

FEHIDRO

FUNDO ESTADUAL D.E RECURSOS HÍDRICOS

RELATÓRIO AMOSTRAL 11

Dezembro/2022

Avaliação da presença de cafeína e de hidrocarbonetos poliaromáticos nas águas superficiais do estuário de santos: marcadores de poluição difusa de origens doméstica e industrial

2016-BS_COB-39 e Contrato nº 177/2016

Proponente: Sociedade Visconde de São Leopoldo

Coordenador Técnico: Prof. Dr. Hirochi Yamamura

Santos/2022

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	3
2 METODOLOGIA.....	3
2.1 DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL E TEMPORAL DA AMOSTRAGEM.....	3
2.2 COLETA, CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE DE ÁGUA	3
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	19
4 MAPAS DE CARACTERIZAÇÃO E QUALIDADE DA ÁGUA	23
5 CONCLUSÃO	26
6. REFERÊNCIAS.....	27

1 INTRODUÇÃO

O presente relatório tem como objetivo atender à Meta 4: “*Divulgação e disponibilização dos dados produzidos, através de planilhas e mapas bimensais, a serem distribuídos aos órgãos e instituições interessados em meio digital*” do projeto Avaliação da presença de cafeína e de hidrocarbonetos poliaromáticos nas águas superficiais do estuário de santos: marcadores de poluição difusa de origens doméstica e industrial, 2016-BS_COB-39, Contrato nº 177/2016, bimestralmente. Este relatório em especial aborda a avaliação da amostragem realizada no mês de dezembro de 2022 (12/12/2022).

2 METODOLOGIA

Este projeto aborda a avaliação e monitoramento de parâmetros específicos de água nos canais Estuário de Santos durante doze meses. Para que sejam alcançados seus objetivos, amostras de água deverão ser sistematicamente coletadas, caracterizadas e analisadas, considerando-se pontos amostrais distribuídos ao longo dos canais do estuário.

2.1 DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL E TEMPORAL DA AMOSTRAGEM

A área de abordagem deste projeto se posiciona ao longo do eixo do Estuário de Santos, conforme apresentado na Figura 1. Nesta figura também estão posicionados os 24 pontos amostrais considerados.

2.2 COLETA, CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE DE ÁGUA

As amostras foram coletadas em frascos plásticos, sendo acondicionadas e transportadas em caixas até os laboratórios do Instituto de Pesquisas Científicas e Tecnológicas (IPECI) da Universidade Católica de Santos.

A caracterização direta de parâmetros de água foi realizada para avaliação das condições ambientais, assim como para traçar inferências dos processos de mistura entre água fluvial e água marinha, além da influência de efluentes. Enquanto águas de origem marinha provocam o incremento da

salinidade, efluentes direcionam para uma condição redutora na mistura resultante.

A caracterização direta da água foi realizada por meio de uma sonda multiparâmetros Horiba U-5000 / X2KVBC42 que possibilitou a avaliação dos seguintes parâmetros: condutividade, oxigênio dissolvido, pH, potencial REDOX, salinidade, sólidos totais dissolvidos, turbidez.

As análises de amostras de água aconteceram no laboratório de Análise Instrumental do IPECI, com auxílio de um sistema de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE ou HPLC). A cromatografia líquida foi o método utilizado para identificação de hidrocarbonetos poliaromáticos. A saber considerou-se os seguintes HPAs: acenafteno, acenaftileno, antraceno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(g,h,i)perileno, benzo(a)pireno, criseno, dibenzo(a,h)antraceno, fenantreno, fluoranteno, fluoreno, indeno(1,2,3-c,d)pireno, naftaleno e pireno.

Figura 1 - Posição dos 24 pontos amostrais ao longo do Estuário de Santos



Fonte: Elaborado pelos autores com base cartográfica Google Earth.

Os pontos amostrais ao longo do Estuário de Santos considerados foram designados conforme apresentados no Quadro1.

Quadro 1: Coordenadas geográficas dos pontos amostrais

Pontos Amostrais	Latitude	Longitude
01 – Deck do pescador	-23.993615 (23°59'37.0"S)	-46.306241 (46°18'22.5"W)
02 – Balsa	-23.988765 (23°59'19.6"S)	-46.293125 (46°17'35.3"W)
03 – Terminal 39	-23.977823 (23°58'40.2"S)	-46.288861 (46°17'19.9"W)
04 – Armazém 32	-23.966715 (23°58'00.2"S)	-46.295311 (46°17'43.1"W)
05 – Capitania Dos Portos	-23.955713 (23°57'20.6"S)	-46.304379 (46°18'15.8"W)
06 – Armazém 15	-23.938101 (23°56'17.2"S)	-46.311220 (46°18'40.4"W)
07 – Codesp Dirop	-23.931003 (23°55'51.6"S)	-46.314244 (46°18'51.3"W)
08 – Ilha Barnabé com o Rio Diana - Base Aérea	-23.926362 (23°55'34.9"S)	-46.308984 (46°18'32.3"W)
09 – Bunge	-23.929622 (23°55'46.6"S)	-46.313832 (46°18'49.8"W)
10 – Rua Constituição	-23.929985 (23°55'48.0"S)	-46.319778 (46°19'11.2"W)
11 – Ilha Barnabé Ageo	-23.920996 (23°55'15.6"S)	-46.335602 (46°20'08.2"W)
12 – Ilha Barnabé Rio Pedreira	-23.908251 (23°54'29.7"S)	-46.332137 (46°19'55.7"W)
13 – Ilha dos Bagres Rio Pedreira	-23.909276 (23°54'33.4"S)	-46.340245 (46°20'24.9"W)
14 – Ilha dos Bagres BTP	-23.916593 (23°54'59.7"S)	-46.348001 (46°20'52.8"W)
15 – Ilha dos Bagres Alemao	-23.916385 (23°54'59.0"S)	-46.356168 (46°21'22.2"W)
16 – Porto Alemao	-23.914838 (23°54'53.4"S)	-46.368974 (46°22'08.3"W)
17 – Ilha dos Bagres Rio Piaçaguera	-23.907452 (23°54'26.8"S)	-46.370591 (46°22'14.1"W)
18 – Alemao - Rio Casqueiro	-23.915237 (23°54'54.9"S)	-46.376509 (46°22'35.4"W)
19 – Rio Casqueiro	-23.912123 (23°54'43.6"S)	-46.378127 (46°22'41.3"W)
20 – Ilha Piaçaguera – Rio casqueiro	-23.913543 (23°54'48.8"S)	-46.382564 (46°22'57.2"W)
21 – Ilha Piaçaguera	-23.909090 (23°54'32.7"S)	-46.379414 (46°22'45.9"W)
22 – Ilha Piaçaguera – Rio Pereque	-23.899641 (23°53'58.7"S)	-46.378110 (46°22'41.2"W)
23 – Guarujá – Rio Pereque	-23.899056 (23°53'56.6"S)	-46.374506 (46°22'28.2"W)
24 – Ilha Piaçaguera – Rio Piaçaguera	-23.890626 (23°53'26.3"S)	-46.377447 (46°22'38.8"W)

A amostragem foi realizada em embarcação saindo da Ponte Edgard Perdigão, no Bairro Ponta da Praia na cidade de Santos, saindo em direção ao Estuário do Porto de Santos, passando pelo Ferry Boat e indo até a Ilha dos Bagres, passando pela Ilha Barnabé, totalizando 24 pontos amostrais.

Na Figura 2 apresenta-se foto da embarcação com a equipe destacada para a realização das amostragens ao longo do Estuário de Santos.

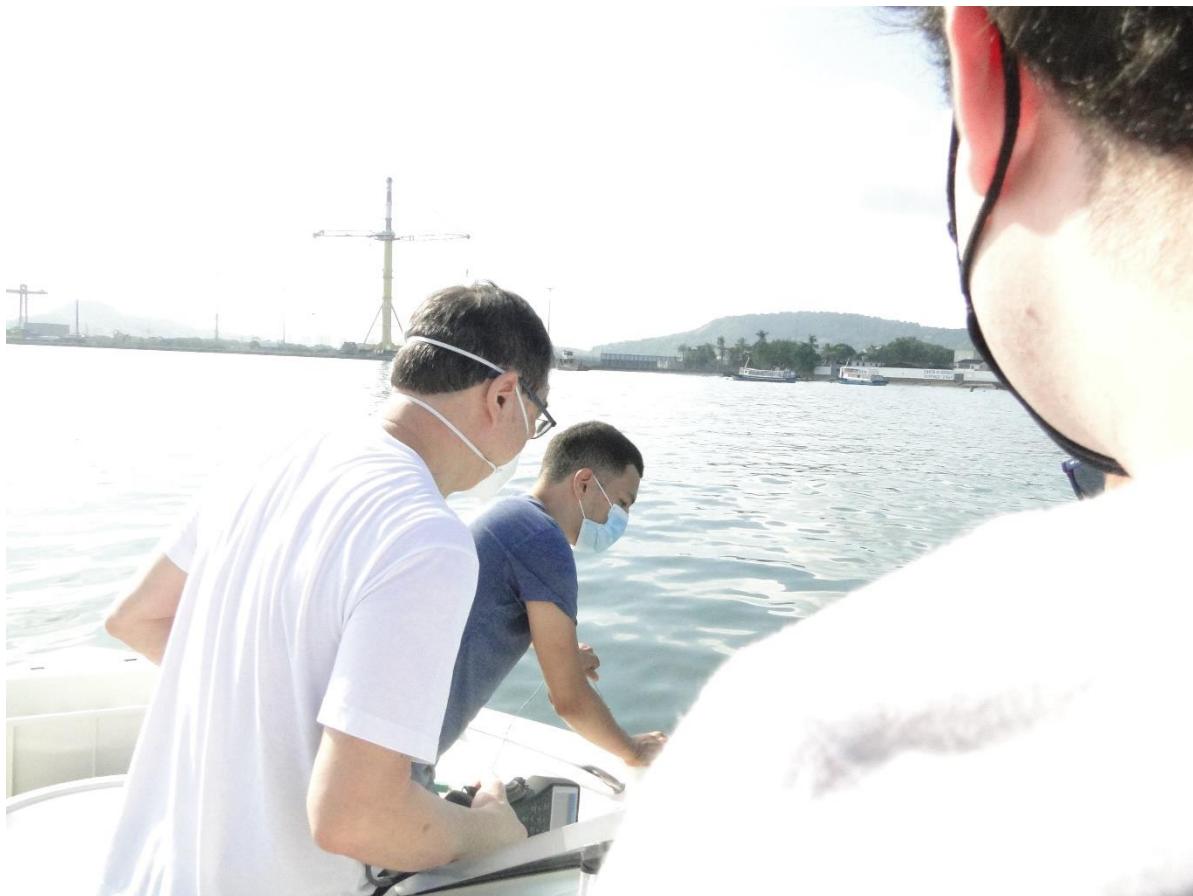
Figura 2 - Equipe de amostragem saindo da Ponte Edgard Perdigão no município de Santos



Fonte: Elaborado pelos autores.

A amostragem foi realizada ao longo do Estuário, procedendo-se a leitura dos itens Temperatura, pH, Potencial Redox (DRP mV), Condutividade (mS/cm), Turbidez (NTU), Oxigênio Dissolvido (DO mg/L), Salinidade (TDS g/L), por meio da sonda multiparâmetro (Figura 3).

Figura 3 - Retirada de amostra no Estuário do município de Santos



Fonte: Elaborado pelos autores.

A Leitura dos parâmetros foi executada em cada ponto amostral no ato da coleta. Os pontos amostrais foram monitorados por aplicativo onde constavam todas as coordenadas para a orientação do barco (primeiro plano na foto) (Figura 4).

Figura 4 - Leitura dos parâmetros de análise em cada ponto amostral



Fonte: Elaborado pelos autores.

A coleta de amostra na região do Bairro da Alemao, próximo à Ilha dos Bagres é apresentada na Figura 5.

Figura 5 - Foto da coleta próximo à Ilha dos Bagres



Fonte: Elaborado pelos autores.

Preparando amostragem nas proximidades da Ilha Barnabé, e verificação exata do ponto amostral por meio de aplicativo para determinação das coordenadas (Figura 6).

Figura 6 - Preparando amostragem nas proximidades da Ilha Barnabé



Fonte: Elaborado pelos autores.

A determinação de cafeína e dos hidrocarbonetos poliaromáticos foi realizada com a utilização do equipamento de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC – High Performance Liquid Chromatography), marca Agilent modelo Infinity 1260 com amostrador e detectores DAD (Detector de Arranjo de Diodos) e FLD (Detector de Fluorescência) (Figura 7).

Figura 7 - Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (HPLC) marca Agilent modelo Infinity II 1260



Fonte: Elaborado pelos autores.

As amostras recebidas para a análise de hidrocarbonetos poliaromáticos foram submetidas à extração como solvente hexano PA (Merck) na razão de 500 mL para 10 mL de hexano e posteriormente após filtração em filtros de seringas de 0,22 µm. As condições cromatográficas foram:

Coluna para HPLC Agilent Zorbax Eclipse Plus C18 de 4,6 x 100 mm com tamanho de partícula de 5 µm equipada com pré coluna UHPLC Eclipse Plus C18, 2,1x5 mm com tamanho de partícula de 1,8 µm.

Para a fase móvel foi utilizado o solvente Acetonitrila grau HPLC (Merck) e água tipo 1, obtida do equipamento marca Sartorius Sistema de purificação de água Arium. A relação da fase móvel foi:

- 1 a 10 minutos: 50% Água:50% Acetonitrila
- 10 a 15 minutos 35% Água: 50% Acetonitrila
- 15 a 25 minutos 25% Água: 75% Acetonitrila
- Até 35 minutos: 15% Água:85% Acetonitrila

Com relação a vazão:

- A vazão da fase móvel foi de 1 mL/minuto.
- Nessas condições a pressão da bomba oscila entre 200 a 250 bar.
- O volume injetado da amostra foi de 10 µL.
- O detector de Arranjo de Diodos (DAD) foi mantido a 224 nm para a detecção.

O detector de Fluorescência (FLD) foi mantido para a excitação 240 nm e para a emissão 398 nm. Nessas condições são detectados os HPAs: fenantreno; antraceno; fluoranteno; pireno; benzo(a)antraceno; criseno; benzo(a)pireno; benzo(b)fluoranteno; benzo(k)fluoranteno; indeno(1,2,3-c,d)pireno; benzo(g,h,i)perileno.

O cromatograma da separação dos picos referentes aos hidrocarbonetos poliaromáticos encontra-se na Figura 8. A ordem de saída de cada um dos hidrocarbonetos poliaromáticos conforme numerado no cromatograma é: Naftaleno, Acenaftíleno, Acenafteno, Fluoreno, Fenantreno, Antraceno, Fluoranteno, Pireno, Benzo(a)antraceno, Criseno, benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, indeno(1,2,3-c,d)pireno, benzo(g,h,i)perileno e dibenzo(a,h)antraceno.

Na Figura 9 encontra-se o cromatograma com níveis de teores mais baixos, variando de 100 µg/L dos HPAs naftaleno, acenaftíleno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno e criseno; 20 µg/L dos HPAs benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno e indeno(1,2,3,c,d)pireno; e 4 µg/L dos HPAs benzo(k)fluoranteno, benzo(g,h,i)perileno e dibenzo(a,h)antraceno.

O limite de detecção para os hidrocarbonetos aromáticos variou em relação a cada um dos componentes sendo apresentados na Tabela 1. A resolução CONAMA 357 de 17 de março de 2005 estabelece teores limites para alguns hidrocarbonetos poliaromáticos.

O limite de detecção foi calculado reduzindo-se a concentração para cada um dos componentes até que a altura do pico de referência para cada substância fosse distinguida do ruído.

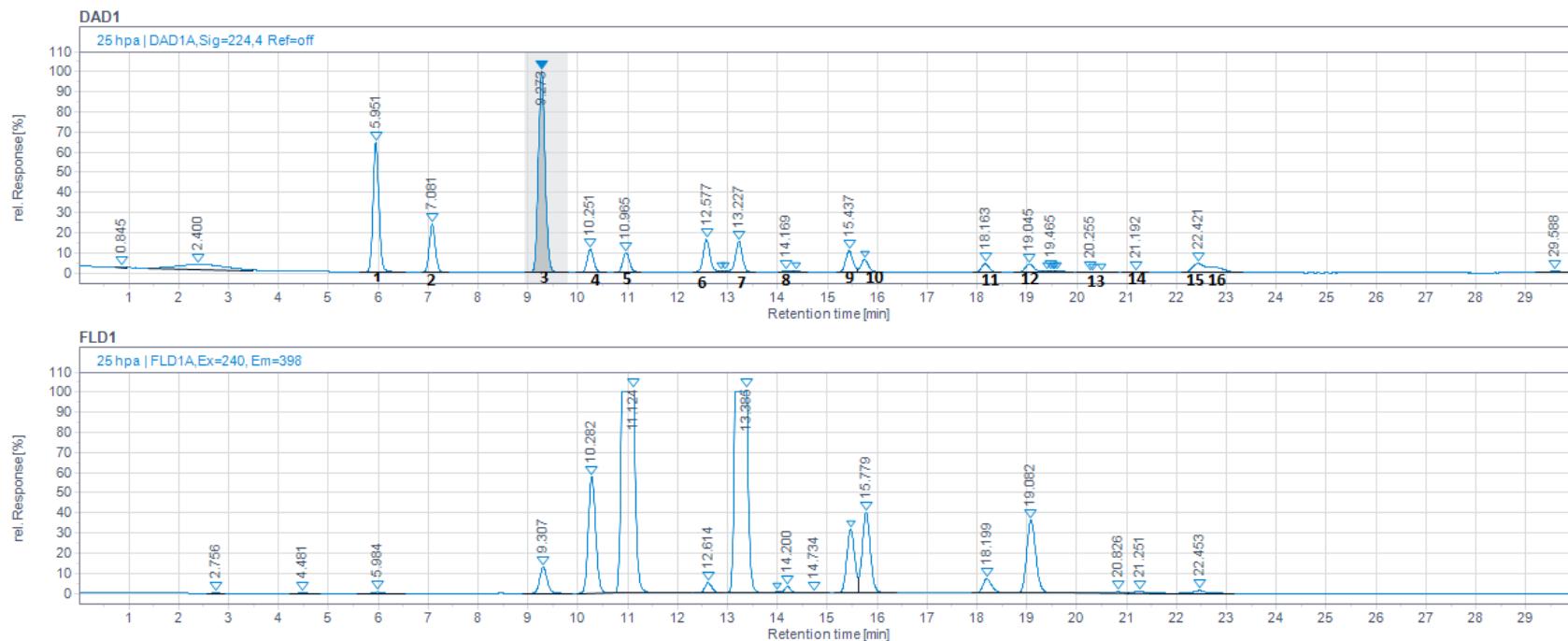
São apresentados os limites de detecção e os limites estabelecidos pela Resolução CONAMA 357 dos HPAs na tabela 1.

Tabela 1 - Limite de detecção para o método de HPLC utilizado no trabalho

HPA	LD - limite de detecção de HPA ($\mu\text{g/L}$)	LD para águas subterrâneas ($\mu\text{g/L}$) CONAMA 357*
1. Naftaleno	0,01	-
2. Acenaftileno	0,09	-
3. Acenafteno	0,02	-
4. Fluoreno	0,01	-
5. Fenantreno	1,20	-
6. Antraceno	0,018	-
7. Fluoranteno	0,40	-
8. Pireno	0,01	-
9. Benzo(a)antraceno	0,011	0,018
10. Criseno	0,02	0,018
11. benzo(a)pireno	0,02	0,018
12. benzo(b)fluoranteno	0,01	0,018
13. benzo(k)fluoranteno	0,01	0,018
14. indeno(1,2,3-c,d)pireno	0,02	0,018
15. benzo(g,h,i)períleno	0,10	-
dibenzo(a,h)antraceno	0,02	0,018

*Resolução CONAMA 357 de 17 de março de 2005 – valores de HPA para Águas doces e Águas Salobras.

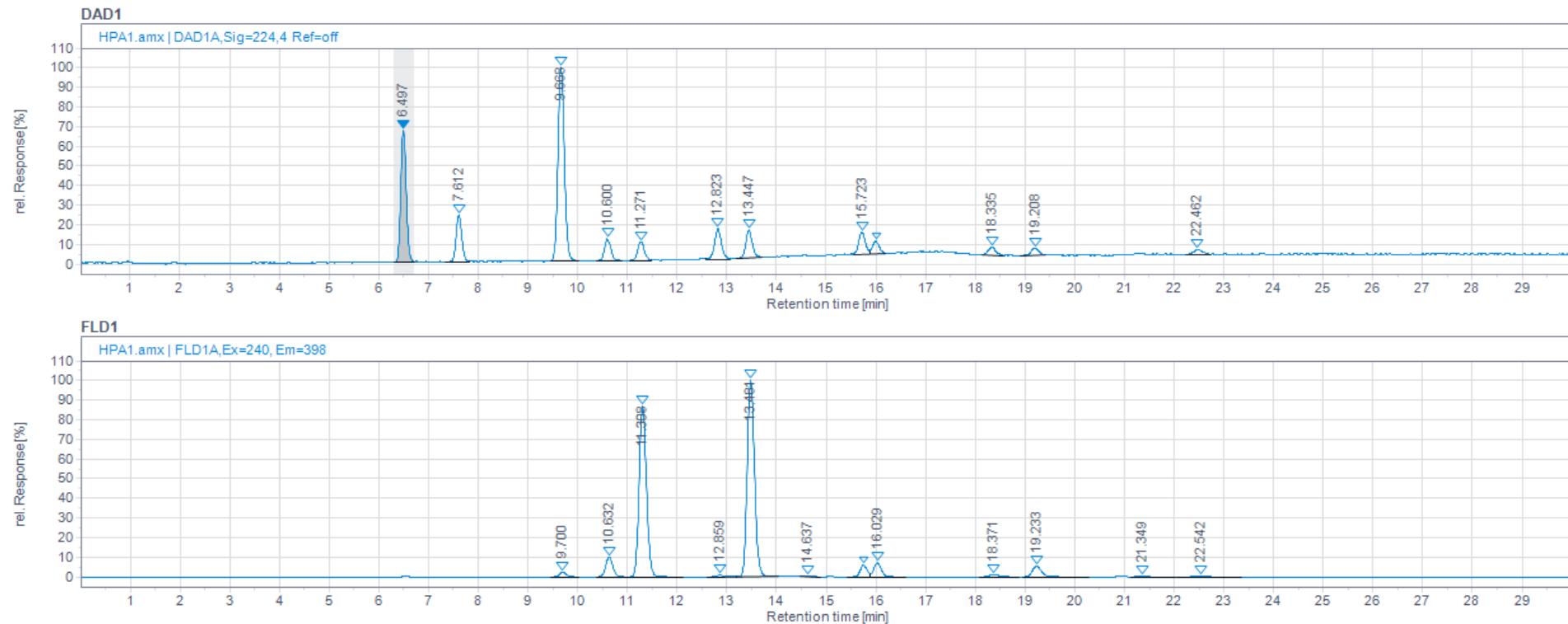
Figura 8 - Cromatograma dos hidrocarbonetos poliaromáticos HPA



Fonte: Elaborado pelos autores.

Legenda: Os números dos picos indicados identificados como: 1. Naftaleno; 2. Acenaftileno; 3. Acenafteno; 4. Fluoreno; 5. Fenantreno; 6. Antraceno; 7. Fluoranteno; 8. Pireno; 9. Benzo(a)antraceno; 10. Criseno; 11. benzo(a)pireno; 12. benzo(b)fluoranteno; 13. benzo(k)fluoranteno; 14. indeno(1,2,3-c,d)pireno; 15. benzo(g,h,i)períleno; 16. dibenzo(a,h)antraceno - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC – High Performance Liquid Chromatography), em HPLC Agilent modelo Infinity 1260 com amostrador e detectores DAD (Detector de Arranjo de Diodos) e FLD (Detector de Fluorescência)

Figura 9 - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC – High Perfomance Liquid Chromatography), em HPLC Agilent modelo Infinity 1260 com amostrador e detectores DAD (Detector de Arranjo de Diodos) e FLD (Detector de Fluorescência)



Fonte: Elaborado pelos autores.

Dados: Concentração dos HPAs: 100 µg/L para naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenatreно, antraceno, fluoranteno, pireno e criseno; 20 µg/L para benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno e indeno(1,2,3,c,d)pireno; e 4 µg/L para benzo(k)fluoranteno, benzo(g,h,i)perileno e dibenzo(a,h)antraceno.

Para a análise da cafeína por cromatografia líquida foi utilizado a seguinte programação:

Coluna para HPLC Agilent Zorbax Eclipse Plus C18 de 4,6 x 100 mm com tamanho de partícula de 5 µm equipada com pré coluna UHPLC Eclipse Plus C18, 2,1x5 mm com tamanho de partícula de 1,8 µm.

Para a fase móvel foi utilizado o solvente Acetonitrila grau HPLC (Merck) e água tipo 1, obtida do equipamento marca Sartorius Sistema de purificação de água Arium. A relação da fase móvel foi:

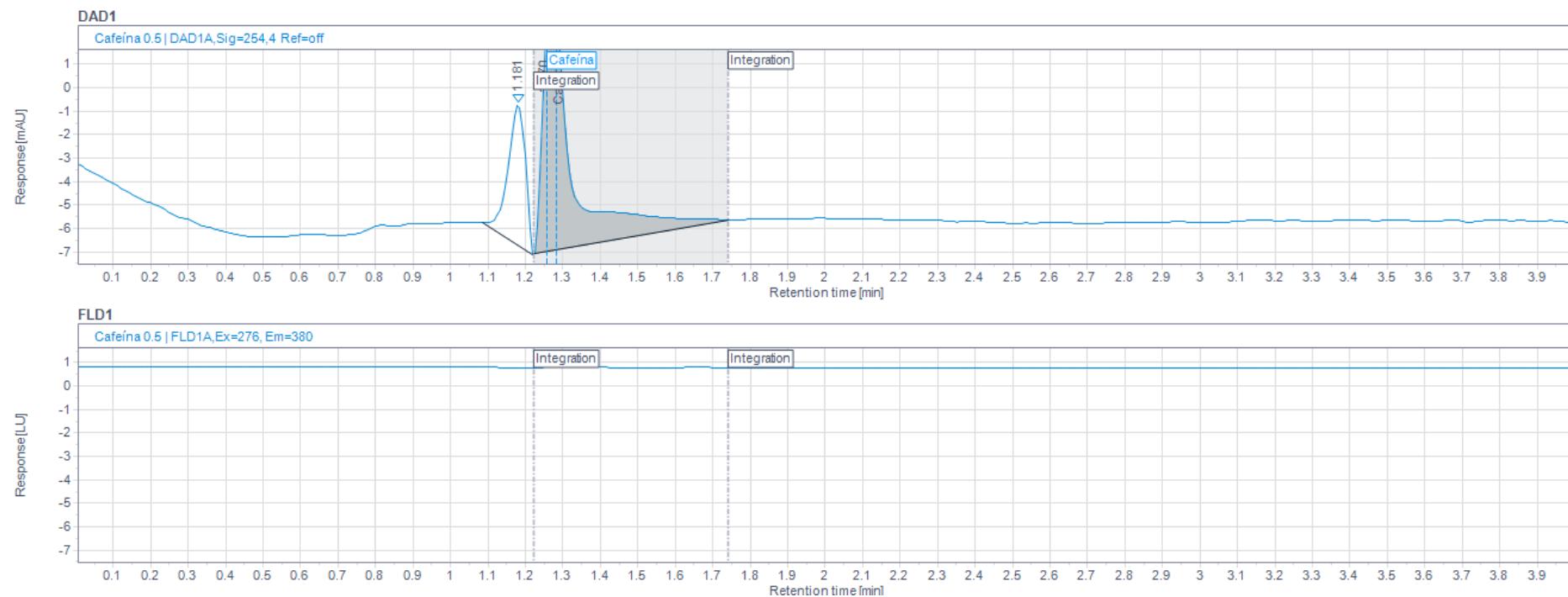
- 1 a 5 minutos: 70% Água:50% Acetonitrila.
- A vazão da fase móvel foi de 1 mL/minuto.
- Nessas condições a pressão da bomba oscila entre 200 a 250 bar.
- O volume injetado da amostra foi de 10 µL.
- O detector de Arranjo de Diodos (DAD) foi mantido a 254 nm para a detecção.

Na Figura 10 encontra-se o cromatograma para a cafeína, com concentração de 0,5 mg/L.

O limite de detecção para o presente método foi de 5 µg/L de cafeína.

A cafeína não é citada como contaminante da água pela Resolução CONAMA 357 de 17 de março de 2005.

Figura 10 - Perfil Cromatográfico em HPLC Agilent modelo Infinity 1260 com amostrador e detectores DAD (Detector de Arranjo de Diodos) e FLD (Detector de Fluorescência) de cafeína à concentração de 0,5 mg/L



Fonte: Elaborado pelos autores.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As determinações com auxílio da sonda multiparâmetro no momento da amostragem, possibilitaram as medidas dos seguintes parâmetros: Temperatura, pH, Potencial Redox (ORP mV), Condutividade (mS/cm), Turbidez (NTU), Oxigênio Dissolvido (DO mg/L), Salinidade (TDS g/L).

Os valores encontrados para a caracterização direta da água no momento da amostragem por meio de medidas obtidas pela sonda multiparâmetros e análises de cafeína e hidrocarbonetos poliaromáticos são apresentados nas tabelas 2 e 3.

Os hidrocarbonetos poliaromáticos são designados pelos números de 1 a 16 que correspondem respectivamente a 1. Naftaleno; 2. Acenaftileno; 3. Acenafteno; 4. Fluoreno; 5. Fenantreno; 6. Antraceno; 7. Fluoranteno; 8. Pireno; 9. Benzo(a)antraceno; 10. Criseno; 11. benzo(a)pireno; 12. benzo(b)fluoranteno; 13. benzo(k)fluoranteno; 14. indeno(1,2,3-c,d)pireno; 15. benzo(g,h,i)perileno; 16. dibenzo(a,h)antraceno.

Os resultados obtidos para a Amostragem 11, realizada em 12/12/2022, encontram-se na tabela 2 – dados referentes à Temperatura, pH, Potencial Redox (ORP mV), Condutividade (mS/cm), Turbidez (NTU), Oxigênio Dissolvido (DO mg/L), Salinidade (TDS g/L) e na tabela 3 os dados referentes a avaliação por HPLC da presença de cafeína e hidrocarbonetos poliaromáticos nos 25 pontos avaliados do estuário de Santos.

Tabela 2 - Análises das propriedades físico-químicas realizadas pela sonda multiparâmetros na amostragem 11 realizada em 12/12/2022.

Amostra	Temp. (°C)	pH	ORP (mV)	Sal. (mS/cm)	Turb. (NTU)	DO (mg/L)	TDS (g/L)
1	24,6	8,5	0	21,1	16,4	29,3	11,6
2	24,4	6,5	0	21,1	16,4	29,3	11,8
3	24,4	7,9	184	43,3	0	18,2	26,4
4	24,7	9,0	220	42,4	0	15,6	25,8
5	24,7	8,8	239	42,1	0	16,2	25,7
6	24,9	8,8	174	41,5	0	28,6	25,3
7	25,0	8,7	169	36,6	0	27,5	21,7
8	25,1	8,7	141	41,1	0	16,5	25,1
9	25,3	8,7	136	41	0	16,0	25,4
10	25,1	7,3	226	6,06	22,3	32,7	2,7
11	25,6	8,7	233	5,57	30,2	36,7	2,4
12	25,6	8,5	115	32,8	0	14,2	23,0
13	25,9	8,6	211	6,3	27,4	42,5	3,0
14	25,8	8,6	147	32,2	0	14,6	20,5
15	25,8	8,8	332	9,38	19,5	26,0	4,7
16	25,6	8,7	189	26,8	1,4	23,3	15,9
17	26,0	8,3	115	33,6	0	31,1	20,5
18	24,1	7,9	208	36,5	0	32,4	22,3
19	25,8	8,5	245	13,5	7,4	34,7	10,7
20	25,5	8,7	312	5,72	28,5	32,1	7,5
21	25,6	7,6	230	15	5,3	35,8	2,7
22	26,0	8,6	224	16	1,4	33,5	9,0
23	25,9	8,3	214	1.828	48	17,7	123,0
24	25,9	8,5	152	32,9	0	21,4	20,1

Fonte: Elaborado pelos autores.

Tabela 3 - Análise de cafeína e hidrocarbonetos poliaromáticos nas águas da amostragem 11 realizada em 12/12/2022 por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC – High Performance Liquid Chromatography), em HPLC Agilent modelo Infinity 1260 com amostrador e detectores DAD (Detector de Fluorescência)

AM.	Cafeína ($\mu\text{g/L}$)	1 ($\mu\text{g/L}$)	2 ($\mu\text{g/L}$)	3 ($\mu\text{g/L}$)	4 ($\mu\text{g/L}$)	5 ($\mu\text{g/L}$)	6 ($\mu\text{g/L}$)	7 ($\mu\text{g/L}$)	8 ($\mu\text{g/L}$)	9 ($\mu\text{g/L}$)	10 ($\mu\text{g/L}$)	11 ($\mu\text{g/L}$)	12 ($\mu\text{g/L}$)	13 ($\mu\text{g/L}$)	14 ($\mu\text{g/L}$)	15 ($\mu\text{g/L}$)	16 ($\mu\text{g/L}$)
1	< 0,5	< 0,01	< 0,09	< 0,02	< 0,01	< 1,20	< 0,018	< 0,40	< 0,01	< 0,011	< 0,02	< 0,02	< 0,01	< 0,01	< 0,02	< 0,10	< 0,02
2	< 0,5	< 0,01	< 0,09	< 0,02	< 0,01	< 1,20	< 0,018	< 0,40	< 0,01	< 0,011	< 0,02	< 0,02	< 0,01	< 0,01	< 0,02	< 0,10	< 0,02
3	< 0,5	< 0,01	< 0,09	< 0,02	< 0,01	< 1,20	< 0,018	< 0,40	< 0,01	< 0,011	< 0,02	< 0,02	< 0,01	< 0,01	< 0,02	< 0,10	< 0,02
4	< 0,5	< 0,01	< 0,09	< 0,02	< 0,01	< 1,20	< 0,018	< 0,40	< 0,01	< 0,011	< 0,02	< 0,02	< 0,01	< 0,01	< 0,02	< 0,10	< 0,02
5	< 0,5	< 0,01	< 0,09	< 0,02	< 0,01	< 1,20	< 0,018	< 0,40	< 0,01	< 0,011	< 0,02	< 0,02	< 0,01	< 0,01	< 0,02	< 0,10	< 0,02
6	< 0,5	< 0,01	< 0,09	< 0,02	< 0,01	< 1,20	< 0,018	< 0,40	< 0,01	< 0,011	< 0,02	< 0,02	< 0,01	< 0,01	< 0,02	< 0,10	< 0,02
7	< 0,5	< 0,01	< 0,09	< 0,02	< 0,01	< 1,20	< 0,018	< 0,40	< 0,01	< 0,011	< 0,02	< 0,02	< 0,01	< 0,01	< 0,02	< 0,10	< 0,02
8	< 0,5	< 0,01	< 0,09	< 0,02	< 0,01	< 1,20	< 0,018	< 0,40	< 0,01	< 0,011	< 0,02	< 0,02	< 0,01	< 0,01	< 0,02	< 0,10	< 0,02
9	< 0,5	< 0,01	< 0,09	< 0,02	< 0,01	< 1,20	< 0,018	< 0,40	< 0,01	< 0,011	< 0,02	< 0,02	< 0,01	< 0,01	< 0,02	< 0,10	< 0,02
10	< 0,5	< 0,01	< 0,09	< 0,02	< 0,01	< 1,20	< 0,018	< 0,40	< 0,01	< 0,011	< 0,02	< 0,02	< 0,01	< 0,01	< 0,02	< 0,10	< 0,02
11	< 0,5	< 0,01	< 0,09	< 0,02	< 0,01	< 1,20	< 0,018	< 0,40	< 0,01	< 0,011	< 0,02	< 0,02	< 0,01	< 0,01	< 0,02	< 0,10	< 0,02
12	< 0,5	< 0,01	< 0,09	< 0,02	< 0,01	< 1,20	< 0,018	< 0,40	< 0,01	< 0,011	< 0,02	< 0,02	< 0,01	< 0,01	< 0,02	< 0,10	< 0,02
13	< 0,5	< 0,01	< 0,09	< 0,02	< 0,01	< 1,20	< 0,018	< 0,40	< 0,01	< 0,011	< 0,02	< 0,02	< 0,01	< 0,01	< 0,02	< 0,10	< 0,02
14	< 0,5	< 0,01	< 0,09	< 0,02	< 0,01	< 1,20	< 0,018	< 0,40	< 0,01	< 0,011	< 0,02	< 0,02	< 0,01	< 0,01	< 0,02	< 0,10	< 0,02
15	< 0,5	< 0,01	< 0,09	< 0,02	< 0,01	< 1,20	< 0,018	< 0,40	< 0,01	< 0,011	< 0,02	< 0,02	< 0,01	< 0,01	< 0,02	< 0,10	< 0,02
16	< 0,5	< 0,01	< 0,09	< 0,02	< 0,01	< 1,20	< 0,018	< 0,40	< 0,01	< 0,011	< 0,02	< 0,02	< 0,01	< 0,01	< 0,02	< 0,10	< 0,02
17	< 0,5	< 0,01	< 0,09	< 0,02	< 0,01	< 1,20	< 0,018	< 0,40	< 0,01	< 0,011	< 0,02	< 0,02	< 0,01	< 0,01	< 0,02	< 0,10	< 0,02
18	< 0,5	< 0,01	< 0,09	< 0,02	< 0,01	< 1,20	< 0,018	< 0,40	< 0,01	< 0,011	< 0,02	< 0,02	< 0,01	< 0,01	< 0,02	< 0,10	< 0,02
19	< 0,5	< 0,01	< 0,09	< 0,02	< 0,01	< 1,20	< 0,018	< 0,40	< 0,01	< 0,011	< 0,02	< 0,02	< 0,01	< 0,01	< 0,02	< 0,10	< 0,02
20	< 0,5	< 0,01	< 0,09	< 0,02	< 0,01	< 1,20	< 0,018	< 0,40	< 0,01	< 0,011	< 0,02	< 0,02	< 0,01	< 0,01	< 0,02	< 0,10	< 0,02
21	< 0,5	< 0,01	< 0,09	< 0,02	< 0,01	< 1,20	< 0,018	< 0,40	< 0,01	< 0,011	< 0,02	< 0,02	< 0,01	< 0,01	< 0,02	< 0,10	< 0,02
22	< 0,5	< 0,01	< 0,09	< 0,02	< 0,01	< 1,20	< 0,018	< 0,40	< 0,01	< 0,011	< 0,02	< 0,02	< 0,01	< 0,01	< 0,02	< 0,10	< 0,02
23	< 0,5	< 0,01	< 0,09	< 0,02	< 0,01	< 1,20	< 0,018	< 0,40	< 0,01	< 0,011	< 0,02	< 0,02	< 0,01	< 0,01	< 0,02	< 0,10	< 0,02
24	< 0,5	< 0,01	< 0,09	< 0,02	< 0,01	< 1,20	< 0,018	< 0,40	< 0,01	< 0,011	< 0,02	< 0,02	< 0,01	< 0,01	< 0,02	< 0,10	< 0,02

Fonte: Elaborado pelos autores.

Os valores de parâmetros físico-químicos encontrados por meio de medidas com a sonda multiparâmetros permitiram concluir que a maior parte das águas analisadas eram salobras com teor de sólidos dissolvidos ficando entre 0,05% a 3% de salinidade, conforme definição da Resolução CONAMA 357 de 17 de março de 2005, para águas salobras.

A temperatura da água nos períodos de amostragem variou entre a mínima de 20,5 °C até a máxima 29,2 °C.

Esta situação ocorre devido à constante troca de água entre as águas provenientes dos rios que desembocam no estuário e a água do mar que avança pelo canal do Porto.

Nos testes executados tanto para cafeína bem coo para HPAs, não foram encontrados teores acima do limite de detecção para os métodos empregados.

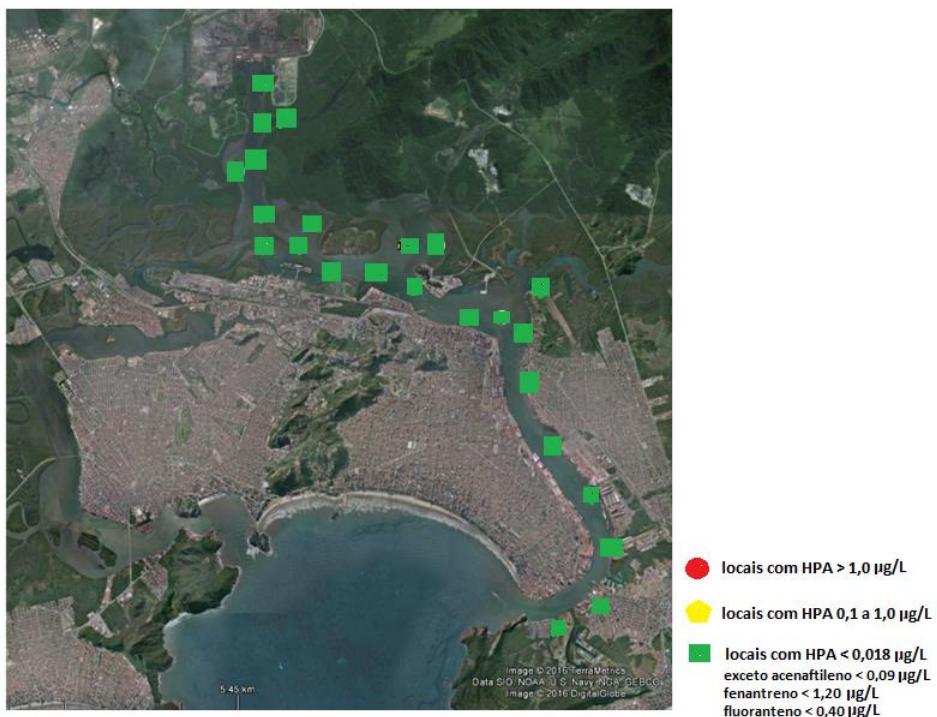
Os valores limites correspondem ao exigido pela Resolução CONAMA 357 onde os HPAs são citados ou seja 0,018 µg/L. Os valores limites para os HPAs acenaftileno, fenantreno e fluoranteno não são citados na Resolução CONAMA. Desta forma adotamos o limite de detecção para o método utilizado neste estudo para esses HPAs.

Os valores limites para acenaftileno ficou em 0,09 µg/L; para o fenantreno ficou em 1,20 µg/L e para o fluoranteno ficou em 0,40 µg/L.

4 MAPAS DE CARACTERIZAÇÃO E QUALIDADE DA ÁGUA

O mapa de caracterização e qualidade da água para os hidrocarbonetos poliaromáticos no Canal do Estuário de Santos, nas áreas estudadas, encontra-se na figura 11, referente à amostragem realizada em 12/12/2022. Os hidrocarbonetos poliaromáticos encontram-se abaixo do limite de detecção para o método analítico.

Figura 11 - Mapa de caracterização e qualidade da água para os hidrocarbonetos poliaromáticos nas áreas estudadas



Fonte: Elaborado pelos autores.com base cartográfica do Google Earth.

Os valores limites correspondem com o exigido pela Resolução CONAMA 357 onde os HPAs são citados ou seja 0,018 µg/L. Os valores limites para os HPAs acenaftileno, fenantreno e fluoranteno não são citados na Resolução CONAMA. Desta forma adotamos o limite de detecção para o método utilizado para esses HPAs.

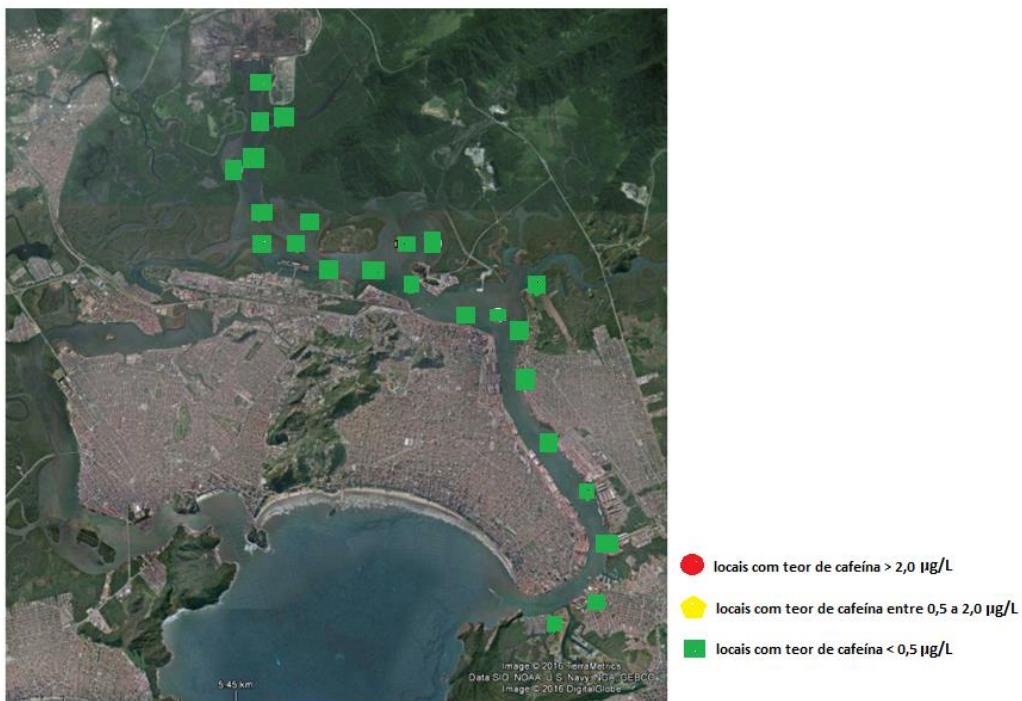
Os valores limites para acenaftileno ficou em 0,09 µg/L; para o fenantreno ficou em 1,20 µg/L e para o fluoranteno ficou em 0,40 µg/L.

Nas séries de relatórios divulgado pela Cetesb no documento Qualidade das Águas Costeiras do Estado de São Paulo de 2021, em ensaios realizados nos sedimentos costeiros do Canal de Santos não foi encontrado HPAs em valores não conformes. As exceções são os HPAs o Benzo(a)pireno e Dibenzo(a,h)antraceno que foram encontrados em 67% dos casos e Fluoranteno que foi encontrado em 33% dos casos. Os valores dos HPAs nos sedimentos variam de acordo com o composto variando de 5 µg/L para acenaftileno até 20 µg/L para a maior parte dos hidrocarbonetos poliaromáticos até um valor de 30 µg/L para Benzo(k)fluoranteno. Nesse documento não foi relatado análises de HPAs em águas dos canais.

Pode se creditar os valores de HPAs detectados, à movimentação das águas em troca constante de água dos vários rios que deságuam no Estuário e a água do mar, promovendo uma diminuição nos contaminantes orgânicos.

O mapa de caracterização e qualidade da água para a cafeína no Canal do Estuário de Santos, nas áreas estudadas, amostragem realizada em 12/12/2022, ficaram abaixo de 0,5 µg/L e encontra-se na figura 12. Não há citação para valores limites de cafeína na Resolução CONAMA 357.

Figura 12 - Mapa de caracterização e qualidade da água para a cafeína nas áreas estudadas



Fonte: Elaborado pelos autores.com base cartográfica do Google Earth.

Nos testes executados tanto para a cafeína como para os hidrocarbonetos aromáticos, não foi encontrado teores acima do limite de detecção para os métodos analisados.

Ao longo do Canal do Estuário, durante as amostragens, não foi observado qualquer lançamento de água de esgotos nas águas do Estuário. Desta forma, esperava-se de fato que a cafeína apresentasse valores muito baixos, conforme foi verificado nas análises realizadas.

Outro ponto verificado, foi a amostragem nas redondezas da Base Aérea de Guarujá, onde existem muitas casas ao longo do canal. Também não foi notado qualquer despejo de água que pudesse estar contaminado com o esgoto doméstico. Nestes pontos também não foi observado alteração nos índices de cafeína despejados no Estuário.

Alguns estudos encontraram cafeína em águas próximas às áreas urbanas, principalmente em rios que cruzam as cidades e povoados. No caso do Estuário de Santos a troca constante de água do rio que deságua no Estuário e a água do mar que avança no canal pode diminuir consideravelmente essa substância.

5 CONCLUSÃO

Foi realizada 1 amostragem em 24 pontos amostrais ao longo do Estuário de Santos, em 12/dezembro/2022.

Foram realizadas análises de hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs) na água presente na região do Estuário de Santos, encontrando valores abaixo dos limites estabelecidos pela Resolução CONAMA 357 de 17 de março de 2005.

As análises de cafeína não são exigidas pela Resolução CONAMA 357, também não apresentando teores acima do limite de detecção e abaixo de valores comparados com outras fontes de água citados em literatura. Pelos valores obtidos pode-se supor que nos períodos das amostragens realizadas não houve lançamento de esgoto nas águas do Estuário de Santos.

6. REFERÊNCIAS

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. CONAMA. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário Oficial da União: República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, n. 53, 18 mar. 2005. Seção 1, p. 58-63. Disponível em:
https://www.icmbio.gov.br/cepsul/images/stories/legislacao/Resolucao/2005/res_conama_357_2005_classificacao_corpos_agua_rtfcda_altrd_res_393_2007_397_2008_410_2009_430_2011.pdf. Acesso em: junho de 2021.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, São Paulo Qualidade das águas costeiras no estado de São Paulo 2021. Disponível em:
<https://repositorio.cetesb.sp.gov.br/items/44f9248e-50db-42ea-9cb0-d5066b19f589>. Acesso em: abril/2022.