

Avaliação da concentração de K, Mg, Mn, Na, Ti e V em amostras de sedimentos da região do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia/Iguape – com ênfase à influência do Valo Grande, pelo uso da técnica de ativação neutrônica

André S. Vieira¹, Elisabete S. Braga², Déborah I.T. Fávaro¹

¹ Laboratório de Análise por Ativação Neutrônica – LAN-CRPq, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN / CNEN - SP), Av. Professor Lineu Prestes 2242, 05508-000, São Paulo, Brazil, andre_90390@yahoo.com.br, defavaro@ipen.br,

² Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo (LABNUT-IOUSP), Praça do Oceanográfico, 191, CEP 05508-120, São Paulo, Brazil, edsbraga@usp.br

RESUMO

O presente estudo teve por objetivo realizar a caracterização química de amostras de sedimento do complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia/Iguape, pela técnica de análise por ativação neutrônica (INAA). Foram determinadas as concentrações dos seguintes elementos: K, Mn, Mg, Na, Ti e V. Os metais Cd e Pb foram determinados por absorção atômica com forno de grafite (GF AAS). As amostras foram divididas em quatro grupos, o grupo de amostras do estuário de Iguape VERÃO e INVERNO com ênfase do Valo Grande e as amostras de Cananéia VERÃO e INVERNO onde os menores valores e os maiores valores das concentrações obtidas em (mg kg⁻¹) para cada elemento são respectivamente: Iguape **VERÃO**, **K** (10615 ; 16962) **Mg** (4456 ; 22150) **Mn** (322 ; 1295) **Na** (1708 ; 5361) **Ti** (2482 ; 5874) **V** (25 ; 84), Iguape **INVERNO** **K**(4866 ; 15440) **Mg** (1552 ; 12698) **Mn** (86 ; 782) **Na** (1468 ; 3856) **Ti** (2294 ; 1713) **V** (9 ; 58) e para as amostras de Cananéia **VERÃO** **K** (2464 ; 9884) **Mg** (1474 ; 7619) **Mn** (53 ; 397) **Na** (3801 ; 1550) **Ti** (861 ; 3643) **V** (5 ; 48) e Cananéia **INVERNO** **K** (2648 ; 26532); **Mg** (459 ; 10971); **Mn** (32 ; 453); **Na** (1753 ; 14839); **Ti** (799 ; 3256); **V** (2 ; 39). As estações 10 e 11, localizadas próximo ao Canal do Valo Grande, apresentaram os maiores valores para todos os elementos analisados nas amostras coletadas no VERÃO Os resultados obtidos, de uma maneira geral, mostraram valores mais elevados para as amostras coletadas no período de VERÃO em relação às amostras coletadas no período de INVERNO. OS valores de Cd foram inferiores aos valores de TEL em todas as estações, nas duas campanhas. As concentrações de Pb nas estações de Cananéia foram sempre inferiores as de Iguape, confirmando a influencia da mineração que ocorria na bacia do Rio Ribeira de Iguape. Concluiu-se que as técnicas INAA e GF AAS se mostraram adequadas na análise dos elementos propostos por este trabalho em sedimentos estuarinos da região Estuarino Lagunar de Cananéia Iguape.

1. INTRODUÇÃO

As regiões costeiras recebem um fluxo contínuo de material de diversas origens sob a forma particulada e dissolvida, orgânica e inorgânica. Os estuários são corpos de água costeiros, semi-protegidos, onde a água doce, proveniente de um ou vários rios, mistura-se com a água salgada, criando um ambiente salobro, e segundo KUNO e colaboradores [1], devido a estes fatos a distribuição e migração dos elementos em sedimentos estuarinos ainda não foram bem compreendidos.

Regiões estuarinas atuam como depósitos efetivos de sedimentos sendo áreas importantes de deposição de material transportado pelos rios, recebendo, também, sedimentos da região da plataforma interna e de áreas costeiras adjacentes. Possuem grande capacidade de acumulação de metais e outras substâncias [2].

Os sistemas estuarinos são os primeiros ambientes costeiros deposicionais a receber os sedimentos transportados pelos rios até os oceanos, como consequência dos processos geoquímicos causados pelos sedimentos trazidos por estes estuários e que podem ser submetidos a uma série de transformações, parte destes sedimentos pode ser depositado no próprio estuário, outra parte, sob a influência das marés e correntes marinhas, pode ser transportada e depositada nos oceanos [3].

Segundo SAITO e colaboradores [3] nas últimas décadas, a intensa atividade humana ao longo das regiões estuarinas aumentou significativamente o fluxo de sedimentos nesses locais e, conseqüentemente, a acumulação de sedimentos nos canais estuarinos e no oceano, ou seja, o aumento desse fluxo tem trazido grandes impactos a região podendo aumentar, assim, a quantidade de poluentes no estuário.

A análise de sedimentos representa uma importante ferramenta para a avaliação do impacto ambiental, devido ao fato que sua análise fornece informações relevantes sobre a contribuição antrópica para estes ambientes [4].

O complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia/Iguape apresenta diferenças em sua porção norte em relação ao sul. A principal diferença está localizada na porção norte, o Canal do Valo Grande, um canal artificial construído para interligar o Rio Ribeira de Iguape com o Mar Pequeno, e que foi finalizado em 1852, com a intenção de facilitar o escoamento da produção de arroz para o Porto de Iguape, porém, o solo pouco resistente à erosão começou a ceder, causando o constante alargamento das margens do canal.

Além de diversos impactos ambientais o canal também causou, após a sua abertura, a criação da Ilha de Iguape. Este Canal inicialmente tinha cerca de 3m de largura, hoje atinge mais de 300 m, é um canal de erosão por onde passa um grande volume de água da bacia do Rio Ribeira que drena região de intensa atividade agrícola e com significativa atividade industrial.

Esse aporte de água doce proveniente do Rio Ribeira que é trazida pelo canal é responsável pela alteração das características físicas da água como salinidade e turbidez como também, é responsável pela alteração da qualidade química da água como as concentrações de nutrientes, micronutrientes e traços. Transporta uma grande quantidade de material em suspensão que se deposita ao longo do sistema modificando a condição redox do sedimento e alterando o fluxo de nutrientes e os processos da alça microbiana e vida bêntica relacionadas ao sedimento, interferindo também na fauna e flora locais, com efeitos na produtividade primária e nas características sócio-econômicas da população, sobretudo da cidade de Iguape cuja arte de pesca e as formas de renda vêm se alterando. O reflexo dessas alterações também são sentidos no sul do sistema (Cananéia). A ocorrência de variações nas características físicas e químicas do meio, pH, salinidade, conteúdo de quelantes orgânicos entre outras, pode liberar um poluente incorporado ao sedimento. Portanto, mudanças nas condições ambientais e dragagens podem transformar os sedimentos em fontes de contaminação [5].

Os sedimentos de fundo desempenham um papel importante no esquema de poluição dos rios, por metais pesados. Eles refletem a qualidade corrente do sistema aquático e podem ser usados para detectar a presença de contaminantes que não permanecem solúveis após seu lançamento em águas superficiais. Mais do que isso, os sedimentos agem como carreadores e possíveis fontes de poluição, pois os metais pesados não são permanentemente fixados por eles, e podem ser ressolubilizados para a água por mudanças nas condições ambientais [6].

Alguns poucos trabalhos foram desenvolvidos nessa região envolvendo a análise de sedimentos com interesse na presença de metais e alguns elementos traço [3-7;8-9].

ARMELIN & SAIKI [9], analisaram perfis de sedimentos da região, com 2 a 194 cm de comprimento, para avaliar a influência da abertura do canal do Valo Grande no aporte de sedimentos e metais como K, Mn, Ti, V entre outros. Verificaram um aumento nas concentrações de todos os metais analisados, a partir das camadas 132-134 cm, o que confirmava a influência da abertura do canal na região.

Segundo ZAMBETTA [10] não há um consenso sobre a quantidade limite de metais totais, em sedimento de rio ou estuários, para classificá-lo como poluído ou não. Isso porque a composição do sedimento varia com as condições naturais do local. Faz-se então o uso de referências bibliográficas que podem nortear o autor sobre valores encontrados na área estudada.

O presente estudo teve por objetivo realizar a caracterização química de amostras de sedimento do Valo Grande, pela técnica de análise por ativação neutrônica (INAA) e absorção atômica (GF AAS). Foram determinadas por INAA as concentrações dos seguintes elementos: Cu, K, Mn, Na, Ti e V. E para (GF AAS) foram determinadas as concentrações dos elementos Cd e Pb.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Local de Estudo

Iguape está localizada no litoral sul paulista, na região do Vale do Ribeira, esta a uma distância de 208Km de São Paulo e possui uma área de 1.964 km²

O sistema Estuarino - Lagunar de Cananéia-Iguape foi reconhecido pela UNESCO em 1999 como Patrimônio Natural da Humanidade, o que demonstra a importância natural do sistema. Segundo SAITO e colaboradores [7] isso se deu por sua condição de ambiente de transição, com a ocorrência de vários sub-ambientes de deposição, desde continentais até francamente marinhos, servindo como área de criação de fauna e flora característica e fonte alimentar para a população humana local, e se mostra também um local adequado para os estudos relacionados às estimativas dos níveis de metais nos sedimentos

2.2. Amostragem e preparação das amostras

As amostras de sedimentos foram coletadas pelo Instituto Oceanográfico da USP (IO) em 2 períodos de 2009, fevereiro (VERÃO) (11 pontos amostrados) e agosto (INVERNO) (10 pontos amostrados), totalizando então 21 amostras de sedimentos de superfície na região do estuário Cananéia-Iguape, com ênfase na região do Valo Grande.

As amostras de sedimento superficial foram coletadas abaixo da coluna d'água nos pontos de trabalho (estações fixa e espacial), utilizando amostrador busca fundo do tipo van Veen de aço inox. Para a retirada do sedimento, tomou-se o cuidado de coletar o sedimento fora de contato com as paredes do busca fundo com auxílio de espátula em material inerte (pás de plástico). Após as coletas, o sedimento foi acondicionado em recipientes plásticos e posteriormente conservado sob a refrigeração de (4°C), até chegada em laboratório para armazenamento em freezer a (-20°C). Uma parte do sedimento foi destinada à análise granulométrica, análise de fósforo e pigmentos. Outra parte do sedimento amostrado foi reservada para a análise de metais que, em laboratório foram liofilizadas a -40°C até completa secagem. Depois de liofilizadas, as amostras foram maceradas, homogêneas e pesadas. Retiraram-se alíquotas de 5g para análises multielementares.

A Figura 1 indica o mapa com a localização dos pontos de amostragem (Estações de 1 a 11) que foram determinados pelo Instituto Oceanográfico da USP (IO-USP)

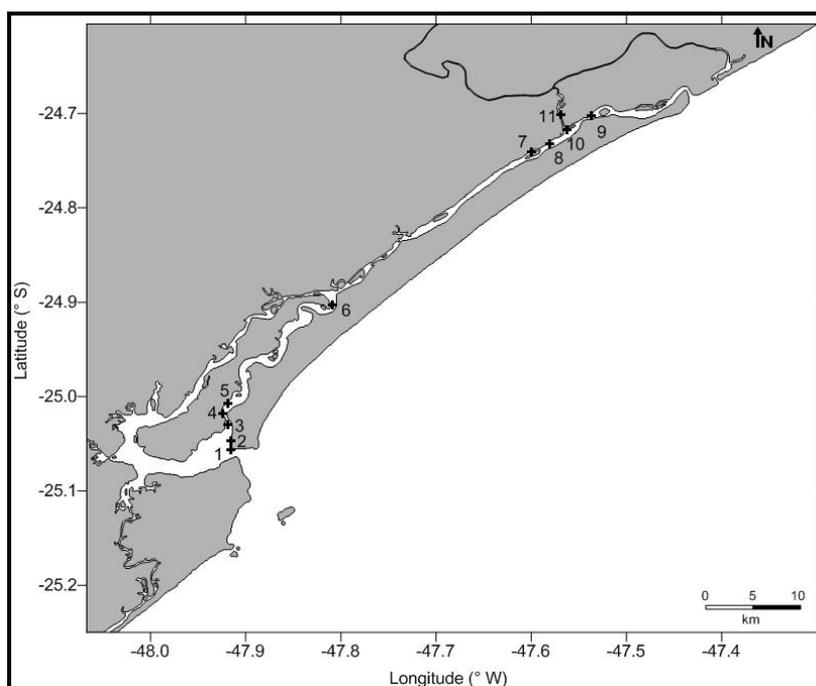


Fig. 1. Localização dos pontos de coleta em Cananéia e Iguape. Fonte: construído a partir de dados obtidos do National Geophysical Data Center, 2009 (João Maluf, IOUSP).

2.3. Determinação da concentração de elementos traço por INAA

2.3.1. Preparação dos padrões sintéticos

Os padrões sintéticos dos elementos a serem analisados, foram preparados a partir de solução estoque da marca Spex CertiPrep U.S.A., pipetadores automáticos da marca Eppendorf e balões volumétricos previamente calibrados. A partir destas soluções estoque, foram preparadas soluções mais diluídas contendo um ou mais elementos. Pipetou-se 50µL destas soluções sobre tiras de papel-filtro Whatman No. 40. As tiras de papel contendo as soluções pipetadas foram deixadas secar à temperatura ambiente e tomando-se o cuidado para que não ocorresse nenhum tipo de contaminação. Após secagem estas tiras foram dobradas e colocadas em invólucros de polietileno (“saquinhos”), os quais foram selados com ferro elétrico para solda.

Os plásticos para a preparação dos invólucros foram lavados previamente com solução de ácido nítrico P.A. e água deionizada. As massas utilizadas nos padrões pipetados foram as seguintes: Cu - 49,3µg, Ti - 4,92µg, V - 49,1µg, Mg - 489,5µg, Mn 4,9µg, Na - 250µg, K - 491,3µg

2.3.2. Preparação e Irradiação das amostras

O procedimento para INAA consistiu em se irradiar cerca de 100 mg de cada amostra de sedimento e do material de referência BEN, pesados em invólucros de polietileno, juntamente com os padrões sintéticos dos elementos a serem determinados no reator IEA – R1 do IPEN/CNEN-SP. As amostras de sedimento, material de referência e os padrões sintéticos foram colocados em um recipiente de polietileno, chamado de “coelho”, para irradiação por meio da Estação Pneumática n^o4, sob um fluxo de nêutrons térmicos de $6,6 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ por um período de 10s. Após irradiação, as amostras e os padrões foram colocados individualmente em suportes de aço inoxidável (“panelinhas”), usando fita adesiva, para fixação da amostra na “panelinha” durante as medições. As medidas das atividades gama foram feitas utilizando um detector semicondutor de Ge hiperpuro da marca Canberra ligado a um espectrômetro de raios gama e eletrônica associada ORTEC 4. As medidas foram feitas em duas etapas de contagem. A primeira contagem foi feita durante 300s logo após a irradiação a fim de medir a atividade dos radioisótopos ⁶⁶Cu, ⁵¹Ti, ⁵²V e ²⁷Mg. Na segunda etapa foram medidas as atividades dos padrões e amostra por 900s a fim de medir a atividade radioisótopos ⁵⁶Mn, ²⁴Na e ⁴²K. A primeira contagem foi realizada para amostras e materiais de referencia com tempo morto inferior a 25 %.

2.3.3. Validação de metodologia de INAA

A validação de metodologia de INAA, para verificação da precisão e exatidão do método, foi realizada por meio da análise do material de referência BEN-Basalt que foi utilizado como padrão. O cálculo da diferença padronizada ou valor de “Z” de um resultado analítico é dado por:

$$Z_i = \frac{C_i - C_{ref,i}}{(\sigma_i^2 + \sigma_{ref,i}^2)^{1/2}} \quad (1)$$

Onde:

C_i : concentração do elemento i na análise do MR;

$C_{ref,i}$: valor certificado de concentração ou de consenso para o elemento i;

σ_i : incerteza da concentração do elemento i na análise do MR;

$\sigma_{ref,i}$: incerteza do valor de consenso certificado para o elemento i.

No caso da técnica de AANI, o uso do valor de “Z” para aprovação dos resultados considera que se $|Z| < 3$, tem-se que o resultado individual da amostra controle, no caso, o material de referência que está sendo analisado, deve estar dentro de 99% do intervalo de confiança do valor esperado [11].

2.3.4. Cálculo do Limite de Detecção e Quantificação

O limite de detecção (LD) representa a mais baixa concentração da substância em exame que pode ser detectada com certo limite de confiabilidade utilizando um determinado procedimento experimental.

No caso da técnica de NAA foram calculados os valores de LD, utilizando-se o material de referência certificado BEN (Basalt-IWG-GIT), através da seguinte expressão:

$$LD = \frac{Vx3x\sqrt{Bgxm_a}}{Tx C} \quad (2)$$

Onde:

LD: limite de detecção

V: valor certificado ($\mu\text{g g}^{-1}$);

m_a: massa da amostra;

Bg: valor da contagem do “background” no fotopico do elemento de interesse (cps);

T: tempo vivo = tempo de contagem (s);

C: contagem no fotopico do elemento de interesse (cps).

O valor do limite de quantificação (LQ) é considerado como três vezes o valor do Limite de Detecção (LD). A expressão fornece LD em termos de taxas de contagem, sendo necessário convertê-las para unidades de concentração pela divisão por fatores como massa da amostra, massa e atividade do padrão.

Os limites de detecção para amostras foram calculados isoladamente, partindo-se dos espectros do material de referência utilizado na análise.

Os valores dos limites de detecção para os elementos analisados por análise por ativação neutrônica, calculados pelo critério acima estão apresentados na Tabela 1.

2.4. Determinação da concentração de Cd e Pb por GF AAS

2.4.1. Preparação e digestão das amostras e materiais de referência

As amostras e os materiais de referência foram submetidos à digestão ácida assistida por microondas para solubilização dos elementos de estudo, conforme recomendado pela Agência Americana de Proteção Ambiental – método USEPA SW-846 3051A [12]. Dessa forma, a técnica permitiu a determinação da concentração dos elementos potencialmente disponíveis nas amostras de sedimentos.

Cerca de 500mg de cada amostra e 250mg do material de referência foram pesados diretamente nos tubos de digestão de Teflon® onde, em seguida, foram adicionados 10 mL de HNO₃ concentrado P.A. Merck com pipetador automático. Foi utilizado um tubo para o branco analítico contendo somente 10 mL de HNO₃ concentrado P.A. Merck. Os tubos foram vedados e submetidos ao programa de digestão em sistema fechado no equipamento de microondas (CEM MARS 5) do Laboratório de Absorção Atômica do LAN/IPEN-SP, utilizando um tubo para controle de pressão monitorado pelo equipamento - este equipamento não possui controle de temperatura. O programa de digestão utilizado no equipamento foi baseado no método USEPA SW-846 3051^a [12]. Após a digestão e resfriamento dos tubos, amostras, materiais de referência e branco foram filtrados em papel filtro Vetec (filtração média) com auxílio de funil diretamente em balão volumétrico de 50 mL previamente descontaminado e o volume dos balões volumétricos foi completado com água ultrapura MilliQ. Dessa forma, as amostras estavam prontas e foram conduzidas para leitura no equipamento de AAS ANALYST 800 da Perkin Elmer do Laboratório de Absorção de Atômica do LAN.

Para verificação da precisão e exatidão da metodologia foi utilizado o material de referência EnviroMAT™ Contaminated Soil (SS1 e SS2), que possuem valores certificados de concentração para Cd e Pb, com o procedimento de digestão 3051^a da US EPA, conforme utilizado no presente estudo.

2.5. Cálculo do Fator de Enriquecimento (FE)

Para estimar os impactos antropogênicos em sedimentos, é comum calcular o fator de enriquecimento (FE) normalizado para concentrações acima do nível “background”, definido como a dupla razão normalizada para um elemento de referência, onde se avalia a extensão da poluição por metais [13]. No presente estudo, utilizou-se o Sc como elemento normalizador, dentre os mais usados para propósitos de normalização – Fe, Al e Sc, de acordo com GOMES e colaboradores [14]. Os valores do Fator de Enriquecimento (FE) podem ser obtidos através da equação:

$$FE = \frac{(C_x / C_{ref})_{Amostra}}{(C_x / C_{ref})_{"Background"}}$$
(3)

Onde:

$(C_x / C_{ref})_{Amostra}$: relação entre o elemento na amostra de sedimentos e o elemento normalizador – Sc na amostra;
 $(C_x / C_{ref})_{"Background"}$: relação entre o elemento na amostra de referência e o elemento normalizador – Sc na referência ou background.

No presente estudo, o FE foi calculado utilizando-se como valores de referência os valores do “Upper Continental Crust” – UCC [15] e considerando-se as seguintes classificações:

Se $0,5 < FE < 1,5$ a concentração do elemento está provavelmente relacionada à origem natural ou intemperismo; valores acima de $1,5$ indicam contribuições antropogênicas. Quanto maior o valor de FE, mais grave a contribuição antropogênica [16].

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para controle de qualidade dos resultados obtidos pela técnica de INAA, tem sido bastante utilizado o critério de Z-score [11]. Os valores de Z – Score para o material de referência BEN-Basalt mantiveram-se entre $|Z| < 3$, indicando então que o material de referência analisado se encontrava dentro de 99% do intervalo de confiança do valor esperado. Com esses resultados, a precisão e a exatidão da metodologia analítica foram comprovadas.

A Tabela 1 apresenta os resultados das análises dos Materiais de Referência EnviroMAT™ Contaminated Soil (SS1 e SS2). Os valores obtidos nas análises dos materiais de referência apresentaram-se dentro do intervalo de tolerância dos valores certificados para Pb e muito próximo do valor de informação para Cd, comprovando então a exatidão da metodologia analítica utilizada para a determinação desses elementos. Os valores de desvio padrão relativo foram de 3,2% para Cd (SS2) e de 0,05 e 5,2% para Pb nos materiais SS1 e SS2, respectivamente comprovando a precisão da metodologia analítica. O Cd no material de referência SS1 não foi determinado.

Tabela 1. Valores de Cd e Pb (mg kg^{-1}) determinados por GF AAS nos materiais de referência SS-1 e SS2, digeridos de acordo com o método USEPA 3051a[17], valores certificados e intervalos de tolerância

MR (n=2)	Cd			Pb		
	V _{encontrado}	3051a (digestão)	Intervalo de Tolerancia.	V _{encontrado}	3051a (digestão)	Intervalo de Tolerancia.
SS1	nd	34 (32 - 36)	24 - 44	195,7 ± 0,1	233 (219 – 247)	152-314
SS2	2,20 ± 0,07	(2)	-	77,2 ± 0,4	126 (116 – 136)	68-184

n = numero de determinações; n.d. – não determinado

As Tabelas 2 e 3 apresentam os resultados das amostras de sedimento coletadas no VERÃO e INVERNO (2009) respectivamente, obtidos por INAA e GF AAS, os valores da crosta continental superior (UCC)[14], os valores

de LD e LQ calculados para o material de referência BEN-Basalt e os valores de TEL e PEL para água doce [17]. O valor orientador TEL (Threshold Effect Level), significa que concentrações abaixo deste valor são raramente associadas a efeitos biológicos adversos e PEL (Probable Effect Level), concentrações acima deste valor são frequentemente associadas a efeitos biológicos adversos.

O grau de contaminação química do sedimento, com vistas à proteção da vida aquática, é classificado segundo os valores guias TEL e PEL estabelecidos pelo Environmental Canada [17] para arsênio, metais pesados e compostos orgânicos.

As estações de 1 a 6 estão localizadas no estuário de Cananéia e as estações de 07 a 11, na região de Iguape, próximas ao canal do Valo Grande.

Nas amostras coletadas no VERÃO (Tabela 2), para os elementos determinados por INAA as estações 4, 5, 10 e 11 foram as que apresentaram as maiores concentrações. As estações 1, 4 e 5 apresentaram os maiores níveis de concentração com relação a esta região de coleta. Já as estações 10 e 11, que estão localizadas próximo ao Canal do Valo Grande, apresentaram os maiores valores para todos os elementos analisados nas amostras coletadas no VERÃO (Tabela 2).

Para o elemento Cd a estação 2 apresentou valor de concentração abaixo do LD; a estação 4 foi a que apresentou maior concentração do elemento, mas como as demais estações os valores estão abaixo do TEL, ou seja, as concentrações encontradas raramente vão estar associadas a efeitos biológicos adversos. Este comportamento se evidencia devido à baixa ocorrência deste elemento na região e a baixa utilização por processos industriais locais.

Já para Pb foram observadas concentrações abaixo do LD nas estações 2 e 3, e duas estações apresentaram concentrações acima do TEL (estações 10 e 11), mas abaixo do PEL. Esse resultado indica possíveis efeitos biológicos adversos à biota e uma contribuição antrópica na região das estações de coleta que estão localizadas na saída do canal do Valo Grande, de origem possivelmente da mineração que ocorria na bacia do Rio Ribeira de Iguape. As concentrações de Pb nas estações de Cananéia foram sempre inferiores as de Iguape, confirmando essa hipótese.

Nas amostras coletadas no INVERNO (Tabela 3) não houve coleta na estação 10. Para os elementos determinados pela técnica INAA, novamente a estação 11 continuou apresentando altas concentrações e as estações 4 e 5, localizadas no estuário de Cananéia, novamente apresentaram as mais altas concentrações do que as amostras do INVERNO sugerindo, portanto, uma possível ação antrópica nos pontos de coleta.

Em geral, as concentrações encontradas para essas estações pela técnica de INAA foram maiores no verão do que no inverno. Os resultados obtidos para as estações de 07 a 11 (Iguape) (Tabela 3) apresentaram altos valores de concentração em ambos os períodos, para todos os elementos. Isso pode ser indicativo da influência do Valo Grande, que estaria trazendo uma contribuição antrópica para esses locais.

Para o elemento Cd as estações 1, 2 e 3 apresentaram valores abaixo do LD, e as demais estações de coleta valores abaixo do TEL ($0,7 \text{ mg kg}^{-1}$), onde novamente, as concentrações encontradas raramente vão estar associadas a efeitos biológicos adversos assim como ocorrido nas amostras coletadas no VERÃO (Tabela 2).

As concentrações obtidas para o elemento Pb nas estações 1, 2 e 3 apresentaram valores abaixo do LD; as outras estações de coleta apresentaram valores abaixo de TEL ($30,2 \text{ mg kg}^{-1}$) e a estação 08 foi a que apresentou o maior valor de concentração. Os valores de concentração obtidos para as amostras coletadas no inverno (Tabela 3) foram bem menores do que as do verão (Tabela 2).

Tabela 2. Concentrações e desvios dos elementos determinados por INAA (mg kg^{-1}) e GF AAS (Cd e Pb) (mg kg^{-1}), para amostras de sedimentos coletadas no VERÃO/2009 e valores de UCC[15], TEL e PEL para água doce [17]

Amostra	K	Mg	Mn	Na	Ti	V	Cd	Pb
EST1	9884 ± 573	6121 ± 957	227 ± 3	7280 ± 494	2148 ± 480	20,2 ± 3,5	0,227 ± 0,001	3,44 ± 0,05
EST2	-	2414 ± 424	67 ± 0	4258 ± 160	1245 ± 335	5,0 ± 0,7	< LD	<LD
EST3	4680 ± 925	1661 ± 159	62 ± 2	3801 ± 108	861 ± 26	6,2 ± 0,3	0,025 ± 0,001	<LD
EST4	9844 ± 1209	10710 ± 68	397 ± 14	10550 ± 673	3310 ± 491	40,4 ± 3,5	0,39 ± 0,06	16,5 ± 0,1
EST5	2464 ± 216	7619 ± 328	228 ± 6	7805 ± 421	3643 ± 483	48,9 ± 5,3	0,025 ± 0,003	4,86 ± 0,02
EST6	5155 ± 305	1474 ± 223	53 ± 2	1663 ± 39	967 ± 148	7,0 ± 1,9	0,301 ± 0,003	0,38 ± 0,04
EST7	10615 ± 261	-	358 ± 11	1708 ± 56	3606 ± 654	37,1 ± 4,8	0,045 ± 0,009	4,36 ± 0,03
EST8	-	4456 ± 851	610 ± 4	2741 ± 26	2696 ± 214	25,1 ± 1,1	0,043 ± 0,003	6,09 ± 0,06
EST9	10984 ± 1129	5247 ± 780	322 ± 7	2265 ± 137	2482 ± 49	30,6 ± 0,1	0,028 ± 0,004	8,1 ± 0,9
EST10	16962 ± 2227	19346 ± 2354	1295 ± 9	5361 ± 153	5874 ± 334	58,5 ± 2,1	0,119 ± 0,002	32,76 ± 0,06
EST11	14420 ± 670	22150 ± 2020	539 ± 30	2337 ± 30	4731 ± 95	84,2 ± 0,8	0,101 ± 0,003	64,1 ± 0,5
UCC	28650	13510	527	25670	3117	53	0,102	17
TEL	-	-	-	-	-	-	0,7	30,2
PEL	-	-	-	-	-	-	4,21	112
LD	325	307	0,6	8,7	52,5	0,5	0,007	0,066
LQ	975	920	1,8	26	158	1,6	0,009	0,248

Tabela 3. Concentrações e desvios dos elementos determinados por INAA (mg kg^{-1}) e GF AAS (Cd e Pb) (mg kg^{-1}), para amostras de sedimentos coletadas no INVERNO/2008, valores de UCC[15] e TEL e PEL para água doce [17]

Amostra	K	Mg	Mn	Na	Ti	V	Cd	Pb
EST1	2648 ± 145	-	75 ± 3	2576 ± 88	925 ± 45	-	<LD	<LD
EST2	4299 ± 2288	-	56 ± 1	2334 ± 129	1076 ± 50	2 ± 0,1	<LD	<LD
EST3	4413 ± 463	1785 ± 67	32 ± 4	3006 ± 54	799 ± 167	2 ± 0,1	<LD	<LD
EST4	26322 ± 15548	10971 ± 2427	453 ± 0	14839 ± 352	3256 ± 356	39 ± 1	0,04 ± 0,04	8,8 ± 1,4
EST5	26532 ± 9120	8572 ± 138	273 ± 9	5554 ± 6329	2739 ± 148	31 ± 1	0,150 ± 0,002	4,8 ± 0,2
EST6	4896 ± 606	459 ± 0,1	103 ± 11	1753 ± 1	1063 ± 99	4 ± 0,3	0,021 ± 0,009	2,9 ± 0,2
EST7	4866 ± 65	3561 ± 133	215 ± 39	1468 ± 49	2294 ± 43	18 ± 1	0,011 ± 0,004	2,3 ± 0,2
EST8	-	12698 ± 1165	782 ± 3	3856 ± 134	4510 ± 478	58 ± 3	0,11 ± 0,002	13,8 ± 0,5
EST9	-	1552 ± 20	86 ± 1	1800 ± 83	1217 ± 159	9 ± 1	0,0032 ± 0,0001	1,90 ± 0,01
EST11	15440 ± 2529	2785 ± 320	108 ± 5	2519 ± 65	1713 ± 207	11 ± 1	0,038 ± 0,001	1,93 ± 0,01
UCC	28650	13510	527	25610	3117	53	0,102	17
TEL	-	-	-	-	-	-	0,6	35
PEL	-	-	-	-	-	-	3,5	91,3
LD	325	307	0,6	8,7	52,5	0,5	0,007	0,066
LQ	975	920	1,8	26	158	1,6	0,009	0,248

3.1. Cálculo do Fator de Enriquecimento

As Tabelas 4 e 5 apresentam os valores do FE calculados para as amostras coletadas no VERÃO e no INVERNO, respectivamente, utilizando-se como valores de referência os valores do UCC [15], conforme descrito no item 2.5. Este fator auxilia a uma melhor interpretação dos resultados, com a finalidade de identificar possível contribuição antrópica na região de estudo.

Os valores de $0,5 < \text{FE} < 1,5$ são indicativos de origem natural ou intemperismo para esses elementos. Os valores de $\text{FE} > 1,5$ correspondem à influência antrópica e quanto maior o valor de **FE**, maior o grau de poluição para o elemento em questão [16].

Comparando-se os valores de FE para as amostras VERÃO/2009 e INVERNO/2009, observou-se que os valores foram maiores para as amostras coletadas no VERÃO/2009.

A maioria dos elementos analisados apresentou valores de $0,5 < \text{FE} < 1,5$, para a maioria das estações de amostragem, com exceção do elemento **Na** que apresentou valores de $\text{FE} < 0,5$, nas estações 07 a 11.

Valores de $\text{FE} > 1,5$ foram encontrados para os elementos **K** (estação 6), **Mn** (estações 2 e 8), **Na** (estação 2), **Ti** (estações 1, 2, 3, 4, 6, 7 e 8) e **Mg** (estação 2). Desses elementos os maiores valores de **FE** foram encontrados para o **Ti**. A estação 2 (Cananéia), apresentou valores de $\text{FE} > 1,5$ para os elementos **Mg**, **Mn**, **Na** e **Ti**.

Tabela4. Valores de FE para amostras coletadas no VERÃO, utilizando como valores de referência UCC [15]

Fator de Enriquecimento UCC / Amostras VERÃO						
Amostra	K	Mn	Na	Ti	V	Mg
EST 1	0,9	1,1	0,7	1,7	0,9	1,1
EST 2		1,7	2,3	5,4	1,3	2,4
EST 3	1,5	1,1	1,3	2,5	1,0	1,1
EST 4	0,5	1,1	0,6	1,5	1,1	1,1
EST 5	0,1	0,5	0,3	1,2	1,0	0,6
EST 6	1,9	1,1	0,7	3,2	1,4	1,1
EST 7	0,5	1,0	0,1	1,7	1,0	
EST 8		2,7	0,2	2,0	1,1	0,8
EST 9	0,6	1,0	0,1	1,3	0,9	0,6
EST 10	0,3	1,3	0,1	1,0	0,6	0,7
EST 11	0,3	0,6	0,1	0,8	0,9	0,9

0,5<FE<1,5

FE>1,5

Tabela 5. Valores de FE para amostras coletadas no INVERNO, utilizando como valores de referência UCC [15]

Fator de Enriquecimento UCC / INVERNO						
Amostra	K	Mn	Na	Ti	V	Mg
EST 1	1,1	1,7	1,2	3,6		
EST 2	2,8	2,0	1,7	6,4	0,7	
EST 3	3,0	1,2	2,3	5,0	0,7	2,6
EST 4	1,2	1,1	0,8	1,4	1,0	1,2
EST 5	1,5	0,8	0,3	1,4	0,9	1,0
EST6	0,5	0,5	0,2	0,9	0,2	0,1
EST7	0,6	1,4	0,2	2,6	1,2	0,9
EST8		1,0	0,1	1,0	0,7	0,6
EST9		1,0	0,4	2,3	1,0	0,7
EST11	2,1	0,8	0,4	2,1	0,8	0,8

0,5<FE<1,5

FE>1,5

As amostras coletadas no período de INVERNO apresentaram, para a maioria dos elementos analisados, valores de $0,5 < FE < 1,5$, para a maioria das estações de amostragem, com exceção do elemento **Na** que apresentou valores de $FE < 0,5$, nas estações 01, 05, 06 a 11.

Valores de $FE > 1,5$ foram encontrados para os elementos **K** (estação 2, 3, 5 e 11), **Mn** (estações 01 e 02), **Na** (estações 2 e 3), **Ti** (estações 1, 2, 3, 7, 9 e 11) e **Mg** (estação 2). Novamente, desses elementos os maiores valores de FE foram encontrados para o **Ti** e a estação 2 (Cananéia), a que apresentou valores de $FE > 1,5$ para um maior número de elementos (**K, Mn, Na e Ti**).

Conforme já dito anteriormente, se $0,5 < FE < 1,5$ é indicativo que a concentração do elemento está provavelmente relacionada à origem natural ou intemperismo; valores acima de **1,5** indicam contribuições antropogênicas. Quanto maior o valor de FE , mais grave a contribuição antropogênica [16].

4. CONCLUSÃO

Concluiu-se que a técnica INAA se mostrou adequada na análise dos elementos propostos por este trabalho em sedimentos estuarinos da região Estuarino Lagunar de Cananéia Iguape. O elemento Cu não foi analisado, pois as concentrações das amostras se encontravam abaixo do LD da técnica de INAA, para esse elemento. Os resultados obtidos mostraram valores mais elevados para as amostras coletadas no período de VERÃO em relação às amostras coletadas no período de INVERNO, resultado semelhante ao obtido por [8] evidenciando uma possível interferência climática, bioquímica e hidrodinâmica nas concentrações de elementos traço. Os valores de Cd foram inferiores aos valores de TEL em todas as estações, nas duas campanhas. As concentrações de Pb nas estações de Cananéia foram sempre inferiores as de Iguape, confirmando a influência da mineração que ocorria na bacia do Rio Ribeira de Iguape. Podemos concluir que há ação antrópica no entorno da Ilha de Cananéia, principalmente na estação 2, que mostrou os maiores valores de FE para a maioria dos elementos analisados e no estuário de Iguape, principalmente na saída do canal do Valo Grande (estações 10 e 11), região esta que necessita de mais estudos, sobre possíveis interferências climáticas, bioquímicas e hidrodinâmicas sobre o aporte de metais e elementos-traço nos sedimentos de fundo na região da Ilha de Cananéia e Iguape, como também e a influência do canal do Valo Grande.

REFERÊNCIAS

1. KUNO, A.; SAMPEI, K.; MATSUO, M.; YONEZAWA, C.; MATSUE, H.; SAWAHATA, H., "Vertical Distribution of Elements in non-polluted estuarine sediments determined by neutron induced prompt gamma-ray and instrumental neutron activation analyses.", *Journal of Radionanalytical and Nuclear Chemistry*, **239(3)**, pp. 587-590 (1999).
2. SHOLKOVITZ, E.; SZYMCAK, R., "The Estuarine Chemistry of Rare earth elements: Comparison of Amazon, Fly, Sepik and Gilf os Papua Systems.", *Earth and Planetary Scienc Letters*, **179**, pp.299-309 (2000).
3. SAITO, R.T.; FIGUEIRA, R.C.L.; TESSLER, M.G.; CUNHA, I.I.L., "Geochronology of sediments in the Cananeia-Iguape estuary and in southern continental shelf of São Paulo State, Brazil.", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **250(1)**, pp. 109-115 (2001b).
4. AMORIM, E. P.; FAVARO, D. I. T.; BRAGA, E. S., "Avaliação dos teores biodisponíveis de Cd, Pb, Ni e Zn em sedimentos da Região do Complexo Estuarino- Lagunar de Cananéia- Iguape (SP), utilizando a Técnica ICP OES.", *Congresso de Geoquímica*, Ouro Preto-MG, 12, 18-22 de outubro, **1**, pp. 2-3 (2009).
5. apud, CHAMPMAN, P. M; HORTELLANI, M. A.; SARKIS, J. E. S., "Avaliação da Contaminação por Elementos Metálicos dos Sedimentos do Estuário Santos – São Vicente.", *Química Nova*, São Paulo, **31**, 10-19 (2008).
6. BEVILACQUA, J. E., *Estudos Sobre a Caracterização e a Estabilidade de amostras de Sedimento do Rio Tietê*, S.P., Tese de Doutorado, Instituto de Química, São Paulo - Brasil (1996).
7. SAITO, R. T.; FIGUEIRA, R. C. L.; TESSLER, M. G.; CUNHA, I. I. L., "Níveis de Chumbo, Cobre e Zinco em Amostras de Sedimentos do Sistema Costeiro Cananéia-Iguape (São Paulo, Brasil).", *Congresso Brasileiro de Geoquímica*, Curitiba-PR, 21-26 de outubro (2001a).
8. AMORIM, E.P.; FAVARO, D.I.T.; Braga, E. S.; BERBEL, G.B.B., "Assessment of Metal and Trace Element Concentrations in the Cananéia Estuary, Brazil, by Neutron Activation and Atomic Absorption Techniques.", *Journal of Radionalytical and Nuclear Chemistry*, **278(2)**, pp. 485-489 (2008).
9. ARMELIN, M.J.A; SAIKI, M., "INAA Applied to the Multielemental Characterization of a Sedimentary Column: a Contribution to Oceanographic Studies.", *Journal Radioanal. Nuclear Chemistry*, **282**, pp.91-94 (2009).

10. ZAMBETTA, P. M. A., *Espécies Químicas Inorgânicas (Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb e Sn) no Sedimento e nos Sólidos em Suspensão do rio Corimbataí, SP*, Universidade de São Paulo Escola Superior de Agricultura “Luiz Queiroz”. Piracicaba - Brasil (2006).
11. BODE, P., *Instrumental and organizational aspects of a neutron activation analysis laboratory*, Interfaculty Reactor Institut, Delft, Netherlands, pp. 147 (1996).
12. USEPA – United States Environmental Protection Agency. Method SW-846 3051A: *Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils*, Revision 1. U.S.: U.S.EPA, (2007).
13. AUNDRY, S., SCHAEFER, J., BLANC, G., JOUSNNEAU, “J.-M., Fifty-year sedimentary record of heavy-metal pollution (Cd, Zn, Cu, Pb) in Lot River reservoirs (France).”, *Environ. Pollut.* **132** pp.413-426 (2004).
14. GOMES, F.C., GODOY, J.M., GODOY, M.L.D.P, CARVALHO, Z.L., LOPES, R.T., SANCHEZ-CABEZA, J.A., LACERDA, L.D., “WASSERMAN, J.C. Metal concentration, fluxes, inventories and chronologies in sediments from Sepetiba and Ribeira Bays: A comparative study.”, *Marine Pollution Bulletin*, **59**, pp.123-133 (2009).
15. WEDEPOHL, K. H., “The composition of the continental crust.”, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, pp.1217 – 1232 (1995).
16. ZHANG, J. & Liu C. L., “Riverine composition and estuarine geochemistry of particulate metals in China – weathering features, anthropogenic and chemical fluxes.”, *Estuarine Coastal and Shelf Science*, **54(6)**, pp.1051–1070 (2002).
17. “Environmental Canada: Canada water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. Summary Tables”, <http://www.ec.gc.ca> (1999).