvicos e humina. As S.H. formam misturas complexas de compostos, cujas propriedades físico-químicas são as mesmas da mistura. A quantidade de radicais COOH⁻ e OH⁻ dissolvidos na água, dá aos compostos húmicos e fúlvicos suas características ácidas e a capacidade de adsorver, complexar e quelar os metais. São quimicamente complexas, heterogêneas, polidispersas, coloidais, poliméricas, formam micelas em solução, e isoladamente ou em associação com argilominerais, são altamente reativas, podendo complexar compostos orgânicos e não-iônicos.

Os óxidos e hidróxidos incluem, essencialmente, os sesquióxidos de ferro, manganês e alumínio, são geralmente derivados do intemperismo químico dos minerais ou de resíduos de atividades antrópicas. Geralmente os óxidos de Fe têm superfície específica alta e devido à sua natureza química, podem adsorver ânions e cátions. Ânions como o fosfato, que possuem relevante importância agrícola e cátions como os principais metais pesados (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, dentre outros) que são importantes em estudos de proteção ao meio ambiente. Alguns óxidos de Fe podem ter estruturalmente elementos como Cu, Zn, V, Cr, Co, Ni, entre outros. Tais óxidos hidratados podem ainda incorporar por co-precipitação outros íons que não seriam afetados por modificações do pH e Eh (potencial de oxidação-redução). Uma vez formados, têm a tendência de capturar ou adsorver espécies químicas com as quais entrem em contato. Licht (2001) concluiu que os óxidos hidratados de Fe e Mn em solos, sedimentos e água, são os principais controladores da fixação de metais.

International Joint Conference RADIO 2014

Gramado, RS, Brazil, August 26-29, 2014

SOCIEDADE BRASILEIRA DE PROTEÇÃO RADIOLÓGICA - SBPR

As concentrações de metais nos sedimentos referem-se apenas aos níveis de estocagem, sendo necessário determinar suas especiações, ou seja, suas formas de ligação a compostos ou tipos de partícula. A associação química de espécies metálicas em sedimentos fornece indicações acerca da possibilidade de liberação dos metais-traço por processos, com efeitos tóxicos sob determinadas condições ambientais (BELADEL *et al.*, 2012). O conhecimento das formas de suas ligações químicas, nos sedimentos, serve para reconhecer as fontes específicas de poluição no sistema aquático. Sua especiação tem significado importante quanto à biodisponibilidade e à toxicidade. É necessário esclarecer que, embora a biodisponibilidade dos metais nos sedimentos esteja relacionada à fase geoquímica em que esses metais se encontram, sua efetiva biodisponibilização para plantas e animais vai depender das condições ambientais reinantes (composição iônica da água, mudanças de pH, presença de matéria orgânica), que poderão ou não torná-los lábeis ou disponíveis ao meio ambiente. Os principais processos que afetam a biodisponibilidade dos metais são a adsorção, as reações de oxirredução, diluição e o equilíbrio precipitação/dissolução.

A mobilidade de elementos traços é reduzida com o aumento do pH, devido à precipitação de formas insolúveis como hidróxidos, carbonatos e complexos orgânicos. Geralmente, o mecanismo de adsorção dos metais é favorecido em altos valores de pH, pois com o aumento do pH, a superfície de cargas negativas é aumentada, favorecendo a atração eletrostática entre o sorvente e o metal (SPOSITO, 1989). As mudanças nas condições de oxirredução podem promover a solubilização dos óxidos e hidróxidos de Fe e Mn no ambiente aquático. E o potencial redox pode influenciar a solubilidade de metais pesados.

Quando reações de oxidação estão envolvidas, a solubilidade de metais aumenta com a redução do pH. Porém, em condições de redução, a solubilidade de Zn, Cu, Cd e Pb é maior em valores de pH mais altos, na faixa alcalina, devido à formação de complexos organo-minerais estáveis. Por outro lado, na faixa de pH entre 4-6, a solubilidade dos metais traços é menor devido à formação de complexos organo-minerais insolúveis e/ou complexos com sulfetos (KIEKENS, 1983). Como consequência, um metal pode apresentar a mesma concentração em diferentes sedimentos e exibir toxicidade em apenas um deles, portanto a toxicidade depende da biodisponibilidade do contaminante (BEVILACQUA, 1996). Aliar a especiação química à concentração do metal contaminante provavelmente indicará o real grau de contaminação e toxicidade dos metais.

Dessa forma, em sedimentos contaminados, pode ocorrer que apenas uma fração do conteúdo metálico total esteja biodisponível, de modo que a toxicidade dos sedimentos varia não em função da concentração dos metais, mas da forma como eles estão fixados ao sedimento. Ainda que o sedimento possa ter sido contaminado em determinada época, o metal nele retido pode não ser considerado um contaminante, apenas a forma química em que se encontra é que pode caracterizá-lo como impactante ou não.

Conforme descrito na literatura, a distribuição de um metal entre as fases pode ser determinada por meio de uma extração sequencial baseada em métodos de lixiviação seletiva. Stover e

colaboradores (STOVER *et al.*, 1986) realizaram um dos primeiros trabalhos de fracionamento de metais em solos. Neste estudo, foram consideradas as seguintes fases ou frações e respectivos extratores: trocável (KNO_3 1 mol/L), adsorvida (KF 0,5 mol/L), orgânica ($\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 0,1 mol/L), carbonatada (EDTA 0,1 mol/L) e residual (HNO_3 1 mol/L). Os autores concluíram que a maior parte dos metais se encontrava na fração orgânica e o restante na forma de sulfatos e carbonatos. Os problemas identificados foram a baixa seletividade do KF, que pode extrair metais ligados a óxidos amorfos e também a extração da matéria orgânica antes da carbonatada, já que o pirofosfato pode solubilizar metais ligados a esta última. Tendo em vista as limitações do método proposto, alguns trabalhos como os de Sposito e colaboradores (1982), Emmerick (1982), Chang e colaboradores (1984), Taylor e colaboradores (1995) utilizam-no com modificações baseadas nos estudos realizados por Lund e colaboradores (1980).

Os dados referentes às frações de metais nas formas trocável, adsorvida, orgânica, carbonatada e residual foram determinados pela extração sequencial utilizando os seguintes reagentes: KNO_3 0,5 mol/L, água deionizada, NaOH 0,5 mol/L, EDTA 0,05 mol/L e HNO_3 4 mol/L, respectivamente. Candelária e Chang (1997) modificaram o método na extração da fração residual e obtiveram uma digestão mais completa das amostras com a mistura de HNO_3 , HF e HCl concentrados.

Atualmente, são consideradas cinco fases quando se estuda a biodisponibilidade de elementos traço em sedimentos: a) fase trocável; b) fase lixiviável; c) fase redutível; d) fase oxidável; e) fase pseudo-residual (CANDELARIA; CHANG, 1997; TESSIER *et al.*, 1979). De acordo com Sharamel (2000), a acumulação de metais nas partículas dos sedimentos ocorre segundo os seguintes mecanismos: a) adsorção ao material de partículas mais finas (na superfície das argilas ou oxi-hidróxidos de ferro e manganês); b) precipitação do elemento na forma de compostos (estando presentes na rede cristalina de minerais secundários como, carbonatos, sulfatos ou óxidos); c) co-precipitação do elemento com óxidos de ferro e manganês (occlusos em materiais amorfos como, oxi-hidróxidos de ferro e manganês); d) complexação com a matéria orgânica; e) incorporação na rede cristalina de minerais primários (como os silicatos). Tessier e colaboradores desenvolveram, então, um método de fracionamento de sedimentos que se tornou o mais usado para vários tipos de matrizes sólidas. O método utiliza a seguinte sequência de extratores: MgCl_2 (trocável), $\text{NaCH}_3\text{COO} + \text{CH}_3\text{COOH}$ (carbonatos), $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ em 25% de CH_3COOH (óxidos de Fe e Mn), $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_3$ (matéria orgânica), $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ (1:3) e lixiviação com HCl (pseudo-residual) e HF + HClO_4 (residual).

Cada um dos agentes de extração descritos acima corresponde a uma das fases geoquímicas, atualmente consideradas, respectivamente, e é responsável por mobilizar os metais e presentes em cada fase de acordo com os seguintes mecanismos: a) MgCl_2 (provoca mudança de salinidade); b) ácido acético (provoca mudança de pH); c) cloridrato de hidroxilamina (permite a liberação dos metais ligados aos oxi-hidróxidos de ferro e manganês, que são termodinamicamente instáveis em condições anóxicas); d) o peróxido de hidrogênio e o acetato de amônio (promove a degradação da matéria orgânica, seguido de lixiviação, respectivamente); e) água-régia e ácido clorídrico (permite a liberação dos metais associados aos minerais primários e secundários) (CANDELARIA; CHANG, 1997; TESSIER *et al.*, 1979).

International Joint Conference RADIO 2014

Gramado, RS, Brazil, August 26-29, 2014

SOCIEDADE BRASILEIRA DE PROTEÇÃO RADIOLÓGICA - SBPR

A biodisponibilidade dos metais no sedimento decresce com a sequência de extração, dos mais disponíveis para os menos disponíveis, devido à força iônica dos reagentes utilizados, que aumenta de acordo com a sequência proposta por Sharamel e colaboradores (2000), Salomons e Förstener (1980) e Harrison e colaboradores (1981). Amostras contaminadas demonstram grandes quantidades de metais na fase trocável, sendo esta a mais biodisponível, sofrendo impacto da variação da salinidade. Amostras com altas concentrações de carbono inorgânico levam a uma menor concentração dos metais na fase trocável (TESSIER; CAMPBELL, 1987). Na fase lixiviável, o ácido acético libera os metais ligados a carbonatos ou íons ligados a superfícies de óxidos. Na fase redutível, a hidroxilamina atua como um agente redutor que dissolve óxidos amorfos de ferro, manganês e alumínio presentes nos sedimentos e liberam os metais associados aos mesmos. A acidificação da hidroxilamina permite a troca de íons e a obtenção da fração ligada aos carbonatos. Na fase oxidável, o peróxido de hidrogênio atua degradando a matéria orgânica. Os minerais de argila, silte e areia fina mostram altos conteúdos de metais, as concentrações de metais geralmente diminuem à medida que as frações são compostas, em maior parte, por componentes de quartzo; sendo assim para extração da fase residual, é necessária a destruição do quartzo pelo ácido fluorídrico para a obtenção de metais ligados à estrutura primária do sedimento. Enquanto na fase pseudo-residual, ácidos como clorídrico e nítrico são capazes de extrair metais ligados à estrutura secundária do sedimento.

Os metais contidos na fase lixiviável podem ser liberados com a variação do pH e esta fase é considerada também bastante biodisponível. Em pH neutro, a mobilidade dos metais é muito baixa (pois limita os processos de adsorção e mobilidade de cátions bivalentes); condições de baixo pH aumentam essa mobilidade e altos valores de pH limitam a mobilidade dos metais. A fase orgânica é relativamente estável na natureza e os metais nela presentes podem ser removidos em condições oxidantes fortes permitindo a liberação do metal na forma solúvel. Os metais presentes na fração residual medem o grau de poluição ambiental, pois uma grande quantidade de metais nessa fração indica um menor grau de poluição (GISMERA, 2004). Quando a maior parte do metal se encontra na fase residual significa que o mesmo apresenta uma maior mobilidade. Nas três últimas frações, os metais estão, geralmente, fortemente ligados aos constituintes do solo e normalmente não estão disponíveis para animais e plantas (PEREIRA *et al.*, 2007). Quando a maioria do metal se encontra nas fases oxidável e residual, e a sua quantidade nas fases redutível e trocável é menor, isso pode ser devido à influência de poluição atmosférica próxima aos pontos de coleta.

Xiangdong-li e colaboradores (1995) verificaram que o Cu e Cr se ligavam preferencialmente aos óxidos de Fe e Mn, exceto em solos com elevados teores de matéria orgânica; nessas condições, tais metais foram encontrados associados à fração ligada à matéria orgânica, enquanto o Pb e Cd apareceram nas formas mais biodisponíveis (trocável e ligada a carbonatos). Cañadas e colaboradores (1986) realizando o fracionamento de metais em amostras de solo com resíduos siderúrgicos, sem extrair a fração trocável, verificaram que todos os metais se encontravam nas formas menos biodisponíveis, sendo Ni, Cd e Cu os mais encontrados na fração residual.

Segundo Amaral-sobrinho e colaboradores (1997), cobalto e níquel são geralmente encontrados na fase residual, sendo relativamente imóveis; esses metais foram encontrados em menor proporção na fase oxidável (associados à matéria orgânica) podendo ser mobilizados apenas em condições oxidantes; o cobre encontrava-se principalmente na fase oxidável. A complexação do cobre pela matéria orgânica do solo, por exemplo, é a mais forte entre os metais de transição divalentes. Souza e colaboradores (2007) fracionaram o Ni em solos de efluentes de estação de tratamento de esgotos e solos sob aplicação de biossólidos, e verificaram que o metal adicionado ao solo por efluentes ficou retido principalmente nas frações lixiviável e redutível, enquanto que o Ni adicionado por meio de biossólidos foi extraído nas frações citadas, bem como na fração trocável.

Segundo Wang e colaboradores (1997), o Cu foi encontrado principalmente na fase oxidável e Fe e Mn na fase trocável, como citado por Souza e colaboradores (2007); ainda, Wang e colaboradores (1997) encontrou Zn e Pb na fase redutível. Lima e colaboradores (2014) encontraram Zn principalmente nas fases pseudo-residual e redutível, além de Cu e Ni na fase pseudo-residual. E Ni e Co também na fase oxidável.

Soares (2004) considera como vago o conceito de biodisponibilidade, destacando a complexidade de identificação das rotas de absorção/exposição pelos diversos organismos, sugerindo como mais adequado o termo “biodisponibilidade toxicológica”, relacionado à assimilação de um contaminante por organismos vivos e seus consequentes efeitos toxicológicos. Tentou-se, então, estabelecer uma relação empírica entre a concentração de um contaminante no sedimento e as consequências sobre algum indicador biológico, ou seja, comparando-se valores das concentrações contaminantes sobre uma comunidade bentônica do local avaliado (STACKELBERG; MENZIE, 2002), chegando-se a caracterizar os VGQS (Valores-guia de Qualidade dos Sedimentos) que ajudam a determinar se os contaminantes estão presentes em concentrações que possam causar efeitos adversos à biota. Esse guia baseado no equilíbrio de partição entre a biodisponibilidade e níveis específicos de contaminantes foi elaborado por Ditoro e colaboradores (1991), onde são descritas as bases teóricas para se aplicar o equilíbrio dessa partição. Esses autores destacam um equilíbrio entre a concentração de contaminantes (ligada à M.O. ou sulfetos) na água intersticial e a biota.

De uma forma geral, os GQS (Guias de Qualidade dos Sedimentos) fazem uma ligação entre os efeitos adversos na biota, especificamente através do índice de mortalidade de anfípodas, e o correspondente intervalo de concentração de um determinado poluente, onde a toxicidade poderá ou não ocorrer, dependendo da ordem de magnitude desse poluente. Dentro destes intervalos (Tabela 1), os testes de toxicidade podem ajudar a determinar se os efeitos adversos à biota estão ocorrendo e se os padrões adotados estão adequados. Assim sendo, esses testes nos sedimentos podem relacionar diretamente os efeitos adversos à biodisponibilidade, e serem padronizados para o uso em outras regiões

Tabela 1. Valores-guia para a Qualidade do Sedimento.

Qualidade	Ótima	Boa	Regular	Ruim	Péssima
Pb ($\mu\text{g/g}$)	<35,0	$\geq 35,0-63,2$	$>63,2-<91,3$	91,3-137,0	>137,0
Zn ($\mu\text{g/g}$)	<123	$\geq 123-219$	$>219-<315$	315-473	> 473
Cu ($\mu\text{g/g}$)	<35,7	$\geq 35,7-116,4$	$>116,4-<197,0$	197,0-295,5	>295,5
Cd ($\mu\text{g/g}$)	<0,6	$\geq 0,6-2,1$	$>2,1-<3,5$	3,5-5,3	>5,3

2. CONCLUSÕES

A toxicidade dos metais depende principalmente de suas concentrações e especiações, no entanto, são as condições físico-químicas do sistema água-sedimento que irão condicionar o nível de absorção de metais pelos organismos. As três primeiras fases são consideradas as mais biodisponíveis. Nas duas últimas frações, os metais estão fortemente ligados aos constituintes do sedimento e não estão disponíveis para animais e plantas. A fase orgânica é relativamente estável na natureza e os metais nela presentes são removidos em condições oxidantes fortes liberando o metal na forma solúvel. Os metais presentes na fase pseudo-residual medem o grau de poluição ambiental, pois uma grande quantidade de metais nessa fase indica um menor grau de poluição.

3. AGRADECIMENTO

Os autores agradecem ao CRCN/NE, CNPQ/PIBIC e FACIPE, ambos pela ajuda financeira e o apoio à pesquisa.

REFERÊNCIAS

IUPAC. International Union of Pure and Applied Chemistry. Chemistry And Human Health Division Clinical Chemistry. **Heavy metals— a meaningless term?** Pure and Applied Chemistry. v. 74, n. 5, p. 793–807, 2002. **IUPAC Technical Report**. Disponível em: <iupac.org/publications/pac/pdf/2002/pdf/7405x0793.pdf>. Acesso em: 5 dez.

SILVERIO. P.F. **Bases técnico-científicas para a derivação de Valores-Guia de Qualidade de Sedimentos para metais: Experimentos de campo e laboratório**. 145 f. Tese (Doutorado em Ciências da Engenharia Ambiental)- Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

FÖRSTNER, U., WITMANN, G. T. W. *Metal pollution in the aquatic environment.*, 2. ed., New York. Springer-Verlag, 1981. 486p.

BEVILACQUA J.E., 1996. **Estudos sobre a Caracterização e Estabilidade de Amostras de Sedimentos do Rio Tietê, SP**. Tese de Doutorado do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo/SP. 1996. 171f.

LEITE. M. A. **Análise do aporte, da taxa de sedimentação e da concentração de metais na água, plâncton e sedimentos do reservatório Salto Grande**, Americana, SP. São Carlos, USP – Esc. Eng. São Carlos, Tese Doutorado. 2002. 199 p.

JESUS, H.C., COSTA. E. A., MENDONÇA, A. S. F., ZANDONADE, E. Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da Ilha de Vitória-ES. **Quim. Nova**, v. 27, p.378-386. 2004.

MARX, S. K., KAMBER, B. S. Trace-element systematics of sediments in the Murray–Darling Basin, Australia: Sediment provenance and palaeoclimate implications of fine scale chemical heterogeneity, **Appl Geochem**, v. 25, p. 1221 - 1237. 2014.

LICHT, O.A.B. **A geoquímica multielementar na gestão ambiental: identificação e caracterização de províncias geoquímicas naturais, alterações antrópicas da paisagem, áreas favoráveis à prospecção mineral e regiões de risco para a saúde no Estado do Paraná.** Tese de Doutorado da Universidade Federal de Paraná, Curitiba/ PR. Brasil. 2001. 236 f.

BELADEL, B., NEDJIMI, B., MANSOURI, A., BENAMAR, M. E. A. Trace elements determination in Algerian wheat by instrumental neutron activation analysis (INAA). **J. Radioanal. Nucl. Ch.**, 2012, 293:497–501 DOI 10.1007/s10967-012-1784-0

SPOSITO, G. **The chemistry of soils.** New York, Oxford University Press, 1989. 345p.

KIEKENS, L. **Behavior of heavy metals in soils.** In: BERGLUND, S.; DAVIS, R.D.; L'HERMITE, P. (Ed.) Utilization of sewage sludge on land: rates of application and long-term effects of metals. Dordrecht: D. Reidel Publishing, 1983.

STOVER, R. C., SOMMERS, L. E., SILVEIRA, P. J. Evaluation of metals in wastewater sludge. **J. Water Pollut. Control Fed.** , v.. 48, p. 2165-2175.1976.

SPOSITO, G., LUND, L. J., CHANG, A. C. Trace metal chemistry in arid-zone field soil amended with sewage sludge I: Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in solid phases. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 46, p. 260-264. 1982.

EMMERICK, W. E., LUND, L.J., PAGE, A. L., CHANG, H.M. Solid phases forms of heavy metals in sewage sludge-treated soils. **J. Environ. Qual.**, v. 11, p. 174-178. 1982.

International Joint Conference RADIO 2014

Gramado, RS, Brazil, August 26-29, 2014

SOCIEDADE BRASILEIRA DE PROTEÇÃO RADIOLÓGICA - SBPR

CHANG, A. C., PAGE, A. L., WARNEKE, J. E., GRGUREVIC, E.. Sequential extraction of soil heavy metals following a sludge application. **J. Environ. Qual.**, v. 13, n.1, p. 33-38. 1984.

TAYLOR, R. W., XIU, H., MEHADI, A. A., SHUFORD, J. W., TADESSE, W. Fractionation of residual cadmium, copper, nickel, lead and zinc in previously sludge-amended soil. **Commun. Soil Sci. Plan. Anal.**, v. 26. p. 2193-2204. 1995.

LUND, J., PAGE, A. L., SPOSITO, G. **Determination and prediction of chemical forms of trace metals in sewage sludges and sludge-amended soil.** Technical Report of Environmental Protection Agency. 1980.

CANDELARIA, L. M., CHANG. A. C. Cadmium activities, solution speciation and solid phase distribution of Cd in cadmium nitrate in sewage sludge-treated soil system. **Soil Sci.**, v. 162, n. 10, p. 722-732. 1997.

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

SHARAMEL, O., MICHALKE, B., KETTRUP, A. Study of the copper distribution in contaminated soils of hop fields by single and sequential extraction procedures. **Sci. Total Environ.**, v. 263, p. 11-22. 2000.

SALOMONS, W., FÖRSTENER, U. Trace metals analysis on polluted sediments, part II. Evaluation of Environmental Impact. **Environ. Technol. Lett.**, v. 1, p. 506-517. 1980.

HARRISON, R. M., LAXEN, D. P. H., WILSON, S. J. Chemical association of lead, cadmium, copper and zinc in street dust and roadside soil. **ENVIRON. SCI. TECHNOL.**, v. 15, pp. 1378-1383. 1981.

International Joint Conference RADIO 2014

Gramado, RS, Brazil, August 26-29, 2014

SOCIEDADE BRASILEIRA DE PROTEÇÃO RADIOLÓGICA - SBPR

TESSIER, A., CAMPBELL, P. G. Partitioning of trace metals in sediments: relationships with bioavailability. **Hydrobiologia**, v. 149, p. 247-258. 1987.

GISMERA, M. J., et al. Study of metal fractionation in river sediments: a comparison between kinetic and sequential extraction procedures. **Environ. Pollut.**, v. 127, p.175 – 182. 2004.

PEREIRA, J. C., GUIMARÃES-SILVA, A. K., NALINI JÚNIOR H. A., PACHECO-SILVA, E., LENA. J. C. Distribuição, fracionamento e mobilidade de elementos traço em sedimentos superficiais, **Quim. Nova**, v. 30, n. 5, p.1249-1255. 2007.

XIANGDONG-LI; et al. Sequential extraction of soils for multi-element analysis by ICP-AES. **Chem. Geol.**, v. p.124, 109-123. 1995.

CAÑADAS, R. C., SANCHIDRIAN. J. R., RIVERO, V. C. Distribución de Pb, Cd, Cu y Cr entre distintas fases sólidas em algunos tipos de suelos. **Anales de Ed. Agrobiol.**, v. 45, p.613-630. 1986.

AMARAL-SOBRINHO, N. M. B.; VELOSO, A. C. X.; COSTA, L. M.; OLIVEIRA, C. Solubilidade de metais pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico. **Rev. Bras. Cienc. Solo**, v. 21, p. 9-16. 1997.

SOUZA, V. L. B., HAZIN, C. A.; LIMA, R. A. Trace element dating by ^{210}Pb : application to an estuarine lagoon. **Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res. A.**, v. 580, p. 690-693. 2007.

WANG, P., QU, E., LI, Z., SHUMAN, L. M. Fractions and availability of nickel in loessial soil amended with sewage sludge, **J. Environ. Qual.**, v. 26, p 795 –801. 1997.

LIMA, V. L., SOUZA, V. L. B., NASCIMENTO, R. K., SANTOS, P. N. C., ALMEIDA, M. G. O., HAZIN. C. A. Metal fraction in sediments as a tool for assessing the availability of trace metals: the case of apipucos reservoir. **Radiat. Phys. Chem.**, v. 95, p. 329-332, 2013.

International Joint Conference RADIO 2014

Gramado, RS, Brazil, August 26-29, 2014

SOCIEDADE BRASILEIRA DE PROTEÇÃO RADIOLÓGICA - SBPR

SOARES, M. R. **Coeficiente de Distribuição (Kd) de metais pesados em solos do estado de São Paulo**. Tese de Doutorado da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz da Universidade de São Paulo, Piracicaba/SP, 2004. 202f.

STACKELBERG, K., MENZIE, C. A. A cautionary note on the use of species presence and absence data in deriving sediment criteria, **Environ. Toxicol. Chem.**, v. 21, n. 2, p. 466-472. 2002.

D. M. DITORO, C. S. ZARBA, D.J. HANSEN, W.J. BERRY, R.C. SWARTZ, C. E.COWAN, S. P. PAVLOU, H. E.ALLEN, N. A.THOMAS, P. R.PAQUIN, Technical Basis for Establishing Sediment Quality Criteria for Nonionic Organic Chemicals Using Equilibrium Partitioning. **Environ. Toxicol. Chem.** , v.10, p. 1541-1583. 1991.