AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Determinação de radionuclídeos naturais (Ra-226, Pb-210, Ra-228, K-40) e artificial (Cs-137) em sedimentos de superfície do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape

GLEYYKA JULLYMARY DAMASCENO DE JESUS

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Aplicações

Orientadora:

Profa. Dra. BARBARA PACI MAZZILLI

São Paulo

2019

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**Determinação de radionuclídeos naturais (Ra-226, Pb-210, Ra-228, K-40) e
artificial (Cs-137) em sedimentos de superfície do Complexo Estuarino-Lagunar de
Cananéia-Iguape**

GLEYKA JULLYMARY DAMASCENO DE JESUS

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Aplicações**

Orientadora:
Profa. Dra. BARBARA PACI MAZZILLI

Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN

São Paulo
2019

Fonte de Financiamento: CNPq

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho,
para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Como citar:

JULLYMARY DAMASCENO DE JESUS, G. ***Determinação de radionuclídeos naturais Ra-226, Pb-210, Ra-228, K-40 e artificial (Cs-137) em sedimentos de superfície do complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape***. 2019. 78 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: <www.teses.usp.br> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

JULLYMARY DAMASCENO DE JESUS, GLEYKA

Determinação de radionuclídeos naturais Ra-226, Pb-210, Ra-228, K-40 e artificial (Cs-137) em sedimentos de superfície do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape / GLEYKA JULLYMARY DAMASCENO DE JESUS; orientadora BARBARA PACI MAZZILLI. -- São Paulo, 2019.

78 p.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Aplicações) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2019.

1. radionuclídeos naturais. 2. radionuclídeos artificiais. 3. sedimentos. 4. radiação de fundo. 5. estuário. I. PACI MAZZILLI, BARBARA, orient. II. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

GLEYKA JULLYMARY DAMASCENO DE JESUS

**DETERMINAÇÃO DE RADIONUCLÍDEOS NATURAIS (Ra-226, Pb-210, Ra-228,
K-40) E ARTIFICIAL (Cs-137) EM SEDIMENTOS DE SUPERFÍCIE DO COMPLEXO
ESTUARINO-LAGUNAR DE CANANÉIA-IGUAPE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Tecnologia Nuclear da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Data: ____/____/____

Banca Examinadora

Prof. Dra.: _____

Instituição: _____ Julgamento: _____

Prof. Dra.: _____

Instituição: _____ Julgamento: _____

Prof. Dra.: _____

Instituição: _____ Julgamento: _____

**Dedico este aos meus pais Cleusa e Flávio, a
meu irmão Flávio Jr e à minha irmã Bruna
(*in memoriam*).**

AGRADECIMENTOS

À Dra. Barbara Paci Mazzilli, pela paciência, carinho, amizade, dedicação, confiança e incentivo na orientação deste trabalho. Por estar presente em todos os momentos de dificuldades e dúvidas, sempre disposta a me ajudar. Sem sua orientação, não teria concretizado este trabalho.

À Dra. Cátia Heloisa Rosignoli Saueia, por acreditar em meu potencial para realização e conclusão desta parte tão importante da minha vida. Agradeço por ter me dado a oportunidade de fazer parte do IPEN, pela confiança me dada, por todos conselhos, ideias, paciência, pela disposição e vontade de ensinar, pela amizade, sou eternamente grata. Um dia quero ser metade da profissional que você é.

Ao Dr. Marcelo Bessa Nisti, agradeço por toda a paciência, conselhos, ideias, confiança, amizade, pelos momentos de risos, discussões estabelecidas, disponibilidade e ajuda indispensáveis para execução deste trabalho. Agradeço por me fazer enxergar além do cartesiano, e ampliar meus conhecimentos com toda essa dedicação em ensinar. Agradeço por ser um verdadeiro professor.

À minha família, em especial meus pais Cleusa e Flávio Damasceno de Jesus, meu irmão Flávio Damasceno de Jesus Júnior e minhas avós Lindaura e Eci. Agradeço por acreditarem em mim, e me darem força para continuar em meio de todas as dificuldades enfrentadas, meu amor por vocês é incondicional.

Ao Douglas Barbosa (Dodi) e Magnólia Barbosa (Magna) por estarem presente em minha vida neste momento tão importante, sou grata pelos conselhos, apoios, risos, pelos momentos de choro e angústia, pelos abraços e por me ajudarem a ser uma pessoa mais forte e melhor. Vocês entraram em minha vida para deixa-la muito mais especial. Sou eternamente grata por terem um papel importante na minha vida.

À MSc. Laíssa Adriana Bonifacio (Lalai), pela amizade, companheirismo, ensinamentos, risadas, conselhos, carinho, momentos de descontração, pelas cantorias e por me obrigar a escutar aquelas músicas “bad”, em especial Los Hermanos.

À Graziela Mendonça (Grazi), Gabriel Beraldo (Gabys), Guilherme Reis (Gui) pela amizade, discussões, conselhos, risos. É tão bom tê-los como amigos.

Aos amigos que conquistei nesta jornada no IPEN: Marcia, Vanessa, Sandro, Heleine, obrigada!

À Dra. Marcia Pires de Campos, Dra. Sandra Regina Damatto, Dra. Brigitte Roxana Soreanu Pecequilo, Dra. Fernanda Cavalcante, Dr. Tallysson Alvarenga e a todos os alunos e funcionários do Laboratório de Radiometria Ambiental.

Ao Dr. Paulo Sérgio Cardoso da Silva por ser integrante da minha banca de seminário de área, suas contribuições foram de extrema importância para a realização deste trabalho.

Ao Dr. Vitor Gonzalez Chiozzini, que gentilmente cedeu as amostras de sedimentos analisadas neste trabalho.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), pela oportunidade e infraestrutura para realização desta pesquisa.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de mestrado para a realização deste trabalho.

Obrigada a todos que de uma forma ou de outra enriqueceram com a companhia, convivência, e contribuíram com o meu crescimento profissional e pessoal.

“Um cientista no seu laboratório não é apenas um técnico: é, também, um menino colocado à frente de fenômenos naturais que impressionam como se de um conto de fadas se tratassem”!

Marie Curie

RESUMO

de JESUS, Gleyka J. D. *Determinação de radionuclídeos naturais (Ra-226, Pb-210, Ra-228, K-40) e artificial (Cs-137) em sedimentos de superfície do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape*. 2018. 75 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN – CNEN/SP. São Paulo.

O Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape, localizado no sul do Estado de São Paulo, Brasil, é uma área protegida reconhecida pela UNESCO como parte da Reserva da Biosfera, devido à sua importância como um ecossistema natural. Esta região sofreu mudanças importantes devido à abertura do Canal Valo Grande, ligando o rio Ribeira de Iguape ao Complexo, ocasionando a entrada de contaminantes no ecossistema. Para aprofundar os estudos deste ecossistema foi aprovado um Projeto de Pesquisa “Estudo ambiental de sistemas costeiros expostos a importantes ações antrópicas na região sudeste por meio de ferramentas biogeoquímicas”. Este projeto teve como objetivo utilizar ferramentas biogeoquímicas no estudo de sistemas costeiros sujeitos a importantes influências antrópicas provenientes de ocupação do solo para fins de urbanização, agricultura, atividades industriais, reforma/instalação de estruturas portuárias e de exploração da plataforma costeira, sem deixar distante, as recomendações das ações de preservação e manejo que se fazem necessárias nas áreas costeiras. Dentro do escopo deste Projeto, o presente trabalho objetivou determinar a concentração dos radionuclídeos naturais Ra-226, Pb-210, Ra-228, K-40 e artificial Cs-137 em 34 amostras de sedimentos de superfície coletadas no Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape. As amostras foram medidas por espectrometria gama, utilizando um detector Germanio Hiperpuro-HPGe. Os valores de concentração média obtidos nos sedimentos de superfície para o Ra-226 foi de $14,2 \pm 8,7 \text{ Bq kg}^{-1}$; para o Pb-210 foi de $31,1 \pm 30,4 \text{ Bq kg}^{-1}$; para Ra-228 de $19,2 \pm 14,9 \text{ Bq kg}^{-1}$ e para o K-40 $318 \pm 119 \text{ Bq kg}^{-1}$. Os resultados obtidos indicaram que não há contaminação antropogênica e que esses valores podem ser considerados como níveis basais da região. Entretanto, os resultados obtidos para o desvio padrão relativo apresentaram valores altos, indicando grande dispersão dos resultados em torno do valor médio. Essa grande dispersão decorre principalmente das características

físicas e químicas dos vários ecossistemas aonde foram amostrados os sedimentos. A Análise de Componentes Principais obtidos através da matriz de correlação de Pearson mostrou que em grande parte dos pontos amostrais, os radionuclídeos estudados estão presentes predominantemente na porção argila + silte e agregados à matéria orgânica. Dentro deste conjunto de pontos amostrais, foi possível evidenciar três pontos *outliers*, o ponto amostral MY3 que apresenta correlação mais positiva com as variáveis concentração de Ra-226 e Ra-228 e os pontos amostrais Pedra do Tombo e R6 que apresentaram maior correlação com a fração argila + silte e matéria orgânica. Já os demais pontos amostrais apresentaram correlação positiva com a variável areia, o que indica um padrão hidrodinâmico fortemente influenciado pelas correntes geradas pelas oscilações das marés e pela salinidade da água nesses locais. As maiores concentrações dos radionuclídeos no ponto amostral Pedra do Tombo, são devidas ao fato desse ponto apresentar altos teores de sedimentos pelíticos, alternância no fluxo de energia, ocorrendo alterações no sentido e intensidade do fluxo de água, permitindo a deposição dos sedimentos finos. Além do mais, esse local apresenta um afunilamento, que dificulta a passagem das frações finas que acabam se acumulando, facilitando a deposição dos radionuclídeos. Os resultados obtidos para o Cs-137 variaram entre $<0,5$ e $3,2 \text{ Bq kg}^{-1}$. Dos resultados obtidos para a concentração do Cs-137 nas 34 amostras analisadas, 93% se encontram abaixo da concentração mínima detectável. A análise estatística dos resultados obtidos para o Cs-137, por meio do software ProUCL, permitiu avaliar a concentração média do conjunto de dados amostrados. O valor obtido para o terceiro quartil ($0,8 \text{ Bq kg}^{-1}$) pode ser utilizado como o valor recomendado mais representativo da radiação de fundo da região.

Palavras-Chave: radionuclídeos naturais; radionuclídeos artificiais; sedimentos; radiação de fundo; estuário.

ABSTRACT

de JESUS, Gleyka J. D. **Determination of natural (Ra-226, Pb-210, Ra-228, K-40) and artificial (Cs-137) radionuclides in surface sediments of the Cananéia-Iguape Estuarine-Lagunar Complex.** 2018. 75 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN – CNEN/SP. São Paulo.

The Cananéia-Iguape Estuarine-Lagunar Complex, located in the south of the State of São Paulo, Brazil, is a protected area recognized by UNESCO as part of the Biosphere Reserve, due to its importance as a natural ecosystem. This region underwent important changes due to the opening of the Valo Grande Channel, connecting the Ribeira de Iguape river to the Complex, causing contaminants to enter the ecosystem. In order to deepen the studies of this ecosystem, a Research Project entitled "Environmental study of coastal systems exposed to important anthropogenic actions in the southeast region by means of biogeochemical tools" was approved. This project aimed to use biogeochemical tools in the study of coastal systems stressed by anthropic influences such as land use for urbanization purposes, agriculture, industrial activities, renovation/installation of port structures and coastal shelf exploitation, keeping in mind, the recommendations given for the preservation and management necessary in the coastal areas. Within the scope of this project, the present work aimed to determine the concentration of the natural radionuclides Ra-226, Pb-210, Ra-228, K-40 and artificial Cs-137 in 34 samples of surface sediments collected in the Cananéia-Iguape Estuarine-Lagunar Complex. The samples were measured by gamma spectrometry using a Germanium Hyperpure - HPGe detector. The mean concentration values obtained in the surface sediments for Ra-226 were $14.2 \pm 8.7 \text{ Bq kg}^{-1}$; for Pb-210 was $31.1 \pm 30.4 \text{ Bq kg}^{-1}$; for Ra-228 of $19.2 \pm 14.9 \text{ Bq kg}^{-1}$ and for the K-40 $318 \pm 119 \text{ Bq kg}^{-1}$. The results indicated that there is no anthropogenic contamination and that these values can be considered as the base line of the region. However, the results obtained for the relative standard deviation presented high values, indicating a large dispersion of the results around the mean value. This large dispersion is mainly due to the physical and chemical characteristics of the ecosystems where the sediments were sampled. The Principal Component Analysis obtained from the Pearson correlation matrix showed that in most of the sampling points, the radionuclides are predominantly present in

the clay + silt portion and aggregated to the organic matter. Within this set of sampling points, it was possible to visualize three outliers, the sampling point MY3 that presented a more positive correlation with the Ra-226 and Ra-228 concentrations and the Pedra do Tombo and R6 sampling points that presented the highest correlation with the clay + silt and organic matter fraction. The other set of sampling points presented a positive correlation with sand, which indicates a hydrodynamic pattern strongly influenced by the currents generated by the tidal oscillations and by the salinity of the water in these locations. The highest concentration of radionuclides found in the Pedra do Tombo sampling point is due to the fact that this location presents high levels of pelitic sediments, alternation of energy flow, with changes in the direction and intensity of the water flow, allowing the deposition of fine sediments. Moreover, in this location the channel presents a narrowing, which hinders the flow of the fine fraction that ends up accumulating, facilitating the deposition of radionuclides. The results for Cs-137 ranged from <0.5 to 3.2 Bq kg^{-1} . From the results obtained for the concentration of Cs-137 in the 34 samples analyzed, 93% are below the minimum detectable concentration. The statistical analysis of the results obtained for the Cs-137, using the software ProUCL, allowed to evaluate the average concentration of the sampled data set. The value obtained for the third quartile (0.8 Bq kg^{-1}) can be used as the recommended value most representative of the background radiation of the region for Cs.

Key words: natural radionuclides; artificial radionuclides; sediments; background; estuarine.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	13
1.1 Descrição da região de estudo	15
1.1.1 Canal Valo Grande - Iguape	17
1.2 Justificativa do trabalho	20
1.3 Levantamento de dados de concentração dos radionuclídeos no Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape.....	20
2 OBJETIVOS.....	22
3 MATERIAL E MÉTODOS	23
3.1 Amostragem e armazenamento das amostras	23
3.2 Determinação de Ra-226, Pb-210, Ra-228, K-40 e artificial Cs-137 nas amostras de sedimento por Espectrometria Gama	25
3.2.1 Determinação do fator de auto-absorção do Pb-210.....	28
3.2.2 Cálculo da Concentração Mínima Detectável	28
3.3 Tratamento estatístico dos dados	29
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
4.1 Concentração de Unat, Ra-226, Pb-210, Th-232, Ra-228, K-40 nos sedimentos	31
4.1.1 Análise descritiva do conjunto de dados de concentração dos radionuclídeos.....	41
4.1.2 Comparação dos resultados de concentração dos radionuclídeos com dados de literatura	43
4.1.3 Análise de correlação do conjunto de dados de concentração dos radionuclídeos e os teores de areia, argila + silte e matéria orgânica.....	45
4.1.4 Carta de controle do conjunto de dados de concentração dos radionuclídeos.....	46
4.1.5 Análise de agrupamento do conjunto de dados de concentração dos radionuclídeos	48
4.1.6 Estudo das razões isotópicas.....	50
4.1.7 Análise de componentes principais.....	52
4.2 Concentração de Cs-137 nos sedimentos.....	54
4.2.1 Aplicação do método estatístico ProUCL para avaliação da concentração mais representativa de Cs-137 nos sedimentos	54
4.2.2 Correlação da concentração de Cs-137 no sedimento com o teor de matéria orgânica	56
4.2.3 Correlação da concentração de Cs-137 no sedimento com a composição granulométrica	59
5 CONCLUSÃO.....	61
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	64

1 INTRODUÇÃO

Devido às suas características geológicas e físico-químicas, os estuários são considerados ambientes extremamente susceptíveis à contaminação por metais e radionuclídeos. A mistura da água do mar com água ribeirinha modifica as características físico-químicas do estuário, proporcionando a formação e deposição de material particulado e contaminantes associados, retendo os sedimentos. Os estuários são corpos de água rasa e salobra, situados na desembocadura de vales fluviais afogados e podem ser considerados como evidências de submergência do continente ou de elevação do nível do mar (SUGUIO, 1980). Os estuários constituem fragmentos finos de rios que possuem drenagens exorreica, isto é, o escoamento das águas fluviais é contínuo até o mar ou oceano. Os estuários são identificados como uma extensão fluvial na zona costeira, possuindo geometria alongada, ou seja, é um ambiente de transição entre o continente e o oceano adjacente, no qual ocorre a diluição da água do mar pela água doce da drenagem continental. Na Figura 1.1 é apresentada uma planimetria da definição funcional de estuário.

Figura 1.1 – Planimetria da definição funcional de estuário

Fonte: ALFREDINI, P., ARASAKI, E., 2014.

Na literatura há diversas classificações de estuários, baseadas nas variações de salinidade ou da densidade da água, na amplitude de maré da área oceânica adjacente e nas características geomorfológicas.

A classificação de estuários baseada nos padrões de variação de salinidade descrita por PRITCHARD (1955) está relacionada à circulação de água dentro de estuários que sofre influência da vazão fluvial, ondas, marés e vento. O ambiente estuarino pode ser subdividido em três zonas com base na interação entre o prisma de maré e a vazão fluvial, sendo os principais fatores responsáveis pela circulação e padrão de sedimentação:

- Zona Estuarina Fluvial: nesta região a salinidade das águas é sempre <1 Unidades Práticas de Salinidade (UPS), mesmo assim os efeitos da maré são observados;
- Zona de turbidez máxima: Esta zona pode ser observada na região de salinidade entre 4 a 10 UPS;
- Zona Estuarina Costeira: Esta zona é localizada na região costeira adjacente, onde a salinidade que está sendo observada coincide com a salinidade oceânica.

O estuário quando é dominado pelo rio (forçante fluvial mais forte que a forçante de maré), ele é classificado como um estuário altamente estratificado ou de cunha salina. Segundo DYER (1997) neste tipo de estuário a salinidade das águas de superfície é bem menor que a salinidade das águas do fundo, apresentando uma diferença acentuada no perfil vertical de salinidade, assim a maior parte dos sedimentos provenientes de rios é transferida para a região oceânica na camada superior, assim pequena quantidade de sedimentação ocorre dentro do corpo estuarino.

De acordo com DYER (1997) se a forçante da maré for mais importante que a forçante fluvial, significa que o estuário é bem misturado. Possui perfil vertical de salinidade homogêneo, isto é, a salinidade das águas superficiais é igual à salinidade das águas de fundo. É importante salientar que neste caso a salinidade da água só variará lateralmente se ela for mais alta na região oceânica e mais baixa em direção ao continente. Se a forçante fluvial e de maré forem comparáveis, o estuário é classificado como parcialmente estratificado ou parcialmente misturado. Neste estuário o aumento de salinidade ocorre de maneira gradativa tanto na escala vertical quanto na horizontal.

Na zona de turbidez máxima os estuários de cunha salina e parcialmente estratificados podem apresentar um aspecto sedimentar distinto. Nesta zona os estuários

podem ser encontrados em diversos tamanhos e geometrias e são submetidos a distintos tipos de marés. Segundo DYER (1997), nesta zona um elevado volume de sedimento em suspensão pode ficar retido dentro do corpo estuarino, passando por diversas etapas antes da deposição final.

Sedimento é o resultado da deposição de detritos de rochas e/ou do acúmulo de detritos orgânicos ou da precipitação química, ou seja, ele pode ser considerado como um compartimento resultante da integração de todos os processos que ocorrem em um ecossistema aquático. O sedimento é um dos compartimentos mais importantes dos ecossistemas aquáticos continentais. Nos sedimentos há a ocorrência de processos biológicos, físicos e químicos, influenciando todo o sistema marinho. Quando os sedimentos se acumulam eles constituem o que denominamos de depósito sedimentar, pelo fato de ocorrerem em camadas separadas por juntas de estratificação, denominadas também fraturas de acabamento, ou de diáclases horizontais que nada mais são que interstícios existentes entre as camadas (GUERRA e TEIXEIRA GUERRA, 1997).

Nos estuários a deposição de sedimentos depende do tipo do processo de mistura do estuário. Na presença de uma cunha salina, grande parte dos sólidos é carregada para o mar e dissolvida no leito salino. Em um estuário parcialmente misturado os sedimentos ficam circulando e são depositados no próprio estuário, já para estuários bem misturados, o sedimento é depositado próximo a margem (RESTREPO, 2007).

1.1 Descrição da região de estudo

O Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape (Figura 1.2), situado ente as latitudes de 24°40'S e 25°05'S e as longitudes de 47°25'W e 48°10'W, encontra-se na subunidade sul do litoral do Estado de São Paulo e faz divisa com o estado do Paraná. Esta região faz parte da Área de Proteção Ambiental Cananéia-Iguape-Paranaguá e é reconhecida pela UNESCO como parte da Reserva da Biosfera, devido à sua importância como meio ambiente natural e de culturas tradicionais.

É uma região composta por um conjunto de ilhas próximas ao continente, sendo elas: Ilha de Cananéia, do Cardoso, Comprida e de Iguape, esta última uma ilha artificial que surgiu a partir da abertura do Canal do Valo Grande, na cidade de Iguape – porção norte do Complexo. Estas ilhas são banhadas por canais que se interligam e estabelecem

conexão com o Oceano Atlântico através das barras de Ararapira e Trapandé (próximos a cidade de Cananéia) e de Icapara e do Ribeira (próximos a cidade de Iguape).

A Ilha de Cananéia é separada do continente por um canal denominado Mar de Cubatão, ou Mar de Dentro e separada da Ilha Comprida pelo Mar de Cananéia, ou também conhecido como Mar de Fora. Estes dois canais são interligados na porção sul do Complexo pela Baía de Trapandé (TESSLER e SOUZA, 1998).

É uma região de clima subtropical, cuja temperatura do ar média anual é de 21,4°C, sendo em fevereiro a maior média mensal com 25,2°C e em julho a mais baixa com 17,8°C. O período de chuvas está relacionado com as estações do ano, com verões chuvosos e invernos secos. A precipitação média anual é maior que 2.200 mm, sendo o período mais chuvoso de dezembro a abril e o mais seco de maio a novembro (WAINER e COLOMBO, 1996).

Os setores Sul e Norte desse Complexo estão sujeitos a diferentes pressões antrópicas, de origens diversas. Historicamente na região norte, destaca-se a poluição causada pelas atividades de mineração datando do início do século XVII, sendo que dois séculos depois houve uma intensificação da exploração em relação ao Pb, tendo como cenário de fundo a Primeira Grande Guerra. Este fato foi observado pela primeira vez por TESSLER et al. (1987), que identificaram a presença de metais como Zn, Fe, Cu e Pb na água, estando o Pb presente na água em níveis até 730 vezes superior ao limite máximo recomendado para a preservação da vida aquática. Em relação ao sedimento, foi registrado o teor de 2.560 $\mu\text{g g}^{-1}$, ultrapassando em cerca de 164 vezes o limite estabelecido, qualificando-se, assim, o ambiente como altamente poluído (EYSINK et al., 1988). MAHIQUES et al. (2013) realizaram um levantamento histórico de 150 anos do aporte antrópico de metais no sedimento do Complexo Cananéia-Iguape, evidenciando vários níveis de contaminação. Portanto, o estudo da disponibilidade dos metais na região, a estimativa de sua fração disponível e seu comportamento na remobilização dos sedimentos tornou-se uma prioridade. Mais recentemente, TRAMONTE et al. (2015) avaliaram a disponibilidade dos metais Cu, Pb e Zn nos sedimentos do Complexo Cananéia-Iguape, por meio da sua associação com os componentes principais dos sedimentos.

Devido aos sedimentos possuírem grande capacidade de retenção de poluentes em sistemas aquáticos, mesmo quando estes componentes apresentam baixas concentrações nas águas, o estudo do comportamento dos radionuclídeos naturais e artificiais e sua

partição, quando relacionado a teores de outros parâmetros ambientais aquáticos e sedimentares como nutrientes (P e N), matéria orgânica e granulometria pode indicar o enriquecimento, a origem e as condições nas quais estes elementos sofreram os processos de ciclagem geoquímica, apontando o grau de influência natural e antrópica no sistema considerado, contribuindo para a avaliação ambiental e a gestão dos sistemas costeiros. Na Figura 1.2 é apresentada a localização do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape.

Figura 1.2 – Localização do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia – Iguape

Fonte: CHIOZZINI, V. G., 2017.

1.1.1 Canal Valo Grande - Iguape

O Valo Grande é um canal artificial aberto em 1837 (TELEGINSKI, 1994), onde o Rio Ribeira de Iguape e a região estuarina de Cananéia-Iguape se comunicavam. A construção desse canal foi responsável por alterações de parâmetros físicos, químicos e

biológicos da região. No ano de 1978 o canal Valo Grande foi fechado com uma barragem, com o objetivo de reestabelecer as condições ecológicas do Mar Pequeno. Essa barragem fez com que a região estuarina deixasse de sofrer influência do rio Ribeira de Iguape. Em 1995 essa barreira foi rompida por causa de uma enchente, ocasionando a liberação de fluxo de água doce ao Complexo Estuarino de Cananéia-Iguape.

Atualmente o canal artificial Vale Grande se encontra aberto. De acordo com BRAGA (1995) esta configuração atual introduz uma elevada taxa de água doce no sistema estudado, refletindo em variação de suas características halinas e em suas propriedades físico-químicas, alterando a estrutura ecológica da região. Segundo JAWORSKI (2010), próximo à cidade de Iguape os sedimentos são geralmente arenosos, porém quando se aproximam do Valo Grande se tornam silticos ou argilosos.

Na literatura há trabalhos que avaliam os impactos ambientais causados pela abertura do canal Valo Grande. TESSLER e FURTADO (1993) estudaram a dinâmica de sedimentação das feições de assoreamento da região lagunar de Cananéia-Iguape. Os autores concluíram que essas feições sedimentares podem estar ligadas a flutuações do nível do mar, além do processo hidrodinâmico atual. TESSLER e SOUZA (1998) estudaram a dinâmica sedimentar e feições sedimentares identificadas na superfície de fundo do Complexo Cananéia-Iguape. Os autores concluíram que as condições de baixa energia condicionam a formação de pequenas deformações de fundo, rugosidades, características de fluxo bidirecional, com as formas de fundo apresentando suas maiores dimensões dispostas transversalmente ao fluxo médio com pequenas ondulações paralelas a esse fluxo. BARCELLOS (2005) estudou a distribuição de matéria orgânica sedimentar e o processo sedimentar atual no Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape. O autor concluiu que os sedimentos da parte terminal do sistema estuarino refletem o domínio da ação marinha, correspondendo a uma zona de energia mais elevada. Já os sedimentos das margens e das áreas planas de baixa profundidade com domínio de sedimentos finos (argila e silte) evidenciam a influência de baixa a moderada energia, devendo as correntes possuir, nesses locais, velocidades relativamente pouco elevadas. No entanto, ao longo do eixo central da Bacia do Pina, do canal portuário e em pontos de maior profundidade no rio Capibaribe, os sedimentos são de granulometria mais grossa, o que denota existência de energia média a elevada, fazendo supor a existência de condições de correntes (fluviais e de maré) com intensidade apreciável. MAHIQUES et al. (2009) estudaram as influências antropogênicas em ambiente lagunar: abordagem *multiproxy* na foz do Valo Grande,

Complexo Cananéia-Iguape. Os autores concluíram que as mudanças ambientais foram essencialmente relacionadas à abertura do canal artificial de Valo Grande e implicaram em modificações significativas na salinidade, em mudanças nos padrões deposicionais de sedimentos e insumos de metais pesados. Os fatores de enriquecimento determinados ao longo da coluna sedimentar revelaram que, durante as atividades da indústria de mineração Plumbum, o ambiente apresentou níveis de Pb equivalentes a poluição moderada a significativa. Mesmo após o fim das atividades da indústria de mineração, a entrada de metais pesados, especialmente Cu e Pb, persiste, indicando a entrada contínua de metais pesados no rio Ribeira. MALUF (2009) estudou metais traços (zinco, cádmio e chumbo) em duas regiões do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape sob diferentes pressões antrópicas. O autor concluiu que o setor sul e norte apresentaram condições tróficas bastante distintas. O setor sul apresentou características típicas de ambiente estuarino, com misturas de água salobra e marinha. A influência dos movimentos de maré foi notada de forma mais intensa no setor sul. No setor norte, em Iguape, apesar de mais sutil, em termos de variação de salinidade, a variação da maré também foi acompanhada por pequenas variações nos demais parâmetros. A influência da descarga de água doce através do Valo Grande pôde ser sentida em todos os pontos de amostragem, tanto espacial como temporal, dentro do setor norte do Complexo. PISETTA (2011) estudou a circulação de material em suspensão no Mar Pequeno em Cananéia-Iguape. O autor concluiu que se considerarmos o Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape como um todo, as condições de transporte de fundo são de um ambiente de baixa energia, com alta resistência ao escoamento, e transporte sedimentar muito limitado. CHIOZZINI (2017) estudou a abundância, proveniência e padrões de distribuição elementar em sedimentos de superfície e perfis sedimentares no Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape, com ênfase aos elementos terras raras e seu significado ambiental. O autor concluiu que o complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape apresentou características hidroquímicas marcantes que diferenciaram as regiões norte e sul devido à introdução de águas do rio Ribeira de Iguape diretamente no estuário, através do canal do Valo Grande, uma interferência antrópica na região norte da área de estudo, cujos efeitos também influenciaram o aporte de material particulado e afetaram o padrão de distribuição dos sedimentos. Na região sul o estuário mostra-se bem conservado e os processos biogeoquímicos mostram-se mais atuantes.

1.2 Justificativa do Trabalho

Tendo em vista a importância do Complexo Estuarino-Laguna de Cananéia-Iguape, como parte da Área de Proteção Ambiental Cananéia-Iguape-Paranaguá reconhecida pela UNESCO como parte da Reserva da Biosfera e o comprometimento da região com a abertura do canal Valo Grande foi aprovado um Projeto de Pesquisa “Estudo ambiental de sistemas costeiros expostos a importantes ações antrópicas na região sudeste por meio de ferramentas biogeoquímicas” FEBIOGEOQUIM (CNPq, 478890/2011-7). Este projeto teve como objetivo utilizar ferramentas biogeoquímicas no estudo de sistemas costeiros sujeitos a importantes influências antrópicas provenientes de ocupação do solo para fins de urbanização, agricultura, atividades industriais, reforma/instalação de estruturas portuárias e de exploração da plataforma costeira, sem deixar distante, as recomendações das ações de preservação e manejo que se fazem necessárias nas áreas costeiras. Dentro do escopo deste Projeto, CHIOZZINI (2017) analisou os teores dos elementos maiores e traços, além dos elementos terras raras em 34 amostras de sedimento da região. O presente trabalho objetivou complementar o estudo de CHIOZZINI (2017), analisando os teores de radionuclídeos naturais (Ra-226, Pb-210, Ra-228 e K-40) e artificiais (Cs-137) nas mesmas amostras.

1.3 Levantamento de dados de concentração dos radionuclídeos no Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape

Na literatura são encontrados vários trabalhos sobre a concentração de radionuclídeos no Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape. SAITO et al. (2001) determinaram Ra-226 e Pb-210, por espectrometria gama, em sedimentos marinhos do litoral Sul de São Paulo em Cananéia-Iguape; obtendo valores variando de 19,8 a 122,5 Bq kg⁻¹ para Pb-210 e de 5,1 a 15,1 Bq kg⁻¹ para Ra-226.

SAITO (2002) realizou um levantamento das concentrações de radionuclídeos (Ra-226, Pb-210, Po-210 e Cs-137) no Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape, no litoral sul do Estado de São Paulo; os valores variaram de 4,1 a 28,5 Bq kg⁻¹ para Ra-226, 6,1 a 167,5 Bq kg⁻¹ para Pb-210 e 0,2 a 5,9 Bq kg⁻¹ para Cs-137. O autor verificou grande influência do Rio Ribeira de Iguape, sendo os maiores níveis encontrados no canal do Valo Grande.

SAITO et al. (2003) estudaram os níveis de Pb-210 em sedimentos, águas e bioindicadores no estuário de Cananéia-Iguape; os valores variaram de 6,1 a 167,5 Bq kg⁻¹ para Pb-210. Os autores concluíram que as concentrações de Pb-210 em núcleos de sedimentos coletados no estuário de Cananeia-Iguape refletem a influência do rio Ribeira de Iguape e o possível impacto da agricultura.

SAITO et al. (2006) estudaram um modelo de sedimentação recente no Estuário Cananéia-Iguape e observaram que os níveis mais altos de metais medidos em sedimentos são devidos às atividades de mineração já existentes no local. Os valores variaram de 14,3 a 122,5 Bq kg⁻¹ para Pb-210 e 0,3 a 6,1 para Cs-137 Bq kg⁻¹.

JESUS et al. (2010) estudaram águas subterrâneas na avaliação de risco ambientais e de saúde em Cananeia, Iguape e Ilha Comprida. As concentrações mais altas de Ra-226 e Ra-228 foram obtidas nas águas subterrâneas na Ilha Comprida.

RIBEIRO et al. (2013) estudaram a distribuição de radionuclídeos em sedimentos do Complexo Estuarino de Cananeia-Iguape e constataram uma correlação entre os níveis de radionuclídeos e vários parâmetros dos sedimentos. Os valores variaram de 11,1 a 73,7 Bq kg⁻¹ para Th-232, de 108 a 574 Bq kg⁻¹ para K-40 e 0,2 a 3,5 Bq kg⁻¹ para Cs-137. Os autores concluíram que os níveis estão dentro do intervalo esperado para um sistema costeiro no hemisfério Sul.

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo principal realizar um levantamento dos níveis de concentração dos radionuclídeos naturais (Ra-226, Pb-210, Ra-228 e K-40) e artificiais (Cs-137) no Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape.

Como objetivos específicos pode-se ressaltar:

- Determinar a concentração dos radionuclídeos naturais Ra-226, Pb-210, Ra-228, K-40 e artificial Cs-137 nos sedimentos de superfície do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape por espectrometria gama;
- Correlacionar as concentrações dos radionuclídeos com a granulometria e matéria orgânica dos sedimentos e com a salinidade da água;
- Estudar as razões isotópicas dos radionuclídeos naturais;
- Identificar possíveis contribuições antrópicas e avaliar o grau de contaminação da região;
- Contribuir para um banco de dados sobre a concentração de radionuclídeos naturais e artificiais na região.

Este estudo integra o Projeto de Pesquisa “Estudo ambiental de sistemas costeiros expostos a importantes ações antrópicas na região sudeste por meio de ferramentas biogeoquímicas” FEBIOGEOQUIM (CNPq, 478890/2011-7), sob a coordenação da Dra. Elisabete S. Braga do Instituto Oceanográfico da USP. Este projeto visa utilizar ferramentas biogeoquímicas no estudo de sistemas costeiros sujeitos a importantes influências antrópicas provenientes de ocupação do solo para fins de urbanização, agricultura, atividades industriais, reforma/instalação de estruturas portuárias e de exploração da plataforma costeira, sem deixar distante, as recomendações das ações de preservação e manejo que se fazem necessárias nas áreas costeiras.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Amostragem e armazenamento das amostras

Os sedimentos de superfície foram amostrados utilizando um pegador de fundo em aço inox do tipo *Van Veen*, com área de $0,05 \text{ m}^2$, coletando-se alíquotas de cerca de 5 cm da camada superficial do sedimento, em cada uma das estações onde foi coletada a coluna d'água. Os sedimentos armazenados em potes plásticos permaneceram congelados a -20°C desde a data da coleta até o momento em que foram colocados em estufa a 60°C para secagem. Após obtenção de massa constante, os sedimentos foram levemente desagregados (não foram macerados para que não houvesse destruição de grânulos maiores como carbonatos e material vegetal). Na Figura 3.1 e Tabela 3.1 encontra-se o mapa contendo a posição das estações de coleta no complexo Estuarino Lagunar de Cananéia-Iguape e a identificação das amostras e massas disponíveis, respectivamente. A informação sobre a quantidade de amostra disponível será utilizada para facilitar na decisão sobre a metodologia a ser empregada para a determinação dos radionuclídeos.

Figura 3.1 - Localização dos pontos de amostragem (Projeto CNPq – FEBIOGEOQUIM)

Fonte: Google Earth.

Tabela 3.1 - Identificação das amostras, data de coleta e respectivas massas disponíveis

Amostra	Coordenada	massa (g)	Data coleta		Amostra	Coordenada	massa (g)	Data coleta
R1	24°40.843'S, 47°35.820'W	215	set/13		7	25°00.189'S, 47°54.113'W	175	set/13
R2	24°40.485'S, 47°34.933'W	140	set/13		8	25°00.492'S, 47°55.290'W	200	set/13
R3	24°40.588'S, 47°34.067'W	160	set/13		9	25°01.844'S, 47°54.918'W	420	set/13
R4	24°40.099'S, 47°33.945'W	90	set/13		10	25°03.265'S, 47°54.839'W	370	set/13
R6	24°41.628'S, 47°34.165'W	170	set/13		11	25°04.201'S, 47°56.036'W	250	set/13
MY1	24°41.669'S, 47°24.158'W	75	set/13		12	25°04.488'S, 47°58.926'W	355	set/13
MY2	24°41.985'S, 47°23.654'W	210	set/13		13	25°03.767'S, 48°01.093'W	115	set/13
MY3	24°42.298'S, 47°23.025'W	160	set/13		14	25°05.418'S, 48°01.138'W	335	set/13
MY4	24°42.703'S, 47°22.297'W	80	set/13		15	25°09.317'S, 48°01.984'W	95	set/13
1	24°40.478'S, 47°26.139'W	220	set/13		16	25°10.851'S, 48°01.404'W	150	set/13
2	24°41.730'S, 47°30.686'W	290	set/13		17	25°13.848'S, 48°01.471'W	390	set/13
3	24°42.168'S, 47°32.277'W	110	set/13		18	25°17.995'S, 48°05.664'W	140	set/13
4A	24°42.044'S, 47°34.028'W	410	set/13		MC1	25°04.720'S, 47°50.819'W	250	set/13
4	24°42.821'S, 47°33.750'W	325	set/13		MC2	25°05.109'S, 47°50.268'W	205	set/13
5	24°44.489'S, 47°35.949'W	275	set/13		MC3	25°05.241'S, 47°49.483'W	340	set/13
Pedra do Tombo	24°48.335'S, 47°40.910'W	125	set/13		MC4	25°05.362'S, 47°48.472'W	210	set/13
6	24°54.126'S, 47°48.525'W	360	set/13		MC5	25°05.512'S, 47°47.693'W	365	set/13

Fonte: autor da dissertação.

3.2 Determinação de Ra-226, Pb-210, Ra-228, K-40 e artificial Cs-137 nas amostras de sedimento por Espectrometria Gama

A espectrometria gama é uma técnica não destrutiva, que se baseia na interação da radiação emitida pela amostra com um detector, proporcionando a discriminação dos radionuclídeos emissores gama presentes nas amostras. O grande benefício desta técnica em relação à espectrometria alfa, por exemplo, é que possibilita o preparo da amostra de forma simples, sem a necessidade de um tratamento químico, além disso, possui caráter multielementar na discriminação das energias emitidas pelos radionuclídeos deste trabalho. Esta técnica foi usada neste trabalho para determinar a concentração dos radionuclídeos Ra-226, Pb-210, Ra-228, K-40 e artificial Cs-137.

As amostras de sedimento foram secas em estufa a 100 °C até massa constante, peneiradas em malha de 60 mesh e acondicionadas em frascos de polietileno com capacidade de 100 mL denominado F-100 e em recipientes cilíndricos, achatados de polietileno, com capacidade de 15g denominado plaqueta de petri, seladas e armazenadas por 30 dias para possibilitar o equilíbrio radioativo entre o Ra-226 e seus produtos de decaimento. As medidas de concentração de Ra-226, Pb-210, Ra-228, K-40 e artificial Cs-137 nas amostras de sedimentos foram feitas por meio da espectrometria gama, sendo para isso, utilizado um detector Germânio Hiperpuro (HPGe) GX4020 (40%) e GX2520 (20%) da marca CANBERRA, com eletrônica associada, por 150.000 segundos (Figura 3.2). O controle de qualidade do equipamento utilizado é realizado três vezes por ano, participando-se de um Programa Nacional de Intercomparação PNI de resultados, do Instituto de Radioproteção e Dosimetria IRD/CNEN.

Figura 3.2 – Detector Germânio Hiperpuro (HPGe)

Fonte: autor da dissertação.

O radionuclídeo Ra-226 foi determinado tomando-se o valor médio dos fotopicos de seus núclídeos filhos: Pb-214 (295,21 keV e 351,92 keV) e Bi-214 (609,31 keV e 1120,30 keV). O Ra-228 foi determinado pela medida da intensidade dos picos de 911,07 keV e 969,11 keV do Ac-228. O Pb-210 foi medido através do fotopico de 46,50 keV. Para o Pb-210 foi feito o cálculo de correção de auto-absorção utilizando o método descrito por CUTSHALL et al. (1983), devido à atenuação da radiação gama de baixa energia pela própria amostra. O K-40 foi determinado através do fotopico 1460 keV e o Cs-137 através de fotopico de 661,66 keV.

Para a determinação da curva de eficiência de contagem foram utilizados padrões de referência da Amersham.

A determinação da radiação de fundo do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape foi realizada medindo-se um frasco F-100 contendo água ultrapura na mesma geometria de contagem utilizada para as amostras.

Os espectros gama obtidos foram obtidos pelo programa emulador de multicanal Maestro (Maestro, 2001) e foram analisados com o programa WinnerGamma na plataforma do InterWinner (InterWinner, 2004), onde a concentração foi determinada a partir do conhecimento da área do pico da transição gama de interesse, da radiação de fundo para a transição gama considerada, da massa da amostra, da eficiência do detector e do tempo de contagem.

A concentração de Ra-226, Pb-210, Ra-228, K-40 e Cs-137, obtida por meio da espectrometria gama das amostras, foi calculada por meio da equação 3.1:

$$C = \frac{\text{Área} - \text{BG}}{m \cdot t \cdot E_f \cdot I_\gamma} \quad (3.1)$$

Em que:

C: concentração do radionuclídeo na amostra (Bq kg^{-1});

Área: área líquida do pico da transição gama considerada (contagens);

BG: área líquida da radiação de fundo para a transição gama considerada (contagens);

m: massa da amostra (kg);

t: tempo de contagem (s);

E_f : eficiência de contagem para a energia da transição gama considerada (cps dps^{-1});

I_γ : intensidade absoluta da transição gama considerada (%).

3.2.1 Determinação do fator de auto-absorção do Pb-210

A espectrometria gama é uma técnica não destrutiva que pode apresentar problemas quando são analisados radionuclídeos de baixa energia. Neste caso a baixa energia dos fótons emitidos apresenta baixo poder de penetração podendo interagir com a própria amostra e consequentemente, tem-se que levar em consideração a auto-absorção para que a atividade medida no detector seja correspondente à atividade real.

A correção da auto-absorção consiste na determinação da transmissão atenuada, colocando-se uma fonte de Pb-210 centralizada sobre a tampa do recipiente contendo as amostras e sobre a tampa do recipiente contendo água. O fator de auto-absorção foi calculado de acordo com a equação 3.2:

$$A/O = \frac{\ln\left(\frac{T}{I}\right)}{\left(\frac{T}{I} - 1\right)} \quad (3.2)$$

Em que:

A = atividade corrigida (Bq kg⁻¹);

O = atividade medida (Bq kg⁻¹).

Na equação (5.2) apresentada, T e I são as intensidades atenuadas através da amostra e de um recipiente contendo água, respectivamente. A intensidade atenuada T é definida como a diferença entre a medida da amostra com e sem a fonte de Pb-210 centralizada sobre a tampa do recipiente. O mesmo se aplica à intensidade atenuada I em relação ao recipiente contendo água.

3.2.2 Cálculo da Concentração Mínima Detectável

A sensibilidade da técnica de espectrometria gama, para uma determinada transição gama, foi representada pela concentração mínima detectável (CMD), que foi determinada pela medida da contagem do frasco F-100 com água ultra pura por

150000 segundos. O modelo utilizado para o cálculo foi apresentado por CURRIE (1968), conforme apresentado na seguinte equação 3.3:

$$CMD = 4,66 \frac{\sqrt{\text{Área}}}{Ef.m.t.I\gamma} \quad (3.3)$$

Em que:

CMD: concentração mínima detectável (Bq kg⁻¹);

ÁREA: área líquida da radiação de fundo para a transição gama considerada (contagens);

m: massa da amostra (kg);

t: tempo de contagem (s);

Ef: eficiência de contagem para a energia da transição gama considerada (cp dps⁻¹);

I_γ: intensidade absoluta da transição gama considerada (%);

4,66: número que expressa o nível de confiança associado de 95%.

3.3 Tratamento estatístico dos dados

Para auxiliar na interpretação dos resultados obtidos foram utilizadas as ferramentas de *Box Plot*, sumário gráfico, matriz de correlação de Pearson, carta de controle, análise de cluster, razão isotópica, componentes principais e ProUCL. O *Box Plot* é um recurso gráfico que é utilizado constantemente em pesquisa científica para resumir e analisar dados quantitativos. O sumário gráfico é utilizado para resumir dados numéricos com uma variedade de estatísticas. A matriz de correlação tem como objetivo analisar simultaneamente a relação entre variáveis aleatórias. O valor do coeficiente de correlação varia de -1 para 1. As cartas de controle são normalmente usadas para monitorar o desempenho de um processo de medição. Estas cartas/gráficos determinam estatisticamente uma faixa denominada Limite de Controle, esta faixa é limitada por uma linha superior (Limite Superior de Controle – LSC). A análise de Cluster é um procedimento da Estatística Multivariada que agrupa objetos em grupos homogêneos

denominados clusters, agrupamentos ou conglomerados. A razão isotópica em estudos geoquímicos baseia-se na existência de diferenças detectáveis na composição isotópica dos compostos que participam no processo em estudo. A partição ou discriminação de isótopos entre duas substâncias ou duas fases de uma mesma substância é conhecida como fracionamento isotópico (SCHULZ e ZABEL, 2000). O fracionamento pode ser resumido como um enriquecimento ou empobrecimento. A análise de componentes principais (ACP) é uma técnica estatística de análise que transforma linearmente um conjunto original de variáveis, inicialmente correlacionadas entre si em um conjunto consideravelmente menor de variáveis não correlacionadas que abrange a maior parte de informações do conjunto original, ou seja, é uma técnica que modifica um conjunto de variáveis. O ProUCL consiste em um método sugerido pela *U.S.EPA Calculating Upper Confidence Limits for Exposure Point Concentrations at Hazardous Waste Sites* (Cálculo de Limites de Confiança Superiores para Concentrações de Pontos de Exposição em Sites de Resíduos Perigosos) (U.S.EPA, 2002). Este método é baseado na determinação do Limite de Confiança Superior (*Upper Confidence Limit*). O UCL que permite avaliar a concentração média da radiação de fundo da região.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Concentração de Unat, Ra-226, Pb-210, Th-232, Ra-228 e K-40 nos sedimentos

Na Tabela 4.1 são apresentados os resultados das concentrações dos radionuclídeos Unat, Ra-226, Pb-210, Th-232, Ra-228, K-40 e Cs-137 encontrados nas amostras de sedimento superficial do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape, e as concentrações médias mundiais estabelecidas pela UNSCEAR (2000) e WEDEPOHL (1995). Os resultados de U e Th foram extraídos de CHIOZZINI (2017), que determinou a concentração de elementos traços e maiores nas mesmas amostras de sedimentos analisadas neste trabalho, dentro do escopo do projeto FEBIOGEOQUIM (CNPq, 478890/2011-7).

Tabela 4.1 - Concentração de Unat, Ra-226, Pb-210, Th-232, Ra-228, K-40 e Cs-137 (Bq kg^{-1}) em amostras de sedimentos

	Amostra	Unat*	Ra-226	Pb-210	Th-232*	Ra-228	K-40	Cs-137
rio Ribeira de Iguape	R1	$32,6 \pm 2,6$	$6,6 \pm 0,4$	$<6,5$	$27,7 \pm 0,86$	$8,1 \pm 0,8$	405 ± 18	$<0,6$
	R2	$15,6 \pm 1,0$	$14,1 \pm 0,6$	$<7,6$	$12,4 \pm 0,4$	17 ± 1	420 ± 19	$<0,7$
	R3	$14,3 \pm 1,0$	$8,5 \pm 0,4$	$<6,7$	$8,6 \pm 0,3$	$10,0 \pm 0,8$	480 ± 21	$<0,7$
	R4	$44,1 \pm 2,8$	$12,7 \pm 1,8$	$<11,1$	$39,3 \pm 1,3$	15 ± 2	361 ± 26	$<1,7$
	R6	$84,4 \pm 9,4$	$12,9 \pm 0,5$	$10,1 \pm 3,1$	$66,4 \pm 2,0$	$19,7 \pm 1,1$	416 ± 19	$<0,8$
mar adjacente ao norte do Complexo	MY1	24 ± 2	$15,1 \pm 1,9$	$6,9 \pm 5,2$	$14,2 \pm 0,5$	$18,1 \pm 2,3$	446 ± 32	$<1,7$
	MY2	$67,6 \pm 7,1$	$23,9 \pm 0,9$	$62,6 \pm 6,2$	$65,6 \pm 1,6$	$38,9 \pm 1,7$	408 ± 19	$<0,8$
	MY3	$87,2 \pm 7,1$	$43,3 \pm 1,5$	$54,8 \pm 5,8$	$66,0 \pm 1,6$	$64,9 \pm 2,4$	343 ± 16	$<1,0$
	MY4	$51,8 \pm 5,1$	$29,5 \pm 2,6$	$56,3 \pm 7,9$	$44,8 \pm 1,6$	$45,2 \pm 4,0$	348 ± 27	$<1,7$

* Os resultados de U e Th foram extraídos de CHIOZZINI (2017).

Continuação: Tabela 4.1 - Concentração de Unat, Ra-226, Pb-210, Th-232, Ra-228, K-40 e Cs-137 (Bq kg⁻¹) em amostras de sedimentos

	Amostra	Unat*	Ra-226	Pb-210	Th-232*	Ra-228	K-40	Cs-137
mar Pequeno/Iguape	1	36,5 ± 2,0	5,4 ± 0,3	<5,9	13,5 ± 0,7	6,0 ± 0,7	207 ± 10	<0,6
	2	35,7 ± 2,6	19,0 ± 0,8	29,7 ± 4,1	21 ± 1	27,1 ± 1,4	499 ± 23	<0,9
	3	17,1 ± 1,5	13,0 ± 1,7	7,3 ± 4,7	6,0 ± 0,1	11,5 ± 1,8	258 ± 22	<1,7
	4A	67,1 ± 4,1	9,6 ± 0,4	11,4 ± 2,8	36,4 ± 1,2	13,1 ± 0,8	308 ± 14	<0,6
	4	18,6 ± 1,0	6,4 ± 0,4	<7,3	6,5 ± 0,2	8,2 ± 0,7	355 ± 16	<0,7
	5	24,5 ± 1,3	6,2 ± 0,4	<6,2	9,9 ± 0,3	6,3 ± 0,7	182 ± 9	<0,6
P. TOMBO		149 ± 7	33,6 ± 1,5	118 ± 12	67,6 ± 1,6	61,0 ± 3,6	522 ± 74	3,2 ± 0,5
mar de Cananéia/baía de Trapandé	6	12,5 ± 1,3	7,0 ± 0,4	5,8 ± 2,6	5,5 ± 0,2	7,4 ± 0,7	166 ± 8	<0,6
	7	31,1 ± 2,8	16,4 ± 0,8	100 ± 10	24,9 ± 0,8	23,9 ± 1,7	407 ± 58	<1,1
	8	70,1 ± 5,1	15,9 ± 0,7	70,5 ± 7,6	31,4 ± 1,2	22,8 ± 1,6	384 ± 55	<0,9
	9	12,5 ± 1,5	9,9 ± 0,4	12,9 ± 2,8	7,3 ± 0,2	8,1 ± 0,7	187 ± 9	<0,6
	10	9,4 ± 1,0	3,7 ± 0,3	8,2 ± 2,4	3,2 ± 0,2	4,2 ± 0,6	194 ± 28	<0,5
	11	18,9 ± 2,3	11,9 ± 0,5	11,9 ± 3,0	20,4 ± 0,8	15 ± 1	297 ± 14	<0,7
	12	29,3 ± 2,0	8,7 ± 0,5	50,8 ± 5,7	13,7 ± 0,5	11,4 ± 1,0	303 ± 43	<0,8
canal de Ararapira	13	42,1 ± 4,1	16,6 ± 0,7	88,7 ± 8,0	24,9 ± 0,8	25,3 ± 1,4	498 ± 23	1,2 ± 0,2
	14	36,5 ± 2,8	11,0 ± 0,5	27,5 ± 4,1	13,5 ± 0,5	14 ± 1	380 ± 17	<0,7
	15	70,4 ± 6,1	25,7 ± 2,5	27,4 ± 5,5	38,3 ± 1,2	34,8 ± 3,3	355 ± 27	<1,6
	16	115 ± 8	14,6 ± 0,6	43,6 ± 4,8	17,2 ± 0,6	16,0 ± 1,1	241 ± 12	<0,8
	17	15,8 ± 2,0	7,5 ± 0,4	17,9 ± 4,5	4,9 ± 0,1	5,8 ± 0,8	133 ± 8	<0,8
	18	7,9 ± 1,3	5,0 ± 0,3	6,4 ± 2,5	2,7 ± 0,1	3,5 ± 0,6	220 ± 11	<0,6

* Os resultados de U e Th foram extraídos de CHIOZZINI (2017).

Continuação: Tabela 4.1 - Concentração de Unat, Ra-226, Pb-210, Th-232, Ra-228, K-40 e Cs-137 (Bq kg⁻¹) em amostras de sedimentos

	Amostra	Unat*	Ra-226	Pb-210	Th-232*	Ra-228	K-40	Cs-137
mar adjacente ao sul do Complexo	MC1	23,5 ± 1,8	17,9 ± 0,8	17,8 ± 3,2	15,8 ± 0,5	27,3 ± 1,6	119 ± 17	<0,7
	MC2	89 ± 10	18,4 ± 0,7	63,7 ± 6,1	58,7 ± 2,0	24,1 ± 1,3	434 ± 20	<0,8
	MC3	30,6 ± 2,0	11,9 ± 0,6	53,2 ± 5,9	20,0 ± 0,7	13,9 ± 1,1	207 ± 30	<0,7
	MC4	20,66 ± 2,04	6,3 ± 0,4	15,6 ± 2,8	15,7 ± 0,6	6,9 ± 0,7	133 ± 19	<0,6
	MC5	37,74 ± 4,08	13,7 ± 0,6	26,3 ± 3,8	23,0 ± 0,5	18,8 ± 1,0	186 ± 9	<0,6
	Intervalo	7,9 – 149	3,7 – 43,3	5,8 – 118	2,7 – 67,6	3,5 – 64,9	119 – 522	0,5 – 3,2
	Média ± Desvio Padrão	42,4 ± 32,9	14,2 ± 8,7	31,1 ± 30,4	24,9 ± 20,0	19,2 ± 14,9	318 ± 119	1,0 ± 0,5
	Desvio Padrão Relativo (%)	77,5	61,3	97,8	80,2	77,8	37,4	57,1
	UNSCEAR	35	35	-	30	-	400	-
	WEDEPOHL	64	-	-	42	-	-	-

* Os resultados de U e Th foram extraídos de CHIOZZINI (2017).

Os resultados obtidos no presente trabalho para a concentração média de U (42,4 Bq kg⁻¹) e Th (24,9 Bq kg⁻¹) são menores do que os valores médios de concentração mundial da crosta continental superior, estabelecidos por WEDEPOHL (1995). O valor médio de Ra-226 (14,2 Bq kg⁻¹), Th-232 (24,9 Bq kg⁻¹) e K-40 (318 Bq kg⁻¹) não ultrapassaram os valores médios mundiais de solo estabelecidos pela UNSCEAR (2000). O Unat apresentou valor médio (42,4 Bq kg⁻¹) maior do que o estabelecido pelo UNSCEAR (2000) de 35 Bq kg⁻¹. Não são estabelecidos valores médios mundiais para Pb-210 e Ra-228.

Os resultados obtidos para o Cs-137 variaram de <0,5 a 3,2 ± 0,5 Bq kg⁻¹. A maior parte dos resultados obtidos foi inferior à concentração mínima detectável e, portanto, esses resultados serão discutidos a parte, no item 4.2.

Embora os valores médios tenham sido, de uma maneira geral, menores do que valores médios mundiais, os resultados obtidos para o desvio padrão relativo apresentaram valores altos, indicando uma grande dispersão dos resultados obtidos. Essa grande dispersão decorre principalmente das características físicas e químicas dos vários

ecossistemas aonde foram amostrados os sedimentos. Na Tabela 4.1, os pontos amostrados foram agrupados em seis setores, subdivididos geograficamente, levando-se em conta suas características físicas e químicas: três destes setores contidos na região norte e os outros três na região sul. Os setores contidos na região norte do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape são:

rio Ribeira de Iguape – abrangendo os pontos amostrais R1, R2, R3, R4 e R6;

mar adjacente ao norte do Complexo – do lado externo da barra de Icapara, abrangendo os pontos amostrais MY1, MY2, MY3 e MY4;

mar Pequeno/Iguape – localizado próximo ao Valo Grande e à barra de Icapara, abrangendo os pontos amostrais 1, 2, 3, 4A, 4, 5.

Os setores contidos na região sul do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape são:

mar de Cananéia/baía de Trapandé – incluindo o ponto amostral intermediário 6 e o setor junto à cidade de Cananéia e baía de Trapandé, abrangendo os pontos amostrais 7, 8, 9, 10, 11 e 12;

canal de Ararapira – que se estende do mar de Cananéia até a barra de Ararapira, abrangendo os pontos amostrais 13, 14, 15, 16, 17 e 18;

mar adjacente ao sul do Complexo – do lado externo da barra de Cananéia, recebendo contribuições da baía de Trapandé, abrangendo os pontos amostrais MC1, MC2, MC3, MC4 e MC5.

Na Tabela 4.2 são apresentados os resultados de salinidade da água de fundo, porcentagem de argila + silte, porcentagem de areia e de matéria orgânica em todos os pontos amostrais. Esses parâmetros serão utilizados na interpretação dos resultados obtidos para a concentração dos radionuclídeos.

Os valores de salinidade da água de fundo variaram de 0,04 a 35,24. Os maiores valores de salinidade foram encontrados nos setores mar adjacente ao norte do Complexo e mar adjacente ao sul do Complexo, pelo fato desses dois setores possuírem menor influência de aportes de água doce. Os valores mais baixos de salinidade da água de fundo foram encontrados no setor mar Pequeno/Iguape. Esses baixos valores de salinidade podem indicar que não ocorreu interação das águas marinhas com as águas que são

despejadas pelo Valo Grande. No Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape há um gradiente horizontal crescente a partir do Valo Grande em direção à Desembocadura de Cananéia, mostrando a influência das águas do rio em todo o canal do Mar Pequeno até próximo de Cananéia.

Tabela 4.2 – Salinidade da água de fundo, porcentagem de areia, porcentagem de argila + silte e porcentagem de matéria orgânica em todos os pontos amostrais (extraídos de CHIOZZINI (2017)).

	Amostra	Salinidade da água de Fundo	Areia	Argila + Silte	Matéria Orgânica
rio Ribeira de Iguape	R1	*	97,68	2,32	0,25
	R2	*	90,68	9,32	2,23
	R3	*	97,99	2,01	0,50
	R4	*	88,97	11,03	0,31
	R6	*	21,66	78,34	6,37
mar adjacente ao norte do Complexo	MY1	33,90	97,9	2,1	1,30
	MY2	35,13	79,73	20,27	1,99
	MY3	35,16	80,84	19,16	2,93
	MY4	35,24	84,69	15,31	3,98
mar Pequeno/Iguape	1	*	99,99	0,01	0,05
	2	*	54,36	45,64	2,08
	3	*	98,09	1,91	0,35
	4 ^a	0,04	99,99	0,01	0,50
	4	0,04	97,59	2,41	0,35
	5	0,06	99,99	0,01	0,10
P. TOMBO		*	0,05	99,95	12,07
mar de Cananéia/baía de Trapandé	6	14,26	98,48	1,52	0,25
	7	21,96	58,82	41,18	1,67
	8	23,07	64,27	35,73	2,73
	9	24,61	88,55	11,45	0,05
	10	29,96	99,99	0,01	0,10
	11	30,58	89,54	10,46	0,86
	12	29,59	87,92	12,08	1,37

*Não amostrado.

Continuação: Tabela 4.2 – Salinidade da água de fundo, porcentagem de areia, porcentagem de argila + silte e porcentagem de matéria orgânica em todos os pontos amostrais (extraídos de CHIOZZINI (2017)).

	Amostra	Salinidade da água de Fundo	Areia	Argila + Silte	Matéria Orgânica
canal de Ararapira	13	26,62	49,81	50,19	6,54
	14	26,01	86,56	13,44	1,97
	15	24,00	53,75	46,25	1,47
	16	25,28	70,83	29,17	2,99
	17	30,24	99,99	0,01	0,55
	18	29,85	99,99	0,01	0,35
mar adjacente ao sul do Complexo	MC1	29,46	99,36	0,64	0,25
	MC2	31,37	81,23	18,77	11,96
	MC3	31,26	93,98	6,02	0,30
	MC4	31,30	99,99	0,01	0,45
	MC5	31,37	98,03	1,97	0,89

*Não amostrado.

Na Figura 4.1 é apresentado um gráfico *Box Plot* obtido a partir dos respectivos valores de concentração dos radionuclídeos analisados em todos os pontos amostrados. Verifica-se que a série do U não apresenta equilíbrio enquanto que o Th e o Ra-228 estão praticamente em equilíbrio. No *Box Plot* é possível visualizar dois valores de *outliers* tanto para Ra-226 quanto para Ra-228, o maior valor correspondendo à estação amostral MY3 e o menor à Pedra do Tombo. O urânio apresentou somente um *outlier*, localizado na Pedra do Tombo. Os pontos de amostragem da Pedra do Tombo e MY3 serão discutidos separadamente por terem apresentado valores de *outliers*.

Figura 4.1 – Gráfico *Box Plot* para os resultados de U natural, Ra-226, Pb-210, Th-232 e Ra-228 (Bq kg⁻¹)

Fonte: autor da dissertação.

O sedimento coletado na Pedra do Tombo apresentou concentração mais alta para todos os radionuclídeos, exceto para Ra-226 e Ra-228, cujo maior valor de concentração foi encontrado no ponto MY3. O sedimento do ponto amostral Pedra do Tombo é classificado como pobremente selecionado, unimodal, aproximadamente simétrico e mesocúrtico (CHIOZZINI, 2017). Foram encontradas por CHIOZZINI (2017) concentrações acima dos níveis considerados naturais de Cd, P, Pb, Sb e Zn no ponto amostral Pedra do Tombo, além de altos valores de As, que superaram os valores sugeridos pela *Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic life* (CCME) para *Threshold Effect Level* (TEL), mas não atingiram o valor estabelecido para *Probable Effect Level*, (PEL). De acordo com CHIOZZINI (2017), o As apresenta um enriquecimento natural nos sedimentos da área de estudo. CHIOZZINI (2017) encontrou também altos valores de elementos terras raras (Ce, Eu, Gd, La, Nd, Sc, Sm, Tb, Yb) no ponto amostral Pedra do Tombo.

Esse ponto apresenta altos teores de sedimentos pelíticos, além de apresentar alternância no fluxo de energia, ocorrendo alterações no sentido e intensidade do fluxo de água, permitindo a deposição dos sedimentos finos. Esse ponto amostral conta também

com um afunilamento, dificultando a passagem das frações finas que acabam se acumulando, facilitando a deposição dos radionuclídeos.

Os maiores valores de Pb encontrados por CHIOZZINI (2017) foram nos pontos amostrais Pedra do Tombo, R6 e 2. No presente trabalho, observa-se que os pontos que apresentaram maior concentração de Pb-210 são a Pedra do Tombo e ponto 7. O enriquecimento de chumbo natural se deve provavelmente devido às atividades de mineração encerradas na década de 90 no Vale do Ribeira, além também da má gestão de resíduos originados nos processos de extração dos minerais de chumbo, que persiste até hoje. O Pb-210, por outro lado, tem seu aporte decorrente da deposição atmosférica do Rn-222 além do aporte decorrente do decaimento do Ra-226 presente no sedimento.

CHIOZZINI (2017) obteve níveis mais altos de Ca nos pontos amostrais MC2, MY3 e Pedra do Tombo. No presente trabalho, observa-se que o Ra-226 e Ra-228 também apresentam concentrações mais altas nos pontos MY3 e Pedra do Tombo. CHIOZZINI (2017) sugere que a distribuição de cálcio se relaciona com a constituição mineral dos sedimentos de superfície. Essa distribuição de cálcio na região também pode estar relacionada com o aporte marinho, que adentra na região.

Setor rio Ribeira de Iguape

Neste setor estão agrupados os pontos amostrais R1, R2, R3, R4 e R6. Essa região é composta predominantemente por areia com exceção do ponto amostral R6 que é composto principalmente por argila + silte (78,34%). A região apresenta também baixos teores de MO com exceção do ponto amostral R6. Verifica-se que os radionuclídeos apresentaram concentrações mais baixas nos pontos R1, R2, R3, R4 e concentrações mais elevadas no ponto amostral R6, demonstrando a afinidade dos radionuclídeos com os particulados finos e com a matéria orgânica.

Os maiores valores de Ba encontrados por CHIOZZINI (2017) se encontram nos pontos amostrais R6, R2, R3, 2, Pedra do Tombo e R4, na sua maioria localizados no rio Ribeira de Iguape. LOPES JR (2007) encontrou na Bacia Ribeira de Iguape forte enriquecimento de bário em sedimentos da sub-bacia que envolve a área da mina do Perau, que retrata a mineralização de barita existente neste local. Ele também observou que outras

sub-bacias enriquecidas provavelmente refletem mineralizações de bário associadas a rochas graníticas ricas em feldspato de potássio.

Setor mar adjacente ao norte do Complexo

Neste setor estão agrupados os pontos amostrais MY1, MY2, MY3 e MY4. Esta região apresenta altos valores de salinidade da água de fundo, variando de 33,90 a 35,24. O mar adjacente ao norte do Complexo é composto predominantemente por altos teores de areia, sendo que os pontos MY2, MY3 e MY4 apresentam maiores conteúdos de argila + silte (de 15,31 a 20,27). As regiões das desembocaduras de Icapara e de Cananéia apresentam distinções marcantes em relação à morfologia de fundo e aportes de água doce, consequentemente, apresentam diferenciações na circulação hidrodinâmica e nas características dos parâmetros sedimentares observados (granulometria, teores de matéria orgânica e salinidade). Verifica-se que os radionuclídeos apresentaram concentrações mais altas nos pontos MY2, MY3 e MY4 demonstrando sua afinidade com os particulados finos e com a matéria orgânica.

Setor mar Pequeno/Iguape

Neste setor estão agrupados os pontos amostrais 1, 2, 3, 4, 4A e 5. Os pontos amostrais apresentam baixa salinidade da água de fundo, portanto não tem influência significativa das marés. A região do mar Pequeno/Iguape é composta principalmente por areias com exceção do ponto amostral 2, que apresenta considerável conteúdo de argila + silte (45,64%) e MO (2,08%). Trata-se de um setor com baixa energia hidrodinâmica e consequentemente uma região adequada para deposição de sedimentos finos. Os radionuclídeos Ra-226, Ra-228, Pb-210 e K-40 apresentaram valores mais altos no ponto amostral 2, que apresentou maiores teores de finos e MO.

Setor mar de Cananéia/baía de Trapandé

Neste setor estão agrupados os pontos amostrais 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12. Esses pontos apresentam uma salinidade da água de fundo intermediária, o setor mar de Cananéia/baía de Trapandé recebe grande parte da água marinha que entra no Complexo pela região sul. Os pontos 7 e 8 apresentam um incremento da fração fina e da MO. Segundo TESSLER e

SOUZA (1998) ocorre um afunilamento do canal nos pontos 7 e 8. As concentrações encontradas para os radionuclídeos Unat, Ra-226, Pb-210, Th-232, Ra228 e K-40 foram maiores nesses pontos.

Setor canal do Ararapira

Neste setor estão agrupados os pontos amostrais 13, 14, 15, 16, 17 e 18. Todos esses pontos apresentam uma salinidade da água de fundo intermediária e altos teores de areia, com exceção dos pontos 13, 15 e 16. Os radionuclídeos apresentaram concentrações mais elevadas nesses pontos.

Setor mar adjacente ao sul do Complexo

Neste setor estão agrupados os pontos amostrais MC1, MC2, MC3, MC4 e MC5. Esta região apresenta altos valores de salinidade da água de fundo, variando de 29,46 a 31,37. O mar adjacente ao sul do Complexo é composto predominantemente por altos teores de areia, com exceção do ponto MC2 e MC3. O ponto MC2 apresentou também um teor maior de MO em relação aos demais. Nesta região há feições arenosas submersas que se originaram provavelmente devido a interação entre os sistemas de ondas incidentes, geradores de correntes longitudinais e das correntes de maré vazante, responsáveis pela circulação de um grande volume de água. Os pontos MC2 e MC3 apresentaram também as maiores concentrações dos radionuclídeos.

Pode-se concluir que o agrupamento dos pontos amostrais em seis setores, subdivididos geograficamente, levando-se em conta as características físicas e químicas, tais como salinidade da água e composição granulométrica, permitiu a diferenciação entre a região norte (rio Ribeira de Iguape, mar adjacente ao norte do Complexo e mar Pequeno/Iguape) e sul (mar de Cananéia/baía de Trapandé, canal de Ararapira e mar adjacente ao sul do Complexo). Essas diferenças se devem à introdução de águas do rio Ribeira de Iguape diretamente no estuário, através do canal Valo Grande, uma interferência antrópica na região norte, cujos efeitos também influenciaram o aporte de material particulado e afetaram o padrão de distribuição dos sedimentos.

4.1.1 Análise descritiva do conjunto de dados de concentração dos radionuclídeos

Na Figura 4.2 são apresentados os resultados da análise descritiva do conjunto de dados correspondentes às concentrações de Unat, Ra-226, Pb-210, Th-232, Ra-228 e K-40. Essa análise objetiva isolar as estruturas e padrões mais significativos e estáveis apresentados pelo conjunto de dados, para auxiliar na interpretação dos resultados.

Os valores obtidos para todos os radionuclídeos estudados, dentro do intervalo de confiança de 95%, mostraram que esses valores estão próximos dos valores médios mundiais estabelecidos por WEDEPOHL (1995) e UNSCEAR (2000), portanto não indicam a presença de anomalias radioativas ou de contaminação radioativa.

Os gráficos de barras mostram que os dados obtidos para cada radionuclídeo analisado são assimétricos, e não seguem uma distribuição normal com exceção do K-40. O K-40, além de ter apresentado uma distribuição normal, foi o radionuclídeo que apresentou a menor dispersão dos resultados (37%) em torno do valor médio. Os maiores valores de K podem estar relacionados à ocorrência de uma grande quantidade de bancos de areia móveis, induzidos por processos erosivos e deposicionais (CHIOZZINI, 2017). Segundo LOPES JR (2007), no Vale do Ribeira, as anomalias de potássio aparecem em sedimentos oriundos predominantemente de rochas graníticas com alta concentração de potássio, como o Granito Itaóca.

Figura 4.2 – Análise Descritiva dos resultados de concentração de atividade para U natural (Bq kg⁻¹)

Fonte: autor da dissertação.

O Ra-226 e o Ra-228 apresentam valores de mediana e média semelhantes, individualmente e entre si, apesar de serem provenientes de séries de decaimento diferentes. Este comportamento pode ser explicado pelo fato de, sendo isótopos do mesmo elemento, apresentam comportamento físico-químico semelhante no sistema amostrado.

4.1.2 Comparação dos resultados de concentração dos radionuclídeos com dados de literatura

A Tabela 4.3 apresenta os resultados obtidos no presente trabalho para os radionuclídeos nos sedimentos comparados com dados da literatura da região de Cananéia-Iguape. Os resultados obtidos no presente trabalho são da mesma ordem de grandeza dos resultados obtidos na literatura. Pode-se dizer que as concentrações de atividade correspondem à radiação de fundo da região e que não há contaminação no sistema estudado.

Tabela 4.3 – Resultados da concentração média dos radionuclídeos na região de Cananeia-Iguape (Bq kg⁻¹)

REFERÊNCIA		U	Ra-226	Pb-210	Th-232	Ra-228	K-40	Cs-137
Este trabalho	Intervalo	7,9 – 149	3,7 – 43,3	6 – 118	2,7 – 67,6	3,5 – 64,9	119 – 522	<0,5 - 3,2
	Média ± Desvio Padrão	42,4 ± 32,9	14,2 - 8,7	31,1 ± 30,4	24,9 ± 20,0	19,2 ± 14,9	318 ± 119	0,9 ± 0,5
	Número de amostras	34	34	34	34	34	34	34
SAITO et al., 2000	Intervalo	-	2,38 – 28,0	13,5 – 122,5	-	-	-	0,3 – 6,1
	Média ± Desvio Padrão	-	43,1 ± 25,0	12,5 ± 7,3	-	-	-	3,5 ± 0,8
	Número de amostras	-	41	41	-	-	-	21
SAITO et al., 2001	Intervalo		5,1 – 15,1	19,8 – 122,5	-	-	-	-
SAITO, 2002	Intervalo	-	4,1 – 28,5	6,1 – 167,5	-	-	-	0,2 – 5,9
	Média ± Desvio Padrão	-	-	-	-	-	-	1,4 ± 1,3
	Número de amostra	-	86	86	-	-	-	65
SAITO et al., 2003	Intervalo	-	-	6,1 -167	-	-	-	-
SAITO et al., 2006	Intervalo	-	-	14,3 = 122,5	-	-	-	0,3 – 6,1
VUKAN et al., 2011	Intervalo	8 – 119	-	-	2 – 86	-	-	0,2 – 4,2
	Média ± Desvio Padrão	41 ± 39	-	-	21 ± 26	-	-	1,2 ± 1,3
	Número de amostras	11	-	-	11	-	-	11
RIBEIRO et al., 2013	Intervalo	-	-	-	11,1 – 73,7	-	108 – 574	0,2 – 3,5
FRANÇA et al., 2015	Média ± Desvio Padrão	-	-	-	-	-	232 ± 42	-
TEIXEIRA, 2017	Intervalo	33 – 148	-	-	-	3 – 49	-	-
	Média ± Desvio Padrão	74 ± 31	-	-	-	27 ± 15	-	-
	Número de amostras	28	-	-	-	28	-	-

Fonte: autor da dissertação

4.1.3 Análise de correlação do conjunto de dados de concentração dos radionuclídeos e os teores de areia, argila + silte e matéria orgânica

A Tabela 4.4 apresenta os coeficientes de correlação de Pearson para a concentração dos radionuclídeos analisados neste trabalho (U natural, Ra-226, Pb-210, Th-232, Ra-228 e K-40) e os parâmetros matéria orgânica, areia e argila + silte obtidos por CHIOZZINI (2017) nas mesmas amostras analisadas neste trabalho (Tabela 4.2). O Unat, Ra-226, Pb-210, Th-232, Ra-228 e K-40 estão presentes predominantemente na porção argila + silte e associados ao teor de matéria orgânica. Essa associação com a porção argila + silte e com a matéria orgânica deve-se ao fato de a fração mais fina apresentar maior área superficial e, portanto, maior adsorção dos elementos estudados. O urânio também apresentou correlação positiva com seus núclídeos filhos Ra-226 e Pb-210, o Th-232 com seu núclídeo filho Ra-228. CHIOZZINI (2017) estudou a abundância, proveniência e padrões de distribuição de elementos maiores, traços e terras raras nos mesmos sedimentos de superfície usados no presente trabalho. O autor verificou que o urânio e tório apresentam uma boa correlação com os elementos Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Fe, Hg, Pb, Rb, Sb, Ta, Zn e ETRS. Essa correlação indica que os radionuclídeos U e Th são enriquecidos onde há ocorrência de minerais pesados e que sua distribuição está relacionada com as características deposicionais e texturais do sedimento. Já a areia apresentou correlação negativa com todos os elementos estudados, isto porque a areia diferentemente da argila e silte é muito porosa e permeável, apresentando grandes espaços entre os grãos de areia, assim a água passa facilmente entre os grãos de areia e chegam à camada mais profunda da água, dificultando a absorção dos radionuclídeos.

Tabela 4.4 – Matriz de correlação de Pearson

	Unat	Ra-226	Pb-210	Th-232	Ra-228	K-40	MO (%)	Areia (%)	Arg + Silte (%)
Unat	1,00								
Ra-226	0,66	1,00							
Pb-210	0,61	0,62	1,00						
Th-232	0,80	0,75	0,54	1,00					
Ra-228	0,69	0,98	0,67	0,78	1,00				
K-40	0,42	0,43	0,45	0,51	0,47	1,00			
MO (%)	0,74	0,53	0,66	0,68	0,58	0,57	1,00		
Areia (%)	-0,72	-0,54	-0,65	-0,63	-0,60	-0,60	-0,72	1,00	
Arg + Silte (%)	0,72	0,54	0,65	0,63	0,60	0,60	0,72	-1,00	1,00

Fonte: autor da dissertação.

4.1.4 Carta de controle do conjunto de dados de concentração dos radionuclídeos

Na Figura 4.3 são apresentados os resultados da carta de controle do conjunto de dados correspondentes às concentrações de U, Ra-226, Pb-210, Th-232 e Ra-228. A carta de controle é utilizada para estudar e monitorar os resultados de variabilidade de várias amostras. As Cartas de Controle permitem detectar possíveis situações anormais que possam ocorrer durante a execução dos métodos de ensaio. No gráfico da carta de controle há uma faixa de tolerância estabelecendo os limites superior de controle (LSC) e inferior de controle (LIC) e uma linha média, determinados estatisticamente. Os valores destes limites são calculados a partir da variação intrínseca aos dados e situam-se a $\pm$ três desvios-padrão (3σ) da média. Os valores considerados *outliers*, representam os pontos que ultrapassam os limites estabelecidos a partir do desvio padrão determinados a cada conjunto de dados. Como pode ser observado nos gráficos de controle, apenas 1 ponto de *outlier* foi detectado nos valores de concentração de atividade para U natural (no ponto amostral Pedra do Tombo), 2 pontos para Ra-226 e Ra-228 (pontos amostrais MY3 e Pedra do Tombo), e dois pontos para o Pb-210 (pontos amostrais 7 e Pedra do Tombo). Esses pontos fora de controle indicam que os eixo-comando nesses subgrupos são mais longos do que o esperado. Embora o U e Th e o Ra e Pb tenham sido medidos por técnicas diferentes todos esses radionuclídeos apresentaram pelo menos um *outlier* semelhante (Pedra do Tombo), indicando que não há um erro experimental, ou seja, esse ponto fora do Limite

Superior de Controle pode ser um favorecimento de deposição devido à baixa energia da região ou uma contribuição antropogênica.

Na Figura 4.3 é possível verificar que apenas o radionuclídeo Pb-210 apresentou ponto fora do limite superior de controle no ponto amostral 7. Segundo TESSLER e SOUZA (1998), na baía de Trapandé, região que se situa próximo à cidade de Cananéia, ocorre um leve incremento na fração fina e um afunilamento do canal. CHIOZZINI (2017) encontrou concentrações elevadas de As e P, neste ponto amostral e justificou este comportamento pelo fato do sedimento ser pobremente selecionado, bimodal, de simetria muito positiva e grau de curtose platicúrtica. Isso, talvez explique a elevada concentração de chumbo neste ponto amostral.

Figura 4.3 – Carta de controle de U natural, Ra-226, Th-232, Ra-228 e Pb-210

Fonte: autor da dissertação.

4.1.5 Análise de agrupamento do conjunto de dados de concentração dos radionuclídeos

Na Figura 4.4 é apresentada a análise de agrupamento da concentração dos radionuclídeos, dados de granulometria e concentração de matéria orgânica em todos os pontos amostrados. Verifica-se a formação de dois grupos de similaridade. O primeiro grupo, denominado 1 é composto por dois subgrupos (1A e 1B), o subgrupo 1A formado pelos radionuclídeos Unat, Th-232, Ra-226 e Ra-228 e o subgrupo 1B formado pelos

radionuclídeos Pb-210 e K-40, matéria orgânica e argila + silte. O segundo grupo (2) é representado por dois subgrupos, um subgrupo formado pela areia e o outro subgrupo representando todos os demais parâmetros estudados.

No subgrupo 1A é possível verificar que o Ra-226 e o Ra-228 formaram um grupo a parte. Este comportamento era de se esperar, pois possuem comportamento químico similar, embora os radionuclídeos sejam de série de decaimentos diferentes (Ra-226 da série do U-238 e Ra-228 da série do Th-232). O Unat e o Th-232 também se agruparam mostrando que apresentam comportamento similar no ambiente estudado. Esses resultados corroboram as conclusões obtidas em relação ao comportamento dos radionuclídeos no sistema estudado.

Figura 4.4 – Dendrograma empregando agrupamento dos radionuclídeos, granulometria e matéria orgânica em todos os pontos amostrados

Fonte: autor da dissertação.

4.1.6 Estudo das razões isotópicas

A Figura 4.5 apresenta os valores de razões isotópicas Th-232/Unat, Ra-228/Ra-226 e Ra-226/Pb-210.

Os resultados de razão isotópica Th-232/Unat apresentaram um valor médio de 0,59, variando de 0,15 a 1,08. Um único ponto apresentou concentração de Th maior que a concentração de U, no ponto amostral 11. SILVA (2004) estudou a caracterização química e radiológica dos sedimentos dos estuários de Santos, São Vicente e Baía de Santos. Neste estudo, o autor também encontrou razão isotópica Th/U menor que a unidade nos sedimentos, indicando um enriquecimento do sedimento em carbonato. MELLO et al. (2012) analisaram chumbo e zinco em águas e sedimentos próximos à área de mineração e metalurgia de metais na Bacia do Rio Ribeira, e verificaram que os solos são em grande parte alcalinos, devido à existência de uma grande quantidade de rochas calcárias, isso talvez explique as maiores concentrações de U no sistema estudado, uma vez que as rochas calcárias são ricas em carbonatos.

Para a razão isotópica Ra-228/Ra-226, os resultados variaram de 0,70 a 1,82 com valor médio de 1,26. A razão isotópica Ra-228/Ra-226 apresentou valor maior que 1 em 88% dos pontos amostrados. JESUS et al. (2010) fizeram um levantamento dos níveis de radioatividade natural de água subterrânea nos sedimentos em Cananéia, Iguape e Ilha comprida e encontraram razão Ra-228/Ra-226 maior que 1. Segundo os autores a predominância de Ra-228 em relação ao Ra-226, se deve à regeneração mais rápida devido a intensas trocas químicas do sedimento com fontes de água doce. Devido à grande diferença em suas constantes de decaimento, a atividade de Ra-228 é inicialmente regenerada 280 vezes mais rapidamente do que a atividade do Ra-226.

Para a razão de Ra-226/Pb-210 os resultados variaram de 0,56 a 5,84 com valor médio de 2,34. A razão isotópica Ra-226/Pb-210 apresentou valor maior que 1 em 65% nos setores do sistema. Em muitos ambientes aquáticos o Pb-210 está presente em excesso em relação ao seu precursor, o Ra-226, devido à emissão do Rn-222 na atmosfera e posterior produção de Pb-210, assim, o Pb-210 proveniente da atmosfera (queima de combustíveis fósseis) se incorpora ao material particulado em suspensão e se deposita ao sedimento, enquanto que grande parte do Ra-226 e do Rn-222 se dissolvem rapidamente na água. O Pb-210 é rapidamente incorporado ao sedimento, já o rádio é solubilizado para a água sobrejacente.

Figura 4.5 - Razões isotópicas da atividade de radionuclídeos Th-232/Unat, Ra-228/Ra-226 e Ra-226/Pb-210 para todas as amostras analisadas

Fonte: autor da dissertação.

4.1.7 Análise de componentes principais

A análise de componentes principais (ACP) é uma técnica estatística de análise que transforma linearmente um conjunto original de variáveis, inicialmente correlacionadas entre si em um conjunto consideravelmente menor de variáveis não correlacionadas que abrange a maior parte de informações do conjunto original, ou seja, é uma técnica que modifica um conjunto de variáveis (HONGYU et al., 2016). Cada componente principal é uma combinação linear de todas as variáveis originais, que consiste em determinar uma transformação ortogonal das variáveis originais em um conjunto de variáveis não correlacionadas, onde são obtidas em ordem decrescente de importância. Essa técnica explora a interdependência em dados variados. A Tabela 4.5 apresenta os componentes principais obtidos através da matriz de correlação de Pearson e sua porcentagem da variância.

As variáveis quantitativas analisadas foram: concentração dos radionuclídeos Unat, Ra-226, Pb-210, Th-232, Ra-228 e K-40 e a porcentagem de areia, argila + silte e matéria orgânica. Verifica-se que a Componente Principal 1 e Componente Principal 2 são responsáveis por 79,35% da variância total. Na Componente Principal 1 (68,4% da variância), as variáveis que apresentaram maior correlação foram fração de argila + silte, Unat, Ra-228, matéria orgânica, Th-232, Ra-226, Pb-210 e K-40; a fração areia apresentou correlação negativa. Na Componente Principal 2, o Ra-226 e o Ra-228 apresentaram correlação positiva com a fração areia. Já as Componentes Principais restantes representam somente 12,09% da variância, sendo pouco significativas. As Componentes Principais 1 e 2 são representadas a partir dos auto-vetores, cujo gráfico está representado na Figura 4.6.

Tabela 4.5 – Coeficientes de correlação das componentes principais 1, 2, 3 e 4 e sua porcentagem de variância

	CP1	CP2	CP3	CP4
U natural	0,35	0,06	-0,38	0,38
Ra-226	0,33	0,52	0,18	-0,13
Pb-210	0,32	0,00	-0,16	-0,73
Th-232	0,34	0,24	0,01	0,50
Ra-228	0,35	0,46	0,15	-0,14
K-40	0,27	-0,34	0,84	0,08
Mat. Org. (%)	0,34	-0,22	-0,15	0,14
Areia (%)	-0,35	0,38	0,15	0,07
Arg. + Silte (%)	0,35	-0,38	-0,15	-0,07
Variância (%)	68,40	10,95	6,59	5,50

Fonte: autor da dissertação.

A Figura 4.6 mostra a representação gráfica das variáveis em função de suas componentes principais. Na Figura 4.6 o gráfico de correlação entre as variáveis é visualizado da seguinte forma: correlação positiva para ângulos agudos, correlação negativa para ângulos obtusos e correlação nula para ângulos retos. Assim, os pontos amostrais situados no primeiro e quarto quadrantes apresentaram correlação positiva com a variável fração fina e matéria orgânica. Dentro deste conjunto de pontos amostrais, pode-se evidenciar três pontos *outliers*, o ponto amostral MY3 que apresenta correlação mais positiva com as variáveis concentração de Ra-226 e Ra-228 e os pontos amostrais Pedra do Tombo e R6 que apresentaram maior correlação com a fração argila + silte e matéria orgânica. Já os demais pontos, situados no segundo e terceiro quadrantes apresentaram correlação positiva com a variável areia, o que indica um padrão hidrodinâmico fortemente influenciado pelas correntes geradas pelas oscilações das marés e pela salinidade da água nesses locais.

Segundo BARCELLOS (2005) o Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape é composto por diversos ambientes deposicionais, com predominância de sedimentos arenosos provenientes da erosão das margens e deposição arenosa dos ciclos oscilatórios do nível do mar. De acordo com TESSLER (1982) o sistema estudado apresenta ao longo de seus canais, um padrão hidrodinâmico fortemente influenciado pelas correntes geradas pelas oscilações das marés e pela influência de água doce que mesmo em menor proporção adentra a região. Essa região é composta predominantemente por sedimentos arenosos, mas nas faces côncavas de meandros dos canais há predominância de sedimentos pelíticos. Segundo SOUZA et al. (1996), no Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape, as oscilações das marés influenciam a salinidade da água e os processos hidrodinâmicos, proporcionando o desenvolvimento de diversos subambientes de sedimentações atuais.

CHIOZZINI et al. (2010) estudaram a influência da maré sobre parâmetros hidroquímicos em duas regiões costeiras de São Paulo (Setor Sul, na região de Cananéia e Setor Norte em Iguape) e observaram que as águas da região do sistema estudado sofrem grande variação nos valores de parâmetros hidrográficos e hidroquímicos pelo fato de a diluição de uma grande parte dos aportes fluviais com a água do mar adjacente, devido à maré cheia. Na região norte apresenta características predominantemente fluviais, principalmente nas áreas próximas ao canal Valo Grande.

Figura 4.6 – Representação gráfica das variáveis em função de suas componentes principais

Fonte: autor da dissertação.

4.2 Concentração de Cs-137 nos sedimentos

A concentração de atividade obtida para o Cs-137 (Tabela 4.1) variou de $<0,5 \text{ Bq kg}^{-1}$ a $3,2 \pm 0,5 \text{ Bq kg}^{-1}$. Noventa e três por cento dos resultados foram inferiores à Concentração Mínima Detectável (CMD), por este motivo foi aplicado o método estático ProUCL para poder determinar a concentração deste radionuclídeo na região estudada.

4.2.1 Aplicação do método estatístico ProUCL para avaliação da concentração mais representativa de Cs-137 nos sedimentos

É frequente, em medidas de amostras ambientais, que grande parte dos resultados possua valores analíticos inferiores aos limites considerados confiáveis o suficiente para relatar valores numéricos, resultando em dados censurados (dados com observações abaixo de certo limite de detecção são denominados censurados). A CMD é a menor concentração de um radionuclídeo que determinado protocolo ou metodologia é capaz de quantificar consistentemente. Um valor Não Detectado significa que a concentração do analito na amostra está entre zero e o valor da CMD.

Devido à diferença da densidade das amostras analisadas e da eficiência do equipamento utilizado, entre outros, o conjunto de dados ambientais normalmente contém mais de um valor de CMD. Neste trabalho foram utilizadas duas CMDs: “*a priori*” (realizada com a mesma geometria com água ultrapura) e “*a posteriori*” (realizada com a medida do espectro de cada amostra). Conjuntos de dados contendo vários valores de CMD “*a posteriori*” são chamados de conjuntos de dados multiplamente censurados.

A análise estatística dos resultados obtidos para o Cs-137 realizou-se através da aplicação do software ProUCL, que é um método sugerido pela U.S.EPA *Calculating Upper Confidence Limits for Exposure Point Concentrations at Hazardous Waste Sites* - Cálculo de Limites de Confiança Superiores para Concentrações de Pontos de Exposição em Locais de Resíduos Perigosos (U.S.EPA, 2002). Este método é baseado na determinação do Limite de Confiança Superior (*Upper Confidence Limit* - UCL), que permite avaliar a concentração média do conjunto de dados amostrados.

Os valores da concentração de Cs-137 variaram entre $<0,5$ e $3,2 \text{ Bq kg}^{-1}$. Do conjunto de dados, duas amostras (7%) foram detectadas e vinte e sete (93%) foram observações não detectadas. Nessas amostras, o intervalo dos valores de CMD variou de $0,5$ a $1,0 \text{ Bq kg}^{-1}$. Os valores de concentração para as observações detectadas variaram entre $1,2$ e $3,2 \text{ Bq kg}^{-1}$, com valor médio de $2,2 \text{ Bq kg}^{-1}$ e desvio padrão de $1,4$. A faixa de valores detectados para o Cs-137 no Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape está dentro do intervalo encontrado em outros trabalhos realizados na mesma região (SAITO et al., 2000; SAITO, 2002; VUKAN et al., 2011; RIBEIRO et al., 2013).

De acordo com as recomendações do guia técnico do ProUCL, antes de realizar a análise estatística é necessário identificar possíveis *outliers* através do teste de Dixon (teste utilizado para verificar a presença de valores extremos em observações amostrais). O teste de Dixon apontou como um *outlier* o valor de $3,2 \text{ Bq kg}^{-1}$. Sendo assim, este valor não foi considerado nos testes estatísticos subsequentes.

A média das concentrações do conjunto de dados (com valores detectados e não detectados) foi estimada pelo Método de Kaplan Meier (técnica utilizada para calcular um limite de confiança da média) como $0,6 \pm 0,2 \text{ Bq kg}^{-1}$. O valor do percentil 75 (3º quartil) foi de $0,8 \text{ Bq kg}^{-1}$ e o valor do percentil 90 foi de $0,9 \text{ Bq kg}^{-1}$. O valor obtido para o terceiro quartil ($0,8 \text{ Bq kg}^{-1}$) pode ser utilizado como o valor recomendado mais representativo da radiação de fundo da região.

Os resultados obtidos para a concentração de Cs-137 são consistentes com os encontrados na literatura (SAITO et al., 2000; SAITO et al., 2002; VUKAN et al., 2011; RIBEIRO et al., 2013). A aplicação da análise estatística utilizando o software ProUCL permitiu avaliar os valores mais prováveis de Cs-137 na região estudada. O valor para o terceiro quartil ($0,8 \text{ Bq kg}^{-1}$) obtidos no Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape pode ser utilizado como o valor mais representativos da radiação de fundo da região.

4.2.2 Correlação da concentração de Cs-137 no sedimento com o teor de matéria orgânica

A concentração de Cs-137 tende a ser maior em sedimentos com altos níveis de matéria orgânica, que proporcionam maior fixação de Cs.

O teor de matéria orgânica (MO) nos sedimentos de superfície do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape variou de 0,05% a 12,07% (CHIOZZINI, 2017). Para estudar a influência de MO na concentração de Cs-137 no sedimento, o teor de MO foi agrupado em três grupos: MO alta, valores maiores que 4,5%; valores médios, variando de 1,5% a 4,5%; e MO baixa para valores inferiores a 1,5% de MO. De acordo com essa classificação a maioria dos sedimentos (62%) possui teor baixo de MO, 26% dos sedimentos apresentaram teor médio de MO e 12% apresentaram níveis elevados de MO. Portanto, para a construção do *QQ-plots* (gráfico de dispersão utilizado para verificar se uma variável possui distribuição normal, com os quantis da variável representados no eixo horizontal e a distribuição normal esperada no eixo vertical), as concentrações de Cs-137 foram divididas de acordo com o teor de MO, sendo classificadas como Cs (alto), Cs (médio) e Cs (baixo). A comparação visual de múltiplos gráficos *QQ-plots* mostrou que o conjunto de dados Cs (baixo) é diferente do Cs (alto) e Cs (médio) (Figura 4.7), o Cs (baixo) segue uma distribuição uniforme de acordo com as concentrações apresentadas, diferentemente do Cs (alto) e Cs (médio) que possuem concentrações semelhantes entre si e mais elevadas. Isto era de se esperar, pois quanto maior o teor de matéria orgânica, maior será a fixação de Cs-137.

De acordo com essa classificação, a maioria dos sedimentos superficiais analisados possui teor baixo de MO (62%), 26% dos sedimentos apresentaram teor médio de MO e 12% apresentaram níveis elevados de MO. A comparação visual de múltiplos gráficos *QQ-plots* mostrou que os conjuntos de dados Cs (alto) e Cs (baixo) são diferentes (Figura

4.7). O grupo Cs (médio) apresentou valores compatíveis com o conjunto de dados Cs (alto), portanto, esses grupos possuem correlação mais significativa entre si.

A Figura 4.7 apresenta a correlação do conteúdo de Cs-137 com a matéria orgânica em sedimentos utilizando o múltiplo *QQ-plots*. As maiores concentrações de Cs-137 foram observadas nos sedimentos com alto teor de matéria orgânica. A Figura 4.8 apresenta a correlação do conteúdo do teor de matéria orgânica em sedimentos com o conteúdo de Cs-137 utilizando o múltiplo *QQ-plots*. Comparando as Figuras 4.7 e 4.8 pode-se observar que os pontos Cs (alto) possuem concentração maior de Cs-137 e os pontos de Cs (baixo) as menores concentrações de Cs-137.

RIBEIRO et al. (2016) estudaram a concentração de *fallout* de Cs-137 em solos do Estado do Rio de Janeiro. Os autores observaram que as concentrações de Cs-137 tendem a ser maiores em solos com altos níveis de matéria orgânica.

Os resultados obtidos no presente trabalho para a correlação entre a concentração de Cs-137 e matéria orgânica são condizentes com os trabalhos descritos por ESTEVES (2013) e RIBEIRO et al. (2016), indicando que o Cs-137 é imobilizado em maior escala em sedimentos com elevado teor de matéria orgânica.

Figura 4.7 - QQ-plots do conteúdo de Cs-137 em sedimentos

Fonte: autor da dissertação.

Figura 4.8 - QQ-plot do teor de matéria orgânica em sedimentos

Fonte: autor da dissertação.

4.2.3 Correlação da concentração de Cs-137 no sedimento com a composição granulométrica

As concentrações de Cs-137 tendem a serem maiores em sedimentos com altos níveis de argila, que proporcionam maior fixação de Cs.

As amostras foram agrupadas em intervalos de teor de argila + silte de acordo com os seguintes critérios de solo: 0-15% de teor de argila com textura arenosa (05 amostras) denominado Teor (argiloso); 15-35% de teor de argila com textura média (22 amostras) denominado Teor (areia Fina); 35-60% de teor de argila com textura argilosa (01 amostra) denominado Teor (argiloso); 60-100% de teor de argila com textura muito argilosa (nenhuma amostra), portanto as concentrações de Cs-137 foram divididas em três grupos de acordo com a granulometria de cada ponto amostral. Os pontos que possuem teor de argila com textura arenosa foram denominados Cs (arenoso); os que possuem maior teor de argila com textura média foram denominados Cs (areia fina) e os que possuem teor de argila com textura argilosa e muito argilosa foram denominados Cs (argiloso). A Figura 4.9 apresenta o gráfico *QQ-plot* da concentração Cs-137 em relação à composição granulométrica dos sedimentos. A adsorção de Cs varia muito de acordo com as características dos sedimentos. Em sedimentos finos e argilosos o Cs é facilmente adsorvido, já em sedimentos arenosos há baixa capacidade de adsorção. Portanto o tamanho das partículas é importante no processo de adsorção de Cs. A Figura 4.10 apresenta a correlação da granulometria com o conteúdo de Cs-137 utilizando o múltiplo *QQ-plots*. Comparando as Figuras 4.9 e 4.10, verifica-se que o conjunto de dados da concentração de Cs-137 e do teor granulométrico são compatíveis, sendo as concentrações mais baixas encontradas no conjunto Cs (arenoso).

HELDAL et al. (2002) estudaram a distribuição de radionuclídeos antropogênicos em sedimentos marinhos próximo à ilha de *Spitsbergen – Bear* (Noruega). Neste estudo os autores realizaram uma análise mineralógica dos sedimentos, e constataram que a concentração de Cs-137 aumenta com o aumento da porcentagem de partículas argilosas nos sedimentos de superfície. HE e WALLING (1996) estudaram os efeitos de tamanho de partícula na adsorção de Cs-137 em solos e sedimentos. Os autores encontraram cinco vezes mais Cs-137 na fração argila do que na fração areia.

Figura 4.9 - *QQ-plot* da concentração Cs-137 em sedimentos

Fonte: autor da dissertação.

Figura 4.10 - *QQ-plot* do teor granulométrico em sedimentos

Fonte: autor da dissertação.

5 CONCLUSÃO

O objetivo deste trabalho foi realizar um levantamento dos níveis de concentração dos radionuclídeos naturais (Ra-226, Pb-210, Ra-228 e K-40) e artificiais (Cs-137) no Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape.

As concentrações dos radionuclídeos foram determinadas utilizando-se a técnica de espectrometria gama. A técnica analítica empregada se mostrou satisfatória e apresentou a sensibilidade necessária para a determinação dos radionuclídeos naturais em baixas concentrações. No caso da determinação de Cs-137, somente 7% dos resultados apresentaram concentração acima da Concentração Mínima Detectável. Neste caso, foi realizado um tratamento estatístico dos resultados obtidos para o Cs-137, utilizando-se o software ProUCL, com o intuito de avaliar o valor recomendado mais representativo da radiação de fundo da região.

Os valores de concentração média obtidos nos sedimentos de superfície para o Ra-226 foi de $14,2 \pm 8,7 \text{ Bq kg}^{-1}$; para o Pb-210 foi de $31,1 \pm 30,4 \text{ Bq kg}^{-1}$; para Ra-228 de $19,2 \pm 14,9 \text{ Bq kg}^{-1}$ e para o K-40 de $318 \pm 119 \text{ Bq kg}^{-1}$. Comparando-se os resultados obtidos no presente trabalho com valores da literatura na mesma região, observa-se que ambos são da mesma ordem de grandeza, e próximos aos valores médios mundiais estabelecidos pelo UNSCEAR (2000) para solo. Portanto, não indicam a presença de contaminação radioativa. Entretanto, os resultados obtidos para o desvio padrão relativo apresentaram valores altos, indicando grande dispersão dos resultados em torno do valor médio. Essa grande dispersão decorre principalmente das características físicas e químicas dos vários ecossistemas aonde foram amostrados os sedimentos.

Os pontos amostrais foram então agrupados, levando-se em consideração as características físicas e químicas, tais como salinidade da água e composição granulométrica, em seis setores, sendo três na região norte (rio Ribeira de Iguape, mar adjacente ao norte do Complexo e mar Pequeno/Iguape) e três na região sul (mar de Cananéia/baía de Trapandé, canal de Ararapira e mar adjacente ao sul do Complexo). Este agrupamento permitiu diferenciar a região norte da região sul, que apresentam diferenças na estrutura hídrica. Essas diferenças se devem à introdução de águas do rio Ribeira de Iguape diretamente no estuário, através do canal Valo Grande, uma interferência antrópica

na região norte, cujos efeitos também influenciaram o aporte de material particulado e afetaram o padrão de distribuição dos sedimentos.

Na análise de agrupamento verificou-se a formação de dois grupos distintos. Um agrupando todos os radionuclídeos estudados, matéria orgânica e argila + silte; o segundo contendo somente areia. O Ra-226 e o Ra-228 formaram um subgrupo a parte, demonstrando que esses radionuclídeos apresentam comportamento químico semelhante. O U e Th também se agruparam num mesmo subgrupo, mostrando que apresentam comportamento similar no ambiente estudado.

A Análise de Componentes Principais obtidos através da matriz de correlação de Pearson mostrou que em grande parte dos pontos amostrais, os radionuclídeos estudados estão presentes predominantemente na porção argila + silte e agregados à matéria orgânica. Dentro deste conjunto de pontos amostrais, foi possível evidenciar três pontos *outliers*, o ponto amostral MY3 que apresenta correlação mais positiva com as variáveis concentração de Ra-226 e Ra-228 e os pontos amostrais Pedra do Tombo e R6 que apresentaram maior correlação com a fração argila + silte e matéria orgânica. Já os demais pontos amostrais apresentaram correlação positiva com a variável areia, o que indica um padrão hidrodinâmico fortemente influenciado pelas correntes geradas pelas oscilações das marés e pela salinidade da água nesses locais.

As maiores concentrações dos radionuclídeos estudados ocorreram no ponto amostral Pedra do Tombo. Esse ponto apresenta altos teores de sedimentos pelíticos, além de apresentar alternância no fluxo de energia, ocorrendo alterações no sentido e intensidade do fluxo de água, permitindo a deposição dos sedimentos finos. Esse ponto amostral conta também com um afunilamento, dificultando a passagem das frações finas que acabam se acumulando, facilitando a deposição dos radionuclídeos.

Os resultados obtidos para os radionuclídeos naturais no Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape indicam que não há contaminação decorrente de atividades antropogênicas na região. A variação da concentração dos radionuclídeos em todos os pontos amostrais mostra a complexidade do sistema estudado.

Os resultados obtidos para o Cs-137 variaram de $<0,5$ a $3,2 \pm 0,5$ Bq kg⁻¹, com 93% dos valores abaixo da Concentração Mínima Detectável. A aplicação da análise estatística utilizando o software ProUCL permitiu avaliar os valores mais prováveis de Cs-137 na região estudada. O valor para o terceiro quartil ($0,8$ Bq kg⁻¹) obtidos no Complexo

Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape pode ser utilizado como o valor mais representativos da radiação de fundo da região.

Os resultados obtidos através da aplicação do método estatístico ProUCL mostraram que existe uma correlação positiva entre a concentração de Cs-137 e os teores de matéria orgânica e a composição granulométrica.

Os resultados obtidos para todos os radionuclídeos estudados podem ser considerados como níveis basais da região.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY- ATSDR, U.S. *Toxicological Profile for Radium. Public Health Service*. U.S. Environmental Protection Agency (USEPA), 1990.

ALFREDINI, P.; ARASAKI, E. **Engenharia Portuária**. Blucher, p. 267, 2014.

ANGULO, R. J. *Geologia da planície costeira do estado do Paraná*. 1992. 191 p. Tese (Doutorado em Geociências – Paleontologia e Estratigrafia). Instituto de Geociências, São Paulo. Disponível em: <www.teses.usp.br/teses/disponiveis/44/44136/tde-09122015-110705/publico/Angulo_Doutorado.pdf> Acesso em: 23 abr. 2018.

ANHAIA, E. C. *Metodologia para captura e acondicionamento de rádio presente na matriz industrial fosfogesso*. 2010. 23-29 p. Dissertação (Mestrado em Geoquímica Ambiental). Universidade Federal Fluminense, Niterói. Disponível em: <<https://app.uff.br/riuff/bitstream/1/3147/1/Disserta%c3%a7%c3%a3o%20de%20Mestrado%20de%20ELIZABETH%20DA%20COSTA%20ANHAIA%20-%20UFF..pdf>> Acesso em: 10 mar. 2018.

ANJOS, R.M.; FACURE, A.; MACARIO, K. C. D.; YOSHIMURA, E. M.; BRAGE, P.; TERRA, E. M.; TOMPAKOW, H.; GOMES, P. R. S.; ALHANATI, C. E.; CARDOSO, S. N. M.; SANTORO, M. D. N. *The Study of Goiânia Radiological Accident in The Modern Physics Teaching*. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 22, p. 61-68, 2000.

ARAMBURU, X.O.; BISBAL, J. J, Radiaciones ionizantes: utilización y riesgos. Barcelona. *Edicions UPC*, 1994.

BARBIERI, E.; DOI, S.A. *Acute toxicity of ammonia on juvenile Cobia (Rachycentron canadum, Linnaeus, 1766) according to the salinity*. *Aquaculture International*, v. 20, n.2, p. 373-382, 2012.

BARBIERI, E.; MARQUEZ, H. L. A.; CAMPOLIM, M. B.; SALVARINI, P. I. **Avaliação dos impactos ambientais e socioeconômicos da aquicultura na região Estuarina-Lagunar de Cananéia, São Paulo, Brasil**. *Rev. Gest. Cost. Integr.*, v. 14, n.3, p. 385-398, 2014.

BARBOSA, A. C. R. A. *Avaliação da influência do Canal Valo Grande na composição molecular isotópica depositada no Sistema Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape-SP*. 2013. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Química) - Instituto Oceanográfico, São Paulo. Disponível em: < <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/21/21137/tde-02122014-114709/pt-br.php>> Acesso em: 20 nov. 2017.

BARCELLOS, R. L. *Distribuição de matéria orgânica sedimentar e o processo sedimentar atual no Sistema Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape, SP*. 2005. Tese (Doutorado) – Instituto Oceanográfico, São Paulo.

BÍCEGO, M. C.; FIGUEIRA, R. C. L. Poluição marinha – IOF -246. **Poluição radioativa mares e oceanos do mundo**. Disponível em: < http://nead.uesc.br/arquivos/Biologia/scorm/Aula_sobre_poluicao_radiativa.pdf> Acesso em: 05 de junho de 2018.

BOBOS, I.; ROCHA, F. Radiocaesium dispersion and fixation in the lagoon systems of "Ria de Aveiro", Portugal. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 88, p. 367- 372, 2006.

BRAGA, E. S. *Nutrientes dissolvidos e produção primária do fitoplâncton em dois sistemas costeiros do Estado de São Paulo*. 1995. Tese (Doutorado em Oceanografia) Instituto Oceanográfico – IOUSP, São Paulo.

BRAGA, E. S.; TEIXEIRA, C. **Nutrientes dissolvidos e produção primária do fitoplâncton em dois sistemas costeiros do estado de São Paulo**. 1995. Universidade de São Paulo, São Paulo, 1995.

CAMARGO, I. M. C. *Determinação da concentração dos isótopos naturais de urânio e tório em amostras de água*. 7-13 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo. Disponível em: < http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Iara%20Maria%20Carneiro%20de%20Camargo_M.pdf> Acesso em: 10 jun. 2018.

CARDOSO, L. X. *Análise de radionuclídeos naturais do solo e de produtos alimentícios no Estado de Sergipe, principalmente na região do Platô de Neópolis (SE)*. 2012. 20-26 p. Tese (Doutorado em Física). Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, Sergipe. Disponível em: <

https://ri.ufs.br/bitstream/riufs/5235/1/LEANDRO_XAVIER_CARDOSO.pdf> Acesso em: 10 abr. 2018.

CARNEIRO, P. F. P. *Levantamento dos níveis de radioatividade natural no estuário do complexo industrial de Suape no estado de Pernambuco*. 2016. 11-15 p. Tese (Doutorado em Tecnologias Energéticas e Nucleares) Universidade Federal de Pernambuco, Recife - Pe. Disponível em: <<https://repositorio.ufpe.br/bitstream/123456789/20272/1/TESE%20PAULA%20FRASSINETTI.pdf>> Acesso em: 28 abr. 2018.

CARVALHO, F. P. *^{210}Pb and ^{210}Po in sediments and suspended matter in the Tagus estuary*, Portugal. Local enhancement of natural levels by wastes from phosphate ore processing industry. *Sci. Total Environ*, v. 159, p. 201-214, 1995.

CASARINI, D. C. P. **Proposta de valores de referência de qualidade e intervenção para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo**. In: Seminário Internacional sobre Qualidade de Solos e Águas Subterrâneas, 2, 2000, São Paulo. Anais. São Paulo: CETESB, 2000. 165p.

CASTRO, F. J. V. **Disponibilidade dos metais Cd e Pb e do metalóide As na bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape e afluentes: Uma avaliação da contaminação ambiental**. 2012. Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade de São Paulo, São Paulo. 2012.

CETESB. **Qualidade das águas**, 2001. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/aguas-subterraneas/wpcontent/uploads/sites/13/2013/11/Cetesb_QualidadeAguasSubterraneas2015_Web_20-07.pdf> Acesso em: 15 jun. 2018.

CHALABREYSSE, J. *Surveillance radiotoxicologique du personnel de l'usine de separation des isotopes de l'uranium par diffusion gazeuse de Pierrelate*. Rapport Cogema: IAEA 1978. Disponível em: <<https://inis.iaea.org/search/searchsinglerecord.aspx?recordsFor=SingleRecord&RN=8343304>> Acesso em: 13 out. 2017.

CHANTON, J. P.; MARTENS, C. S.; KIPPHUT, G. W. *Lead-210 sediment geochronology in a changing coastal environment*. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta*. V. 47, n. 10, p. 1791-1804, 1983.

CHIOZZINI, V. G.; DELFIM, R.; AGOSTINHO, K. L.; BRAGA, E. S. Tide influence on hydrochemical parameters in two coastal regions of São Paulo (Brazil) under different environmental occupations. *In: Safety, Health and Environmental World Congress*. Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo -SP. 2010.

CHIOZZINI, V. G. *Estudo da abundância, proveniência e padrões de distribuição elementar em sedimentos de superfície e perfis sedimentares no Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape, São Paulo - Brasil, com ênfase aos elementos terras raras e seu significado ambiental*. 2017. Tese (Doutorado em Oceanografia Química) Instituto Oceanográfico, São Paulo.

COELHO, P. B. E.; DULEBA, W.; EICHLER, B. B.; COELHO JR, C. **Influência do rompimento da barragem do Valo Grande (Iguape, SP) nas associações de foraminíferos e tecamebas**. Instituto de Geociências, v. 23, n. 1-2 p. 1-6, 1996.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - CNEN. **Licenciamento de Instalações Radioativas**. Norma Experimental CNEN-NE-6.02. Brasília, 1984.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. **Resolução Nº 344**, de 25 de março de 2004. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=445>> Data de acesso: 10 de novembro de 2017.

CUNHA, F. G. **Contaminação humana e ambiental por chumbo no Vale do Ribeira nos Estados de São Paulo e Paraná**. 2003. Tese (doutorado). Departamento de Geologia e Recursos Naturais, UNICAMP.

CURRIE, L. A. *Limits for Qualitative Detection and Quantitative Determination: Application to Radiochemistry*, *Anal. Chemistry*, v.40, p.586-593, 1968.

CUTSHALL, N.H.; LARSEN, I.L.; OLSEN, C.R. *Direct analyses of ^{210}Pb in sediment samples: self-absorption corrections*. *Nuclear Instruments and Methods*, v. 61, p. 309-312, 1983.

DAMATTO, S. R. *Radionuclídeos naturais das series do U-238 e Th-232, elementos traço e maiores determinados em perfis de sedimentos da Baixada Santista para avaliação de áreas impactadas*. 2010. 103 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo. Disponível em:

<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/21/21137/tde-19032018-153950/pt-br.php>>

Acesso em: 03 fev. 2017.

DOI, S. A.; BARBIERI, B.; MARQUES, H. L. A. **Densidade colimétrica das áreas de extrativismo de ostras em relação aos fatores ambientais em Cananéia (SP).** Eng. Sanit. Ambient.v.19, n.2, p. 165-171, 2014.

DYER, K. R. *Estuaries: A Physical Introduction*. 2nd. Baffins Lane, Chichester, England, John Wiley & Sons Ltd, p.140, 1997.

DURBIN, P. W.; WRENN, M. E. *Metabolism and effects of uranium in animals. Conference on Occupational Health Experience with Uranium*, ERDA, 1975.

EISENBUD, M.; GESELL, T. *Environmentradioactivity: from natural, industrial, and military sources*. New York: Academic Press, 4ª Edição, p.656, 1997.

ESTEVES, J. C. *Radionuclídeos antropogénicos (Cs-137) em sistemas lagunares e estuarinos de Portugal: implicações ambientais*. 2013. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Remediação Ambiental) Faculdade de Ciencias – Universidade do Porto, Lisboa.

ESTEVES, F, de A. **Fundamentos de Limnologia**, Iterciências, p.300, 1998.

EYSINK, G. G. J; PÁDUA, H. B.; PIVA-BERTOLETTI, A. E.; MARTINS, M. C.; PEREIRA, D.N. **Metais pesados no Vale do Ribeira e Iguape-Cananéia. Ambiente. Rev. CETESB, de Tecnologia, São Paulo, Brasil, v. 2, p. 6-13, 1988.**

FERNANDES, F.; BEIER, E. V.; POLETO, C. **Geocronologia e taxa de sedimentação utilizando ²¹⁰Pb correlacionados com metais pesados em core's de sedimentos. II CONGRESSO INTERNACIONAL DE HIDROSSEDIMENTOLOGIA, 2017.**

FONTES, A. L. **Estuários e planícies de maré**, p. 98-107.

FRANÇA, E. J.; FERREIRA, F, S.; NETO, P. C. S.; FARIAS, E. E.G.; FIGUEIRA, R. C. L.; RIBEIRO, A. P. Natural radionuclides in the Brazilian Coast region: *I. Estuarine Complex Cananéia – Iguape, São Paulo State*. International Nuclear Atlantic Conference – INAC, p. 4-5, 2015.

GUERRA, A. T.; TEIXEIRA GUERRA, A. J. **Novo dicionário geológico-geomorfológico**. Rio de Janeiro: Bertrand Brasil, 1997.

HE, Q.; WALLING, D. E. *Interpreting particle size effects in the adsorption of ^{137}Cs and unsupported ^{210}Pb by mineral soils and sediments*. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 30, p. 117 – 137, 1996.

HELDAL, H. E.; VARSKOG, P.; FOYN, L. *Distribution of selected anthropogenic radionuclides (^{137}Cs , ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu and ^{241}Am) in marine sediments with emphasis on the Spitsbergen-Bear Island area*. **Sci Total Environ**. p. 233-245, 2002.

HONGYU, K.; SANDANIELO, V. L M.; JUNIOR, G. J. O. **Análise de componentes principais: resumo teórico, aplicação e interpretação**, v. 1, 5ª Ed, p. 83-84, 2016.

IAEA - TECDOC - 1363. *Guidelines for radio elemento mapping using gamma ray spectrometry data*. **Technical report**, International Atomic Energy Agency – IAEA, 2003

INTERWINNER. *Interwinner (WinnerGamma) Spectroscopy Program Family Version 6.0*, EG&G ORTEC, 2004.

ISINKAYE M. O.; SHITTA M. B. O. *Natural Radionuclide Content and Radiological Assessment of Clay Soils Collected From Different Sites in Ekiti State, Southwestern Nigéria*, *Radiation Protection Dosimetry*, 2009.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY - *The Fukushima Daiichi Accident, Report by the Director General*. IAEA - STI/PUB/1710 (ISBN:978-92-0-107015-9), p.1254, 2015.

JACOBI, W. *Internal dosimetry and radiotoxicity of long - lived uranium isotopes*, 1980.

JAWORSKI, K. S. *Caracterização espaço-temporal do sistema estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape (SP) a partir das associações de foraminíferos e tecamebas e suas relações com as variáveis ambientais*. 2010. Tese (Doutorado em Oceanografia Química e Geológica) Instituto Oceanográfico, São Paulo. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/21/21133/tde-04082011-163338/pt-br.php>> Acesso em: 14 fev. 2018.

JESUS. S. C.; OLIVEIRA, J.; BRAGA, E. S. **Águas subterrâneas na avaliação de riscos ambientais e de saúde em Cananéia, Iguape e Ilha Comprida (SP)**, p.3, 2010.

KATHREN, R. L. *Radioactivity in the environment: sources, distribution and surveillance*. Harwood Academic Publisehrs. New York, USA, p. 397, 1984.

KRISHNASWAMI, S. *Uranium-thorium series isotopes in ocean profiles*, *Physical Research Laboratory*, p.3146-3155, 2001.

KEY, R. M.; STALLARD, E. F.; MOORE, W. S.; SARMIENTO, J. L. *Distribution and flux of ^{226}Ra and ^{228}Ra in the Amazon River estuary*. J. Geophys. Res. 90, p. 6995-7004, 1985.

LACERDA, F.M.; ROESER, H.M.P. Análise geoquímica e ambiental para descrição da Bacia do Rio Oratórios (MG). *Geochimica Brasiliensis*, v. 28, p. 227-236, 2014.

LAPA, F. V. *Evolução temporal das distribuições dos radionuclídeos naturais U-238, Th-234, Ra-226, Ra-228, Pb-210 e Po-210 no Estreito de Bransfield, Península Antártica*. 2013. 16 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85131/tde-04072013-173212/pt-br.php>> Acesso em: 28 jun. 2017.

LAURIA, D, C.; ALMEIDA, R. M. R. de. **Análise estatística como ferramenta para avaliar fontes de radionuclídeos em águas subterrâneas**. International Nuclear Atlantic Conference – INAC, Santos - SP, Brasil, 2005.

LEMOS, M. M. G.; DIAS, C. L.; ROCCA, A. C. C. **Metodologia adotada para o estabelecimento dos valores de referência de qualidade para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo**. In: CETESB. Prevenção e controle da poluição do solo e das águas subterrâneas. São Paulo: CETESB, p.68-77, 2000.

LOEFF, M. R.; KUHNE, S.; WAHSNERA, M.; HOLTZEN, H.; FRANKB, M.; EKWURZELC, B.; MENSCHB, M.; RACHOLD, V. *^{228}Ra and ^{226}Ra in the Kara and Laptev seas*. Continental Shelf Research, v. 23, p.113–123, 2003.

LOPES JR, I. **Atlas geoquímico do Vale do Ribeira: geoquímica dos sedimentos ativos de corrente**. 2ª edição revisada. São Paulo. Serviço Geológico do Brasil – CPRM, p. 63-69, 2007.

MAESTRO. *Software: Maestro for Windows (Emulation software for Gamma Spectroscopy) Model A65-B32 version 5.30*, EG&G ORTEC, 2001.

MAHIQUES, M. M.; BURONE, L.; FIGUEIRA, R. C. L.; LAVENÉRE-BARROSO, C. P.; SAMARITANO, L. A.; CORDERO, L. A.; CUSSIOLI, M. C. *Anthropogenic*

influences in a lagoonal environment: a multiproxy approach at the Valo Grande mouth, Cananéia-Iguape System (SE) Brazil. Brazilian Journal of Oceanography, v. 57, n.4, p. 325-337, 2009.

MAHIQUES, M. M.; FIGUEIRA, R. C. L.; SALAROLI, A. B.; ALVES, D. P. V.; GONÇALVES, C. *150 years of anthropogenic metal input in a Biosphere Reserve: the case study of the Cananéia-Iguape coastal system, Southeastern Brazil*, Environmental Earth Sciences, v. 68, n. 4, p. 1073-87, 2013.

MALUF, J. C. C. *Estudo dos metais traços (zinco, cádmio e chumbo) em duas regiões do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape (SP) sob diferentes pressões antrópicas*. 2009. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Química e Geológica) Instituto Oceanográfico, São Paulo. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/21/21133/tde-02082011-111452/pt-br.php>> Acesso em: 23 nov. 2017.

MAZZILLI, B. P.; MÁDUAR, M. F.; CAMPOS, M. P. **Radioatividade no meio ambiente e avaliação de impacto radiológico ambiental**, 2011.

MELO, N. M. P. *Avaliação da dose interna devida ao ²²⁶Ra, ²²⁸Ra e ²¹⁰Pb nos suprimentos de água para abastecimento público da região Metropolitana do Recife*. 2008. 121 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Departamento de Energia Nuclear, Recife-Pe. Disponível em: <<https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/9118>> Acesso em: 18 nov. 2017.

MELLO, V. F.; ANDRADE, M.; BATISTA, A. H.; FAVARETTO, N. **Chumbo e zinco em águas e sedimentos de áreas de mineração e metalurgia de metais**. Química Nova, v. 35, n1, p. 22-29, 2012.

MELLOR, J. W. **Química inorgânica moderna**. 3. ed. Rio de Janeiro: Globo, 1958

MIRANDA, L. B.; CASTRO, B. M.; KJERFVE, B. **Princípios de Oceanografia Física de Estuários**. São Paulo. EDUSP, v. 42, p. 14, 2002.

MORA, T. A. *Avaliação da concentração de atividade de Ra-226, Ra-228 e Pb-210 em sedimentos provenientes da Antártica na Região da Baía do Almirantado*. 2015. 29-30 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo. Disponível em: <

<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85131/tde-22022016-124943/pt-br.php>>

Acesso em: 15 out. 2016.

MORAES, R. P. *Transporte de chumbo e metais associados no rio Ribeira de Iguape, São Paulo, Brasil*. 1997. Dissertação (Mestrado em Geociências) Instituto de Geociências, Campinas. Disponível em: < <http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/287199>> Acesso em: 28 nov. 2016.

NERY, J. R. C. *Determinação da taxa de sedimentação na Foz do Rio Amazonas usando ^{210}Pb como geocronômetro*. 2009. 19-26 p. UNESP. Rio Claro, 2009. Tese (Doutorado em Geologia Regional) Instituto de Geociências, São Paulo. Disponível em: < <http://hdl.handle.net/11449/102999>> Acesso em: 01 dez. 2017.

NESMEYANOV, A. N. *Radiochemistry*. Mir Publishers, Moscow, p. 337-352, 1974.

NISTI, M, B. *Lixiviação de metais e radionuclídeos em solos tropicais condicionados com fosfogesso*. 2016. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo. Disponível em: < <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85131/tde-23012017-090819/pt-br.php>> Acesso em: 18 jun. 2017.

NNDC. *NATIONAL NUCLEAR DATA CENTER. Brookhaven National Laboratory*, 2012. Disponível em: < <https://www.nndc.bnl.gov/chart/>> Acesso em: 30 de maio de 2018.

QUEIROZ, M. T. A.; SABARÁ, M. G.; QUEIROZ, C. A.; LEÃO, M. M. D.; AMORIM, C. C.; LIMA, L. R. P. Estudo sobre os teores de Tório, Urânio e Potássio nas águas superficiais e sedimento marginal do Rio Piracicaba, Minas Gerais, Brasil. *Eng Sanit Ambient*, v. 22, n. 2, p. 371-379, 2017.

PAIVA, C, T. *Mobilidade de ^{238}U , ^{232}Th , ^{40}K , ^{226}Ra , ^{222}Rn e metais pesados na área de mineralização do depósito de U-ETR de São José de Espinharas (PB)*. 2008. Tese (Doutorado em Geologia Sedimentar e Ambiental) Centro de Tecnologia e Geociências, Recife-Pe. Disponível em: < <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/6315>> Acesso em: 05 jun. 2017.

PICKARD, G.L.; WILLIAM J.L. *Descriptive Physical Oceanography*. An Introduction. UNS, 1983.

PISETTA, M.; BAECELLOS, R. L.; FURTADO, V. V. **Circulação de material em suspensão no Mar Pequeno - Sistema Cananéia-Iguape**. Simpósio Brasileiro de Oceanografia. Instituto de Oceanografia, Universidade de São Paulo, 2011.

PORCELLI, D.; ANDERSON, P. S.; BASKARAN, M.; WASSERBURGW, G. J. *Transport of U and Th-series nuclides in a Baltic Shield watershed and the Baltic Sea*. Geochim. Cosmochim. Acta, v. 65, n. 15, p. 2439 – 2457, 2001.

PRADO, H. Pedologia fácil – Textura do solo. Disponível em: <http://www.pedologiafacil.com.br/textura.php> Acesso em: 20 jun. 2017.

PRITCHARD, D. W. *Estuarine circulation patterns*. Proc. Am. Soc. Civil Eng. 81 (717), p. 1-11, 1955.

RAMALHO, A. T. *Contaminação interna por urânio natural: monitoração pela análise da excreção urinária de pessoal exposto por inalação ocupacional*. 1982. 5-11 p. Dissertação (Mestrado em Biociências Nucleares) Centro Biomédico da Universidade do Estado do Rio De Janeiro, Rio de Janeiro. Disponível em: <https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/Public/23/086/23086357.pdf> Acesso em: 05 jan. 2018.

RAMOS, G. F. *Determinação de isótopos de urânio e tório e polônio em perfis de sedimento da Baixada Santista, Sp*. 2010. 03 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo. Disponível em: www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85131/tde.../2010RamosDeterminacao.pdf Acesso em: 10 jun. 2017.

RESTREPO, J. J. B. *Avaliação de elementos-traços em amostra de sedimento marinho ao longo do litoral catarinense*. 2007. 21-24 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) Departamento de Engenharia Sanitária Ambiental, Florianópolis. Disponível em: <http://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/89915> Acesso em: 15 fev. 2018.

RIBEIRO, A. P.; FERREIRA, A. L.; FRANÇA, E. J.; MAHIQUES, M. M.; FIGUEIRA, R. C. L. *Distribution of radionuclides in the sediments of Cananéia-Iguape estuarine complex (SP, Brazil)*, p.1-8, 2013.

RIBEIRO, F. C. A.; LAURIA, D. C.; LIMA, E. S. A.; AMARAL, S. N. M. B.; PEREZ, D. V. *Concentration of fallout Cesium-137 in soils of the Rio de Janeiro State, Brazil*. BRAZILIAN JOURNAL OF RADIATION SCIENCES, v. 4, p. 01-20, 2016.

RITCHIE, J. C.; MCHENRY, J. R. *Application of radioactive fallout Cesium-137 for measuring soil erosion and sediment accumulation rates and patterns: A review*. **J. Environ. Qual.** v. 19, p. 215-233, 1990.

SAITO, R.T.; TESSLER, M. G.; FIGUEIRA, R. C. L.; CUNHA, I. I. L. **Níveis de ^{210}Pb , ^{226}Ra e ^{137}Cs em sedimentos do estuário de Cananéia Iguape, Estado São Paulo**, p. 1-4, 2000.

SAITO, R.T.; CUNHA, I. I. L.; FIGUEIRA, R. C. L.; TESSLER, M. G. **Determinação de Pb-210 e Ra-226 por espectrometria gama em sedimentos marinhos do litoral sul de São Paulo, Brasil**, p.1-5, 2001.

SAITO, R. B. **Radionuclídeos (Pb-210, Ra-226, Po-210 e Cs-137) no sistema costeiro Cananéia-Iguape: Estudos Ambientais**, p.66-71, 2002.

SAITO, R. T.; CUNHA, I. I. L.; FIGUEIRA, R. C. L.; TESSLER, M. G. *Pb-210 and Po-210 levels in sediments, water, and bioindicators in the Cananéia-Iguape estuary – São Paulo – Brazil*, v. 53, p.1-8, 2003.

SAITO, R. T.; CUNHA, I. I. L.; FIGUEIRA, R. C. L.; TESSLER, M. G. *Model of recent sedimentation in the Cananéia–Iguape estuary, Brazil*, p.419-429, 2006.

SCHULZ, H. D.; ZABEL, M. *Marine Geochemistry*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, p.455, 2000.

SILVA, A. F. *Características hidrográficas do estuário da Beira, Moçambique*. 2011. 4-11 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Oceânica) Engenharia Oceânica (COPPE), Rio de Janeiro. Disponível em: http://objdig.ufrj.br/60/teses/coppe_m/AntonioFernandesDaSilva.pdf Acesso em: 03 mar. 2018.

SILVA, M. C. **Estuários – Critérios para uma classificação ambiental**. RBRH - Revista Brasileira de Recursos Hídricos, v. 5, n.1, p. 25-35, 2000.

SILVA, P. S. C. *Caracterização química e radiológica dos sedimentos do Estuário de Santos, São Vicente e Baía de Santos*. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2004.

SILVÉRIO, P. F. *Bases técnico-científicas para a derivação de valores-guias de qualidade de sedimentos para metais: experimentos de campo e laboratório*. 2003. 01 p. Tese (Doutorado em Ciências da Engenharia Ambiental) Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18139/tde-04042005-234116/pt-br.php>> Acesso em: 02 jul. 2017.

SINGH, A.; NOCERINO, J. M. *Statistical methods for environmental applications using data sets with below detection limit observations as incorporated in ProUCL 4.0*. Presented at 26th Annual EPA Quality Assurance Conference, Cincinnati, OH, 2007.

SOUZA, L. A.; TESSLER, M. G.; GALLI, V. L. **O gráben de Cananéia**. Revista Brasileira de Geociências, 26(3), p. 139-150. (1996).

SOUZA, C. R. de G. **As Células de Deriva Litorânea e a Erosão nas Praias do Estado de São Paulo**. Instituto de Geociências. Universidade de São Paulo, v. 2, 1997.

SOUZA, T.A.; OLIVEIRA, R. C. **Alterações ambientais no complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape: a influência do canal artificial do “Valo Grande”**. Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP. Bol. geogr., Maringá, v. 34, n.3. p. 30-44, 2016.

SUGUIO, K. **Rochas sedimentares: propriedades, gênese, importância econômica**. São Paulo: Editora Edgard Blücher LTDA, 1980.

TEIXEIRA, L. F. L. *Determinação dos radionuclídeos naturais urânio e tório nos sedimentos superficiais do sistema Cananéia-Iguape*. 2017. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo. Disponível em: < <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85131/tde-24072017-153833/es.php>> Acesso em: 05 jun. 2018.

TELEGINSKI, A. **Aspectos históricos e fundiários do Vale do Ribeira e sua influência no desenvolvimento econômico da região**. In: Simpósio de Ecossistemas da Costa Brasileira. Serra Negra, v. 1, p. 104 – 106, 1994.

TESSLER, M. G. **Sedimentação atual na região lagunar de Cananéia - Iguape, Estado de São Paulo**. Dissertação (Mestrado em Paleontologia e Estratigrafia) - Instituto de Geociências, v. 2, 1982.

TESSLER, G. M.; FURTADO, V. V. **Dinâmica de sedimentação das feições de assoreamento da região lagunar de Cananéia-Iguape, Estado de São Paulo.** Boletim do Instituto Oceanográfico, São Paulo, v. 32, n. 2, p. 117-124, 1993.

TESSLER, G. M.; SUGUIO, K.; ROBILOTTA, P. R. **Teores de alguns elementos traço metálicos em sedimentos pelíticos da superfície de fundo da região Lagunar Cananéia-Iguape.** Simpósio Sobre Ecossistemas da Costa Sul e Sudeste Brasileira, Cananéia, São Paulo, v. 2, p. 255-263, 1987.

TESSLER, G. M.; SOUZA, L. A. P. **Dinâmica sedimentar e feições sedimentares identificadas na superfície de fundo do sistema Cananéia-Iguape, SP.** Revista Brasileira de Oceanografia, v. 46, n.1, p. 69-83, 1998.

TESSLER, G. M.; SUGUIO, K.; MAHIQUES, M. M.; FURTADO, V. V. **Evolução temporal espacial da desembocadura lagunar de Cananéia (SP).** Boletim do Instituto Oceanográfico. v. 38, p. 23-29, 1990.

TRAMONTE, K. M. **Estudo da disponibilidade de metais em sedimentos do Sistema Cananéia-Iguape.** 2014. Tese (Doutorado em Oceanografia Química) Instituto Oceanográfico, São Paulo. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/21/21137/tde-24032015-152819/pt-br.php>> Acesso em: 09 jan. 2018.

TRAMONTE, K. M.; FIGUEIRA, R. C. L.; FERREIRA, P. A. L.; RIBEIRO, A. P.; BATISTA, M. F.; MAHIQUES, M. M. *Environmental availability of potentially toxic elements in estuarine sediments of the Cananéia-Iguape coastal system, Southeastern Brazil, Marine Pollution Bulletin*, p.260-269 (2015).

UNEP- United Nations Environment Programme. *Assessment of the state of pollution of the Mediterranean Sea by radioactive substances.* MAP Technical Reports Series, n° 62, UNEP, Athens, 1992.

UNSCEAR - UNITED SCIENTIFIC COMMITTEE ON THE EFFECTS OF ATOMIC RADIATION. *Sources and Effects of Ionizing Radiation.* New York, Vol.1, Annex B: *Exposures from natural radiation source*, p.116, 2000.

UNSCEAR - UNITED SCIENTIFIC COMMITTEE ON THE EFFECTS OF ATOMIC RADIATION. *Sources and Effects of Ionizing Radiation, Scientific Annex E: Effects of*

Ionizing Radiation on non-human biota. The United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, New York, 2008b.

U.S. EPA (U.S. Environmental Protection Agency) 2002. *Calculating Upper Confidence Limits for Exposure Point Concentrations at Hazardous Waste Site*. Guidance for Calculating the 95% Upper Confidence Level for Demonstrating Compliance with the Remediation Standard Regulations. Disponível em: https://www.epa.gov/deep/lib/deep/site_clean_up/remediation_regulations/95ucl_guidance.pdf > Acesso em: 03 jan. 2016.

VASCONCELOS, D. C. *Estudo da radioatividade natural em areias de praias do extremo sul da Bahia utilizando métodos de análises nucleares*. 2010. 20-23 p. Tese (Doutorado em Ciências e Técnicas Nucleares), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. Disponível em: http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/bitstream/handle/1843/MBAM-8CUPWM/tese_final.pdf?sequence=1 > Acesso em: 28 de maio de 2018.

VIEIRA, A. S.; BRAGA, E. S.; FÁVARO, D. I. T. *Avaliação da concentração de Cd, Cu, K, Mn, Mg, Na, Pb, Ti e V em amostras de sedimento da região do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia/ Iguape com ênfase à influência do Vale Grande*. 2011. Disponível em: < <https://www.ipen.br/biblioteca/2011/inac/16966> > Acesso em: 22 fev. 2017.

VIEIRA, S. **Estatística para a qualidade**. 2.ed. Rio de Janeiro: Elsevier, p.244, 2012.

VUKAN, W.; BRAGA, E. S.; FÁVARO, D. I. T. **Avaliação da concentração de metais e elementos traço em sedimentos da região do complexo estuarino lagunar de Cananéia/Iguape, com ênfase à influência do Vale Grande, pelo uso da técnica de ativação neutrônica**. *International Nuclear. Atlantic Conference – INAC*, p. 9-11, 2011.

WAINER, I. E. K. C.; COLOMBO, P. M.; MIGUEL, A. J. **Boletim de monitoramento climatológico para as Bases Norte e "Dr. João de Paiva Carvalho" do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo**. Relatório Técnico do Instituto Oceanográfico, v. 38, p. 1-13, 1996.

WEDEPOHL, K. H. *The composition of the continental crust*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 59, n. 7, p. 1217-1232, 1995.

XUE, B.; YAO, S.; XIA, W. *Environmental changes in Lake Taihu during the past century as recorded in sediment cores*, *Hydrobiologia*, n.581, p.117-123, 2007.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

**O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada
à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela
Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do
Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação.**