

3 Revisão bibliográfica

Determinação de metais traço pelo método de digestão total e parcial por sistema fechado

A introdução da preparação de amostra através da utilização de microondas ocorreu para decomposição de material biológico, com Abu-Samra, *et al* (1975), e vem ao passar dos anos, tornando-se uma técnica cada vez mais popular, devido às suas inúmeras vantagens.

Na década de 80 houve um incremento na preparação de amostras de sedimento com a utilização de microondas domésticos, na sua grande maioria, sendo adaptados para serem usados em laboratórios. Os trabalhos mais importantes foram de:

-Nadkarni (1984) foi o primeiro trabalho com a utilização de microondas do tipo doméstico, Sears Kenmore, para a preparação de amostras de sedimento, mas também fez uso de material biológico, rochas, carvão, cinza e óleo; os materiais de referências empregados foram NBS: 1632, 1632a e 1635 (carvão), 1633 e 1633a (cinza), 1571 (Orchard Leaves), 1577 (Bovine Liver), 1573 (Tomato Leaves), 1575 (Pine Needles), 1566 (Tissue) e 1645 (sedimento); USG: W-1 (Diábase) e BCR-1 (basalto) e IAEA SL-1 sedimento de lago. O processo de digestão gastou 3 minutos e utilizou 200mg de amostra, tratadas com 5mL de água régia e 2 mL de HF, depois era adicionado 1 g de ácido bórico e aquecendo por mais 10 minutos, as amostras que apresentavam resíduos eram filtradas e todas foram diluídas para 100 mL. Foram analisados 25 metais (Al, As, Ba, Be, Fe, Ca, Co, Cr, Cu, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Si, Sr, Tl, V, Zn) por ICP-AES.

- Lamothe *et al* (1986) utilizaram um total de 51 materiais de referência de rochas, solos, minerais e sedimentos, que foram digeridas com microondas doméstico adaptado, utilizando uma quantidade de amostra de 0,1 g, atacadas com 2,0 mL de HNO₃ + 5,0 mL de HCl-HF (na proporção de 7:3) e ao final da digestão adicionavam 93 mL de H₃BO₃ a 15 %, para retirada completa do íon fluoreto; o tempo total do procedimento era de 4,5 minutos e mais 10 minutos em banho de gelo para esfriar. As concentrações dos metais (Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Fe, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Ga, Ge, In, K, Li, Mg, Mo, Mn, Na, Nb, Ni, P, Pb, Sc, Si, Sn, Sr, Ti, Tl, V, W, Y, Yb, Zn, Zr,) na solução resultante

eram determinadas através de ICP-OES e o resíduo permanente era analisado por arco espectrográfico (*Ebert spectrograph*).

- Bettinelli *et al* (1987) realizaram a comparação de três métodos diferentes para decomposição de amostras, digestão convencional, com microondas e fusão com $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. O microondas utilizado foi o MDS-81 CEM, a quantidade de amostra variou de 100 a 200 mg, que foram tratados com 5 mL de HF mais 15 mL de água régia, utilizando 19 minutos para a digestão e depois eram gastos 15 minutos em banho de água, para esfriar. Adicionavam 6 mL ácido bórico, reaquecendo por mais 6 minutos e por último foram filtradas e diluídas para 100 mL. Os materiais de referência utilizados foram NBS: 278 rochas obsidiana, 688 rochas basáltica, 1633 e 1633^a carvão de cinza, 1645 sedimento de rio e 1646 sedimento de estuário. Os metais analisados foram Al, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Sc, Si, Ti, V, Zr, por ICP-AES. Concluíram que os três procedimentos executados apresentavam uma precisão de $\pm 1-10\%$, sendo o método com o microondas o que apresentava resultados ligeiramente menores, provavelmente devido a menor quantidade de amostra utilizada.

-Mahan *et al* (1987) investigaram a técnica de extração sequencial de Ca, Cr, Fe, Mg, Pb e Zn com o uso do microondas, comparando com o método convencional de Tessier. Para isso utilizaram o microondas doméstico da Samsung modelo Re-705TC, os materiais de referência NBS: 1645 sedimento de rio, 1646 sedimento de estuário e outros sedimentos contaminados. Os metais foram analisados por FAAS, obtendo em média, para o total as recuperações os valores entre 76% a 120%, para o método convencional e 62% a 120% para a extração sequencial com microondas, conseguindo uma redução muito grande no tempo gasto, que de 24 horas (método de Tesseir), passou para 4 horas com o emprego do microondas.

-Rantala e Loring (1989) utilizaram o microondas doméstico do tipo Panasonic modelo NE-7970C adaptado, para decompor amostras, num tempo de 50-60 segundos e 10-15 minutos em banho com água para esperar esfriar; as amostras foram os materiais de referência NRCC MESS-1 sedimento marinho, USGS G-2 granito e quartzo. As amostras (200mg-silicato e 100mg-quartzo puro) foram digeridas com 1mL de água régia e 6 mL de HF, ao final da digestão colocavam 5,6 g de ácido bórico em 20mL de água e diluíam para 100mL, os metais Al, Si e Zn eram analisados por AAS e o Cr por GF-AAS.

Na década de 90 a preparação de amostras através da utilização do microondas passou do doméstico para ser usado o de fabricação específica para laboratório e a

determinação da concentração de metais continua sendo por ICP-AES e por AAS, os trabalhos mais significativos foram:

-Hewitt e Cragin (1991) e Wakakuwa e Kimbrough (1992) realizaram trabalhos questionando a recuperação do antimônio pelo método da EPA SW 846 Método 3050, o qual se aplica a 22 metais. O uso do microondas-HNO₃ não conduzia a uma recuperação satisfatória, porque a digestão do Sb(III) em solos e sedimentos em presença de ácido nítrico e aquecimento, oxidava a Sb(V) formando provavelmente o Sb₂O₅, que é rapidamente adsorvido na superfície de silicatos, outra possibilidade para perda de Sb é que o trióxido de antimônio é insolúvel em ácido nítrico, mas é solúvel em HCl, formando Sb(V) sob a forma do ânion o SbCl₆⁻, que não é adsorvido por silicatos, portanto, o método deveria ter uma mistura de HNO₃-HCl. Os autores demonstraram a perda de antimônio pelo método de EPA e a sua boa recuperação através da mistura de ácidos na proporção 1:1 e o material de referência NIST SEM-2704 (sedimento de rio) e a concentração do Sb sendo determinada por GFAA.

- Kodot *et al* (1992) realizaram um estudo com o material de referência certificado NBS 2704 (sedimentos do rio Buffalo). Empregando 18 processos de digestões diferentes, para analisar Cu, Pb, Co, Mn e Zn com FAAS e com GFAAS, e através da análise da componente principal do PROMETHEE (*Preference Ranking Organisation Method for Enrichment Evaluation*) e GAIA (*Geometric Analysis for Interactive Aid*), selecionaram o método mais eficiente. Para isso utilizaram o microondas CEM MDS-810 que operava com frequência de 2450 ± 13 MHz, com energia de 0-630 ± 70 W, com incremento de 1%, de 0-100%, o forno era equipado com frascos de politetrafluoretileno (PTFE). Cada digestão foi feita com 1g de amostra, em geral, com 10ml de mistura ácida (HNO₃ – HCl – HF – CH₃ COO H, em várias proporções) e também, em alguns processos, foram adicionados ácido bórico e peróxido de hidrogênio. Concluíram que dois métodos apresentavam-se mais eficientes, em relação aos outros procedimentos que foram: HF, HCl e HNO₃ na proporção 5-9-27, imprimindo uma potência de 100% no microondas com um tempo total de 15 minutos e HF, HCl e HNO₃ na proporção 2-5-5, com um tempo total de digestão de 25 minutos em três fases de potência de 100%, 75% e 25% e com adição de H₃BO₃ antes da última etapa.

-Krishnamurti *et al* (1994) realizaram um trabalho para determinação total de cádmio em solos. Para isso compararam o método convencional de digestão com o procedimento com microondas. Utilizaram 0,1 g de amostra tratadas com 5mL de HF, 0,5 mL de HClO₄, em cadinho de platina, levando a secura, ao resíduo adicionaram 5 mL de

HCl, aqueceram novamente e a solução final foi diluída a 50 mL com HNO₃. O procedimento com microondas, modelo MDS-81D da CEM, utilizava 0,5 g de amostra com 10mL de HNO₃ em um tempo total de digestão de 1 hora e 50 minutos, o resíduo final era filtrado e diluído com água para 50 mL. Nos dois processos utilizavam GFAAS para a determinação total da concentração de Cd, os materiais de referência foram 1646 e 2704 da NIST, concluíram que o método com microondas era muito mais efetivo.

-Elwaer e Belzile (1994) compararam as técnicas de digestão com microondas com o procedimento convencional e também compararam os resultados da determinação de arsênio e selênio com a utilização de FFAAS e com HGAAS, para isso utilizaram os materiais de referência BCSS-1 e PACS-1 (sedimentos) da NRCC. No método convencional gastaram 0,5000 g de amostra atacada com 15mL de HNO₃ + 15mL de HCl + 2mL de HF, aquecendo próximo a secura e filtrando. No método com o microondas realizaram dois procedimentos, diferenciados apenas na combinação de ácidos, um foi com 10mL de HNO₃/HCl (4:1) e o outro com 10mL de HNO₃/HCl/HF (4:1:0,5). Ambos os procedimentos consumiram 0,2250 g de amostra, a pressão máxima de 4,5 kPa mantida por 14 minutos e filtradas. Concluíram que a combinação de HNO₃/HCl/HF no microondas e o uso HGAAS era o melhor método, fornecendo sistematicamente resultados superiores.

-Zhou *et al* (1995) otimizaram determinados parâmetros na utilização de procedimentos com microondas, através de cinco variáveis: a adição de HF na digestão ácida (HCl – HNO₃), razão entre HCl e HNO₃, pressão máxima utilizada e o tempo de digestão. Para isso utilizaram o microondas MDS-2000 (CEM); frascos de PTFE, 0,5 g dos materiais de referência certificados NRCC BCSS-1 (sedimento marinho); NBS SEM 1645 (sedimento de rio) e NIES CRM No.2 (sedimento de lago). As amostras foram digeridas com 15mL de mistura ácida e utilizaram FAAS e GFAAS para a determinação da concentração dos metais: Mn, Zn, Cr, Cu e Pb. As melhores condições encontradas foram 100% de força, (pressão de $10,34 \times 10^5$ Pa-150 Psig), durante 15 minutos, 1mL de HF adicionado a 14mL da mistura ácida HCl – HNO₃, na proporção 3:1.

-Carlosena *et al* (1996) empergaram um método para analisarem Cd em amostras de solo com GFAAS, através do microondas MLS 1200 da Milestone com frequência de 2450 MHz, utilizando como potência máxima 650W, 0,3g de amostra (fração menor que 0,2 mm), com ácido nítrico concentrado em 15 minutos de operação.

Na década seguinte vários métodos foram sugeridos, comparados e otimizados, os trabalhos que se destacam:

Cao *et al* (2000) determinaram a concentração das terras raras (REE) em amostras de plantas e solos, utilizando espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) para a quantificação dos metais. O microondas empregado era o Milestone MLS 1200, com o programa de aquecimento: 2 min com 240W (20%) + 2min com 900W (75%) + 2min com 600W (50%) + 5min com 240W (20%). Depois de esfriado, adicionavam 6mL de EDTA 0,165% na solução digerida com 0,1g de amostra utilizando a mistura de HF-HNO₃-HCl, o programa era repetido mais uma vez, a solução era aquecida próximo a secura e o resíduo era diluído para 50mL em HNO₃ a 2%.

Bettinelli *et al* (2000) realizaram um estudo comparativo para a determinação da quantidade total e lixiviada de metais pesados em solos e sedimentos através da utilização de microondas e espectrometria de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente. Dois diferentes microondas foram utilizados MLS 1200 da Milestone e o MDS 2000 da CEM, com frasco de PTFE no primeiro e de teflon PFA no segundo. Um dos programas empregado nos dois microondas utilizava um tempo total de 14 minutos, com a potência variando de 250 W a 500W e a mistura ácida utilizada foi a água régia. O outro método a mistura ácida é composta de HF-HNO₃-HCl e H₃BO₃ com um tempo total de 25 minutos e a potência variando de 250W a 600W. Os materiais referência certificados: BCR CRM 141R (solo de calcário – argiloso), BCR CRM 142 (solo arenoso), BCR CRM 143 (lama), BCR CRM 277 (sedimento de estuário) e BCR CRM 320 (sedimentos de rio), a massa de amostra utilizada era de 0,25g com 8mL de água régia, o programa de aquecimento era empregado, depois de esfriado o frasco, a amostra era filtrada e diluída para 50mL com água destilada, para o procedimento de lixiviação. Na digestão total a quantidade de amostra foi à mesma, os volumes de ácidos utilizados: 2mL de HF + 2mL de HNO₃ + 6mL de HCl, empregavam o programa de aquecimento e realizavam também a diluição para 50mL com água destilada. Utilizavam para determinação da concentração dos metais (Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn), dois ICP-AES: Optima 300 – Perkin Elmer LLC e JY 24 – Jobin Yvon Emission Horiba Group.

Observaram que para todos os analitos, exceto para o Cd e Pb, a concentração medida não era diferente mais que 5-7%. No comprimento de onda de 214,438 nm a concentração do Cd estava superestimada, devido aos interferentes Fe e Al em alta concentração. O Pb na linha 261,418 nm também sofria alta interferência do Fe e do Al, mas já na linha 220,353 nm, isto não ocorria. A recuperação obtida nesses cinco materiais de referência certificados era muito boa, variando de 83-108%.

Sandroni e Smith (2002) realizaram um trabalho com materiais de referência padrão (lama de esgoto – LGC 6136), solo carbonizado – LGC 6138 e de sedimentos marinhos PACS (1) para investigar o método mais eficiente de digestão com microondas, que fosse simples e rápido, com subsequente análise de metais com espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES). Usaram três programas diferentes com o microondas (51 min, 36 min e 40 min), sendo o que obteve o resultado mais satisfatório, o de 36 minutos, com a potência variando de 400W a 1000W. Realizaram várias combinações de volumes e ácidos diferentes, com os materiais de referência padrão para determinar a digestão mais eficiente para 50 mg de amostra. A melhor quantidade de ácido utilizada foi de 6mL de HNO₃ para a digestão de LGC 136 (com exceção para o Al) e LGC 6138, para o PACS-1 a melhor operação foi de 3mL de HNO₃ + 2mL de HF que obtiveram os resultados mais de acordo com os valores certificados.

Sastre *et al* (2002) determinaram a concentração de Cu e Zn através de AAS em chama. Pb e Cd através de ICP-MS, os componentes majoritários por espectrometria de fluorescência por Raios-X e C com Thermo Finningan NA 2100. Utilizaram 8 materiais de referência da BCR, *European Commission* e dois materiais de referência e várias amostras ambientais. Realizaram quatro processos, sendo dois no microondas:

-Processo A (microondas)

Para amostras com quantidade pequena de material orgânico ou de carbonato, utilizavam 1g de amostra e os ácidos: HNO₃, HF e HClO₄ em várias etapas, gastando 91 min no total do procedimento, a solução final era filtrada e diluída para 50mL com HNO₃ 2%.

-Processo B (microondas)

Para amostras com alta quantidade de material orgânico ou de carbonato, utilizavam uma etapa de pré-digestão com HNO₃ por 16h e depois com H₂O₂ no microondas, também empregaram 1g de amostras e os mesmos ácidos do processo A, só que em volumes e etapas diferentes, gastando 96 minutos no total do procedimento no microondas, a solução final também era filtrada e diluída para 50mL com o HNO₃ 2%.

– Extração com água régia

Três g de amostras eram colocadas em tubo digestor de pirex, sofrendo uma etapa de pré-digestão por 16h em temperatura ambiente com 28mL da mistura de HCl-HNO₃ (3: 1), depois a suspensão era digerida por 2h na temperatura de 130°C em condensador de refluxo, a solução final era filtrada e diluída para 100ml com 0,5 mol L⁻¹ de HNO₃.

– Extração com HNO₃

Um g de amostra era colocado em tubo digestor de pirex, empregando a etapa de pré-digestão, na temperatura ambiente por 16h, com 15ml de HNO₃, depois foi digerido por 2h e 30 min, a 140°C, em condensador de refluxo. A suspensão obtida era filtrada e diluída para 50ml com água destilada e deionizada.

Chegaram à conclusão que comparando o método com a utilização do microondas com o método de extração com água régia, eles apresentavam resultados semelhantes, podendo, portanto, serem utilizados para estudos de amostras ambientais. Também concluíram que a seleção do procedimento mais adequado para determinação da concentração de metais pesados, deveria levar em consideração a natureza da amostra (presença de material orgânico ou de carbonato) e o propósito da análise.

Cid *et al* (2002) realizaram um estudo de comparação entre procedimentos de extrações. Para isso utilizaram lama de esgoto, amostras de sedimento e material de referência certificado (CRM 483); analisando os elementos: Cu, Cr, Ni, Pb e Zn e determinaram as suas concentrações por espectrometria por absorção atômica (AAS). As extrações empregadas foram: lixiviação com EDTA pelo método convencional e com microondas; lixiviação com ácido acético, convencional e com microondas, digestão ácida com microondas e o método de extração sequencial de Tessier. O pré-tratamento das amostras constava de secagem a 105°C até peso constante e peneiragem para separar a fração menor que 70 µm, porque um dos objetivos do trabalho era averiguar quais as condições no microondas que ajudariam a diminuir o tempo empregado na extração. Os melhores resultados encontrados foram para o método de extração simples com EDTA com microondas com um tempo de 40 e 80 segundos para lama de esgoto e sedimento, respectivamente, portanto, este procedimento simplificado permite estimar a mobilidade e a biodisponibilidade de metais pesados em amostras ambientais, reduzindo consideravelmente o tempo de análise de 12 horas, necessárias para as três primeiras frações do método de extração sequencial de Tessier.

Loska e Wiechula (2003) analisaram sedimentos de fundo da Reserva de Rybnik ao sul da Polônia. O pré-tratamento da amostra era feito através da secagem a 80°C e peneiragem para separar a fração menor que 0,25 mm. O tratamento das amostras (1g) constou de mineralização no microondas do tipo Milestone com a mistura de 3cm³ de ácido nítrico + 2cm³ de ácido fluorídrico + 1cm³ de peróxido de hidrogênio. As concentrações dos metais: Cd, Cu, Zn, Ni, Pb, Cr, Fe e Mn eram determinadas através da espectrometria de absorção atômica (AAS). Devido à considerável influência

antropogênica na área investigada determinaram a porcentagem do fator de enriquecimento dos metais nos sedimentos contaminados e o índice geral de geoacumulação. Aplicaram por último a análise do componente principal para estimar a origem e a contaminação dos metais pesados nos sedimentos.

Woitke *et al* (2003) determinaram as concentrações dos metais: Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Mn, Hg, Ni e Zn em sedimentos e em sólidos em suspensão do Rio Danube, que é o segundo mais longo rio da Europa, passando por vários países: Alemanha, Austrália, Tchecoslováquia, Hungria, Croácia, Sérvia, Bulgária, Ucrânia e Romênia. As amostras eram lavadas com água destilada, secadas por liofilização e peneiradas, para separar a fração menor que 63 μm . A digestão era realizada em microondas, a 160°C por 25 minutos, com ácido nítrico 65% + H₂O na proporção 3:2, a solução resultante era filtrada e a concentração dos metais determinada por ICP-AES e a concentração do Hg por AAS – forno de grafite usando vapor frio/hidreto. Para calcular o nível de poluição no rio, utilizaram a normalização como o Al para o cálculo do fator de enriquecimento.

Hristozov *et al* (2004) otimizaram condições de digestão no microondas para determinação da concentração de 8 metais (Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, e Zn) em amostras de material de referência BCR 146R (lama de esgoto de origem industrial). Obtiveram as condições mais eficientes com 120 psi de pressão, 30 minutos e mistura ácida de 3mL de HNO₃ + 1 mL de HCl + 1 mL de HF.

Melaku *et al* (2005) compararam a digestão ácida em microondas *versus* extração com água régia, na determinação de elementos traço (Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, e Zn), por ICP-MS, em amostras de material de referência CRM142, CRM143 que são diferentes tipos de solo. Várias combinações e volumes de ácidos HF, HCl e HNO₃ foram utilizados, chegando a conclusão que o método mais eficiente era a digestão no microondas empregando uma potência máxima de 500W, com um tempo total no procedimento de 19 minutos e com uma mistura ácida de: 2 mL de HNO₃ + 6 mL de HCl, para 0,25 g de amostra.

3.1

Análise estatística

Naidu *et al* (1997) estudaram os metais pesados nos sedimentos do Mar de Chukchi no Alasca. Os dados foram tratados pela técnica multivariada para determinar o padrão de distribuição regional do conjunto de elementos estudados na área. A análise de agrupamento (CA) foi aplicada para a concentração do elemento transformada para $\ln(x)$

usando como coeficiente a distância Euclideana. Foi calculado também o coeficiente de correlação linear para o entendimento da relação interelementos e elemento/granulometria/quantidade de carbono orgânico. Chegaram à conclusão que a concentração dos metais nos sedimentos era controlada pela granulometria, a análise de correlação linear era significativa para elemento/granulometria/quantidade de carbono orgânico, o Fe apresentava alta correlação com Mn-Ni-V-Zn e a análise de agrupamento apresentaram quatro grupos que não mostrava uma tendência regional..

Awsili *et al* (1998) empregaram análise multivariada em dados referentes a sedimentos contaminados do canal de Livorno, na Itália, utilizando análise do componente principal (PCA) e análise de Cluster (agrupamento – CA). Para que esses métodos permitissem uma ampla compreensão: da distribuição geral dos dados, incluindo o agrupamento dos similares entre amostras; de parâmetros significativos para caracterização do sistema e da quantidade de interação dos parâmetros. O PCA e o CA foram realizados pela *Statistica Multivariate Package* para Windows 95, o primeiro foi preliminarmente realizados pela matriz com dados físico-químicos e o segundo pela distância Euclideana. O resultado do PCA mostrou que todos poluentes inorgânicos são significantes para explicar a variância dos dados e a tendência espacial não é evidenciada, também o CA confirmou esta ausência. A análise de correlação mostrava que somente algumas variáveis eram realmente significantes, isto indicava os poluentes de origens diferentes e essas origens eram geralmente localizadas e independentes. A ausência simultânea da tendência espacial e a correlação entre o tamanho do grão e poluentes foi outro resultado importante, que foi explicado pela consequência direta da união do tráfego marinho e da atividade de dragagem, que acarretavam constante mistura da camada superior do sedimento.

Thompson *et al* (1999) estudaram a relação entre sedimentos contaminados e a toxicidade na Baía de São Francisco, na Califórnia. O trabalho foi desenvolvido em várias etapas, a primeira foi à escolha de que amostras poderiam ser analisadas, considerando espaço e o tempo, sendo feita várias combinações de *sites*, usando para isso a análise de agrupamento e a análise do componente principal (PCA). A segunda etapa foi à determinação da relação entre o sedimento contaminado e a toxicidade do anfíbio, para isso utilizaram análise de correlação, PCA e regressão múltipla. Para a análise do componente principal (PCA) o número de variáveis analisadas foi igual ou menor ao número de amostras analisadas. A análise de regressão múltipla foi administrada para a determinação da relação estatística entre o fator pontual (variável independente) com o

ponto final do bio-ensaio (variável dependente) de cada local. A etapa final foi avaliar a possibilidade da concentração dos contaminantes serem tóxicos com os resultados dos bio-ensaios, formulando assim diretrizes para a qualidade de sedimentos de efeitos de alcance-baixo e efeitos de alcance-médio..

Correia e Costa (2000) utilizaram à análise de regressão múltipla para determinar a relação entre mortalidade da *Gammarus Locusta* em sedimentos marinhos (os dados foram transformados em logaritmos- \log_{10}) com a equação: SEM - AVS (SEM é a concentração de cobre extraído normalizado com a quantidade total de carbono orgânico e AVS é a concentração de ácido sulfídrico). Criaram um critério de dados/resposta ligados entre níveis de organização biológica para a concentração de metal tóxico.

Yu *et al* (2001) analisaram a correlação do comportamento da ligação dos metais pesados com as matrizes dos sedimentos. Para isso utilizaram análise de regressão linear e múltipla, análise de Cluster (CA) e análise do componente principal (PCA) foram utilizadas para determinar a correlação entre dois quaisquer metais pesados ligados as frações de sedimentos e o PCA também foi utilizado para clarificar a correlação entre o metal biodisponível e a matéria orgânica em sedimentos marinhos na Antártida, a distribuição de metais pesados em sedimentos de rios, a distribuição da poluição em sedimentos do rio Ave e a distribuição de bentos na comunidade de macro-invertebrados.

Simeonov *et al* (2001) realizaram a interpretação estatística multivariada através dos dados de monitoramento de sedimentos da costa dos Estados Unidos. Para isso realizaram análise de correlação e regressão, que foram utilizadas para determinar a contribuição dos diferentes tipos de fatores de origens (natural ou antropogênica) para formação de sedimentos e acumulação de contaminantes. Essas avaliações foram realizadas depois da seleção apropriada de certos componentes: Fe, Al, quantidade total de carbono orgânico (COT), tamanho do grão do sedimento e a concentração dos metais traço (Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Hg, Ni, Ag, Sn e Zn) foram escolhidos para a interpretação dos dados. Algumas razões para essas escolhas estavam no fato que o Fe e o Al encontravam-se presentes em altas e constantes concentrações e não eram afetados por atividades antropogênicas; a quantidade total de carbono orgânico que revelava importante processo de complexação nos sedimentos com a participação dos efeitos antropogênicos e o tamanho do grão e indicava o processo de absorção dos metais. A entrada da matriz 122 x 15 foi tratada por meio do *software Statistica S.O.*, o total da variância do sistema cobriu 85% para quatro fatores, denominados de natural, antropogênico, orgânico e *hot spots*.

Araújo *et al* (2002) examinaram os metais traço de sedimentos de estuário do norte da costa de Portugal. Os dados obtidos foram de 70 amostras com 15 variáveis (concentração dos metais: Al, Si, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Zr e Pb). A análise multivariada foi feita através do *software Statistica* (V.S.1), utilizando análise de fator (FA) que mostrou três fatores cobrindo 84% do total da variância. O fator 1 foi denominado de fração-fina porque representava a distribuição de Al, K, Rb e elementos de transição (Cr, Fe, Ni, Zn) que, usualmente, estavam associados às partículas finas; o fator 2 foi chamado de fração-grossa devido a ocorrência de partículas de tamanho grande, indicando assim dois grupos de partículas com contraste químico característico, partículas de quartzo (Si) e partículas de carbonato de cálcio (Ca); o fator 3 foi denominado de mineral pesado, por causa da distribuição de Ti e Zr, onde a variação na concentração, principalmente do Zr, estava associada ao incremento de minerais pesados que apresentavam transporte limitado e não eram prontamente ressuspensos.

Arambarri *et al* (2003) analisaram metais em sedimentos superficiais em estuário de Gipuzkoa no norte da Espanha. Transformaram as concentrações dos metais para logaritmo na base 10 e aplicaram a análise fatorial (FA) para reduzir o número de variáveis, para detectarem a relação entre a quantidade de metal e o comportamento e a origem da poluição. A análise fatorial foi feita pela evolução do componente principal pelo método Varimax. O resultado mostrou três fatores principais para o total da variância de 89%, o fator 1 apresentou contribuição positiva alta para Cr-Fe-Ni, indicando que poderia estar associada, a origem, a áreas metalúrgicas; o fator 2 mostrou os elementos Cu-Pb-Zn, indicando associação para áreas industriais e náuticas e o fator 3 mostrou contribuição para Pb-Cd sugerindo que poderiam estar associados à emissão de combustíveis fósseis (tráfego de automotores).

Loska e Wiechuma (2003) aplicaram a análise do componente principal (PCA) para estimar a origem da contaminação de metais pesados em sedimentos da Reserva de Rybnik. O resultado do PCA mostrou que quatro componentes principais abrangiam os 66,8% do total da variância, o componente 1 foi caracterizado pelo alto nível de Cd, Ni, Pb e Zn, que na análise de especiação mostrou que estavam sob a forma de sulfitos e carbonatos, estando associados à indústria metalúrgica e a combustão de combustíveis fósseis; o componente 2 apresentou alta ocorrência de nitrogênio, sódio e potássio, estando, portanto, associado à degradação de matéria orgânica; o componente 3 foi caracterizado pelo Cu e Mn e o componente 4 pela alta contribuição do Fe e pela contribuição negativa do Ca. O PCA também foi aplicado para analisar a variabilidade dos

sedimentos com elementos contra o tempo. A matriz foi reagrupada, onde as colunas continham as medidas dos dados e as filas as concentrações dos elementos, o resultado foi que 78,5% do total da variância compreenderam três componentes.

Ramessur (2004) realizou comparações estatísticas e correlações entre o Zn e o Pb em sedimentos de estuário no oeste da costa de Mauritis. Fez comparações das concentrações dos metais em diversas localizações, indicando os locais de maior e menor concentração. Observou uma forte correlação entre o Zn e o Pb, indicava para isto um ciclo entre eles com uma forte ligação na origem comum nos sedimentos de estuário. Colocou como sugestão a necessidade de se empregar estudos a longo prazo para se desenvolver estudos de qualidade padrão em sedimentos.

Landajo *et al* (2004) aplicaram análise de componente principal (PCA) e análise de correlação para a concentração dos metais (As, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Mn, Pb, e Zn) em amostras de sedimento de estuário de Bilbao, no norte da Espanha. No PCA empregaram a matriz 32 amostras X 9 metais e obtiveram três grupos: Fe-Mn-As, Cd-Cr-Cu-Ni-Pb e um terceiro somente com o Zn, apresentando um total de variância de 96%. Os elementos que apresentaram altas correlações foram entre o Cr-Ni, Fe-Mn, Cu-Pb e Fe-As.

Pardo *et al* (2004) aplicaram análise de componente principal (PCA) para a concentração de 11 metais traço (Al, As, Cd, Cu, Ni, Mn, Mo, Pb, V, e Zn) em 13 amostras de sedimentos de Antofagasta, no Chile. Obtiveram dois fatores compreendendo 57,5% do total de variância, o primeiro apresentou os elementos Mn, Mo, Al e Cu que foi interpretado como medida de perigo ambiental e o segundo grupo com os elementos Pb, V, Cu e Cr que mostrava informações ambientais importantes a respeito da poluição desses metais traço.

Nguyen *et al* (2005) estudaram as correlações e bioacumulações em sedimentos de metais traço, no Lago de Balaton, em diferentes compartimentos. Determinaram uma forte correlação entre o Ni e o Co em todos os compartimentos, indicavam para este fato um mecanismo de partição semelhante; Ba, Ca, Sr e Mg apresentaram correlações significativas com o material particulado em suspensão e nos sedimentos.