

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA



ANA FLAVIA LOCATELI GODOI

***ESTUDOS SOBRE A OCORRÊNCIA DE COMPOSTOS
ORGANOESTÂNICOS EM SEDIMENTOS MARINHOS
SUPERFICIAIS NA COSTA DO ESTADO DE SÃO PAULO***

Tese apresentada ao Instituto de Química
da Universidade Estadual Paulista,
Campus de Araraquara, para obtenção do
título de Doutor em Química, na área de
Química Analítica.

Profa. Dra. Mary Rosa R. M. Santiago Silva (IQ/UNESP)
Orientadora

Profa. Dra. Rosalinda C. Montone (IO/USP)
Co-Orientadora

ARARAQUARA – SP

2001

COMISSÃO EXAMINADORA

Profa. Dra. Marcia Caruso Bicego

Departamento de Oceanografia Química
Instituto Oceanográfico – USP/São Paulo

Profa. Dra. Maria Olímpia Rezende

Departamento de Química Analítica
Instituto de Química – USP/São Carlos

Profa. Dra. Maria Lúcia Ribeiro

Departamento de Química Orgânica
Instituto de Química – UNESP/Araraquara

Prof. Dr. Alberto José Cavaleiro

Departamento de Química Orgânica
Instituto de Química – UNESP/Araraquara

Profa. Dra. Mary Rosa R. M. Santiago Silva (orientadora)

Departamento de Química Analítica
Instituto de Química – UNESP/Araraquara

DADOS CURRICULARES

1 – DADOS PESSOAIS

Nacionalidade : brasileira

Natural : São Paulo – SP

Estado Civil : casada

Documento de Identidade : R.G. 19605789-9

aflgodoi@hotmail.com

2 – FORMAÇÃO ACADÊMICA

Doutorado em Química

Área de concentração : Química Analítica

Início : 1996 Término : 2001

Instituto de Química – UNESP – Araraquara

Estudos sobre a ocorrência de compostos organoestânicos em sedimentos marinhos superficiais na Costa do Estado de São Paulo

Mestrado em Química

Área de concentração : Química Analítica

Início : 1994 Término : 1996

Instituto de Química – UNESP – Araraquara

Desenvolvimento de Metodologia Analítica para Determinação de Dióxido de Nitrogênio (NO₂) em Ar Atmosférico

Bacharel em Química e Licenciada em Ciências, com habilitação em Química

Início : 1990 Término : 1993

Instituto de Química – UNESP – Araraquara

*Ao meu filho Gabriel, que teve que suportar a
minha ausência em vários momentos, embora não entendesse o porquê...
Mas na ingenuidade de sua pouca idade, me ensina valores e conceitos
que uma tese de doutorado jamais poderá desvendar. E ainda, com um
grande sorriso, me mostra todos os dias o verdadeiro valor da vida.*

Ao meu grande amor Ricardo. Me faltam palavras para expressar o quanto lhe devo pela conclusão deste trabalho. Sem sua ajuda, sua compreensão, seu companheirismo, seu amor e principalmente seu estímulo, seguramente não teria chegado até aqui.

Aos meus pais Domingos e Sonia, que sempre permitiram e incentivaram o meu crescimento pessoal e profissional, sem medir esforços para isso, mesmo que muitas vezes o sacrifício fosse inevitável.

Aos meus irmãos Ana Claudia e André, pelo estímulo... Ou simplesmente por serem grandes amigos e companheiros

AGRADECIMENTOS

À FAPESP, pelo auxílio financeiro.

À minha orientadora Profa. Dra. Mary Rosa Santiago Silva, por tudo o que me ensinou ao longo destes anos de convivência. Foi um privilégio ser sua orientanda, pois com ela aprendi Cromatografia, e aprendi a fazer pesquisa. Com o seu exemplo de amor e dedicação à carreira, conseguiu resgatar em mim o que pensei haver perdido. Obrigada também à amiga Mary Rosa, se assim me permite, pelos ensinamentos de vida, e também por me apoiar, e em momento algum me cobrar, no momento mais difícil da minha vida.

À Profa. Dra. Rosalinda Montone, do Instituto Oceanográfico da USP, pela co-orientação, pelos ensinamentos “oceanográficos”, por disponibilizar toda a infraestrutura necessária e também por sua presença nas duas viagens de coleta de amostras, pela busca de referências específicas e informações técnicas, pela realização das análises de salinidade, e pela amizade tão gentil.

Ao Prof. Dr. Josep Maria Bayona, do Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales de Barcelona del Centro de Investigación y Desarrollo da Espanha / Consejo Superior de Investigaciones Científicas (IIQAB-CID/CSIC, Barcelona – Espanha) por me receber gentilmente em seu grupo de pesquisa e proporcionar o estágio em seu laboratório. Foram 3 meses extremamente enriquecedores e os conhecimentos adquiridos com a vasta experiência do Prof. Bayona e de seu grupo foram muito valiosos.

Aos amigos espanhóis : Pilar, Rosa Mas, Manoli e Esteban, Fontcalda, Amanda e Eduardo, Laura, Inma, Agnés, Cristina, Carolina, Roberto, Roger, Guillem, Mônica, Sergi Díez, Sergi Gilabert, Javi, Sandra, Barrend, Zaha, Ingrid, Joaquim e Maria Alba e seus filhos Mônica, Albert e Aribal, por tornarem a estadia em Barcelona muito agradável e prazerosa, proporcionando festas muito animadas, passeios inesquecíveis e amizades muito sinceras. Em especial à Pilar Bou, de quem tenho muitas saudades.

À Profa. Dra. Elizabeth de Oliveira pelas análises de estanho por Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Induzido (ICP/AES).

Aos companheiros do Grupo de Pesquisa em Compostos Orgânicos e Resíduos Sólidos : Sandra, Rodrigo, Sandro, Kelly, Ricardo Godoi, Ricardo Azevedo, Allynson, Carolina. Em especial à Sandra pela amizade e ao Rodrigo, pela assessoria técnica e eletrônica e pelo trabalho em conjunto. Aos colegas de laboratório Henrique, Ana Maria, Claudinha, Luciana, Cássia por tornarem a rotina do trabalho experimental menos cansativa.

Aos docentes e funcionários do Departamento de Química Analítica, e à todos os docentes e funcionários deste Instituto, que contribuíram direta ou indiretamente para o bom andamento deste trabalho.

Às funcionárias da Seção de Pós-graduação Izolina, Sandra e Vilma. Às funcionárias da biblioteca Valéria Novelli, Priscila e Cristiane que ajudaram na localização e busca de referências bibliográficas. Aos funcionários da oficina de vidraria pela confecção de várias peças.

À Ana Cristina Terra (PUC-RJ) pela troca de informações sobre a análise de compostos organoestânicos.

Aos compadres Marco Aurélio e Eliane e à Gabi, por me proporcionarem o prazer de sentir o valor e a importância de uma amizade sólida e verdadeira.

Aos amigos Andréa e Cremildo, Alberto e Ana Cristina, Claudia Torres, Luís Eduardo e Heloísa, Paula e Ivan, Fernando e Maura, Marcelo e Márcia, Laudemir, Rodrigo Marques, Henrique e Suzana, Rogéria, Cícero e Angélica pelos longos anos de convívio e por tornarem mais alegre a “breve” passagem por Araraquara.

À Renata Silva pela surpreendente amizade, e pelo grande incentivo e estímulo quando pensei em desistir.

Às berçaristas Silvia, Cida, Márcia e em especial à Talma, e à Rose, diretora do Centro de Educação e Recreação “Concheta Smirne Mendonça”, por receberem meu filho com tanto amor e cuidado, para que fosse possível a continuidade desta tese.

À Daniela, pela antiga amizade.

À Deus por tudo.

RESUMO

Neste trabalho foi investigada a ocorrência de compostos organometálicos de estanho em sedimentos de zonas portuárias, marinas de barcos de lazer e em terminais de pesca da costa do estado de São Paulo. Tais áreas foram escolhidas para estudo pois representam os locais mais propensos à contaminação por compostos organoestânicos (OTs), já que estes organometálicos constituem o grupo de agentes biocidas mais amplamente utilizado em tintas antiincrustantes para uso náutico. Foram estudados os compostos mono-, di- e tributilestanho (MBT, DBT, TBT), e mono-, di- e trifenilestanho (MPHT, DPhT, TPhT).

As amostras de sedimento foram coletadas nos meses de abril e dezembro de 1998 em cinco regiões costa paulista : Ubatuba, São Sebastião, Santos, Guarujá e Cananéia.

Foram otimizadas as condições de análise por Cromatografia Gasosa com Detecção Fotométrica de Chama Pulsante (GC-PFPD). Os melhores resultados foram obtidos utilizando-se filtro de interferência de 610 nm. Os limites de detecção observados situaram-se entre 3,2 e 43,8 pg de Sn injetado, o que significa alta sensibilidade quando comparado a outros detectores utilizados na detecção de compostos organoestânicos, como o Fotométrico de Chama (FPD) que apresenta limites de detecção de 20,7 a 2376,0 pg Sn injetado para os mesmos compostos (dados também obtidos no presente trabalho). A faixa de linearidade observada para os OTs foi de 20 – 500 ng g⁻¹.

Na validação do método utilizou-se o material de referência certificado PACS-2, sedimento marinho do *National Research Council of Canada* (NRCC) certificado para os compostos DBT e TBT. Os valores de concentração obtidos foram bastante próximos dos certificados. Para o composto DBT o valor obtido foi de 1030,9 ng g⁻¹ e o certificado é de 1090,0 ng g⁻¹, com CV de 6,1% e para o composto TBT o valor obtido foi de 786,1 ng g⁻¹, com CV de 4,4%. Fez-se uso, também, de *surrogates* (tripropilestanho TPPrT), para os quais foram obtidas recuperações de 65 a 100%, em todas as amostras processadas.

Os valores de concentração detectados foram mais altos em áreas onde há grande movimento de navios, como no Porto de Santos (média de 360 ng g⁻¹ para o TBT), ou grande movimento de barcos de lazer, como nas marinas do Guarujá (média de 670 ng g⁻¹ para o TBT). Os menores valores foram observados em Cananéia, onde se encontram apenas barcos de pesca (média de 50 ng g⁻¹ para o TBT). Nota-se que os valores encontrados em dezembro são mais altos do que em abril, devido provavelmente à intensificação da movimentação de embarcações e de operação de manutenção das mesmas (raspagem e pintura dos cascos), na época do verão.

Os dados encontrados (33,5-1388,2 ng g⁻¹) indicam uma contaminação média a alta, semelhantes aos obtidos na Europa e Estados Unidos no início dos anos 90 (3,0-5800,0 ng g⁻¹), e que apontam para a necessidade de monitoramento periódico destes contaminantes na costa paulista, associado a uma campanha de esclarecimento sobre os riscos do uso destas tintas anti-incrustantes junto aos proprietários das embarcações e aos trabalhadores dos ancoradouros.

ABSTRACT

This work aimed to determine the occurrence of organotin (OTs) compounds on marine sediment of São Paulo State (Brazil) coastal zone. For this purpose it was chosen harbor, marina and fishing sites, since these areas are potentially exposed to OTs from antifouling paints for ship hulls. The compounds studied were mono-, di- and tributyltin (MBT, DBT, TBT), and mono-, di- and triphenyltin (MPHT, DPhT, TPHT).

Sediment samples were collected on April and December 1998 at five regions : Ubatuba, São Sebastião, Santos, Guarujá e Cananéia.

The analysis were performed with a Gas Chromatograph with Pulsed Flame Photometric Detector (GC-PFPD) which analytical conditions were optimized. The better results were obtained using a 610 nm interference filter. The detection limits were of 8,4 to 66,3 ng g⁻¹, what means high sensitivity when compared to other detectors used in the organotin detection, like Flame Photometric Detection (FPD) that shows detection limits of 47,4 to 606,1 ng g⁻¹ to the same compounds (data obtained in this study). For GC/PFPD, the OTs linearity range was 20 - 500 ng g⁻¹.

On method validation it was used a reference material (harbour sediment) PACS-2 from National Research Council of Canada (NRCC), certificated for DBT and TBT concentration. The concentration values obtained were very close of the certified. For DBT compound the value was 1030,9 ng g⁻¹ and the certified is 1090,0 ng g⁻¹, with CV of 6,1% and for TBT compound the value was 786,1 ng g⁻¹, with CV of 4,4. Surrogates (tripropyltin TPrT) were also used for evaluation of recovery that ranged between 65 and 100 %, for all analysed samples.

The concentration levels detected were higher where the ship or pleasure boats movement are more intensive, like Santos harbor (360 ng g⁻¹ TBT in average) and Guarujá marina (670 ng g⁻¹ TBT in average). Lower levels were observed in Cananéia, where only fishing boats are founded (50 ng g⁻¹ TBT in average). It was observed higher values for December samples than April ones, due probably to a more intense transit of leisure boats and its maintenance (scraping and painting of hulls) on summer time.

The data obtained in this work (33,5-1388,2 ng g⁻¹) suggest a moderate to high contamination, similar with values obtained in Europe and United States on early 90's (3,0-5800,0 ng g⁻¹), and they point out the necessity of monitoring OTs on São Paulo State, associated with to an enlightenment effort about potential environmental hazards of the use of these anti-fouling paints mainly for leisure boats owners and anchorages workers.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	iv
LISTA DE TABELAS.....	viii
LISTA DE ABREVIATURAS.....	x
I. INTRODUÇÃO.....	1
I.1. – CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	1
I.2. – HISTÓRICO DOS COMPOSTOS ORGANOESTÂNICOS.....	2
I.3. – PROPRIEDADES, CARACTERÍSTICAS E MANUFATURA DOS COMPOSTOS ORGANOESTÂNICOS.....	4
I.4. - UTILIZAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGANOESTÂNICOS.....	5
I.5. - PROPRIEDADES QUÍMICAS DOS COMPOSTOS ORGANOESTÂNICOS.....	5
I.6. - AS TINTAS ANTIINCRUSTRANTES A BASE DE COMPOSTOS ORGANOESTÂNICOS.....	6
I.7. – TOXICIDADE E IMPACTO AMBIENTAL DOS COMPOSTOS ORGANOESTÂNICOS.....	8
I.8. – LEGISLAÇÃO PARA OS COMPOSTOS ORGANOESTÂNICOS.....	11
I.9. – TÉCNICAS DE ANÁLISE PARA OS COMPOSTOS ORGANOESTÂNICOS.....	12
I.10. – TENDÊNCIAS ATUAIS E FUTURAS.....	16
I.11. – RELEVÂNCIA DO TEMA.....	17
I.12. – TRATAMENTO DA AMOSTRA DE SEDIMENTO.....	18
I.12.1. – EXTRAÇÃO.....	18
I.12.2. – “SURROGATES”.....	18
I.12.3. – AGENTES COMPLEXANTES.....	19
I.12.4. – ETAPAS PÓS-EXTRAÇÃO.....	19
I.12.5. – TÉCNICAS DE DESSULFURIZAÇÃO.....	20
I.12.6. – DERIVATIZAÇÃO.....	22
I.12.7. – PRECONCENTRAÇÃO.....	23
I.12.8. – “CLEANUP”.....	24
I.12.9. – CALIBRAÇÃO.....	24
I.12.10. – VALIDAÇÃO.....	25
I.13. – ANÁLISE ELEMENTAR.....	26
I.14. – DETECTOR FOTOMÉTRICO DE CHAMA (FPD).....	27
I.15. – DETECTOR FOTOMÉTRICO DE CHAMA PULSANTE (PFPD).....	29
I.16. – ANÁLISE DE ESTANHO TOTAL EM SEDIMENTO POR ICP-AES.....	33

I.16.1. - DIGESTÃO EM FORNO DE MICROONDAS.....	33
I.16.2. - ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA COM FONTE DE EXCITAÇÃO DE PLASMA DE ARGÔNIO INDUZIDO.....	35
II – OBJETIVOS.....	37
III – PARTE EXPERIMENTAL.....	38
III.1. – MATERIAIS.....	38
III.1.1. – REAGENTES.....	38
III.1.2. – EQUIPAMENTOS.....	39
III.2. – MÉTODOS.....	40
III.2.1. – AMOSTRAGEM.....	40
III.2.2. – TRATAMENTO DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO.....	69
III.2.3. – PREPARAÇÃO DO DIMETILDIOXIRANO.....	77
III.2.4. - PADRONIZAÇÃO DO DIMETILDIOXIRANO (DMD).....	78
III.2.5. - DETERMINAÇÃO DE UMIDADE E PERDA POR CALCINAÇÃO DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO.....	78
III.2.6. – ANÁLISE ELEMENTAR DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO.....	79
III.2.7. - DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ENXOFRE DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO.....	80
III.2.8. – OTIMIZAÇÃO DO DETECTOR FOTOMÉTRICO DE CHAMA (FPD).....	80
III.2.9. – OTIMIZAÇÃO DO DETECTOR FOTOMÉTRICO DE CHAMA PULSANTE (PFPD).....	82
III.2.10. – ANÁLISE DE ESTANHO TOTAL EM SEDIMENTO ATRAVÉS DE ICP-AES.....	84
III.2.11. – DESCARTE DE RESÍDUOS.....	85
IV – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	86
IV.1. – OTIMIZAÇÃO DO DETECTOR FOTOMÉTRICO DE CHAMA (FPD).....	86
IV.2. – OTIMIZAÇÃO DO DETECTOR FOTOMÉTRICO DE CHAMA PULSANTE (PFPD).....	88
IV.3. – AMOSTRAGEM.....	93
IV.3.1. – SALINIDADE, TEMPERATURA E POTENCIAL REDOX DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO.....	93
IV.4. – DETERMINAÇÃO DA UMIDADE E DAS PERDAS POR CALCINAÇÃO DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO.....	95
IV.5. – ANÁLISE ELEMENTAR DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO.....	97
IV.6. – DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE POR GC/ECD.....	99

IV.7. – ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA POR PLASMA INDUZIDO.....	100
IV.8. – DETERMINAÇÃO DOS OTS NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO.....	104
IV.8.1. – TRATAMENTO DAS AMOSTRAS COM A METODOLOGIA A.....	104
IV.8.2. - TRATAMENTO DAS AMOSTRAS COM A METODOLOGIA B.....	106
IV.8.3. - TRATAMENTO DAS AMOSTRAS COM A METODOLOGIA C.....	109
IV.9. – DIFICULDADES SURGIDAS DURANTE O TRABALHO.....	118
V – CONCLUSÕES.....	119
VI – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	121

LISTA DE FIGURAS

Figura 1– Fontes de compostos organoestânicos no ambiente ² -----	3
Figura 2 –Rotas de manufatura dos compostos organoestânicos ² -----	4
Figura 3 – Mecanismo antiincrustante das tintas de livre-associação : as moléculas de TBT são liberadas a partir de uma matriz permeável, pela percolação da água do mar através da tinta ⁴ . -----	7
Figura 4 – Mecanismo antiincrustante das tintas copolímeras : o TBT é parte de uma matriz impermeável, e é liberado através de uma reação química com a água do mar na superfície da tinta. Novas moléculas de TBT são expostas pela erosão gradual da tinta ⁴ . -----	8
Figura 5 – Molécula de dimetildioxirano (DMD) e suas estruturas de ressonância-----	22
Figura 6 – Representação esquemática do sistema de combustão da amostra no analisador elementar -----	27
Figura 7 – Espectro de emissão do estanho (Sn) ⁶⁹ -----	28
Figura 8 – Esquema de um detector fotométrico de chama (FPD) Shimadzu -----	29
Figura 9 – Esquema de um detector fotométrico de chama pulsante (PFPD) -----	30
Figura 10 - Estágios da operação de chama pulsante do PFPD -----	31
Figura 11 – Tempos de emissão no PFPD para enxofre (S ₂) (linha sólida), obtido a 395 nm e para OH* e CH* (linha tracejada), obtido a 312 nm. -----	32
Figura 12 - Representação esquemática do aquecimento da amostra por condução -----	34
Figura 13 - Representação esquemática do aquecimento da amostra por microondas -----	34
Figura 14 – Representação esquemática de um sistema aberto de digestão de microondas focalizado -----	35
Figura 15 – Localização das regiões de estudo no Litoral Paulista-----	41
Figura 16 - Mapa da Enseada do Flamengo, mostrando a localização dos pontos de coleta em Ubatuba-----	42
Figura 17 – Ponto 1 Ubatuba 23°30'15" S e 45°07'35" W-----	44
Figura 18 – Ponto 2 Ubatuba 23°30'12" S e 45°07'24" W-----	44
Figura 19 – Ponto 3 Ubatuba 23°30'28" S e 45°07'01" W-----	45
Figura 20 – Ponto 4 Ubatuba 23°30'40" S e 45°06'53" W-----	45
Figura 21 – Ponto 5 Ubatuba 23°30'04" S e 45°07'08" W-----	46
Figura 22 - Mapa do Canal do Porto de São Sebastião, mostrando a localização dos pontos de coleta -----	47
Figura 23 – Ponto 1 São Sebastião 23°49'01" S e 45°24'22" W-----	49
Figura 24 – Ponto 2 São Sebastião 23°48'59" S e 45°24'33" W-----	49

Figura 25 – Ponto 3 São Sebastião 23°48'54" S e 45°24'19" W -----	49
Figura 26 – Ponto 4 São Sebastião 23°46'08" S e 45°24'31" W -----	50
Figura 27 – Ponto 5 São Sebastião 23°49'29" S e 45°25'07" W -----	50
Figura 28 - Mapa da Ilha de Cananéia, mostrando a localização dos pontos de coleta -----	51
Figura 29 - Ponto 1 Cananéia S 25°01'36" e W 047°55'44" -----	53
Figura 30 - Ponto 2 Cananéia S 25°01'19" e W 047°55'58" -----	54
Figura 31 - Ponto 3 Cananéia S 25°01'32" e W 047°55'50" -----	54
Figura 32 - Ponto 4 Cananéia S 24°60'23" e W 047°54'01" -----	55
Figura 33 - Ponto 5 Cananéia S 25°02'16" e W 047°55'31" -----	55
Figura 34 - Mapa da Baixada Santista, mostrando a localização dos pontos de coleta no canal do Porto de Santos -----	56
Figura 35 - Ponto 1 Guarujá S 24°00'07" e W 046°17'59" -----	59
Figura 36 - Ponto 2 Guarujá S 23°60'29" e W 046°18'02" -----	59
Figura 37 - Ponto 3 Santos S 23°59'09" e W 046°17'53" -----	60
Figura 38 - Ponto 4 Guarujá S 23°59'21" e W 046°17'10" -----	60
Figura 39 - Ponto 5 Guarujá S 23°59'22" e W 046°17'17" -----	61
Figura 40 - Ponto 6 Guarujá S 23°58'19" e W 046°18'09" -----	61
Figura 41 - Ponto 7 Santos S 23°57'33" e W 046°19'05" -----	62
Figura 42 - Amostrador de sedimento Pettersen modificado -----	63
Figura 43 - Coleta de água do mar através da garrafa de Nansen, equipada com termômetros de Reversão -----	64
Figura 44 - Amostra de sedimento coletada pelo amostrador Pettersen modificado -----	65
Figura 45 - Transferência de uma alíquota da amostra de sedimento para o recipiente de alumínio ("quentinha") -----	65
Figura 46 – Medida “in situ” do potencial redox (Eh) do sedimento -----	68
Figura 47 – Vista de cima do sistema de medição do potencial redox (Eh) -----	68
Figura 48 – Fluxograma da metodologia A de tratamento das amostras -----	71
Figura 49 – Fluxograma da metodologia B -----	74
Figura 50 - Fluxograma da metodologia C -----	75
Figura 51 – Sistema para preparação de dimetildioxirano (DMD) -----	77
Figura 52 – Sistema para teste de presença de íons carbonato (CO_3^{2-}) -----	79
Figura 53 – Programação de temperatura utilizada na otimização do filtro de 390 nm -----	83
Figura 54 - Programação de temperatura utilizada na otimização do filtro de 610 nm -----	83
Figura 55 - Cromatograma típico de uma mistura dos padrões tributilestanho (TBT), dibutilestanho (DBT), monobutilestanho (MBT), monofenilestanho (MPhT), difenilestanho	

(DPhT), e trifenilestanho (TPhT), derivatizados, e do padrão tetrabutilestanho (TeBT), com concentração nominal de 100 ng g^{-1} . Coluna capilar SPB-5, modo splitless ($1 \mu\text{l}$), temp. injetor 250°C , temp. detector 300°C , fluxo gás arraste $2,3 \text{ ml min}^{-1}$, programação temp. $60^\circ\text{C}(1\text{min}) \rightarrow 10^\circ\text{C/min} \rightarrow 150^\circ\text{C} \rightarrow 5^\circ\text{C/min} \rightarrow 200^\circ\text{C} \rightarrow 10^\circ\text{C/min} \rightarrow 280^\circ\text{C}(20\text{min})$. ----- 86

Figura 56 - Cromatograma típico de uma mistura padrão contendo MBT, DBT, TBT, TeBT, MPhT, DPhT, TPhT, TPrT e TCyT derivatizados (com brometo de pentilmagnésio), com concentração nominal de 400 ng g^{-1} , utilizando PFPD com filtro de 610 nm . Coluna capilar SPB-5, modo splitless ($1 \mu\text{l}$), temp. injetor 250°C , temp. detector 300°C , fluxo gás arraste $1,7 \text{ ml min}^{-1}$, programação de temperatura $70^\circ\text{C} (1\text{min}) \rightarrow 220^\circ\text{C} (10^\circ\text{C/min}) \rightarrow 240^\circ\text{C} (2^\circ\text{C/min}) \rightarrow 280^\circ\text{C} (10^\circ\text{C/min}) (10\text{min})$. ----- 90

Figura 57 - Cromatograma típico de uma mistura padrão contendo MBT, DBT, TBT, TeBT, MPhT, DPhT, TPhT, TPrT e TCyT derivatizados (com brometo de pentilmagnésio), com concentração nominal de 400 ng g^{-1} , utilizando PFPD com filtro de 390 nm . Coluna capilar SPB-5, modo splitless ($1 \mu\text{l}$), temp. injetor 250°C , temp. detector 300°C , fluxo gás arraste $1,7 \text{ ml min}^{-1}$, programação de temperatura $70^\circ\text{C} (1\text{min}) \rightarrow 150^\circ\text{C} (10^\circ\text{C/min}) \rightarrow 200^\circ\text{C} (5^\circ\text{C/min}) \rightarrow 280^\circ\text{C} (10^\circ\text{C/min}) (20\text{min})$. ----- 91

Figura 58 - Perdas por calcinação e teor de umidade observadas nas amostras de sedimento ----- 96

Figura 59 – Resultados de análise elementar da amostras de sedimento ----- 98

Figura 60 - Concentração de Sn em $\mu\text{g g}^{-1}$ em amostras de sedimento coletadas em abril e dezembro/98 no Litoral Paulista----- 101

Figura 61 – Cromatograma da amostra P2G, analisada utilizando-se a metodologia A, obtido no GC/PFPD com filtro de 390 nm , coluna SPB-5, programação de temperatura $70^\circ\text{C} (1\text{min}) \rightarrow 150^\circ\text{C} (10^\circ\text{C/min}) \rightarrow 200^\circ\text{C} (5^\circ\text{C/min}) \rightarrow 280^\circ\text{C} (10^\circ\text{C/min}) (20\text{min})$, identificação dos picos : 1-TPrT; 2-TeBT; 3-TBT; 4-DBT; 5-MBT; 6-TCyT.----- 104

Figura 62 - Cromatograma do material de referência PACS-2, analisado utilizando-se a metodologia A, obtido no GC/PFPD com filtro de 390 nm , coluna SPB-5, programação de temperatura $70^\circ\text{C} (1\text{min}) \rightarrow 150^\circ\text{C} (10^\circ\text{C/min}) \rightarrow 200^\circ\text{C} (5^\circ\text{C/min}) \rightarrow 280^\circ\text{C} (10^\circ\text{C/min}) (20\text{min})$, identificação dos picos : 1-TPrT; 2-TeBT; 3-TBT; 4-DBT; 5-MBT; 6-TCyT. ----- 105

Figura 63 - Cromatograma da amostra P2G, analisada pela metodologia B, obtido no GC/FPD Carlo Erba com filtro de 610 nm (após oxidação com DMD), em Barcelona. 1-TPrT; 2-TeBT; 3-TBT; 4-DBT; 5-MBT; 6-TCyT. Coluna DB-17, prog, temp. $70^\circ\text{C} (1\text{min}) \rightarrow 280^\circ\text{C} (8^\circ\text{C/min}) (10 \text{ min})$, temp, injetor 250°C , temp. detector 280°C , fluxo gás arraste $2,4 \text{ ml min}^{-1}$. ---- 107

Figura 64 – Programação de temperatura utilizada na análise dos OTs nas amostras de sedimento, utilizando-se coluna SPB-50, e GC-PFPD Varian com filtro de 610 nm . ----- 109

Figura 65 – Cromatograma da amostra P2UA, analisada utilizando-se a metodologia C, obtido por GC/PFPD com filtro de 610 nm. Coluna SPB-35, prog. temp. 70°C (1min) →280°C (10°C/min) (8 min), temp. injetor 250°C, temp. detector 300 °C, fluxo gás arraste 1,7 ml min ⁻¹ .-----	111
Figura 66 - Concentrações de OTs obtidas por GC/PFPD com filtro de 610 nm nas amostras de sedimento coletadas em abril/98, analisadas com a metodologia C-----	112
Figura 67 - Concentrações de OTs obtidas nas amostras de sedimento coletadas em dezembro/98, utilizando-se a metodologia C-----	114
Figura 68 - Comparação entre os resultados obtidos para as amostras de sedimento dos pontos 1 e 2 do Guarujá coletadas em abril e dezembro de 1998-----	116

LISTA DE TABELAS

Tabela I – Siglas de denominação dos pontos de amostragem -----	40
Tabela II – Coordenadas geográficas, profundidade e localização dos pontos de coleta de Ubatuba -----	43
Tabela III– Coordenadas geográficas, profundidade e localização dos pontos de coleta de São Sebastião -----	48
Tabela IV – Coordenadas geográficas, profundidade e localização dos pontos de coleta de Cananéia -----	53
Tabela V – Coordenadas geográficas, profundidade e localização dos pontos de coleta de Guarujá e Santos-----	58
Tabela VI– Identificação das amostras de sedimento submetidas à determinação de umidade e à calcinação -----	79
Tabela VII – Valores atribuídos aos fluxos de ar, hidrogênio e nitrogênio do detector FPD--	81
Tabela VIII – Combinação entre os diferentes valores dos fluxos de ar, hidrogênio e nitrogênio para a otimização do detector FPD -----	81
Tabela IX – Intervalos dos parâmetros estudados para a otimização dos filtros de 390 e 610 nm do PFPD-----	82
Tabela X – Otimização dos fluxos dos gases do detector fotométrico de chama (FPD)-----	87
Tabela XI – Limites de detecção e determinação do equipamento GC/FPD Shimadzu, com filtro de 390 nm para os compostos butílicos e fenílicos de estanho. -----	88
Tabela XII – Parâmetros eletrônicos e fluxos de gases utilizados para os diferentes filtros (390 e 610 nm) no PFPD (valores iniciais recomendados pelo fabricante)-----	88
Tabela XIII - Ajuste da combinação ar / H ₂ para a combustão no PFPD com filtro de 390 nm -----	89
Tabela XIV – Condições otimizadas para a utilização dos filtros de 610 e 390 nm no detector PFPD -----	89
Tabela XV - Limites de detecção e quantificação do equipamento GC/PFPD (Varian) utilizando os filtros de 390 nm e de 610 nm para os compostos butílicos e fenílicos de estanho-----	92
Tabela XVI - Limites de detecção e quantificação do método obtidos por GC/PFPD (Varian) utilizando os filtros de 390 nm e de 610 nm para os compostos butílicos e fenílicos de estanho-----	92
Tabela XVII – Tempos de retenção relativos para os padrões MBT, DBT, TBT, MPhT, DPhT e TPhT em relação ao padrão interno TeBT, obtidos com diferentes colunas cromatográficas,	

utilizando-se os detectores fotométrico de chama (FPD) e fotométrico de chama pulsante (PFPD) -----	93
Tabela XVIII – Temperatura, salinidade e potencial redox das amostras de água do mar coletadas em abril e dezembro de 1998 -----	94
Tabela XIX – Teor de umidade e perdas por calcinação das amostras de sedimento marinho coletadas em abril e dezembro de 1998 -----	95
Tabela XX – Resultados obtidos pela análise elementar-----	97
Tabela XXI – Concentração de enxofre nas amostras do litoral paulista -----	99
Tabela XXII - Concentração de Sn em $\mu\text{g g}^{-1}$ em amostras de sedimento coletadas em abril e dezembro/98 no Litoral Paulista-----	100
Tabela XXIII – Comparação entre a quantidade total de compostos butílicos, a quantidade de Sn IV total, as perdas por calcinação e a porcentagem de carbono presentes nas amostras de sedimento coletadas em dezembro de 1998 -----	103
Tabela XXIV – Concentrações de OTs em amostras de sedimento do litoral paulista coletadas em abril de 1998, analisadas utilizando-se a metodologia A. Injeção feita em GC/PFPD com filtro de 390 nm. -----	106
Tabela XXVI – Concentrações de OTs em amostras de sedimento do litoral paulista coletadas em abril de 1998, analisadas utilizando-se a metodologia B. Injeção feita no GC/FPD Carlo Erba com filtro de 610 nm.-----	107
Tabela XXVIII – Concentrações de OTs obtidas nas amostras de sedimento coletadas em abril/98 no litoral paulista, por GC/PFPD (Varian) com filtro de 610 nm, utilizando-se a metodologia C -----	110
Tabela XXX - Concentrações de OTs obtidas por GC/PFPD com filtro de 610 nm nas amostras de sedimento coletadas em dezembro/98 no litoral paulista, utilizando-se a metodologia C -----	113
Tabela XXXI – Concentrações de TBT, DBT e MBT em sedimentos -----	117

LISTA DE ABREVIATURAS

OTs = “organotins” (organoestânicos)

BTs = “butyltins” (butilestânicos)

MBT = “monobutyltin” (monobutilestanho)

DBT = “dibutyltin” (dibutilestanho)

TBT = “tributyltin” (tributilestanho)

MPhT = “monophenyltin” (monofenilestanho)

DPhT = “diphenyltin” (difenilestanho)

TPhT = “triphenyltin” (trifenilestanho)

TPrT = “tripropyltin” (tripropilestanho)

TCyT = “tricyclohexyltin” (triciclohexilestanho)

TeBT = “tetrabutyltin” (tetrabutilestanho)

GC = “Gas Chromatography” (Cromatografia Gasosa)

PFPD = “Pulsed Flame Photometric Detector” (Detector Fotométrico de Chama Pulsante)

FPD = “Flame Photometric Detector” (Detector Fotométrico de Chama)

SPME = “Solid Phase Microextraction” (micro-extração em fase sólida)

I - INTRODUÇÃO

I.1. – CONSIDERAÇÕES GERAIS

Os efeitos da poluição no mundo têm servido de alerta para a população nos últimos anos. Grandes esforços têm sido feitos na busca de soluções e alternativas para melhorar o quadro ambiental do nosso planeta. É visivelmente crescente o interesse pelo problema da contaminação que afeta a atmosfera, o solo, as florestas, os animais, os rios e os oceanos.

Mais recentemente observou-se um aumento particular no interesse e na preocupação com a contaminação dos oceanos, já que nas últimas décadas a influência do homem sobre os ecossistemas marinhos se tornou muito mais intensa. A maioria dos poluentes entram no ambiente marinho, resultando em efeitos desastrosos como danos aos recursos vivos, riscos à saúde humana, obstáculos às atividades marinhas incluindo a pesca, e prejuízo da qualidade da água. E dentre esses efeitos, incluem-se não apenas os poluentes com propriedades tóxicas, mas também a poluição térmica, microorganismos patogênicos, resíduos sólidos, material suspenso, nutrientes, além de outros tipos de influência sobre o ambiente aquático ¹.

A busca por soluções tem refletido no grande número de conferências científicas internacionais, programas de pesquisa em parceria, convenções e acordos intergovernamentais, atividades de grupos de pesquisa sustentados por várias agências das Nações Unidas, o que parece ser o eco do apelo lançado desde 1972, na Conferência de Estocolmo, reconhecendo a poluição mundial dos oceanos como um dos mais importantes problemas ecológicos dos últimos tempos. O grande ápice dessa corrida foi a realização da última grande exposição do século, a Expo'98, que teve como tema "Oceanos, um Patrimônio para o Futuro", depois da ONU ter declarado 1998 como o Ano dos Oceanos, e atraindo para Lisboa centenas de ecologistas de todo o mundo. Entre os participantes, incluíam-se até países sem nenhuma saída marítima, mas que buscavam salientar a importância da preservação dos rios e lagos como fontes de vida, alimentadores dos oceanos. Durante os encontros em Lisboa, cientistas denunciaram crimes ambientais cometidos em várias partes do mundo, apontando não só a ocupação intensiva das costas e a poluição dos estuários e mangues, como também o lançamento de dejetos químicos e radioativos nas águas do mar, e a pesca predatória.

Dentre as atividades humanas que podem introduzir substâncias químicas no ambiente marinho está o uso de tintas anti-incrustantes, aplicadas nos cascos de navios para evitar que algas, mexilhões e outros organismos se agarrem às embarcações e cujo princípio ativo é constituído por compostos organoestânicos - Tributilestanho (TBT) ou Trifenilestanho (TPhT). Um dos principais efeitos do uso de tais substâncias é o envenenamento do sistema biológico, principalmente de moluscos e ostras, originando mutações e condenando espécies à extinção. Estudos sobre a ocorrência e os efeitos destes organometálicos têm sido desenvolvidos principalmente em países do hemisfério norte (Espanha, França, Inglaterra, Japão e EUA), mas devido ao potencial deletério dos OTs é imprescindível que este tipo de estudo seja estendido para outras regiões do mundo, como o Brasil, por exemplo, onde não existem até o momento registros sobre a ocorrência destes composto no ambiente marinho.

I.2. – HISTÓRICO DOS COMPOSTOS ORGANOESTÂNICOS

O primeiro estudo sistemático sobre os compostos organoestânicos (OTs, do inglês “organotins”) foi realizado por Sir Edward Frankland (1825-1899), que em 1853 preparou o di-iodeto de dietilestanho e em 1859 o tetraetilestanho. Estes compostos mantiveram-se por muito tempo apenas sob interesse puramente científico, já que não revelavam nenhum potencial comercial ¹. A primeira citação de uma aplicação prática foi feita em uma patente apresentada em 1925, onde eram chamados de “agentes anti-traças”, apesar de nunca terem sido usados como tal ². Começaram a se destacar por volta de 1940, quando a indústria de plásticos iniciou sua expansão e a importância do cloreto de polivinila (PVC) passou a ser conhecida. Este polímero, sob efeito do calor ou da luz, é degradado com conseqüente descoloramento. Uma pesquisa feita com compostos que pudessem inibir esta degradação revelou a poderosa ação estabilizante de alguns derivados dos compostos organoestânicos. Foram então introduzidos para este propósito nos Estados Unidos no final dos anos 40 e na Europa em meados dos anos 50 ¹.

O uso dos OTs como biocidas surgiu de um estudo sistemático, conduzido por volta de 1950 pelo Conselho Internacional de Pesquisas sobre Tintas no Instituto de Química Orgânica em Utrecht, sobre a ação desses compostos em fungos e bactérias, organismos marinhos, vermes parasitas, caramujos aquáticos e insetos ². As propriedades biocidas dos compostos triarilestânicos e triarilestânicos foram então descobertas e passaram a ser exploradas comercialmente. Os compostos trifenilestânicos apresentaram atividade fungicida combinada com baixa fitotoxicidade; logo o acetato de trifenilestanho foi introduzido

comercialmente como um produto agroquímico, protegendo as plantações de batatas contra *Phytophthora infestans*. Pouco tempo depois um produto baseado no hidróxido de trifenilestano foi utilizado para aplicações similares. Desde o final de 1960, três outros compostos organoestânicos têm sido utilizados como pesticidas, protegendo pomares e uma variedade de outras plantações contra o ataque das pragas. Outras aplicações biocidas dos compostos triorganoestânicos que foram desenvolvidas incluem preservação de madeira e tintas antiincrustantes; outras menos significativas são desinfetantes e tratamentos algicidas em materiais de construção. As rotas pelas quais esses compostos entram no meio ambiente estão na Figura 1:

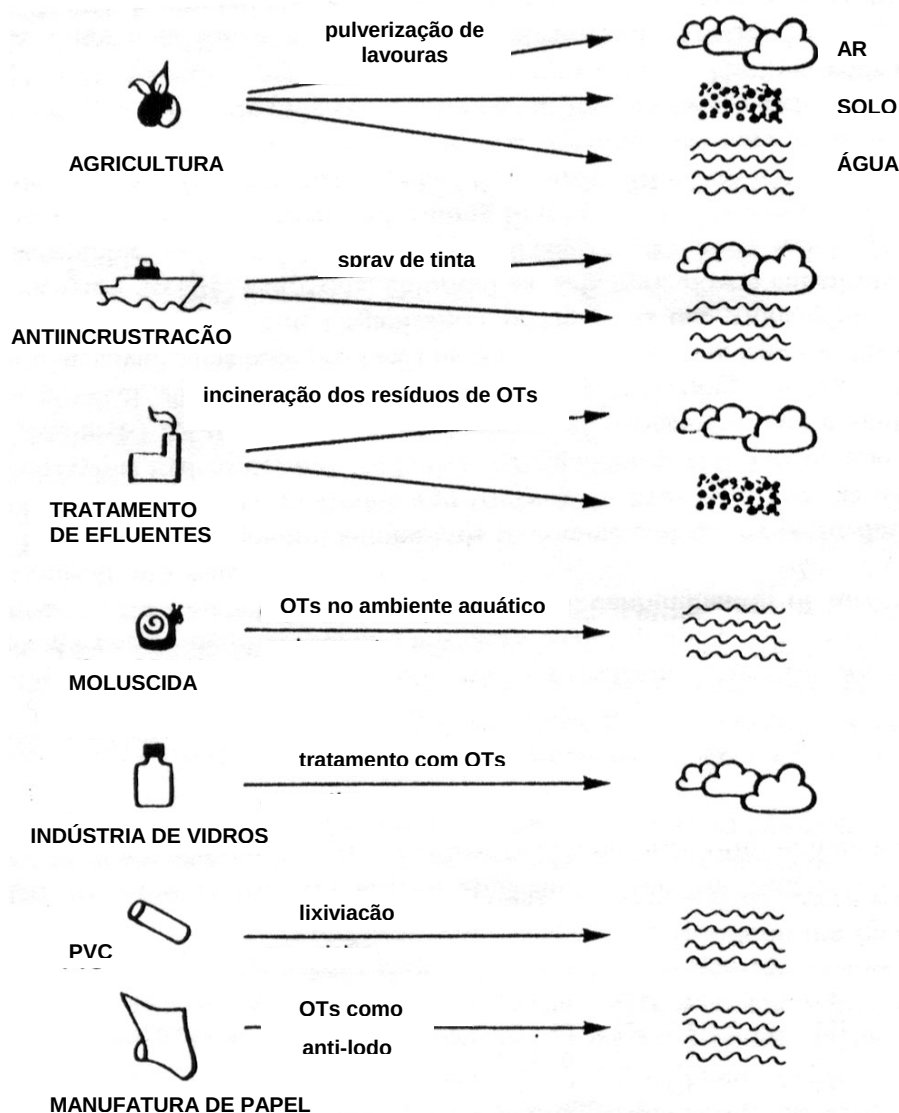


Figura 1– Fontes de compostos organoestânicos no ambiente ¹

Em 1990, o consumo de OTs era estimado em cerca de 35000 toneladas por ano ¹. Estimativas recentes assumem que a produção mundial de compostos organoestânicos pode atingir 50000 toneladas por ano.

Uma gama de propriedades é exibida pelos compostos organoestânicos e isso se reflete nas várias indústrias em que são empregados. Para um controle ambiental efetivo, é necessária a compreensão das tecnologias envolvidas em cada aplicação e a avaliação da importância destes compostos em cada área específica.

I.3. – PROPRIEDADES, CARACTERÍSTICAS E MANUFATURA DOS COMPOSTOS ORGANOESTÂNICOS

Os OTs são caracterizados pela presença de uma ou mais ligações estanho-carbono e apresentam a fórmula geral R_nSnX_{4-n} , onde R é um grupo alquil ou aril, X é uma espécie aniônica, como cloreto, óxido, hidróxido ou outro grupo funcional, e n varia de 1 a 4 ¹.

Os métodos de manufatura dos OTs normalmente compreendem duas etapas principais : a primeira consiste na formação de ligações diretas carbono-estanho em compostos tais como R_4Sn ; no segundo estágio o R_4Sn reage com cloreto estânico para produzir compostos do tipo R_3SnCl , R_2SnCl_2 e $RSnCl_3$. Os esquemas das reações estão descritos na Figura 2.

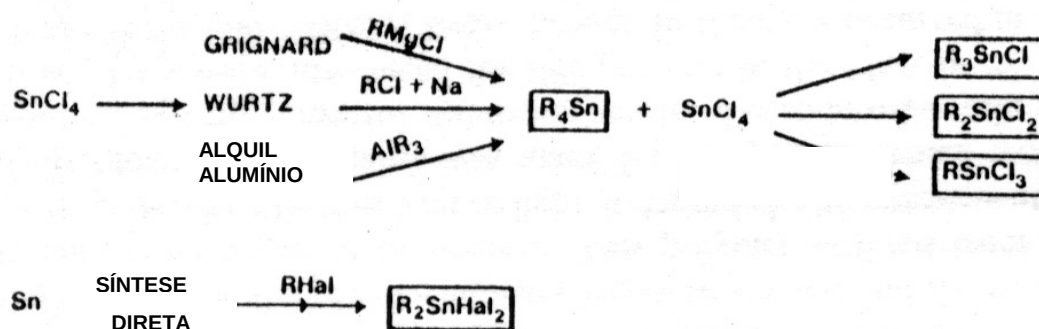


Figura 2 –Rotas de manufatura dos compostos organoestânicos ¹

A rota de Grignard para a produção industrial de compostos tetraorganoestânicos é simples e apresenta alto rendimento; é utilizada para fabricar tetrafenilestanho, tetrapropilestanho, tetrabutilestanho e tetraoctilestanho. Na síntese de Wurtz o sódio é utilizado no lugar do magnésio; a desvantagem é a ocorrência de reações paralelas. A rota do alquil alumínio é vantajosa por poder ser operada continuamente e sem a necessidade de solventes. É utilizada na Alemanha para produzir compostos tetraalquilestânicos, particularmente o tetraoctilestanho. Existe ainda a rota de síntese direta, que envolve a reação entre o estanho e os haletos alquílicos ¹.

I.4. - UTILIZAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGANOESTÂNICOS

O número de ligações Sn-C tem um grande efeito sobre as propriedades dos OTs , permitindo uma série de aplicações. Os compostos tetraorganoestânicos R_4Sn são usualmente líquidos incolores termicamente estáveis a 200°C e não reagem rapidamente com o ar ou água, embora, como outros OTs, sejam degradados sob condições ambientais a compostos inorgânicos de estanho. Os compostos R_4Sn não possuem atividade biológica significativa e sua maior aplicação comercial é como precursor para outros compostos organoestânicos. A atividade biológica máxima ocorre na série de OTs onde $n=3$, e os compostos triorganoestânicos são utilizados comercialmente como biocidas em várias áreas. Os compostos dialquilestânicos R_2SnX_2 são poderosos estabilizantes para o PVC; os mais efetivos são aqueles contendo ligações Sn-S, sendo que os bis(carboxilatos) de dialquilestanho são preferidos quando a resistência à luz e ao calor é necessária. Os compostos monoorganoestânicos exibem baixa toxicidade e portanto são industrialmente interessantes. Existem indicações de que possam ser utilizados como agentes a prova de água para materiais celulósicos, como algodão têxtil, papel e madeira, e como retardantes de fogo para tecidos de lã ¹.

I.5. - PROPRIEDADES QUÍMICAS DOS COMPOSTOS ORGANOESTÂNICOS

A ligação Sn-C é estável na água e ao oxigênio atmosférico em temperatura ambiente e é bastante estável ao calor (vários OTs podem ser destilados sob pressão reduzida com pequena decomposição). Ácidos fortes, halogênios e outros agentes eletrofílicos quebram facilmente a ligação Sn-C. O estanho forma predominantemente

ligações covalentes com outros elementos, mas essas ligações exibem um alto grau de caráter iônico, com o estanho usualmente agindo como membro eletropositivo. Os hidróxidos triorganoestânicos não se comportam como alcoóis, mas como bases inorgânicas. Óxidos de bis(triorganoestanho), $(R_3Sn)_2O$ são bases fortes e reagem com ambos os ácidos orgânicos e inorgânicos, formando compostos do tipo sal mas não condutores e insolúveis em água. O estanho duplamente ligado ao oxigênio não existe e os óxidos diorganoestânicos, R_2SnO , são polímeros, usualmente entrelaçados com ligações estanho-oxigênio. Ao contrário do carbono, o estanho apresenta tendência muito menor de formar cadeias de átomos ligados uns aos outros ¹.

I.6. - AS TINTAS ANTIINCRUSTRANTES À BASE DE COMPOSTOS ORGANOESTÂNICOS

Cracas, mexilhões e algas se desenvolvem embaixo da água na superfície de rochas e em fendas. Os cascos dos navios imersos no mar por qualquer espaço de tempo estão sujeitos ao ataque desses organismos, resultando na diminuição significativa da eficiência operacional com conseqüente aumento nos custos, devido principalmente ao aumento de consumo de combustível. A incrustação de 10 μm no casco de um navio pode significar um aumento de 0,3 a 1% no consumo de combustível. No caso do navio Queen Elizabeth II, um dos maiores do mundo, esse “pequeno acréscimo” significa US\$ 170000 ³. A solução está nas visitas regulares às docas, onde as cracas e outros organismos podem ser raspados do casco, o qual é então recoberto com uma camada de tinta antiincrustante ⁴.

Há dois mil anos atrás, os cascos dos navios, que eram feitos de madeira, eram revestidos com chumbo e “untados” com misturas de óleo de baleia, enxofre e arsênio. Em 1625 uma receita letal combinando arsênio, cobre e goma em pó foi digna de uma patente britânica como agente antiincrustante ⁴. O óxido cuproso passou a ser utilizado como biocida em tintas antiincrustantes a partir da metade do século XIX. No entanto, as tintas a base de cobre se tornavam ineficientes em muito pouco tempo, cerca de um ano, e portanto biocidas mais efetivos foram necessários ⁵. Vários outros biocidas foram testados em tintas, e compostos organomercurosos e arsenicais foram utilizados até por volta de 1970 para aumentar a eficiência das tintas a base de óxido cuproso. Em 1961 foi desenvolvida a primeira tinta incorporando um composto organoestânico como biocida, mas até 1975 não eram utilizadas em quantidades significativas na Inglaterra. Entretanto, devido a sua eficiência e disponibilidade em cores variadas, as tintas organoestânicas,

principalmente aquelas contendo tributilestanho (TBT), têm sido as mais comumente utilizadas nos últimos anos ⁶. Aplicadas nos cascos das embarcações, essas tintas proporcionam mais de cinco anos de proteção.

As primeiras tintas antiincrustantes organoestânicas continham óxido de bis-tributilestanho ou haletos de tributilestanho, e suas formulações apresentavam os compostos TBT simplesmente misturados na tinta. Estas eram chamadas de tintas de livre-associação. Recobrimentos mais efetivos foram desenvolvidos, onde monômeros de TBT eram incorporados, tais como metacrilato de tributilestanho, com outros monômeros para formar copolímeros⁵.

As tintas convencionais previnem o crescimento de organismos incrustantes pela liberação do biocida na superfície da tinta, que depois é varrida pelo fluxo de água. A taxa de liberação diminui exponencialmente em um período de meses, até que não exista mais biocida disponível para atingir a superfície da tinta, e os organismos comecem a formar uma camada incrustada sobre o casco. Esta forma de liberação é ineficiente, pois a quantidade de biocida liberada inicialmente é muito maior que a necessária, e no início da temporada de navegação, quando várias embarcações recentemente pintadas são colocadas na água ao mesmo tempo, ocorre um aumento significativo da quantidade de biocida disperso na água. Após um período de aproximadamente 2 anos, o filme de tinta envelhece e o carbonato de cálcio CaCO_3 entope os microcanais na superfície da tinta, inibindo a liberação do biocida. A superfície então começa a ser incrustada ^{3,5}. A Figura 3 mostra o mecanismo da ação antiincrustante das tintas de livre-associação.

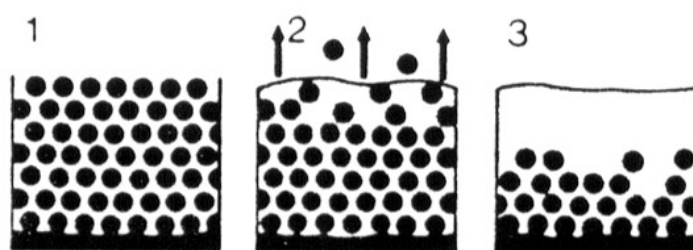


Figura 3 – Mecanismo antiincrustante das tintas de livre-associação : as moléculas de TBT são liberadas a partir de uma matriz permeável, pela percolação da água do mar através da tinta ³.

Já as tintas antiincrustantes copolímeras, desenvolvidas no início dos anos 70, liberam o biocida a uma taxa sempre constante. O organoestanho é quimicamente ligado na matriz da tinta como o copolímero metacrilato de tributilestanho / metil metacrilato. Essa

ligação é quebrada na presença de água sob condições levemente básicas, justamente a condição encontrada na água do mar. Conforme o polímero vai sendo quebrado, a superfície da tinta vai sendo desgastada, expondo constantemente novas superfícies que podem liberar mais biocida. Desta maneira a liberação de TBT é feita pelo movimento da água sobre a superfície da tinta, a qual vai lentamente sendo polida. E como a liberação do biocida é governada pela decomposição química do grupo TBT, ao invés da dissolução da partícula da tinta, a taxa de liberação da tinta copolímera é muito mais lenta que no caso da tinta de livre-associação, e a proteção contra a incrustação pode durar de 5 a 7 anos. As tintas copolímeras podem ser aplicadas no casco do navio sem a necessidade de remover a camada copolímera anterior, o que diminui os custos de manutenção e menos TBT entra no ambiente através da raspagem do casco ³. A Figura 4 mostra o mecanismo de ação antiincrustante das tintas copolímeras.

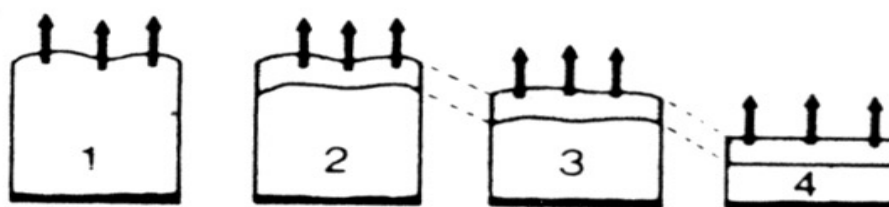


Figura 4 – Mecanismo antiincrustante das tintas copolímeras : o TBT é parte de uma matriz impermeável, e é liberado através de uma reação química com a água do mar na superfície da tinta. Novas moléculas de TBT são expostas pela erosão gradual da tinta ³.

I.7. – TOXICIDADE E IMPACTO AMBIENTAL DOS COMPOSTOS ORGANOESTÂNICOS

A preocupação a respeito do impacto ambiental causado pela utilização de tintas antiincrustantes a base de OTs surgiu no início dos anos 80, quando ficou claro que os organismos que aderem nos cascos dos navios não eram as únicas vítimas, ou seja, outros animais e plantas eram expostos. Um exemplo foi o desenvolvimento de conchas anormalmente finas em ostras presentes em águas contaminadas com os agentes antiincrustantes. Do ponto de vista de poluição ambiental, o grande problema é quando as embarcações estão paradas nos ancoradouros. Um aumento significativo dos OTs pode ocorrer nas águas de atracadouros e marinas contendo grande número de pequenas

embarcações de passeio, a maioria pintada com o sistema antigo e convencional ⁴, ou seja, tintas de livre associação à base de OTs.

Além dos efeitos observados nas culturas de ostras, vários estudos demonstraram efeitos tóxicos crônicos dos compostos organoestânicos em moluscos marinhos sob concentrações de poucos nanogramas por litro. Outras espécies marinhas, incluindo algas e zooplânctons, apresentaram efeitos tóxicos crônicos e agudos sob concentrações de poucas centenas de nanogramas por litro ⁷. Os efeitos do TBT sobre a reprodução de ostras e neogastrópodes são considerados os mais significativos, e indicam que o composto está entre os mais tóxicos já introduzidos propositalmente no ambiente aquático ¹¹.

Em 1981, o surgimento de órgãos sexuais masculinos em fêmeas de caramujos (*Nassarius obsoletus*) foi relacionado à contaminação por TBT. Esse fenômeno foi chamado de “imposex” ou “pseudohermafroditismo”. O grau de desenvolvimento do pênis e a frequência do imposex foram relacionados aos níveis de TBT, e foram mais intensos próximos de portos e marinas. O desenvolvimento do imposex não é um efeito direto, mas é mediado por hormônios esteróides. O TBT leva a um aumento na testosterona, pela inibição do citocromo P-450 responsável pela conversão da testosterona em estradiol 17 β ¹¹. Estudos de campo feitos mais tarde confirmaram a relação entre o imposex nos caramujos (*Ilyanassa obsoleta*) e o TBT ⁸.

A toxicidade dos compostos organoestânicos varia consideravelmente de acordo com o número e a natureza dos grupos orgânicos, e geralmente diminui na ordem tri-(R₃SnX) > di-(R₂SnX₂) > mono-(R₁SnX₃) substituídos, enquanto os tetraorganoestânicos R₄Sn apresentam baixa toxicidade ⁹. O aumento na toxicidade pode ser relacionado à insolubilidade dos compostos em água ¹⁰. A hidrofobicidade, processo de partição termodinamicamente regido entre a água e a fase lipídica do organismo, é de fato considerada o principal parâmetro na bioconcentração desses compostos ¹¹.

Os OTs penetram nos organismos através de um processo de difusão passiva por partição dentro das membranas biológicas hidrofóbicas. A estrutura lamelar do epitélio respiratório das guelras dos organismos aquáticos representa uma grande área superficial para a interação com os poluentes químicos, facilitando sua absorção. Nos peixes, os compostos tóxicos podem penetrar diretamente pelas guelras ou camadas cutâneas. Os parâmetros que dirigem este processo são as propriedades físicoquímicas, incluindo tamanho molecular, carga elétrica, e solubilidade lipídica, assim como a morfologia das guelras, a taxa de metabolismo, o conteúdo lipídico, e a fisiologia do organismo. A salinidade da água também é um fator importante, sendo que os fatores de bioconcentração para o TBT e para

o TPhT em peixes de água doce foram aproximadamente duas vezes maiores que os observados em peixes marinhos ¹¹.

Várias pesquisas têm sido feitas com o objetivo de se avaliar os efeitos dos OTs nos organismos vivos. Estudos feitos com algas mostram que o tipo de resposta depende da espécie e da dose do composto, mas essa resposta geralmente envolve taxas de crescimento e de fotossíntese reduzidas, e até a morte das células. Dos compostos organoestânicos mais largamente utilizados, o tributil e o trifenilestano aparecem como os mais tóxicos para as microalgas marinhas e de água doce. Vários estudos mostraram que as microalgas se adaptam aos OTs e são capazes de acumular alguns desses compostos em baixas concentrações, próximas àsquelas que ocorrem em águas naturais ¹². Os bivalves, organismos filtradores, apresentam grande potencial de bioacumulação dos OTs e, juntamente com moluscos e ostras, servem como bioindicadores da poluição por TBT nos ecossistemas marinhos por possuírem habilidade limitada para metabolizar e eliminar tal composto. Essas observações alertam para o risco ambiental potencial relacionado à biotransferência desses compostos aos outros elos da cadeia alimentar, podendo alcançar o homem ¹¹.

Larvas do mexilhão *Mytilus edulis* foram submetidas em laboratório a 15 dias de crescimento em água do mar filtrada contendo 10, 1 e 0,1 $\mu\text{g l}^{-1}$ de óxido de tributilestano (TBTO). Nenhuma larva sobreviveu mais que 5 dias em 10 $\mu\text{g l}^{-1}$ ou 10 dias em 1 $\mu\text{g l}^{-1}$ de TBTO. Aproximadamente metade das larvas submetidas a 0,1 $\mu\text{g l}^{-1}$ de TBTO morreram após 15 dias e a maioria das larvas sobreviventes ficaram moribundas e tiveram crescimento significativamente mais lento que as de controle ¹³. Na época do estudo, os níveis de TBT registrados em várias áreas estuarinas da Inglaterra eram maiores que 0,1 $\mu\text{g l}^{-1}$ e esta era provavelmente a causa da grande mortalidade de mexilhões nessas áreas.

Estudos feitos em trutas mostraram o TBT presente na gordura (9,2 μg de Sn / g tecido), nos rins, fígado e vesícula biliar (3,1-3,7 $\mu\text{g g}^{-1}$ de Sn), e em todos os outros tecidos (0,5-1,5 $\mu\text{g g}^{-1}$ de Sn) ¹¹.

Concentrações de compostos butílicos de estanho foram determinadas em golfinhos (*Phocoena phocoena*) da costa Turca do Mar Negro. Os BTs foram detectados em amostras de fígado, variando de 89 a 219 ng g^{-1} de peso úmido. O composto DBT apresentou a concentração mais alta, seguido pelo MBT e TBT. As concentrações médias de TBT, DBT e MBT foram 24, 110 e 22 ng g^{-1} de peso úmido ¹⁴.

I.8. – LEGISLAÇÃO PARA OS COMPOSTOS ORGANOESTÂNICOS

As primeiras ações regulatórias e legislativas de gerenciamento de riscos para o tributilestanho foram adotadas na França em 1982, seguida pelo Reino Unido em 1985. Essas ações foram baseadas em uma avaliação dos impactos do TBT sobre ostras comercialmente cultivadas (*Crasostrea gigas*). Um decréscimo significativo na abundância das ostras que habitavam a Baía de Arcachon na costa Atlântica da França foi observado no final dos anos 70. Além disso, a ocorrência de mal formação das conchas, o que raramente era observado antes, aumentou afetando 80-100% dos animais. Em 1980, o TBT proveniente de barcos de lazer nas vizinhanças do cultivo das ostras foi o suspeito de ser o agente causador deste efeito. Em 1982 os franceses baniram a aplicação de tintas antiincrustantes contendo TBT em cascos de barcos menores de 25 m (82 pés). O fato é que os barcos pequenos ficam muito tempo nos atracadouros, muito próximos da costa, onde o TBT se acumula no sedimento, enquanto que os grandes barcos e navios passam a maior parte do tempo em alto mar, resultando na diluição do biocida em um grande volume de água. Barcos de alumínio foram excluídos porque a aplicação do agente antiincrustante alternativo, o cobre, poderia causar severa corrosão. Após vários anos, os cientistas franceses notaram uma diminuição significativa nas concentrações de OTs nas águas da Baía de Arcachon. Também documentaram um aumento significativo na produção de ostras e diminuição na deformação das conchas ^{5,9}.

Os britânicos similarmente observaram os impactos sobre as populações de ostras que habitavam áreas de intensa atividade náutica. O governo introduziu em 1985 regulamentações para impedir a venda ao varejo das tintas com TBT que liberavam o biocida em altas taxas. Essas regulamentações proibiram a venda de tintas de TBT contendo mais de 7,5% de estanho total em copolímeros ou 2,5% de estanho total como estanho livre, ou com uma taxa de liberação maior que $4,0 \mu\text{g cm}^{-2} \text{ dia}^{-1}$. Também estabeleceram uma concentração limite na água de 20 ngL^{-1} com o objetivo de proteger seus recursos marinhos. Em 26 de fevereiro de 1987 oficiais do Departamento de Meio Ambiente Britânico determinaram a redução da concentração limite para 2 ngL^{-1} e a suspensão do fornecimento de tintas antiincrustantes contendo TBT para o uso em barcos menores de 25 m ^{5,9}.

Não há registros de estudos feitos sobre esses impactos provocados pelos compostos organoestânicos no Brasil, e portanto não existe nenhuma regulamentação ou legislação que controle a utilização desses compostos em embarcações no território nacional.

I.9. – TÉCNICAS DE ANÁLISE PARA OS COMPOSTOS ORGANOESTÂNICOS

Uma grande variedade de técnicas analíticas tem sido desenvolvida para a especiação de compostos organoestânicos, e a maioria dos programas de monitoramento têm dispensado bastante atenção à análise de sedimento e biota já que estes permitem a avaliação da poluição mais antiga ¹⁵. Embora técnicas de cromatografia líquida venham sendo desenvolvidas ^{16,17,18,19}, os métodos mais amplamente utilizados são baseados na cromatografia gasosa (constituindo 64% das técnicas de determinação) pois apresentam maior resolução, maior versatilidade de detecção, e permitem a determinação simultânea de compostos butil-, fenil-, ciclohexil-, metil-, etil-, e octilestânicos. Outra vantagem da cromatografia gasosa sobre a líquida é a possibilidade da utilização de vários padrões internos (P.I.s) e “surrogates”, que permitem que as etapas do procedimento analítico (como quantificação e recuperação) sejam monitoradas. A principal desvantagem dos métodos de cromatografia gasosa é que estes usualmente requerem a produção de derivados organoestânicos voláteis para proceder a separação ¹⁵. Os compostos organoestânicos mono-, di- e trissubstituídos não são voláteis e algumas formas de derivatização são usualmente necessárias. A técnica mais amplamente utilizada é a formação de um derivado tetrassubstituído via reação de Grignard (brometo ou cloreto de etil, butil ou pentilmagnésio) ^{20,21,22}. Além das reações de alquilação, a geração de hidreto tem sido amplamente utilizada para formar derivados voláteis, sendo o borohidreto de sódio o mais frequentemente utilizado ^{23,24,25}.

Colunas empacotadas foram usadas extensivamente nas separações cromatográficas dos OTs durante os anos 80. Atualmente as colunas capilares são amplamente utilizadas, pois fornecem picos com maior resolução, o que leva a uma detecção mais sensível de compostos que eluem muito próximos. Fases não polares, como as dimetilpolisiloxano ou 5% difenildimetilpolisiloxano, têm sido recomendadas para a separação dos OTs derivatizados. Embora as fases estacionárias de média polaridade tais como as 50% difenildimetilpolisiloxano ou as 14% cianopropilfenil 86% metilpolisiloxano serem menos utilizadas, elas permitem a resolução entre os OTs fenil- e ciclohexilestano, que são pobremente resolvidos em colunas não polares ou de baixa polaridade ¹⁵.

Na análise de compostos organoestânicos, as amostras geralmente são introduzidas na coluna através de injeção splitless porque os compostos não-voláteis coinjetados são retidos no “liner”. Injetores “splitless” são muito utilizados para análise de traços, apresentando boa precisão e ainda as injeções podem ser feitas sobre uma larga faixa de temperatura da coluna. É utilizado com razão de fluxo de 2 ml min⁻¹

aproximadamente e toda a amostra é levada rapidamente para dentro da coluna. A amostra é completamente vaporizada e então condensada na cabeça da coluna, mantendo-se a temperatura do forno a 20-30 °C abaixo do ponto de ebulição do solvente. O injetor é em seguida “lavado” com fluxos altos de gás de arraste fornecidos por uma válvula externa, removendo o solvente que causa o aparecimento de caudas no cromatograma. A temperatura da coluna é então elevada para iniciar a análise cromatográfica da amostra ²⁶. Sua limitação é a baixa capacidade de amostra (2 µl) e a baixa discriminação dos OTs pouco voláteis contra as espécies altamente voláteis. Injetores “cold on-column” e de temperatura programada evitam algumas das limitações do modo splitless ¹⁵.

Do ponto de vista de detecção, a cromatografia gasosa é altamente versátil. A esse respeito, os seguintes detectores têm sido utilizados para a especiação de OTs : detecção por ionização de chama (FID), detecção por captura de elétrons (ECD), espectrometria de absorção atômica (AAS), detecção fotométrica de chama (FPD), detecção por emissão atômica (AED) e espectrometria de massa (MS).

Sullivan e colaboradores ²⁷ descreveram um método para a determinação de tributilestanho (TBT) e dibutilestanho (DBT) por cromatografia gasosa. O método envolve a formação de derivados hidretos de TBT e DBT em um reator acondicionado na porta de injeção do cromatógrafo gasoso acoplado com detector fotométrico de chama operando com um filtro de 610 nm. O método é sensível para aproximadamente 100 pg de TBT injetado (como Sn) e foi aplicado para a determinação de TBT e DBT em tecido de salmão. Os níveis de TBT variaram de < 5 a 188 ppb (como Sn) com uma recuperação média de 93%.

A sensibilidade e a reprodutibilidade da cromatografia gasosa capilar acoplada à detectores seletivos foi avaliada para a determinação de compostos alquil e arilestânicos. Um protocolo analítico foi determinado após o estudo de diferentes técnicas de detecção. A análise por CGC-FPD foi considerada a mais adequada na caracterização de OTs em água do mar, sedimentos e biota (mexilhão). Os limites de detecção variaram de 0,5 a 6,5 ng/l para água e 0,1-2 ng/g e 0,7-8 ng/g para sedimentos e biota respectivamente, usando filtro de interferência de 610 nm ²⁸.

Tolosa e colaboradores ²⁹ publicaram um procedimento analítico para a determinação de tributilestanho (TBT) em água do mar, sedimento e biota de amostras do porto de Barcelona. A extração do TBT como cloreto foi obtida pelo tratamento com HCl seguida por uma extração líquida usando um solvente modificado com um metal coordenado, e uma derivatização com reagente de Grignard (CH₃MgCl). A análise foi feita por cromatografia gasosa capilar (CGC), com detector fotométrico de chama (FPD) e confirmação por espectrometria de massa. O limite de detecção para a água do mar foi de

0,5 ng L⁻¹, de 0,1 ng g⁻¹ para sedimento e 0,4 ng g⁻¹ para biota. A recuperação do TBT de amostras enriquecidas foi de 90% para água e biota, e de 60% para sedimento. Os níveis observados foram bastante altos, atingindo incríveis 9260 ng g⁻¹ para o TBT no sedimento de uma doca.

Alzaga e Bayona ³⁰ apresentaram em 1993 um método onde a extração de compostos di e tributilestânicos a partir de matrizes aquosas era feita em discos de extração sólido-líquido C₁₈ Empore, mais eficientes que os cartuchos de extração em fase sólida. A derivatização foi feita pela etilação com Grignard “in situ”, por ser muito mais rápida e porque os compostos derivatizados são presumivelmente mais fáceis de serem extraídos dos discos. A extração dos analitos dos discos foi feita com fluido supercrítico de CO₂. A eficiência de extração para DBT e TBT variou de 92 a 102%. O limite de detecção do TBT (1 l de água do mar) usando CGC-FPD foi de 6 ng/l, enquanto o limite de quantificação da água do porto foi de 9 ng/l. O tempo de análise e o volume de solvente foram reduzidos em 50 e 90% respectivamente em comparação com métodos clássicos envolvendo extração líquido-líquido na presença de agente complexante.

Em 1994 os procedimentos utilizando extração com fluido supercrítico se estabeleceram definitivamente. Dachs, Alzaga e Bayona ³¹ apresentaram um procedimento para a determinação de TBT em sedimento utilizando extração com fluido supercrítico, e o compararam com outros processos de desorção da matriz sólida (extração líquida de alta pressão HPLE com soxhlet e extração líquida à pressão atmosférica APE com HCl metanólico). Os compostos OTs foram analisados como etil derivados em cromatógrafo equipado com “cold on-column” e FPD. As principais vantagens do método são a redução do tempo de extração e a seletividade de extração.

Cai e colaboradores ³² também desenvolveram um procedimento utilizando extração com fluido supercrítico para a determinação simultânea de butil e fenilestanho em amostras de sedimento. A derivatização foi feita “in situ”, dentro da cela de extração, com brometo de hexilmagnésio, e a extração foi realizada em condições térmicas brandas (T=40°C, P=350 atm). O extrato da SFE recuperado foi analisado por cromatografia gasosa e detector FPD sem qualquer etapa de “cleanup” adicional, minimizando as etapas de manuseio da amostra, diminuindo o tempo de análise e reduzindo a utilização de solvente.

Um método alternativo foi descrito em 1994 para a derivatização “in situ” dos organotins, pela etilação com tetraetilborato de sódio NaBEt₄ e acoplamento com GC/AAS. Desta forma, os compostos de Sn (IV) e monoalquilados podem ser analisados mais facilmente que pelo método de derivatização com o reagente de Grignard utilizado por outros autores. A extração pode ser feita com alto rendimento, 77-83% ³³.

Alguns autores observaram que a adição de haletos de hidrogênio, chamados de “agentes dopantes”, à amostra antes da análise ou durante a injeção, leva a uma melhora significativa no comportamento cromatográfico das espécies organoestânicas, já que essas não são voláteis. A partir daí, Lespes e colaboradores ³⁴ desenvolveram um método muito atrativo para a determinação simultânea e direta de cloretos de butil e fenilestanho usando GC-FPD, devido a sua simplicidade e rapidez em comparação com os métodos que envolvem uma etapa de derivatização. Solventes de diferentes polaridades, diferentes condições cromatográficas e vários procedimentos de dopagem com HCl foram testados.

A extração através de forno de microondas surgiu por volta de 1997. Um método rápido e eficiente para a especiação de compostos butil- e trifenilestanho em biomateriais marinhos foi descrito por Rodríguez ³⁵. Os OTs foram etilados com tetraetilborato de sódio, extraídos em isooctano e determinados por meio de um detector de emissão atômica de plasma induzido por microondas acoplado a um cromatógrafo gasoso. Foram analisadas amostras de tecido de atum e os níveis de TBT, DBT, MBT, e TPhT observados foram de 636,7 ng g⁻¹, 573,4 ng g⁻¹, 827,1 ng g⁻¹, e 691,4 ng g⁻¹ respectivamente.

Mais recentemente, apesar das restrições, o TBT ainda é encontrado em amostras de sedimentos. No Japão, amostras de sedimentos coletadas em uma marina foram analisadas e mais de 20 compostos organoestânicos, incluindo os biodegradados, foram confirmados através de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS), e cromatografia gasosa com detecção de emissão atômica (GC-AED). Os valores de concentração encontrados foram 105, 307, 720 e 65 ppb (peso seco) para os compostos MBT, DBT, TBT e TPhT respectivamente, além de outros 19 derivados ²¹.

Atualmente, entre os novos métodos de extração, destaca-se o de micro-extração em fase sólida (SPME), que vem sendo bastante utilizado para a análise de OTs principalmente em água do mar. Aguerre ³⁶ demonstrou um novo procedimento utilizando etilação com NaBEt₄ simultaneamente com a micro-extração (SPME)-GC-FPD. A SPME foi feita utilizando-se uma fibra de polidimetilsiloxano (PDMS) imersa em 100 ml de solução, com tempo de adsorção de 60 min. Foram obtidos limites de detecção bastante baixos, de 0,006-0,031 ng Sn l⁻¹ para os compostos butílicos e 0,2-0,6 ng Sn l⁻¹ para os compostos fenílicos. Os OTs foram determinados em água do mar da costa Atlântica da França e os valores obtidos foram 187, 1106, 261, 43 e 59 ng de Sn / g de amostra seca para MBT, DBT, TBT, MPhT e DPhT respectivamente.

Outro procedimento para a determinação de tetraetilestanho (TeET) e tetrabutilestanho (TeBT) em água por micro-extração em fase sólida foi proposto. O método foi adaptado para a determinação simultânea das espécies mono-, di- e tributilestanho (MBT, DBT, TBT) após a derivatização com tetraetilborato de sódio em amostras de água e sedimento. A análise foi feita por cromatografia gasosa com detecção por ionização de chama (GC-FID). O limite de detecção para os butilestanho em água foi de $1 \mu\text{g l}^{-1}$ (para um detector não-específico). A metodologia foi validada pela análise do material de referência PACS-2 ³⁷.

Os OTs ainda podem ser analisados por Eletroforese Capilar ³⁸, Cromatografia Iônica de Fase Reversa com detecção por Espectrometria de Massas-Plasma Acoplado ³⁹, Cromatografia Gasosa com detecção por Espectrometria de Absorção Atômica com forno de quartzo (GC-QFAAS), Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada com detector de Plasma Induzido (HPLC-ICP-MS), e Polarografia ⁴⁰.

I.10. – TENDÊNCIAS ATUAIS E FUTURAS

A evidência dos efeitos nocivos dos compostos triorganoestânicos sobre a reprodução e o crescimento das várias formas de vida marinha tem incentivado vários países a regulamentar ou banir o uso de produtos antiincrustantes. Como consequência dessas restrições, a busca por produtos alternativos tem crescido bastante nos últimos anos.

Uma das alternativas tem sido a utilização de produtos baseados principalmente em óxidos de cobre juntamente com biocidas orgânicos intensificadores (“boosters”), tais como triazinas, isotiazolonas, ditiocarbamatos, para aumentar a eficiência da formulação ⁴¹.

A “Kyosie Chemical Company of Tokyo” propôs a formulação de novos agentes antiincrustantes à base de compostos hexaciano, que não apresentam taxa de liberação intensa, mas que mantém a atividade antiincrustante por longo tempo. Também estão em estudo compostos hexacianoferratos ⁴².

Um novo protocolo analítico demonstra todos os fatores envolvidos na ação de erosão e antiincrustação, revelando as reações químicas envolvidas. O óxido cuproso apresenta influência regulatória sobre a penetração da água e a consequente hidrólise da tinta. A proposta é de uma tinta antiincrustante biodegradável, eficiente por pelo menos 22 meses ⁴³.

Alternativas mais “ecológicas” também têm surgido, como a pesquisa do Prof. Renato Crespo da Universidade Federal Fluminense, que juntamente com seus colaboradores, isolou um componente químico das algas vermelhas que pode substituir o TBT. O trabalho já vem sendo feito há 5 anos e está em fase de testes da substância frente aos incrustantes. A coordenação do projeto está sondando indústrias nacionais que se interessem em investir na pesquisa ⁴⁴.

O desenvolvimento de novas pesquisas é de extrema importância para se conhecer a exata extensão dos impactos ambientais provocados por esses compostos, principalmente no Brasil, onde não existe nenhum tipo de controle ou legislação que gerencie esse problema.

I.11. – RELEVÂNCIA DO TEMA

A utilização dos compostos organoestânicos cresceu nos últimos 30 anos de cerca de 1500 para 50000 toneladas por ano, e esses compostos atualmente são empregados em uma grande variedade de indústrias. Um grande número de trabalhos de pesquisa publicados sobre esses compostos tratam do seu uso e isso inclui estudos extensivos sobre sua toxicologia. E quando olhamos para o futuro ambiental desses compostos, devemos levar em conta o aumento abrupto da quantidade introduzida no ambiente e o desenvolvimento de novos compostos organoestânicos com potencial industrial, cujas características e possíveis efeitos precisam ser avaliados.

No entanto, todos os estudos feitos enfocando os compostos organoestânicos referem-se às regiões Norte e Oeste dos oceanos Atlântico e Pacífico, não sendo possível encontrar na literatura nenhum estudo enfocando regiões tropicais e sub-tropicais, como o Atlântico Sul. Desta maneira é que surgiu a preocupação em se estudar a ocorrência desses compostos na costa brasileira, onde não existe nenhum tipo de controle ou legislação para o gerenciamento do problema.

A escolha pelo estudo de sedimentos em áreas expostas a esse tipo de contaminação foi feita devido ao fato desses compostos sofrerem pouca dispersão, sendo acumulados muito próximos ao local onde foram lançados. Sob determinadas condições, esses contaminantes podem ser liberados na água ou acumulados na cadeia alimentar. Conseqüentemente, os sedimentos podem ser considerados tanto absorvedores como fontes dos contaminantes no ambiente aquático, o que os coloca no centro da questão ambiental, com implicações científicas importantes.

I.12. – TRATAMENTO DA AMOSTRA DE SEDIMENTO

I.12.1. - Extração

Como os compostos organoestânicos não estão envolvidos em processos mineralógicos mas estão ligados apenas na superfície do sedimento, a dissolução completa da matriz não é considerada necessária. O procedimento básico para a liberação dos OTs do sedimento envolve a lixiviação ácida, sendo os ácidos clorídrico, acético e bromídrico os mais comumente utilizados. A extração é feita por ultrassom, agitação mecânica ou por Soxhlet, com solvente orgânico. O ultrassom tem sido amplamente utilizado devido ao menor tempo de extração e utilização de menor volume de solvente quando comparado às técnicas convencionais.

A combinação de um solvente orgânico de baixa a média polaridade com um ácido complexante (como o ácido acético) caracteriza mais de 50% dos procedimentos de extração utilizados. Solventes como hexano, tolueno ou diclorometano (DCM) são comumente empregados. Um solvente de polaridade elevada é necessário para favorecer a extração dos OTs mais polares como o MBT ⁴⁵.

I.12.2. – “Surrogates”

Os padrões empregados como “surrogates” são utilizados para corrigir os valores de concentração dos analitos devido a perdas durante a manipulação, à ineficiência da extração, à conversão incompleta durante a derivatização, as perdas por evaporação etc²².

O enriquecimento de sedimentos é usualmente feito em amostras secas. Para estimular a adsorção natural e evitar que as substâncias enriquecedoras sejam adsorvidas apenas na superfície da amostra, a forma original da matriz deve ser reconstituída. Os OTs são geralmente adicionados como cloretos, e raramente como óxidos ou acetatos, dissolvidos em solventes orgânicos polares (principalmente metanol e etanol) ou em solução aquosa. A interação entre a amostra e os padrões é atingida durante o tempo de repouso, que varia de 15 minutos a 24 horas.

I.12.3. – Agentes Complexantes

A adição de agentes complexantes é essencial para o aumento da eficiência de extração, especialmente para compostos alquilados de estanho di- e monossustituídos⁵³. A tropolona, em uma variedade de solventes não-próticos (diclorometano, benzeno, éter dietílico, tolueno e hexano), tem sido amplamente utilizada¹⁵. Os carbamatos também apresentam bom desempenho, embora sejam menos utilizados. Entre eles estão : ácido dietilditiocarbâmico (DDTC), pirrolidinoditiocarbamato de amônio (APDC) e dietilditiocarbamato de sódio (NaDDC). A ditizona é mais raramente utilizada.

A tropolona apresenta a vantagem de ser estável em solventes orgânicos, enquanto que os carbamatos têm que ser preparados antes do uso. No entanto, o uso da tropolona na extração de OTs com solventes líquidos a partir de matrizes bióticas e abióticas aumenta também a solubilidade de compostos que são co-extraídos, o que torna o “cleanup” indispensável antes da análise cromatográfica^{15,53}. Estudos feitos em presença de tolueno e ácido acético mostraram que a tropolona foi mais eficiente que o NaDDC para os compostos butílicos e para o MPHT, mas com diminuição na eficiência de extração para o TPhT. Isso pode ser explicado pela falta de efeito dos agentes complexantes sobre os acetatos que já estão solubilizados no tolueno utilizado durante a extração, ou ainda por processos de degradação que levam à formação de uma molécula de DPhT e uma de estanho inorgânico⁴⁵.

Com base nesses resultados, pode-se inferir que na verdade a eficiência de extração destes agentes complexantes não é elevada o suficiente para compensar as perdas por degradação e portanto muitas vezes sua utilização é descartada.

Existem sugestões de que compostos que possam formar uma espécie de tampão por efeito de íons comuns na extração, como o acetato de sódio por exemplo, possam substituir os agentes complexantes⁴⁶.

I.12.4. – Etapas pós-extração

Quando o ácido acético é utilizado na extração, a remoção do ácido da mistura extratora é essencial. Entretanto, a rotaevaporação pode ser dificultada, e o ácido remanescente no extrato pode afetar a reação de derivatização. Em vários experimentos, a partição do extrato é feita com água Milli-Q, para remover o HAc da mistura extratora. No entanto, a análise da fase aquosa acética obtida da extração de um sedimento enriquecido

com compostos butílicos e fenílicos de estanho mostrou que cerca de 50% do MBT foi carregado para a fase aquosa ⁴⁵.

A utilização de uma solução aquosa de 0,5% de pirrolidinoditiocarbamato de amônio (APDC), ao invés de somente água, foi então testada e com êxito. Acredita-se que a APDC forma complexos neutros com os OTs o que aumenta sua partição para a fase do solvente. A extração líquido-líquido do extrato tolueno-HAc com uma solução aquosa de APDC é recomendada portanto para remover o ácido ⁴⁵. Sua utilização pode compensar o insucesso dos agentes complexantes, pois diminui as perdas dos analitos.

Outro grande problema enfrentado na análise de compostos organoestânicos é a interferência dos compostos sulfurados. O enxofre, em seu estado elementar, ocorre em sedimentos anóxicos devido às atividades microbiológicas que convertem sulfatos e sulfetos em enxofre elementar. Esse enxofre é co-extraído com os OTs e também é alquilado na derivatização com o reagente de Grignard, levando à formação de mono-, di- e trissulfetos dialquilados. Mesmo utilizando-se o filtro de 610 nm na análise por GC-FPD (cromatografia gasosa com detecção fotométrica de chama) ou no modo SIM (monitoramento do íon selecionado) por GC/MS (cromatografia gasosa com detecção por espectrometria de massas), altas concentrações de compostos contendo enxofre podem afetar a quantificação de derivados de OTs propilados, pentilados ou hexilados devido aos tempos de retenção coincidentes ^{47,48}.

Técnicas de detecção baseadas em absorção ou emissão atômica (AAS, ICP, AED) acopladas à cromatografia gasosa não sofrem tais interferências por enxofre devido à sua elevada seletividade, mas como os tempos de retenção são coincidentes, a co-eluição de grandes quantidades de compostos organosulfurados leva à uma sobrecarga da fase estacionária, ou ao deslocamento do tempo de retenção, que termina pela identificação errônea dos analitos ⁴⁸. Portanto, um método efetivo para a eliminação quantitativa de compostos sulfurados é essencial para a determinação exata dos OTs.

I.12.5. – Técnicas de dessulfurização

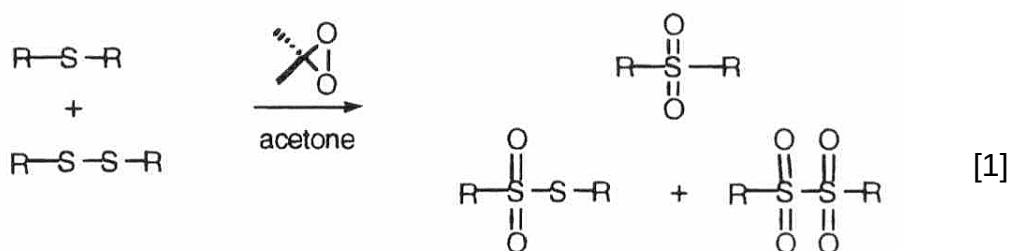
Três técnicas de desulfurização já foram registradas na literatura e adaptadas à análise de OTs, (a) retenção seletiva do enxofre em uma coluna empacotada com cobre em pó ativado, (b) adsorção de enxofre por uma amálgama de mercúrio, e (c) precipitação de enxofre por sulfito de tetrabutilamônio. No entanto, com todas essas técnicas, apenas o

enxofre elementar pode ser removido, e os alquilsulfetos interferentes permanecem no extrato ⁴⁷.

A eliminação de compostos sulfurados por cromatografia de troca de ligante vem sendo recentemente utilizada e baseia-se na formação de ligações coordenativas entre o enxofre e íons metálicos utilizando-se sais de mercúrio, cobre, zinco ou outros metais. Na cromatografia de adsorção com sílica-gel recoberta com 25% de AgNO₃, todos os compostos sulfurados interferentes do extrato de sedimento derivatizado (neste caso um sedimento de marina com grandes quantidades de enxofre elementar) foram removidos quantitativamente. No entanto, apenas os compostos butílicos de estanho foram recuperados, os fenílicos não foram eluídos ⁴⁷. Portanto, este método não é completamente útil para a análise de OTs, já que os compostos fenílicos de estanho são adsorvidos irreversivelmente sobre a sílica-AgNO₃.

Dessulfurização com dimetildioxirano (DMD)

Um método baseado na oxidação de todas as espécies de enxofre presentes com dimetildioxirano (DMD), formando sulfonas ou óxidos de enxofre, foi então proposto ⁴⁸. Enquanto as sulfonas são facilmente eliminadas pelo “cleanup” com alumina, devido a sua polaridade maior que os OTs, os óxidos de enxofre são evaporados espontaneamente. A quimioseletividade do DMD favorece a oxidação dos compostos de enxofre em sulfonas (reação 1) em poucos minutos, enquanto que os OTs permanecem sem reagir. Além disso, o excesso de DMD é facilmente removido pela evaporação sob fluxo de N₂ antes do “cleanup”. Sua aplicação em análises de rotina apresenta ainda outras vantagens : fácil preparação em solução de acetona e alta reatividade em fase orgânica (sem necessidade de extração líquido-líquido).



A utilização do DMD em combinação com o “cleanup” com alumina permite a quantificação de todos os analitos e um significativo ganho na razão sinal/ruído, aumentando tanto a precisão quanto os limites de detecção na determinação dos OTs ⁴⁸.

Os dioxiranos (Figura 5) são peróxidos cíclicos de 3 membros, oxidantes bastante seletivos e suaves frente aos produtos de oxidação. Sua principal característica é a capacidade de transferir um átomo de oxigênio a uma variedade de compostos contendo elétrons π ou pares de elétrons não compartilhados. Aparentemente, a fraqueza da ligação O-O, aliada à tensão do anel de três membros, torna este processo particularmente favorável ⁴⁹.

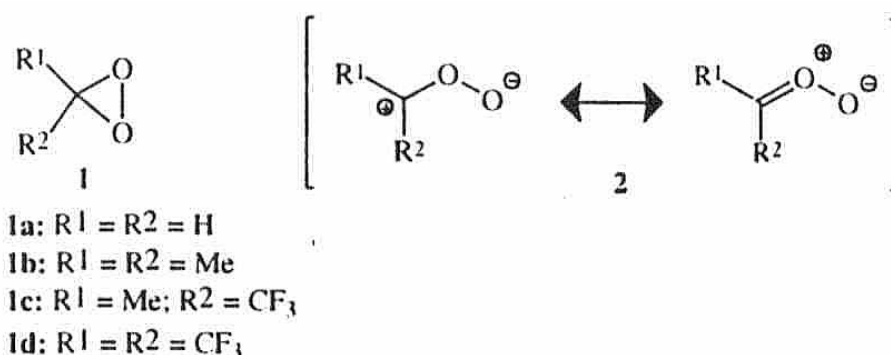


Figura 5 – Molécula de dimetildioxirano (DMD) e suas estruturas de ressonância

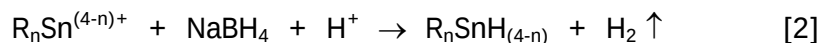
Estes compostos são facilmente preparados a partir de substâncias comercialmente disponíveis, sendo os métodos mais comuns os que envolvem a oxidação de cetonas por perácidos, particularmente o ácido monoperoxissulfúrico ^{49,50}.

I.12.6. – Derivatização

A cromatografia gasosa geralmente requer uma reação de derivatização para produzir compostos organoestânicos voláteis e proceder assim sua separação. Os métodos de conversão dos alquilestanho iônicos em espécies analisáveis por cromatografia gasosa incluem : hidridização *in situ* utilizando NaBH₄ ou etilação com NaBEt₄; derivatização utilizando reagentes de Grignard (brometos / cloretos de metil-, etil-, propil-, pentil- ou hexilmagnésio), que compreende 53% dos procedimentos utilizados ¹⁵; e halogenação.

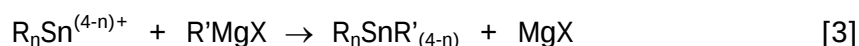
A geração de hidreto (reação 2) e a etilação com NaBEt₄ são mais adequadas para amostras aquosas, podendo ser diretamente aplicadas nas amostras. A extração

simultânea com a derivatização é possível, reduzindo o número de etapas analíticas e portanto as fontes de erros. No caso de amostras mais complexas, como sedimentos e biota, ocorrem várias interferências, o que resulta em baixo rendimento e baixa reprodutibilidade⁵¹.



onde R = grupo orgânico e n = varia de 1 a 3

A reação de alquilação de Grignard (reação 3) se processa quantitativamente levando a derivados estáveis quando é realizada sob condições anidras e com o solvente adequado⁵²; quando utiliza-se solvente de maior polaridade grandes quantidades de ácido remanescentes da extração (já que solventes mais polares dissolvem uma parte da fase aquosa que contém o ácido) permanecem mesmo depois da evaporação do extrato, o que provavelmente afeta negativamente as reações de alquilação provocando recuperações mais baixas^{51,53}. A hexilação e a pentilação têm a vantagem de proporcionar compostos derivados com volatilidade relativamente baixa, o que facilita a etapa de preconcentração (que geralmente é feita por evaporação com fluxo de N₂), além de serem compostos que ainda não foram introduzidos no ambiente. O tempo de reação, a temperatura e a agitação da amostra durante a reação não afetam os produtos da derivatização⁵⁴.



onde R e R' = grupos orgânicos e n = varia de 1 a 3

A principal desvantagem da reação de Grignard é a formação simultânea de mono- e dissulfetos alquilados, que co-eluem com os OTs alquilados e portanto interferem na análise destes compostos por GC-FPD.

I.12.7. – Preconcentração

Entre os métodos de preconcentração, a evaporação é o método mais popular. Purgar o extrato com um fluxo brando de um gás inerte é preferido à rotaevaporação, que submete a amostra a condições desnecessárias de vácuo e aquecimento. No entanto, a evaporação do extrato derivatizado leva à preconcentração simultânea de interferentes. Mesmo quando um detector seletivo é utilizado, até mesmo o

solvente extraído sozinho e submetido à derivatização com reagente de Grignard pode apresentar, após a preconcentração, alguns picos ⁵².

I.12.8. – “Cleanup”

Extratos de amostras ricas em matéria orgânica geralmente carregam substâncias que são co-extraídas e que podem se depositar na coluna cromatográfica influenciando a separação. O processo de “cleanup” possui portanto a função de remover os principais interferentes da amostra, resultando em análises mais consistentes e reprodutíveis. O principal mecanismo envolvido no processo de “cleanup” é o de adsorção, e os sólidos empregados, conhecidos como adsorventes, em geral são caracterizados por uma grande área superficial, e pela presença de sítios específicos de adsorção ⁵⁵. A adsorção pode ser física, onde as moléculas são retidas na superfície do sólido simplesmente por forças atrativas entre as moléculas (forças de Van der Waals), ou química, onde as moléculas são retidas mais firmemente e especificamente por ligação química reversível na superfície do adsorvente como, por exemplo, pontes de hidrogênio. A propriedade básica da força de adsorção é a polaridade, e portanto é o fator limitante do processo de dessorção. Se as moléculas adsorvidas são eluídas com solvente, o que comumente ocorre, estas podem ser extraídas da superfície do adsorvente por solubilização ou podem ser deslocadas dos sítios de adsorção por um solvente que fique fortemente adsorvido.

Os adsorventes mais utilizados são a sílica gel (com sítios ativos Si-OH), a alumina (com sítios ativos Al-OH) e o Florisil (preferido para matrizes bióticas com alto conteúdo lipídico) ¹⁵. Normalmente estes devem ser ativados por aquecimento antes do uso para dessorver a água ou outras moléculas que tenham sido adsorvidas da atmosfera.

I.12.9. – Calibração

A calibração é uma etapa essencial em qualquer método analítico. Nos métodos para determinação de OTs baseados na cromatografia gasosa, 63% empregam a calibração com padrão interno, embora padrão externo também seja utilizado.

Quando se utiliza o método do padrão interno, vários procedimentos são propostos. No procedimento mais comum, a substância utilizada como padrão interno é adicionada ao extrato antes da etapa de derivatização, geralmente como um trialquilestanho,

ou antes da injeção no cromatógrafo como um tetraalquilestanho. Pode-se utilizar um “surrogate” e um padrão interno juntos, o que permite o cálculo da recuperação da substância adicionada como “surrogate” e, sobre isso, corrigir a quantidade de analitos recuperados ¹⁵. As substâncias mais comumente utilizadas como padrão interno e / ou “surrogate” são : tripropilestanho (TPrT), tetrabutilestanho (TeBT), tetrafenilestanho (TePhT) e tripentilestanho (TPeT).

I.12.10. – Validação

Um procedimento analítico é validado através da análise de materiais de referência certificados (CRMs) ou de amostras enriquecidas.

A análise de amostras enriquecidas é mais comumente utilizada. Os experimentos são feitos em vários níveis de concentração, sempre dentro das faixas de concentrações usualmente encontradas em amostras ambientais. Entretanto, deve-se levar em conta que a disponibilidade dos analitos enriquecidos na etapa de extração deve ser maior que a das mesmas substâncias incorporadas às matrizes no ambiente. Portanto, a utilização de amostras enriquecidas pode levar a uma superestimativa da eficiência da extração. As recuperações quantitativas dos materiais enriquecidos não asseguram que o mesmo resultado será obtido com amostras naturais ¹⁵.

O material de referência certificado (CRM), pela definição da “International Organization for Standardization (ISO)”, apresenta um ou mais valores certificados estabelecidos por um procedimento tecnicamente válido, e é acompanhado por um documento emitido pelo corpo de certificação. A sua utilização é a maneira mais fácil de atingir a exatidão no procedimento analítico, ligando os resultados obtidos pelo usuário àqueles obtidos pela comunidade científica internacional ⁵⁶.

Para garantir a precisão e a exatidão do procedimento analítico, é necessário demonstrar que não ocorreram perdas ou contaminações durante o tratamento da amostra. Isto pode ser feito através da utilização de um material de referência que apresente as mesmas características da matriz ambiental. Qualquer desvio entre o valor certificado e o valor determinado pelo analista indica a presença de um erro no procedimento analítico. Quando os valores estão em acordo, significa que o método foi aplicado satisfatoriamente na amostra analisada ⁵⁶.

Com relação aos OTs em sedimentos, atualmente existem dois CRMs disponíveis : o sedimento de porto PACS-2 certificado pelo “National Research Council of

Canada (NRCC)”, e o sedimento costeiro CRM-462 certificado pelo “Bureau Communautaire de Référence (BCR)”, com valores certificados para DBT e TBT. Até o momento a análise de CRMs permite apenas a avaliação da exatidão para os compostos butílicos; pois ainda faltam materiais de referência alternativos com valores certificados para outros OTs de relevância ambiental, como as espécies fenílicas. Embora a análise de CRMs seja preferível às amostras enriquecidas, ainda são poucos os trabalhos que utilizam este recurso ¹⁵.

I.13. – ANÁLISE ELEMENTAR ⁵⁷

Esta análise é dedicada à determinação das quantidades (em porcentagem) de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio presentes em produtos químicos orgânicos e inorgânicos e em amostras de diferentes natureza e origem, sendo estas amostras sólidas, líquidas ou gasosas.

O princípio da técnica é baseado em três etapas sequenciais : a amostra, colocada em uma cápsula de estanho previamente pesada, é oxidada produzindo uma mistura gasosa que passa por uma coluna cromatográfica e posteriormente por um detector de condutividade térmica (TCD) que gera um sinal elétrico proporcional à quantidade de gás eluído. Este sinal alimenta um integrador ou uma workstation, que fornece o relatório da composição elementar da amostra.

O ponto crucial do princípio de operação é a combustão da amostra, que deve ser quantitativa e instantânea. Em um processo denominado “Dynamic Flash Combustion”, a cápsula de estanho contendo uma quantidade previamente pesada de amostra é colocada no amostrador automático, onde o nitrogênio atmosférico é removido, e introduzida em um tubo de quartzo vertical aquecido a 1000 °C com um fluxo constante de helio (gás de arraste). Poucos segundos antes da amostra entrar no tubo de combustão, o fluxo de helio é enriquecido com uma quantidade conhecida de oxigênio de alta pureza para atingir um ambiente fortemente oxidante, que garante a combustão quase completa até mesmo de substâncias termicamente resistentes.

Para atingir a oxidação quantitativa, a mistura gasosa é passada por um catalisador de tungstênio (WO_3), depois por cobre metálico que reduz óxidos de nitrogênio e anidrido sulfúrico (SO_3), eventualmente formados durante a combustão, a nitrogênio elementar e anidrido sulfuroso (SO_2) e retém o excesso de oxigênio. O esquema está descrito na Figura 6.

Os quatro componentes resultantes da mistura de combustão são eluídos e separados por uma coluna cromatográfica Porapak PQS e então detectados, por um detector de condutividade térmica, na sequência N_2 , CO_2 , H_2O , SO_2 .

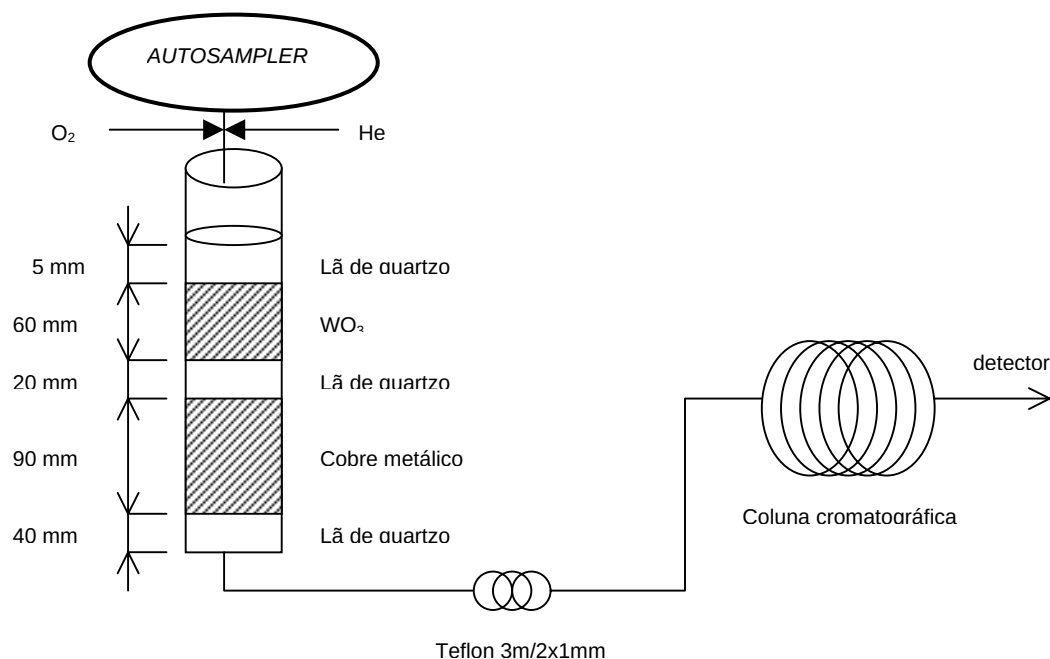


Figura 6 – Representação esquemática do sistema de combustão da amostra no analisador elementar

I.14. – DETECTOR FOTOMÉTRICO DE CHAMA (FPD)

O potencial dos detectores seletivos a determinados elementos na redução da complexidade das análises cromatográficas foi reconhecido muito cedo no desenvolvimento dos sistemas cromatográficos, e tais detectores continuam a exercer função vital em análises quali e quantitativas. Por isso o detector fotométrico de chama (pertencente a classe dos detectores sensíveis à massa da amostra) é bastante utilizado e apresenta muitas vantagens por ser amplamente disponível e sensível e bastante específico para os compostos organoestânicos^{58,28}.

Embora originalmente desenvolvida para a detecção de compostos de enxofre e de fósforo, a detecção fotométrica de chama (FPD) se tornou uma das mais eficientes para os OTs, reconhecida desde 1972⁵⁹. Na última década, vários estudos de monitoramento de compostos butilestânicos no ambiente foram feitos empregando cromatografia gasosa com

detecção fotométrica de chama, colocando a técnica na vanguarda da análise de butilestanho. Sob condições apropriadas, em uma chama rica em hidrogênio, os compostos de estanho são convertidos na espécie SnH , que produz intensa emissão nas regiões de 360-550 nm (banda larga azul) e 600-640 nm (banda estreita vermelha) ^{52,60} (Figura 7). A luz emitida é coletada em uma cela fotomultiplicadora, que detecta e amplifica a emissão. Depois é passada para um filtro ou monocromador com o comprimento de onda característico, para formar o sinal do detector (o sinal é proporcional à razão de fluxo de massa do analito levado pelo gás de arraste para dentro da cela de detecção) ^{26,61}, que é bastante afetado pela geometria e pela composição do compartimento onde a chama é formada no FPD ^{62,63}. O esquema de um detector fotométrico de chama está descrito na Figura 8. A emissão azul pode ser considerada como uma luminescência induzida por uma superfície de quartzo, apresentando emissão máxima em 390 nm. Apesar de seu limite de detecção de subpicogramas, esta luminescência não tem sido utilizada para a determinação de estanho por ser instável e facilmente dissipada ⁶⁰. Excelentes sensibilidades (< 1 pg) e mínimas distorções na forma do pico cromatográfico podem ser obtidas com o uso de tubos fotomultiplicadores sensíveis à emissão vermelha, a 610 nm ⁶².

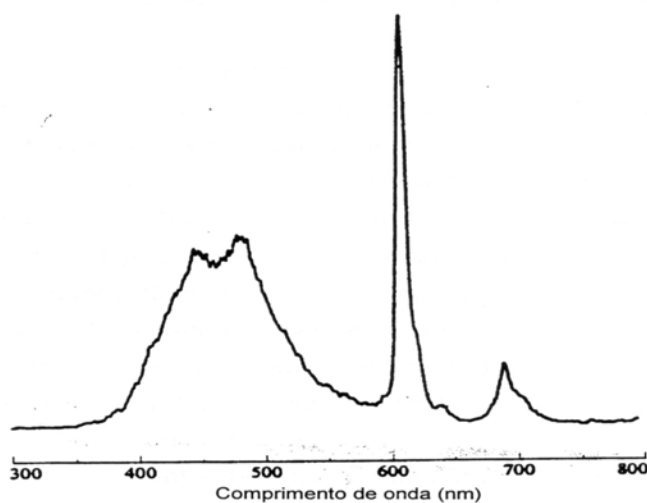


Figura 7 – Espectro de emissão do estanho (Sn) ⁶⁸

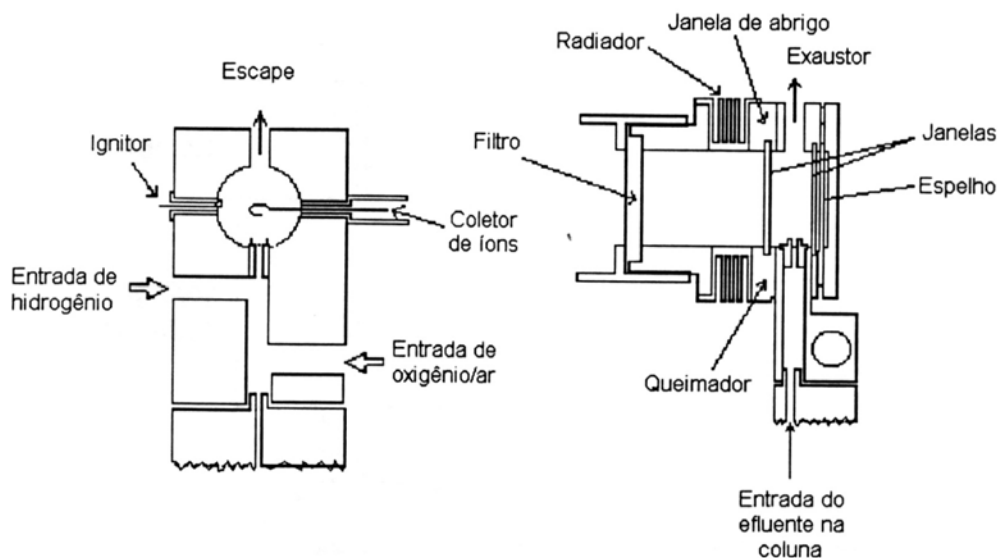


Figura 8 – Esquema de um detector fotométrico de chama (FPD) Shimadzu ⁶⁴

I.15. – DETECTOR FOTOMÉTRICO DE CHAMA PULSANTE (PFPD)

Detectores a base de chama para cromatógrafos gasosos são extensivamente utilizados e constituem os principais detectores moleculares seletivos atualmente. Os mais notáveis são o detector de ionização de chama (FID), que é o mais comumente utilizado e seletivo para moléculas orgânicas, o detector fotométrico de chama (FPD), que é usado principalmente para a detecção seletiva de moléculas contendo enxofre e fósforo, o detector de ionização termoiônica (TID), muitas vezes chamado de detector de nitrogênio e fósforo (NPD), o detector de emissão infravermelha (FIRE), que é baseado na emissão IR em chama quente, e o detector de absorção atômica (AAD) para análise de metais em nível de traço. Todos eles são baseados na existência contínua de uma chama e consequentemente da combustão dos gases, usualmente hidrogênio e oxigênio (com ou sem ar). A molécula detectada, quando introduzida na chama, pode indicar sua presença pela formação de transportadores de carga (íons positivos, íons negativos, ou elétrons) ou espécies excitadas que emitem radiação eletromagnética (ultravioleta, visível ou infravermelha). Obviamente, com o tempo, foi necessário o aperfeiçoamento destes detectores em termos de sensibilidade, seletividade, consumo de gás e simplicidade (consequentemente preço) ⁶⁵.

Por isso, recentemente desenvolveu-se uma nova concepção para o “design” dos detectores de chama, que é baseado na operação com chama pulsada, no lugar do modo de chama contínua convencional. Em determinações de OTs com o FPD ocorre a

formação de óxido de estanho no detector, o qual pode impregná-lo prejudicando sua eficiência. No PFPD a chama não é contínua como no FPD, pois a chama só acende (pulsar) quando a câmara de combustão está saturada com a amostra eluída da coluna, e assim a formação de SnO_2 é minimizada ⁶⁴. Basicamente, os gases combustíveis H_2 e ar são misturados em uma pequena câmara de chama e fluem para um fio ignitor de Ni/Cr continuamente aquecido. Assim, a chama acende, propaga pelo detector e apaga sozinha depois da mistura gasosa combustível ter sido queimada. O detector então é preenchido novamente com a mistura combustível e o processo se repete. O fluxo de gás contínuo remove os produtos de combustão e cria uma ignição adicional após poucos milissegundos de uma maneira periódica. Em comparação com o detector fotométrico de chama contínua, o detector de chama pulsante é caracterizado pelo fluxo reduzido de gases, necessário para permitir a propagação da chama, pelo pequeno acúmulo de gás na câmara, e fonte de ignição de chama periódica ⁶⁶. O esquema de um detector fotométrico de chama pulsante está descrito na Figura 9.

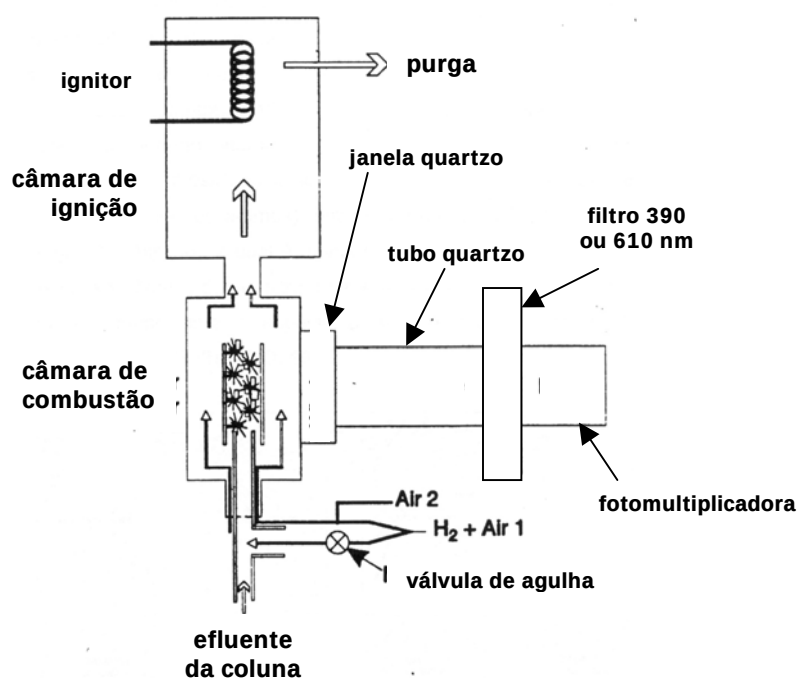


Figura 9 – Esquema de um detector fotométrico de chama pulsante (PFPD)

A pulsação da chama envolve quatro estágios ⁶⁷, que estão representados na Figura 10 :

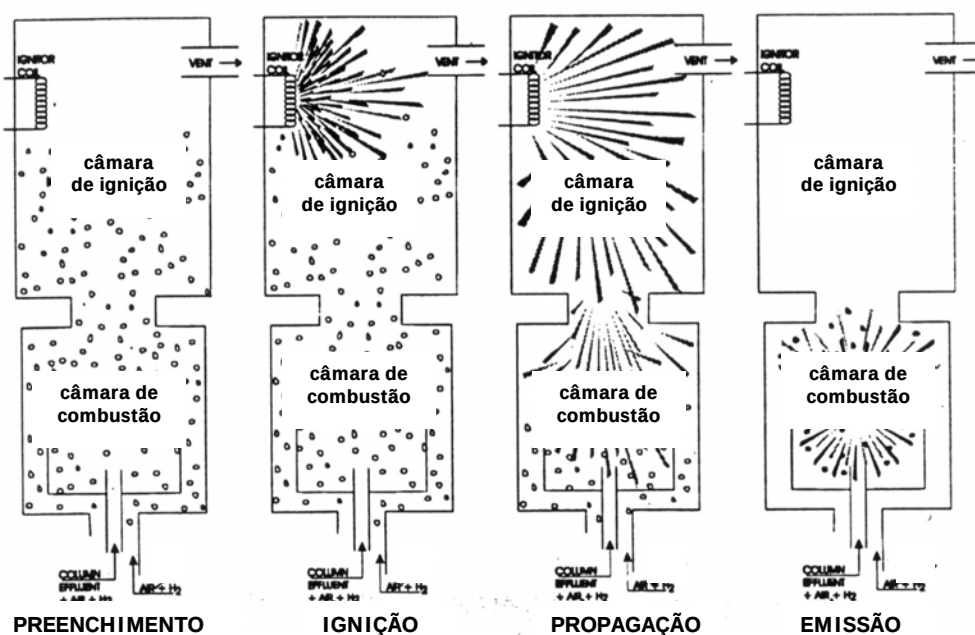


Figura 10 - Estágios da operação de chama pulsante do PFPD

⇒ **Preenchimento** : H_2 e ar se misturam e entram na câmara de combustão por dois pontos . Parte do fluxo de gás combustível se mistura com o efluente da coluna e move em direção ascendente passando pelo interior do tubo combustor de quartzo. Uma segunda parte do fluxo passa pelo exterior do tubo de quartzo e entra na câmara de ignição.

⇒ **Ignição** : A câmara de combustão contém uma bobina ignitora continuamente aquecida. Quando a mistura de gás combustível atinge a bobina aquecida, a mistura se incendeia e acende a chama.

⇒ **Propagação** : A chama propaga descendente pela câmara de combustão. No fundo da câmara, a chama se extingue. Durante essa fase de propagação, as moléculas da amostra na chama são “quebradas” e transformadas em moléculas simples ou átomos.

⇒ **Emissão** : Durante e após a propagação da chama, os átomos da amostra de interesse sofrem outra reação para formar espécies eletronicamente excitadas, a partir das quais a luz é emitida. A emissão da chama é completa dentro de menos de 0,3 milissegundos após a propagação, enquanto que as espécies de interesse emitem mais tarde. Essa diferença nos tempos de emissão é que produz detectividade e seletividade realçadas.

O PFPD é indicado para análises de OTs por realizar o *auto-cleanup* da amostra, pelo princípio da propagação da chama pulsada e por ter melhor seletividade e alta sensibilidade para compostos de estanho ⁶⁹.

Como o FPD convencional, o PFPD utiliza uma chama ar:hidrogênio. Chamas ricas em hidrogênio favorecem uma variedade de reações químicas em fase gasosa, algumas das quais produzem produtos moleculares que emitem luz (isto é, reações quimioluminescentes), incluindo CH^* , CH_2^* , e OH^* . A luz emitida por esses produtos é chamada de emissão de “background”, e apresenta máximo próximo de 436 nm. Com o PFPD é possível separar a emissão de “background” da emissão dos produtos moleculares excitados dos compostos de interesse analítico, aumentando a detectividade e a seletividade. Além disso, um aumento adicional nas emissões relativas dos elementos de interesse é atingido através da escolha apropriada da composição da mistura de gases combustíveis, como por exemplo a espécie hidreto de estanho SnH é favorecida em chamas ricas em hidrogênio. Outros parâmetros que devem ser controlados para obter-se uma boa detecção são o “gate delay” e o “gate width”, que são usados para selecionar o período de tempo da emissão que deve ser integrada, eliminando interferências e selecionando a detecção. A diferença nos tempos de emissão estão representadas na Figura 11. Para a análise de OTs, o “gate delay” sugerido para evitar a emissão de “background” está por volta de 3,5 ms, e para melhor seletividade frente aos compostos de enxofre recomenda-se a utilização do filtro de estanho de 610 nm. Recomenda-se ainda a utilização de combustor de diâmetro interno de 3 mm, chama rica em hidrogênio (relação O_2 / H_2 menor que 0,5) e temperatura do detector 350°C ^{68,69}.

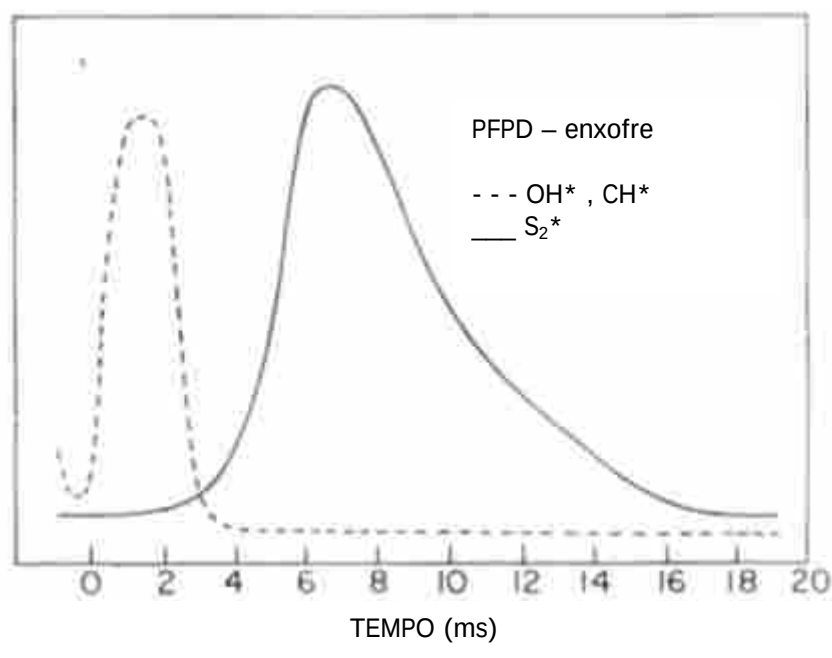


Figura 11 – Tempos de emissão no PFPD para enxofre (S_2) (linha sólida), obtido a 395 nm e para OH^* e CH^* (linha tracejada), obtido a 312 nm.

I.16. – ANÁLISE DE ESTANHO TOTAL EM SEDIMENTO POR ICP-AES

I.16.1. - Digestão em forno de microondas

A dissolução de amostras é uma das operações mais comuns na química analítica. As técnicas mais comuns utilizadas atualmente na análise de traços de compostos orgânicos e minerais normalmente incluem uma etapa inicial de dissolução da substância a ser analisada. Amostras biológicas, rochas, minérios, resíduos, vidros etc, raramente são analisados sem antes terem recebido um pré-tratamento químico, durante o qual o material sólido é transportado para a solução por decomposição e destruição da amostra.

Apesar da importância e grande aplicabilidade deste processo, os procedimentos de digestão mais convencionais são tediosos, trabalhosos e alguns deles potencialmente perigosos para os analistas. Por isso surgiu a necessidade de uma alternativa mais moderna. Felizmente, a dissolução por microondas, uma alternativa promissora, tornou possível agilizar a preparação de amostras sólidas combinando a capacidade de aquecimento rápido da energia de microondas com as vantagens inerentes do uso de recipientes de digestão fechados. De acordo com Kingston ⁷⁰ “ é uma nova e rápida ferramenta para o analista envolvido na preparação da amostra, e capaz de realizar as mesmas preparações mais seguramente e com mais precisão que os métodos convencionais”.

Microondas são energias eletromagnéticas não-ionizantes, que provocam movimentos moleculares pela migração dos íons e rotação dos dipolos, sem causar mudanças na estrutura molecular. A energia de microondas apresenta uma faixa de frequência de 300 a 300.000 MHz, sendo 2450 MHz a mais comumente utilizada, e potência de 600-700 W ⁷¹.

Normalmente, o tempo necessário para uma digestão úmida se completar por aquecimento condutivo é de 1 a 2 horas. No caso de dissoluções por aquecimento com microondas, o tempo pode ser reduzido para 5 a 15 minutos. A diferença está no método de aquecimento da amostra. Devido ao fato dos recipientes utilizados no aquecimento condutivo serem usualmente pobres condutores de calor, o tempo necessário para que este aqueça e transfira o calor para a solução é muito maior. Além disso, devido à ocorrência de vaporização na superfície dos líquidos, um gradiente térmico é estabelecido pelas correntes de convecção, e apenas uma pequena porção do fluido atinge a temperatura do calor aplicado do lado de fora do recipiente (Figura 12). Portanto, no aquecimento condutivo, apenas uma pequena porção do fluido está acima da temperatura de ebulição da solução.

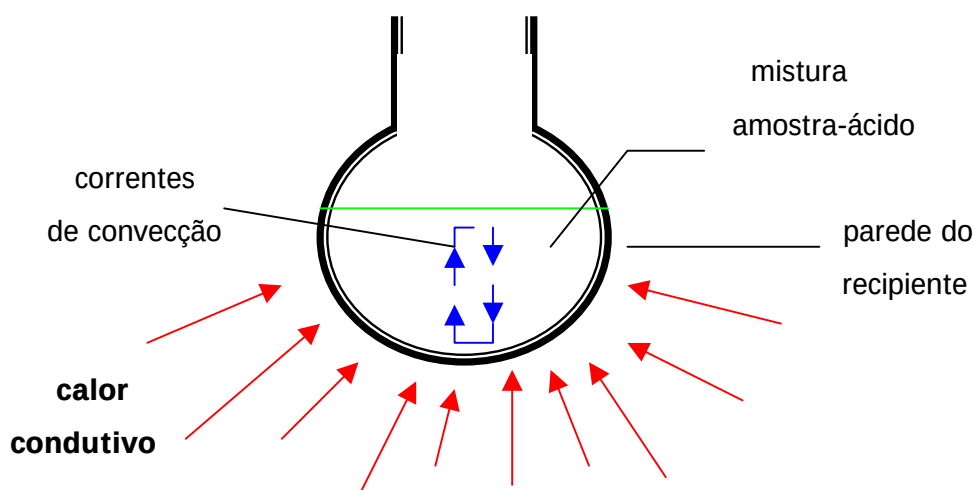


Figura 12 - Representação esquemática do aquecimento da amostra por condução

Por outro lado, as microondas aquecem toda a amostra simultaneamente sem aquecimento do recipiente. Portanto, no caso de aquecimento por microondas, a solução atinge seu ponto de ebulição muito rapidamente, e devido a velocidade de aquecimento ser muito mais rápida, superaquecimentos localizados podem ocorrer (Figura 13) ⁷¹.

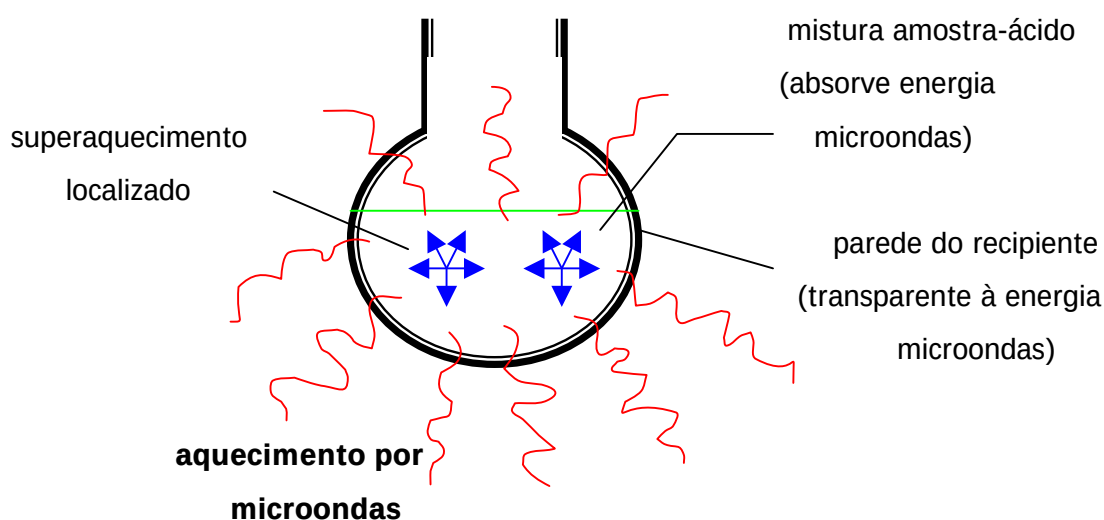


Figura 13 - Representação esquemática do aquecimento da amostra por microondas

O equipamento utilizado para o aquecimento das amostras por microondas é simples e consiste de três componentes principais : o magnetron (gerador de microondas), a cavidade de microondas (onde são refletidas), e o guia de onda. A energia produzida pelo

magnetron é levada pelo guia de onda até a cavidade onde um agitador distribui as ondas ⁷². O equipamento está representado na Figura 14 ⁷³.

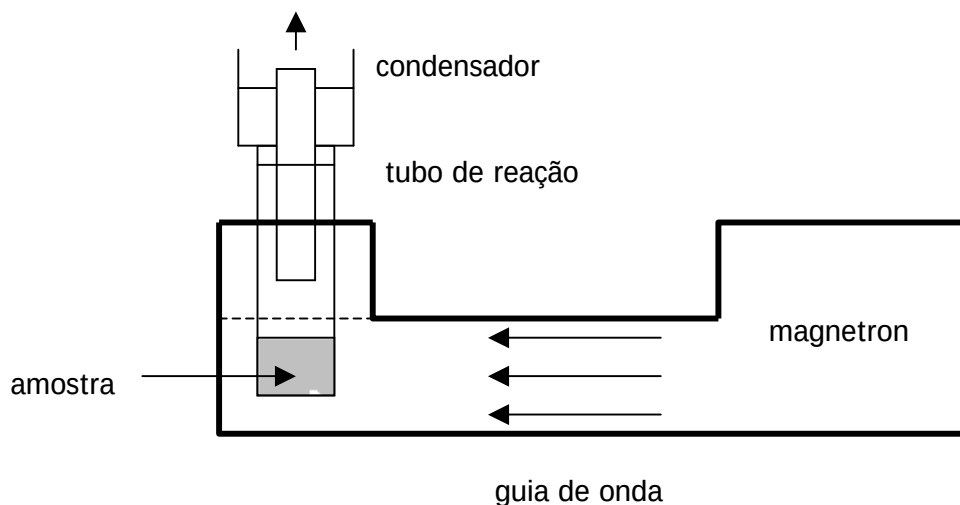


Figura 14 – Representação esquemática de um sistema aberto de digestão de microondas focalizado

I.16.2. - Espectrometria de Emissão Atômica com Fonte de Excitação de Plasma de Argônio Induzido

Por definição, plasma é uma mistura gasosa condutora de eletricidade que contém uma concentração significativa de cátions e elétrons (sendo que as concentrações das duas espécies é tal que a carga total é próxima de zero). No plasma de argônio empregado para análise por emissão, íons de argônio e elétrons são as espécies condutoras principais, embora cátions da amostra também possam estar presentes em menor quantidade. Os íons de argônio, uma vez formados em um plasma, são capazes de absorver energia suficiente de uma fonte externa para manter a temperatura em um nível no qual ionizações futuras sustentem o plasma indefinidamente; temperaturas maiores que 10.000 K são encontradas ⁷⁴.

A fonte de plasma oferece vários benefícios quando comparada com os métodos de chama e eletrotérmicos convencionais. Entre suas vantagens está a baixa interferência interelementar, que é uma consequência direta de sua alta temperatura. Além disso, bons espectros podem ser obtidos para a maioria dos elementos sob condições de excitação simples; como consequência, espectros de vários elementos podem ser registrados simultaneamente. Fontes mais energéticas também permitem a determinação de baixas

concentrações de elementos que tendem a formar compostos refratários (isto é, compostos que são altamente resistentes à decomposição pelo calor ou outros tratamentos rigorosos)⁷⁴.

Uma grande variedade de mecanismos de introdução de amostra são utilizados para gerar uma mistura argônio-aerosol a partir de amostras de diferentes natureza, forma e tamanho. Essas amostras podem ser líquidas, sólidas, ou gasosas. A maioria dos mecanismos originaram da espectroscopia de emissão atômica e não são essencialmente novos. A análise de um aerosol introduzido no plasma segue os seguintes estágios ⁷⁵:

- dessolvatação, ou seja, evaporação do solvente;
- evaporação das partículas de aerosol secas;
- dissociação térmica das moléculas;
- ionização parcial dos átomos livres.

Temperatura do gás suficientemente alta, tamanho de partícula pequeno, e alto tempo de residência (velocidade de gás de arraste baixa) são necessários para a evaporação térmica adequada e dissociação das partículas de aerosol. Além do baixo fluxo de gás de arraste, as partículas do aerosol devem ser suficientemente pequenas ⁷⁵.

Quando as partículas do aerosol atingem o plasma, permanecem por cerca de 2 ms a temperaturas variando de 4000 a 8000 K. Esses tempos e temperaturas são aproximadamente duas a três vezes maiores que aqueles encontrados nas chamas mais quentes (acetileno / óxido nitroso) empregadas nos métodos de chama. Como consequência, a atomização é mais completa, e diminuem os problemas de interferência química. Além disso, a atomização ocorre em ambiente quimicamente inerte, o que aumenta o tempo de vida do analito prevenindo a formação de óxidos ⁷⁴.

II - OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho foram :

- Otimizar os fluxos de hidrogênio e ar combustores do detector fotométrico de chama (FPD) para a detecção de compostos organoestânicos;
- Otimizar os fluxos de hidrogênio e ar combustores e os parâmetros eletrônicos e de integração do detector fotométrico de chama pulsante (PFPD) para a detecção de compostos organoestânicos;
- Adaptar e adequar a metodologia de tratamento das amostras, baseando-se naquela utilizada no laboratório do Prof. Dr. Josep M. Bayona do Departamento de Química Ambiental do Instituto de Investigaciones Ambientales y Biológicas (IIQAB-CSIC/Barcelona)
- Validar a metodologia empregada utilizando-se material de referência certificado
- Detectar os níveis de contaminação pelos compostos organoestânicos em amostras de sedimento provenientes da costa do estado de São Paulo, empregando Cromatografia Gasosa com Detecção Fotométrica de Chama Pulsante (GC-PFPD);

III – PARTE EXPERIMENTAL**III.1. – MATERIAIS****III.1.1. – Reagentes**

- tricloreto de monobutilestanho (MBTCl_3) 95% Aldrich
- dicloreto de dibutilestanho (DBTCl_2) 96% Aldrich
- cloreto de tributilestanho (TBTCl) 96% Aldrich
- tetrabutilestanho (TeBT) 98% Aldrich
- tricloreto de monofenilestanho (MPhTCl_3) 98% Aldrich
- dicloreto de difenilestanho (DPhTCl_2) 96% Aldrich
- cloreto de trifenilestanho (TPhTCl) 95% Aldrich
- cloreto de tripropilestanho (TPrT) 98% Merck
- cloreto de triciclohexilestanho (TCyT) 90% Aldrich
- hexano (reagente analítico) Malinckrodt
- tolueno (reagente analítico) Malinckrodt
- ácido acético glacial Malinckrodt
- pirrolidinoditiocarbamato de amônio 97% (APDC) Aldrich
- brometo de pentilmagnésio (PeMgBr) 2M em dietiléter Aldrich
- alumina neutra (Al_2O_3) Carlo Erba
- ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) Malinckrodt
- ácido nítrico concentrado (HNO_3) Merck
- peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 30% Merck
- sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4) Synth
- nitrogênio N_2 (em cilindro)
- detergente Extran alcalino Merck
- água deionizada Milli-Q
- CO_2 sólido (gelo seco)
- álcool isopropílico Malinckrodt
- acetona P.A. Merck
- bicarbonato de sódio NaHCO_3 Malinckrodt
- monoperoxisulfato de potássio (Oxone[®]) $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ Fluka

III.1.2. - Equipamentos

- Cromatógrafo a Gás Shimadzu modelo 14B equipado com detector fotométrico de chama (FPD)
- Cromatógrafo a Gás Varian modelo 3800 equipado com detector fotométrico de chama pulsante (PFPD)
- Cromatógrafo a Gás Fisons 5800 Mega 2 com detector de captura de elétrons (ECD) e autosampler
- Cromatógrafo a Gás Carlo Erba HRGC 5300 Mega Series com detector fotométrico de chama (FPD) 700 Fisons e autosampler A 200S Carlo Erba
- Integrador Shimadzu C-R6A
- coletor de sedimento tipo Petersen modificado
- garrafa de coleta de água tipo Nansen com termômetros de reversão
- termômetros de reversão Richter & Wiese KG Prazisions Messinstrumente
- Global Positioning System (GPS) modelo 12 Garmin
- Ecossonda modelo one hundred Humminbird Wide
- Salinômetro Indutivo modelo PS-10 Beckman
- Liofilizadora MLW LGA 05
- peneira para análise granulométrica de aço inoxidável 5x2 abertura 250 μm malha 60
- peneira para análise granulométrica de aço inoxidável 5x2 abertura 500 μm malha 35
- peneira para análise granulométrica de aço inoxidável 5x2 abertura 106 μm
- forno de microondas focalizado Spex 350
- espectrômetro de emissão atômica por plasma Spectro Flame – Spectro Company (Analytical Instruments)
- analisador elementar para CHNS-O modelo EA 1110 CE Instruments

III.2. – **MÉTODOS**

III.2.1. – **Amostragem**

A coleta de amostras foi feita em cinco locais : Ubatuba, São Sebastião, Cananéia, Guarujá e Santos, nos meses de abril e dezembro de 1998. A primeira coleta foi feita no dia 14 de abril de 1998, com início às 6:47 h. A segunda coleta foi feita no dia 02 de dezembro de 1998, com início às 15 h. A escolha dos locais foi pautada principalmente por dois fatores : pelo tráfego de embarcações nos portos, ancoradouros ou marinas, sendo os OTs encontrados muito próximos das fontes de emissão (se dispersam pouco), e pela conveniência logística: todos os locais são próximos a bases do IO/USP, o que facilitou o alojamento da equipe de amostragem e a conservação das amostras a baixa temperatura (freezer).

Foram coletadas 24 amostras em abril e 24 em dezembro, perfazendo um total de 48 amostras. As siglas de denominação dos pontos de amostragem estão descritas na Tabela I.

Tabela I – Siglas de denominação dos pontos de amostragem

SIGLA	DESCRIÇÃO	SIGLA	DESCRIÇÃO
P1U	Ponto 1 Ubatuba	P3C	Ponto 3 Cananéia
P2U	Ponto 2 Ubatuba	P4C	Ponto 4 Cananéia
P3U	Ponto 3 Ubatuba	P5C	Ponto 5 Cananéia
P4U	Ponto 4 Ubatuba	P1G	Ponto 1 Guarujá
P5U	Ponto 5 Ubatuba	P2G	Ponto 2 Guarujá
P1SS	Ponto 1 São Sebastião	P3S	Ponto 3 Santos
P2SS	Ponto 2 São Sebastião	P4G	Ponto 4 Guarujá
P3SS	Ponto 3 São Sebastião	P5G	Ponto 5 Guarujá
P4SS	Ponto 4 São Sebastião	P6G	Ponto 6 Guarujá
P5SS	Ponto 5 São Sebastião	P7S	Ponto 7 Santos
P1C	Ponto 1 Cananéia	P8S	Ponto 8 Santos
P2C	Ponto 2 Cananéia	P9S	Ponto 9 Santos

Em cada local foram escolhidos cinco pontos, de acordo com as características específicas de cada um, que serão descritas a seguir. A Figura 15 apresenta os locais estudados.

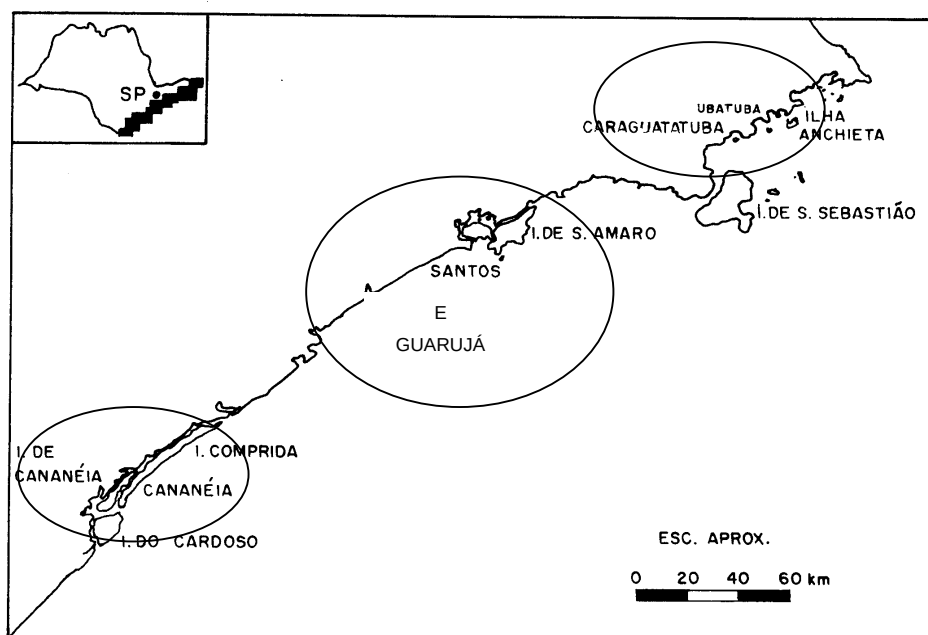


Figura 15 – Localização das regiões de estudo no Litoral Paulista

Descrição dos locais de amostragem

⇒ UBATUBA

As coletas neste local foram feitas em pontos bastante próximos à Base Norte do Instituto Oceanográfico da USP, que fica localizada na Enseada do Flamengo (Figura 16)⁷⁶. No local existe uma marina onde ficam atracados centenas de barcos de médio porte.

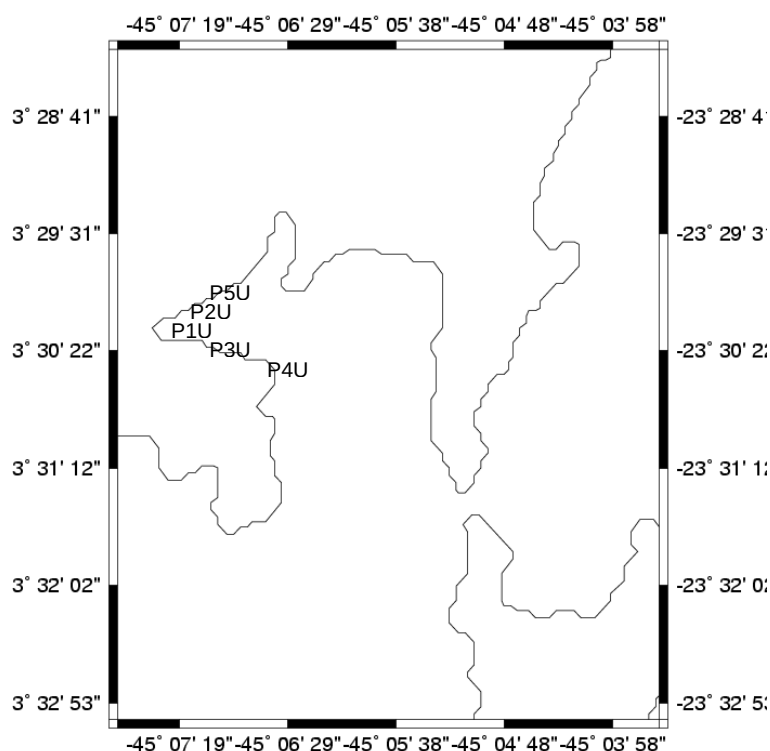


Figura 16 - Mapa da Enseada do Flamengo, mostrando a localização dos pontos de coleta em Ubatuba

A Enseada do Flamengo localiza-se no litoral norte do Estado de São Paulo, no município de Ubatuba. Consiste em uma enseada profunda, aberta diretamente para o mar, com largura média de 2,5 km, orientando-se aproximadamente na direção norte-sul, tendo ao fundo, em direção oeste, uma pequena baía, o Saco da Ribeira. A circulação da Enseada é moderadamente intensa, e o padrão é regido por uma corrente que penetra em direção norte, dividindo-se em dois segmentos, um na direção NNW, que se dirige para o Saco da Ribeira. Há portanto uma constante mistura e renovação das águas da Enseada, pelo influxo de água oceânica ⁷⁶.

O sistema hídrico obedece o regime tropical austral, apresentando vazão máxima nos meses de dezembro a março e mínima nos meses de julho a setembro. Existe grande facilidade de penetração de ventos de leste, os quais sopram com uma certa frequência no local durante o ano todo; os ventos de sudeste ocorrem com frequência de 15%. Quanto à temperatura média, valores de 19,5°C e 25°C são observados nos meses de inverno e verão, respectivamente ⁷⁷.

Os pequenos e raros cursos d'água existentes constituem-se em drenos das fontes serrígenas, estando portanto na dependência direta da pluviosidade local. Estes cursos d'água não tem oportunidade de contribuir com um volume apreciável de sedimentos e detritos terrígenos, carreando quantidades limitadas de material residual ⁷⁶.

Pontos de coleta :

A descrição dos pontos e dos sedimentos coletados e as principais características estão descritas na Tabela II. A identificação dos pontos aparece nas Figura 17, Figura 18, Figura 19, Figura 20, e Figura 21.

Tabela II – Coordenadas geográficas, profundidade e localização dos pontos de coleta de Ubatuba

ponto	profundidade(m)	coordenadas geográficas abril	coordenadas geográficas dezembro	localização
P1U	1-2	23°30'11" S 45°07'36" W	23°30'15" S 45°07'35" W	ao lado da escada do pier
P2U	3	23°30'13" S 45°07'21" W	23°30'12" S 45°07'24" W	ao lado posto flutuante abastecimento
P3U	2	23°30'25" S 45°07'00" W	23°30'28" S 45°07'01" W	frente à uma residência particular
P4U	4	23°30'41" S 45°06'51" W	23°30'40" S 45°06'53" W	frente às pedras Ponta do Flamengo
P5U	3	23°30'07" S 45°07'08" W	23°30'04" S 45°07'08" W	pier da base IO-USP



Figura 17 – Ponto 1 Ubatuba $23^{\circ}30'15''$ S e $45^{\circ}07'35''$ W



Figura 18 – Ponto 2 Ubatuba $23^{\circ}30'12''$ S e $45^{\circ}07'24''$ W



Figura 19 – Ponto 3 Ubatuba $23^{\circ}30'28''$ S e $45^{\circ}07'01''$ W



Figura 20 – Ponto 4 Ubatuba $23^{\circ}30'40''$ S e $45^{\circ}06'53''$ W



Figura 21 – Ponto 5 Ubatuba 23°30'04" S e 45°07'08" W

⇒ **SÃO SEBASTIÃO**

As coletas neste local foram feitas no canal do Porto de São Sebastião, onde há fluxo intenso de navios de grande porte, em quatro pontos, e um quinto ponto na Praia Preta, sem grande movimento de barcos, mas que futuramente será uma marina. A primeira coleta foi feita no dia 14 de abril de 1998, com início às 11:30 h. A segunda coleta foi feita no dia 02 de dezembro de 1998, com início às 11 h. Obtivemos a informação de pessoas que trabalham no porto de que houve uma dragagem neste local, onde temos os pontos de amostragem, aproximadamente 10 dias antes por causa da regata internacional Whitbread. Portanto diferenças nos valores de concentração obtidos podem ocorrer com relação à primeira coleta. Os pontos estão indicados no mapa da Figura 22.

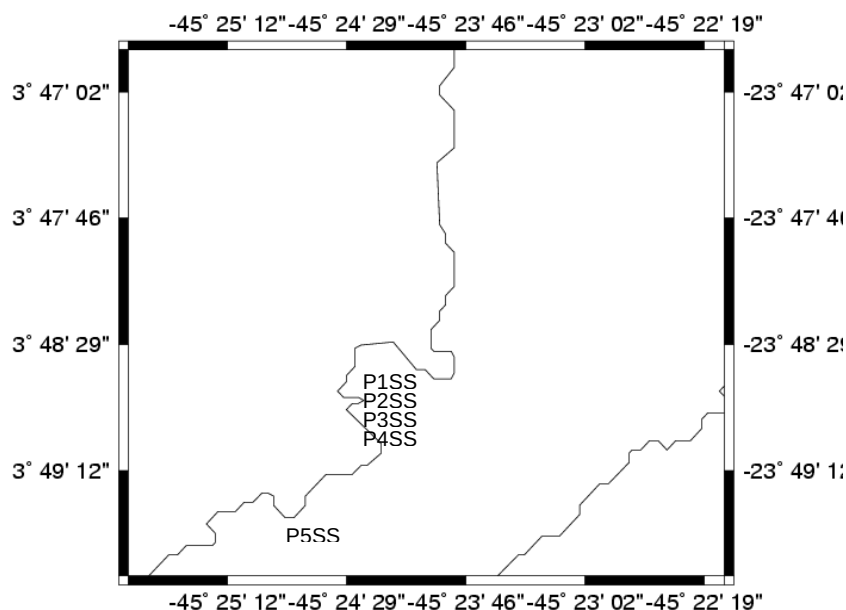


Figura 22 - Mapa do Canal do Porto de São Sebastião, mostrando a localização dos pontos de coleta

Localizado no litoral norte do Estado de São Paulo, o Canal de São Sebastião é uma formação com aproximadamente 25 km de extensão que está situada entre as latitudes $23^{\circ}41' S$ e $23^{\circ}53,5' S$ e longitudes $045^{\circ}19' W$ e $045^{\circ}30' W$, entre o continente e a Ilha de São Sebastião. Possui largura variável entre 1,9 e 7,4 km, apresentando a sudoeste profundidades máximas entre 20 e 25 metros e ao norte, entre 18 e 20 metros. Dentro do canal as profundidades variam entre 30 e 50 metros, tornando-o um excelente porto natural para navios de grande calado. Apresenta também profundidades inferiores a 5 metros junto ao continente ⁷⁸.

Sua origem está relacionada à erosão subaérea e ao efeito das marés, durante os processos regressivos e transgressivos do Quaternário ⁷⁹. Observando aspectos geológicos-morfológicos da Serra do Mar no litoral norte paulista e os movimentos regressivos marinhos, a região é caracterizada como submetida a um processo de emersão não completada, considerando o Canal como originário de uma falha submarina ⁷⁸.

A instalação primitiva de portos locais data do período colonial sendo que até a metade do século passado, a importância econômica de São Sebastião era superior a de Santos. A inauguração da linha férrea entre São Paulo e Santos porém fez com que a partir de 1867 o porto de Santos passasse a ser o principal porto do Estado. Até a instalação do

Terminal Petrolífero Almirante Barroso (TEBAR) da Petrobrás, as principais atividades econômica da região eram a pesca e o turismo⁸⁰. Ao lado de uma pequena expansão do nível de emprego, as atividades do TEBAR (atualmente denominado Duto e Terminais Centro Sul – DTCS) causaram inevitavelmente pequenos e médios derrames de óleo no ambiente marinho do Canal de São Sebastião, além de contribuir para a poluição crônica em áreas próximas⁷⁸.

Pontos de coleta :

A descrição dos pontos e dos sedimentos coletados e as principais características estão descritas na Tabela III. A identificação dos pontos aparece nas Figura 23, Figura 24, Figura 25, Figura 26, e Figura 27.

Tabela III– Coordenadas geográficas, profundidade e localização dos pontos de coleta de São Sebastião

ponto	profundidade(m)	coordenadas geográficas abril	coordenadas geográficas dezembro	localização
P1SS	6	23°48'56" S 45°24'26" W	23°49'01" S 45°24'22" W	pier do terminal de cargas
P2SS	1 (2 em dez.)	23°48'58" S 45°24'30" W	23°48'59" S 45°24'33" W	em frente à Receita Federal
P3SS	2-3 (5 em dez.)	23°48'54" S 45°24'18" W	23°48'54" S 45°24'19" W	em frente ao Centro Náutico
P4SS	2-3	23°49'10" S 45°24'39" W	23°49'08" S 45°24'31" W	atrás do terminal de cargas
P5SS	1-2	23°49'32" S 45°25'08" W	23°49'29" S 45°25'07" W	Praia Preta



Figura 23 – Ponto 1 São Sebastião 23°49'01" S e 45°24'22" W



Figura 24 – Ponto 2 São Sebastião 23°48'59" S e 45°24'33" W



Figura 25 – Ponto 3 São Sebastião 23°48'54" S e 45°24'19" W



Figura 26 – Ponto 4 São Sebastião 23°46'08" S e 45°24'31" W



Figura 27 – Ponto 5 São Sebastião 23°49'29" S e 45°25'07" W

⇒ **CANANÉIA**

As coletas neste local foram feitas próximo à Base Sul do IOUSP, no Mar de Cananéia, entre a Ilha de Cananéia e a Ilha Comprida. A primeira coleta foi feita no dia 27 de abril de 1998, com início às 16:00 h. A segunda coleta foi feita no dia 04 de dezembro de 1998, com início às 8 h (maré baixa). Os pontos estão indicados no mapa da Figura 28.

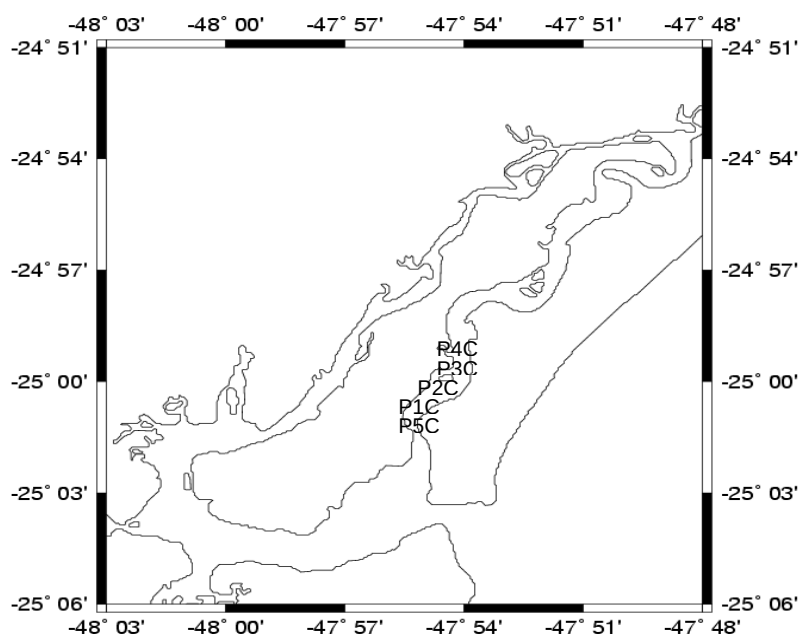


Figura 28 - Mapa da Ilha de Cananéia, mostrando a localização dos pontos de coleta

A região de estudo, situada no litoral sul do Estado de São Paulo, na Ilha de Cananéia, se encontra entre as latitudes $24^{\circ}40' S$ e $25^{\circ}05' S$ e as longitudes $047^{\circ}25' W$ e $048^{\circ}00' W$. A Ilha de Cananéia possui extensão aproximada de 27 km, com largura variando de 1 a 5 km. É separada do continente por dois canais : o Mar de Cubatão e o Mar de Cananéia. Na porção sul da área esses dois canais se interligam através da Baía de Trapandé, formando um único canal, o Mar Pequeno, que segue até a Barra de Icapara. O Canal de Mar Pequeno varia de 1 a 3 km de extensão, com profundidade média de 6,5 m e máxima de 12 m. Já o Mar de Cananéia e o Mar de Cubatão possuem 1 a 3 km de extensão, podendo a profundidade chegar até 20 m, com uma média de 6 m. É separada do oceano pela ilha barreira denominada Ilha Comprida, que possui aproximadamente 70 km de extensão por 3 km de largura ⁸¹.

O Sistema Estuarino-Lagunar de Iguape-Cananéia compreende um ecossistema amplamente complexo. A região é constituída por um conjunto de pequenos estuários com algumas lagunas costeiras, e apresenta características físico-químicas diversas. Os estuários, por sua vez, representam um local de encontro da água doce de origem fluvial, e o mar. A interação das águas doce e salgada promove uma mistura e circulação que são resultantes da diferença de densidade entre as duas massas de água ⁸¹.

As propriedades hidrológicas da região de Cananéia estão relacionadas ao alto índice pluviométrico anual, à grande umidade relativa do ar, ao sistema de drenagem pluvial via solo dos manguezais e principalmente ao sistema de marés. A ação das marés e correntes associadas representa o principal fator responsável pelos processos de mistura e pelas trocas que se efetuam entre o oceano e o estuário. Fatores abióticos como salinidade, oxigênio dissolvido, pH, concentração de sais nutrientes e outros, são influenciados diretamente por este processo de mistura e agem como fatores limitantes para os organismos, sendo o mais significativo a salinidade ⁸¹.

Análises feitas no sedimento da região mostram que no Mar de Cananéia predominam sedimentos arenosos, observando-se a mesma tendência no Mar de Cubatão, Mar Pequeno e Baía de Trapandé ⁸¹.

O clima de Cananéia pode ser descrito como “equatorial sempre úmido” devido às suas características básicas : temperatura média anual sempre superior a 20°C, geadas pouco frequentes e pequenas variações nas temperaturas médias no decorrer do ano. É influenciado por massas de ar tropical e massas de ar polar que predominam durante o verão e o inverno, respectivamente. Durante o período de massa de ar tropical ocorrem as mais intensas precipitações, sendo este um período de grande evaporação. No mês de fevereiro são registradas as mais altas temperaturas : 24,9°C, enquanto que em julho registram-se as mais baixas : 17,8°C. Os meses de menor pluviosidade são junho, julho e agosto. As chuvas mais intensas iniciam-se em dezembro e prolongam-se até março ou abril⁸¹.

Pontos de coleta :

A descrição dos pontos e dos sedimentos coletados e as principais características estão descritas na Tabela IV. A identificação dos pontos aparece nas Figura 29, Figura 30, Figura 31, Figura 32, e Figura 33.

Tabela IV – Coordenadas geográficas, profundidade e localização dos pontos de coleta de Cananéia

ponto	profundidade(m)	coordenadas geográficas abril	coordenadas geográficas dezembro	localização
P1C	6	25°01'36" S 47°55'44" W	25°01'16" S 47°55'43" W	em frente à Base Sul do IO-USP
P2C	5	25°01'19" S 47°55'58" W	25°01'36" S 47°55'53" W	entre Ceagesp e balsa Cananéia – Ilha Comprida
P3C	7	25°01'32" S 47°55'50" W	25°01'13" S 47°55'50" W	em frente ao Hotel Glória
P4C	5,5	24°60'23" S 47°54'01" W	25°00'03" S 47°54'06" W	próximo à Ilha Pai Matos
P5C	3	25°02'16" S 47°55'31" W	25°01'56" S 47°55'25" W	em frente ao Estaleiro Golfinho



Figura 29 - Ponto 1 Cananéia S 25°01'36" e W 047°55'44"



Figura 30 - Ponto 2 Cananéia S 25°01'19" e W 047°55'58"



Figura 31 - Ponto 3 Cananéia S 25°01'32" e W 047°55'50"



Figura 32 - Ponto 4 Cananéia S 24°60'23" e W 047°54'01"



Figura 33 - Ponto 5 Cananéia S 25°02'16" e W 047°55'31"

⇒ **GUARUJÁ / SANTOS**

As coletas foram feitas no Canal do Porto de Santos, localizado na Baixada Santista, alternando com alguns pontos no Guarujá. A primeira coleta foi feita no dia 21 de maio de 1998, com início às 11:00 h. A segunda coleta foi feita no dia 11 de dezembro de 1998, com início às 12 h. Na segunda coleta haviam navios atracados nos pontos 7 e 8, o que não ocorreu na primeira amostragem, e portanto as coordenadas geográficas diferem ligeiramente. O mapa da região está descrito na Figura 34.

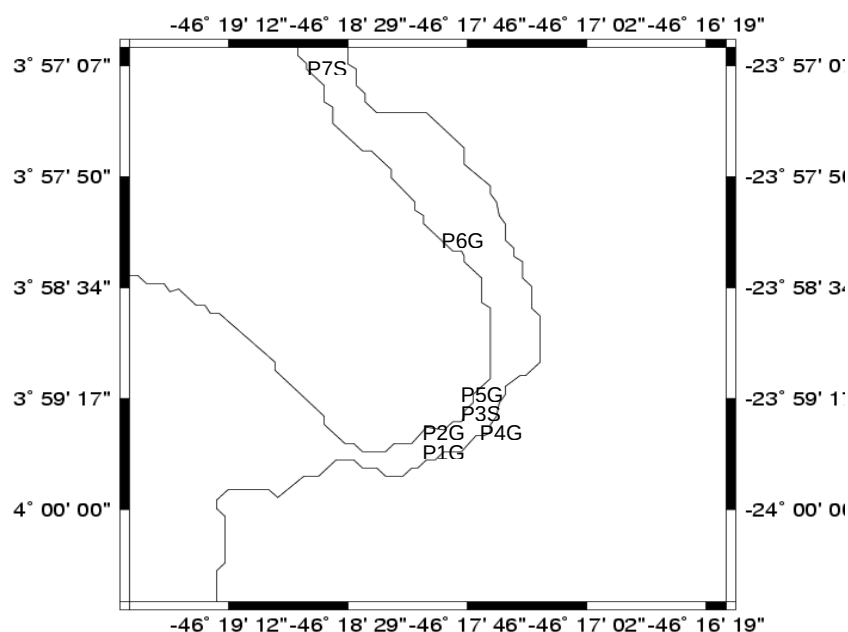


Figura 34 - Mapa da Baixada Santista, mostrando a localização dos pontos de coleta no canal do Porto de Santos

A Baixada Santista é uma das mais bem definidas sub-unidades do litoral paulista, formando o traço de união entre duas sub-regiões : a) o Litoral Norte, marcado pela aproximação das escarpas do Planalto Paulista (a Serra do Mar), à orla litorânea onde se elevam as cidades de Ubatuba, Caraguatatuba, São Sebastião e Ilhabela; b) o Litoral Sul, marcado pelo afastamento das escarpas em relação à orla litorânea, à medida que se desloca para o sul, formado pelas Baixadas de Itanhaém e da Ribeira de Iguape, abrangendo as cidades de Cananéia, Iguape, Registro, Peruíbe, Itanhaém, Mongaguá, entre outras. Nesse conjunto perfeitamente individualizado entre Mongaguá e Bertioga, erguem-se

as cidades de Praia Grande, São Vicente, Santos, Cubatão e Guarujá. Administrativamente a Baixada Santista abrange Bertioga, Guarujá, Santos, Cubatão, São Vicente, Praia Grande, Mongaguá, Itanhaém, Peruíbe, Itariri e Pedro de Toledo ⁸².

A evolução do litoral paulista foi condicionada à reativação tectônica do Mesozóico e Cenozóico com o soerguimento da Serra do Mar e a subsidência da Bacia de Santos. Nos eventos transgressivo-regressivos do Quaternário, o nível do mar variou de 7m acima a 110m abaixo do atual. A última transgressão observada foi a cerca de 3.500 anos com o mar alcançando o nível de 4 m acima do atual. Estes eventos moldaram a fisiografia da Baixada Santista, especialmente as planícies e a região onde hoje encontramos as feições praias. O rebaixamento do mar ao seu nível atual condicionou a erosão regressiva das cabeceiras dos rios serranos do Planalto Atlântico, entalhando os depósitos sedimentares mais antigos, estabelecendo as planícies de maré e aluvionares, bem como as restingas costeiras e praias que configuram a topografia atual, ainda em processo de formação ⁸².

A Baixada Santista apresenta "clima litorâneo de transição" quente e úmido (ou superúmido), sujeito à ampla oscilação térmica, sob ação direta do sistema de brisas e sem estação seca definida. Na atmosfera da região predominam altas médias de umidade relativa do ar ao longo do ano. Essas médias são sempre superiores a 80%, com valores oscilando entre 66 e 91%. Fevereiro é o mês mais quente, com média de 25,3°C e julho o mais frio, com média de 18,2°C, ficando a temperatura média anual em 22°C. Na região predomina a calmaria, seguida de ventos de sul. Porém, do inverno ao início da primavera predomina o vento de sudeste. Agosto é o mês mais seco, enquanto fevereiro é o mês com maiores índices pluviométricos. A região apresenta índices pluviométricos situados entre os mais altos do País, da ordem de 4.500 mm ⁸².

Os fenômenos meteorológicos como frentes frias, de grande frequência na região, em especial no inverno, produzem alterações no nível médio das marés que podem ultrapassar até 0,5 m. A propagação das ondas de marés dominam os processos de sedimentação e circulação da baía e do estuário, transportando matéria orgânica estuarina em suspensão para as praias ⁸².

A Baixada Santista está situada na região economicamente mais importante da América Latina. Possui o maior polo petroquímico e de fertilizantes do País, um importante centro metalúrgico, tendo ainda um dos maiores complexos portuários do planeta. O Porto de Santos é, provavelmente, o maior ao sul do Trópico de Câncer. Em consequência, é uma região com forte impacto antrópico sobre o ambiente ⁸².

Pontos de coleta :

A descrição dos pontos e dos sedimentos coletados e as principais características estão descritas na . A identificação dos pontos aparece nas Figura 35, Figura 36, Figura 37, Figura 38, Figura 39, Figura 40, e Figura 41.

Tabela V – Coordenadas geográficas, profundidade e localização dos pontos de coleta de Guarujá e Santos

ponto	profundidade(m)	coordenadas geográficas abril	coordenadas geográficas dezembro	localização
P1G	5-6	24°00'07" S 46°17'59" W	24°00'07" S 46°17'57" W	pier 26 Guarujá
P2G	4	23°60'29" S 46°18'02" W	23°60'31" S 46°18'02" W	Marina Astúrias Guarujá
P3S	6	23°59'09" S 46°17'53" W	23°59'11" S 46°17'53" W	Terminal Pesqueiro Santos
P4G	4	23°59'21" S 46°17'10" W	23°59'18" S 46°17'12" W	Iate Clube de Santos
P5G	13	23°59'22" S 46°17'17" W	23°59'22" S 46°17'16" W	armazém da Cutrale (canal do porto)
P6G	14	23°58'19" S 46°18'09" W	23°58'22" S 46°18'02" W	terminal de containers (canal do porto)
P7S	14-15	23°57'33" S 46°19'05" W	23°57'35" S 46°19'07" W	Armazém 23 (canal do porto)
P8S	12	23°56'38" S 46°19'31" W	23°56'39" S 46°19'38" W	Armazém 1 (canal do porto)
P9S	14-15	23°55'59" S 46°20'13" W	23°55'59" S 46°20'09" W	Cais SABOÓ (canal do porto)



Figura 35 - Ponto 1 Guarujá S 24°00'07" e W 046°17'59"



Figura 36 - Ponto 2 Guarujá S 23°60'29" e W 046°18'02"



Figura 37 - Ponto 3 Santos S 23°59'09" e W 046°17'53"



Figura 38 - Ponto 4 Guarujá S 23°59'21" e W 046°17'10"



Figura 39 - Ponto 5 Guarujá S 23°59'22" e W 046°17'17"



Figura 40 - Ponto 6 Guarujá S 23°58'19" e W 046°18'09"



Figura 41 - Ponto 7 Santos S 23°57'33" e W 046°19'05"

➤ **Amostrador de sedimento Pettersen modificado**

Medidas padronizadas⁸³ :

- área amostrada : 35 x 70 cm
- peso : 30 kg, com pesos auxiliares : 40 kg
- volume de amostra : 18 L
- capacidade necessária para erguê-lo : 150 a 400 kg

O amostrador Pettersen modificado (Figura 42) é adequado para a coleta de amostras para estudos biológicos, hidrológicos e ambientais em águas profundas no ambiente marinho. É construído em vários tamanhos a partir de aço galvanizado ou aço inoxidável, que é particularmente adequado em estudos de poluição. O seu peso permite que desça até o fundo verticalmente, mesmo sob fortes correntes submarinas. A área superficial relativamente grande e o mecanismo de fechadura bastante forte permitem às mandíbulas escavarem sedimentos com pouca agitação, sem provocar choque de onda⁸³. O equipamento é lançado ao mar no ponto designado para a coleta com o sistema aberto, apenas travado por um sistema de gatilho. Quando bate no fundo, as mandíbulas penetram

no sedimento, e o gatilho é solto, fazendo com que o sistema feche, capturando a amostra. Existe um sistema de segurança para evitar perdas de amostra quando o equipamento é suspenso e trazido para o barco.



Figura 42 - Amostrador de sedimento Pettersen modificado

Todas as coletas seguiram o seguinte procedimento : logo em seguida à chegada no ponto designado o barco era desligado e a poita era lançada. Nas coletas de Ubatuba e São Sebastião utilizou-se uma pequena canoa de pesca, popularmente conhecida como “chata”. Nas coletas de Cananéia utilizou-se o barco de pesquisa Albacora, e nas coletas de Santos e Guarujá utilizou-se um bote inflável tipo Zodiac. Anotavam-se as coordenadas através de um equipamento GPS, media-se a profundidade através de uma ecossonda e jogava-se a garrafa de Nansen para a coleta de água. A garrafa permanecia no fundo por aproximadamente 2 minutos e então jogava-se o mensageiro para provocar a reversão da garrafa, registrando a temperatura nos termômetros de reversão (Figura 43). A água coletada era armazenada em frascos de vidro âmbar até a análise da salinidade em um salinômetro no IO-USP. Depois de coletada a água jogava-se o amostrador de sedimento Pettersen modificado. O sedimento coletado era então colocado em uma assadeira de alumínio (Figura 44) para que uma alíquota pudesse ser transferida para o recipiente final (recipiente de alumínio) com a ajuda de uma colher de aço inox (Figura 45). Os recipientes de alumínio eram então fechados, devidamente identificados, acondicionados dentro de sacos plásticos e finalmente colocados em uma caixa térmica contendo gelo, ainda dentro do

barco. Quando em terra, as amostras eram congeladas em freezer. Para o transporte até Araraquara utilizou-se novamente a caixa térmica contendo gelo.

As amostras de água coletadas foram analisadas no IO-USP. As medidas foram feitas em um equipamento chamado salinômetro, onde se mede o grau de salinidade de uma amostra de acordo com a condutividade elétrica dos íons presentes. O equipamento é calibrado com água do mar padrão e os resultados de condutividade são convertidos em salinidade através de um software desenvolvido no IO-USP.

Todo o processo de amostragem foi coordenado pela Profa. Dra. Rosalinda Montone, do Instituto Oceanográfico da USP, responsável por toda a infra-estrutura utilizada como equipamentos, barcos, e funcionários.



Figura 43 - Coleta de água do mar através da garrafa de Nansen, equipada com termômetros de Reversão



Figura 44 - Amostra de sedimento coletada pelo amostrador Pettersen modificado



Figura 45 - Transferência de uma alíquota da amostra de sedimento para o recipiente de alumínio ("quentinha")

No laboratório do IQ/UNESP, as amostras foram mantidas em freezer até a secagem em liofilizador. Uma alíquota de cada amostra de sedimento congelado foi transferida para uma placa de Petri e submetida ao processo de secagem por 48 horas. Este procedimento foi feito em duplicata para todas as amostras.

No processo de liofilização a água congelada, ou no estado sólido, é sublimada e removida da amostra como vapor. As principais vantagens deste processo são : baixa temperatura, que evita transformações químicas nos componentes lábeis; a perda de alguns constituintes voláteis, incluindo certos compostos orgânicos, é minimizada; a maioria das partículas dos sedimentos secos permanecem dispersas; a agregação das partículas é minimizada; a esterilidade é mantida e a oxidação de vários minerais ou compostos orgânicos é minimizada ou eliminada ⁸⁴.

Depois de liofilizadas, as amostras foram trituradas em almofariz de porcelana, tomando-se o cuidado de separar os pequenos pedaços de gravetos, folhas e conchas presentes. Para melhor homogeneização, todas as amostras foram passadas em peneiras de 500 μm e 250 μm . Depois disso foram pesadas e armazenadas em frascos de vidro com tampas herméticas. Os frascos foram devidamente identificados, colocados em sacos plásticos e estocados em freezer.

➤ **Potencial Redox (Eh) (compilado de TEASDALE ⁸⁵)**

As condições de óxido-redução (redox) são um dos principais determinantes e indicadores dos processos químicos que ocorrem em sedimentos e águas naturais. A maioria dos metais pesados é considerada como sendo redox-dependentes porque podem se transformar da forma solúvel à forma sólida sob oxidação e sofrer o processo reverso sob redução. Portanto, mudanças substanciais tanto na concentração como na forma de várias espécies surgem do comportamento redox.

Medidas de potencial redox (Eh) podem fornecer informação qualitativa sobre os processos e condições do sedimento. A condição redox do sedimento é determinada pelo comportamento e atividade metabólica dos organismos bentônicos, com respeito às concentrações de matéria orgânica e espécies oxidadas presentes. Os organismos microbiológicos mediam as reações redox para decompor a matéria orgânica, sua principal fonte de energia.

As condições redox podem ser medidas por potenciometria utilizando um eletrodo indicador inerte e um eletrodo referência adequado. No sistema ideal, o eletrodo indicador inerte funciona como uma fonte ou um absorvedor dos elétrons provenientes das reações que estão ocorrendo no ambiente local, sem sofrer mudanças químicas próprias. O eletrodo indicador portanto adota um potencial que é determinado pela demanda ou disponibilidade de elétrons em sua interface com a solução que o rodeia. Este potencial

redox medido, também conhecido como Eh, é operacionalmente definido como o potencial (com referência ao eletrodo padrão de hidrogênio) gerado em um eletrodo inerte em solução. Geralmente, valores positivos de Eh correspondem a um ambiente oxidante ou óxido e valores negativos a um ambiente redutor ou anóxico.

Na prática, entretanto, existem numerosos problemas associados com a determinação do valor de Eh de sistemas naturais, principalmente devido ao comportamento não ideal dos materiais dos eletrodos e a natureza irreversível de várias reações redox. A platina é recomendada para medidas de Eh mas a resposta depende das propriedades da sua superfície. Além disso, muitas reações redox ambientais importantes não são reversíveis e portanto não dão um “sinal” de potencial. Outras são reversíveis mas cineticamente lentas resultando em sinais de potencial fracos e instáveis.

Mas enquanto estes problemas limitam o uso quantitativo das medidas de Eh para cálculos termodinâmicos, permitem medidas semi-quantitativas das condições redox que prevalecem em sedimentos e águas naturais, fornecendo comparação entre locais e profundidades de um determinado lugar. As medidas de Eh são úteis se a relação entre os potenciais medidos e o ambiente no qual as medidas se realizaram forem suficientemente estáveis para interpretação qualitativa.

Soluções teste (ou referência) proporcionam um meio de identificar o funcionamento inadequado dos eletrodos ou da eletrônica utilizados. Consistem de um equilíbrio redox em uma solução bem definida que produz um potencial estável e reproduzível. Se o potencial varia muito do pré-estabelecido pela solução de referência, então significa que o eletrodo deve ser limpo ou outro problema está ocorrendo. A mais utilizada destas é a solução de ZoBell.

As medidas de potencial redox foram feitas apenas na segunda coleta. Utilizou-se para isso um eletrodo combinado de Ag/AgCl e platina e um potenciômetro de campo. A solução de calibração utilizada foi a solução de ZoBell, que consiste de ferrocianeto de potássio $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ e ferricianeto de potássio $K_3Fe(CN)_6$ em quantidades equimolares de $0,003 \text{ mol.l}^{-1}$ e em meio de KCl $0,1 \text{ M mol.l}^{-1}$. As medidas foram feitas “in situ”, logo após a coleta dos sedimentos, como representado na Figura 46 e na Figura 47.

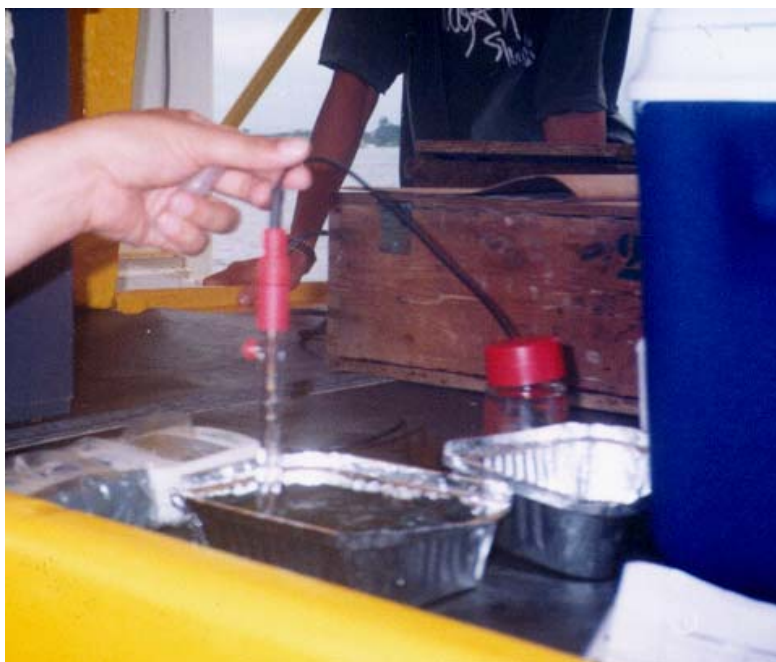


Figura 46 – Medida “in situ” do potencial redox (Eh) do sedimento



Figura 47 – Vista de cima do sistema de medição do potencial redox (Eh)

III.2.2. – Tratamento das amostras de sedimento

A metodologia utilizada neste trabalho foi baseada na proposta pelo grupo do Prof. Dr. Josep Maria Bayona ⁴⁵, do Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales del Consejo Superior de Investigación Científica (IIQAB-CSIC) de Barcelona.

Na etapa de extração utilizou-se uma mistura de tolueno e ácido acético. Foram utilizados como “surrogates” os compostos tripropilestanho (TPrT) e triciclohexilestanho (TCyT).

Durante o trabalho experimental foram feitas algumas modificações operacionais na metodologia. Deste modo, a seguir estão descritas as metodologias utilizadas :

⇒ METODOLOGIA A

Foram pesados 2 g de amostra seca (liofilizada e peneirada em peneira de 250 μm) em um tubo de centrífuga, adicionando-se em seguida 50 μl dos “surrogates” TPrTCl e TCyTCl de concentração $2\mu\text{g g}^{-1}$ em hexano (de modo que ao final do processo a concentração dos mesmos fosse 100 ng g^{-1}). Utilizou-se um agitador tipo vortex para homogeneização da amostra com os “surrogates”. A amostra permaneceu em repouso por 12 horas.

Ao tubo de centrífuga, contendo a amostra e os “surrogates”, foram adicionados 4 ml de tolueno e 4 ml de ácido acético. Este foi agitado por 1 minuto no vortex e submetido ao ultrassom por 5 minutos (2 vezes). Em seguida foi centrifugado por 5 minutos (aproximadamente 2000 rpm) e o sobrenadante transferido para um funil de separação. A sequência foi repetida por mais duas vezes com a mesma amostra. Aos 3 extratos então reunidos no funil de separação adicionaram-se 12 ml de água milli-Q (a mesma quantidade de ácido utilizada) para retirar o excesso de ácido. A fase aquosa foi descartada e a fase orgânica foi recolhida em um balão em forma de pera, passando-a por Na_2SO_4 anidro.

O extrato recolhido em balão cônico foi submetido à evaporação e levado à secura em rotavapor mantido a 30-40 $^{\circ}\text{C}$. O resíduo foi retomado com 2 ml de hexano no mesmo balão.

Ao resíduo retomado foram adicionados 3 ml de brometo de pentilmagnésio PeMgBr 2M. O tempo de reação foi de 20 minutos. Adicionaram-se 12 ml de água milli-Q

para cessar a reação, aos poucos e em banho de gelo (reação extremamente exotérmica). Em seguida adicionou-se H_2SO_4 concentrado gota a gota para solubilizar o precipitado branco formado.

A solução resultante foi transferida para um funil de separação e a fase aquosa descartada. Adicionaram-se 10 ml de água milli-Q para retirar o excesso de ácido, e a fase aquosa foi descartada novamente.

A fase orgânica foi então passada por Na_2SO_4 anidro e em seguida por uma coluna de 3 g de alumina (ativada por 15 horas a 120 °C). O diâmetro recomendado da coluna de vidro para o “cleanup” é de 1 cm. O funil de separação foi lavado várias vezes com pequenas quantidades de hexano. Os analitos foram eluídos da coluna com hexano, sendo recolhidos 10 ml em uma proveta.

Adicionaram-se ao eluato 50 μl do padrão interno TeBT de concentração 2 $\mu\text{g g}^{-1}$ em hexano, para que ao final da evaporação a concentração do mesmo fosse 100 ng g^{-1} . O extrato foi concentrado até 1 ml sob fluxo de N_2 . Em seguida foi transferido para um “vial” âmbar e guardado no freezer até a injeção em GC/PFPD.

Os padrões utilizados para a calibração foram preparados por volume e estocados derivatizados.

As injeções foram feitas em um cromatógrafo Varian GC 3800, com detector fotométrico de chama pulsante (PFPD), nos dois modos de operação com filtro de 390 e 610 nm, e injetor automático. As condições cromatográficas utilizadas foram as seguintes : 60°C (1 min) $\rightarrow$ 10°C/min $\rightarrow$ 220°C $\rightarrow$ 2°C/min $\rightarrow$ 240°C $\rightarrow$ 10°C/min $\rightarrow$ 280°C utilizando-se coluna VA-5 (30m, 0,25 mm, 0,25 μm Varian) , modo de injeção splitless por 1 minuto, volume injetado 1 μL , temperatura do detector 300°C, temperatura do injetor 250°C, fluxo do gás de arraste 1,7 mL min^{-1} .

A metodologia A está resumida na Figura 48. Os quadros hachurados são aqueles que diferem da metodologia B.

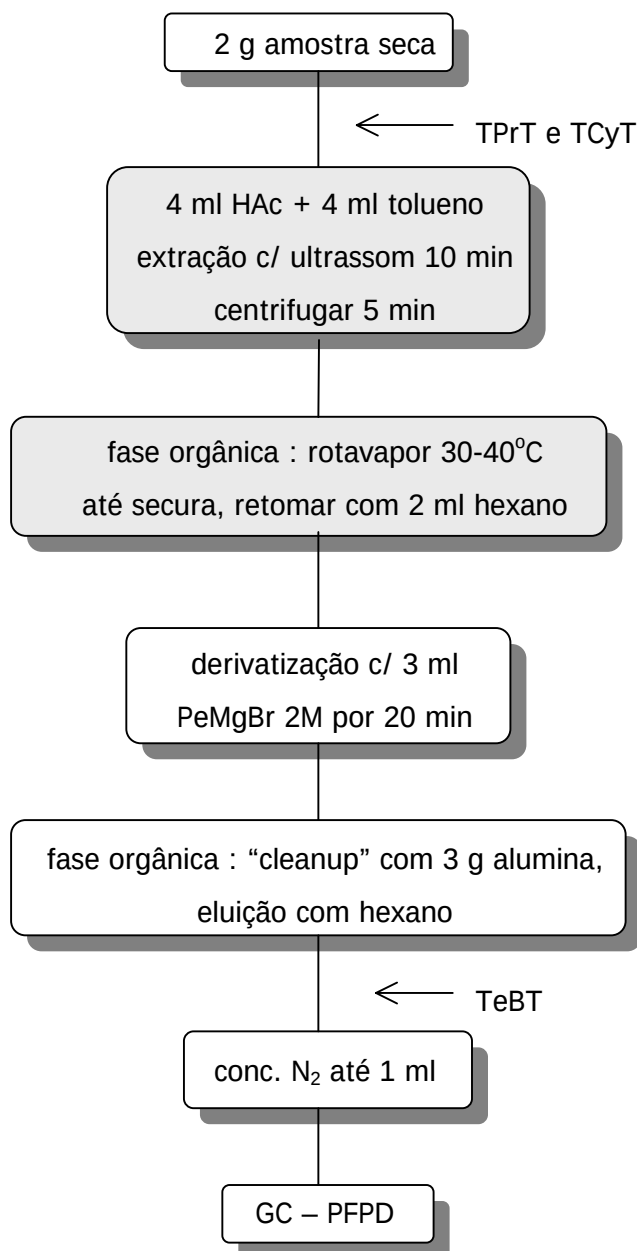


Figura 48 – Fluxograma da metodologia A de tratamento das amostras

⇒ **METODOLOGIA B**

Foram pesados 2 g de amostra seca (liofilizada e peneirada em peneira de 106 μm) em um tubo de centrífuga, adicionando-se em seguida certa massa dos “surrogates” TPrTCI e TCyTCI preparados em tolueno, de modo que ao final do processo a concentração dos mesmos fosse 200 $\eta\text{g g}^{-1}$. Utilizou-se um agitador tipo vortex para homogeneização da amostra com os “surrogates”. A amostra foi submetida à extração em seguida (tempo de repouso de aproximadamente 30 minutos).

Ao tubo de centrífuga, contendo a amostra e os “surrogates”, foram adicionados 10 ml de tolueno e 4 ml de ácido acético. Este foi agitado por 1 minuto no vortex e submetido ao ultrassom por 5 minutos. Em seguida foi centrifugado por 5 minutos (aproximadamente 2000 rpm) e o sobrenadante transferido para um funil de separação. A sequência foi repetida por mais duas vezes com a mesma amostra. Aos 3 extratos então reunidos no funil de separação adicionaram-se 10 ml de um agente complexante para aumentar a eficiência da extração (foram estudados os agentes pirrolidinoditiocarbamato de amônio-APDC e acetato de sódio NaAc). A fase orgânica foi recolhida em um balão em forma de pera, passando-a por Na_2SO_4 anidro. A fase aquosa foi devolvida ao funil de separação, e adicionaram-se novamente 10 ml de agente complexante. A fase orgânica foi novamente recolhida e a fase aquosa descartada. O extrato recolhido em balão cônico foi submetido à evaporação até aproximadamente 2 ml em rotavapor mantido a 30-40 $^{\circ}\text{C}$.

Aos 2ml de extrato foram adicionados 3 ml de brometo de pentilmagnésio PeMgBr 2M. O tempo de reação foi de 20 minutos. Adicionaram-se 12 ml de água milli-Q para cessar a reação, aos poucos e em banho de gelo (reação extremamente exotérmica). Em seguida adicionou-se H_2SO_4 concentrado gota a gota para solubilizar o precipitado branco formado.

A solução resultante foi transferida para um funil de separação e a fase aquosa descartada. Adicionaram-se 10 ml de água milli-Q para retirar o excesso de ácido, e a fase aquosa descartada novamente. Antes do *cleanup*, a fase orgânica foi novamente submetida à evaporação em rotavapor até aproximadamente 2 ml.

A fase orgânica foi então passada por Na_2SO_4 anidro e em seguida por uma coluna de 3 g de alumina (ativada por 15 horas a 120 $^{\circ}\text{C}$). O funil de separação foi lavado várias vezes com pequenas quantidades de hexano. Os analitos foram eluídos da coluna com 10 ml de hexano, e coletados em uma proveta.

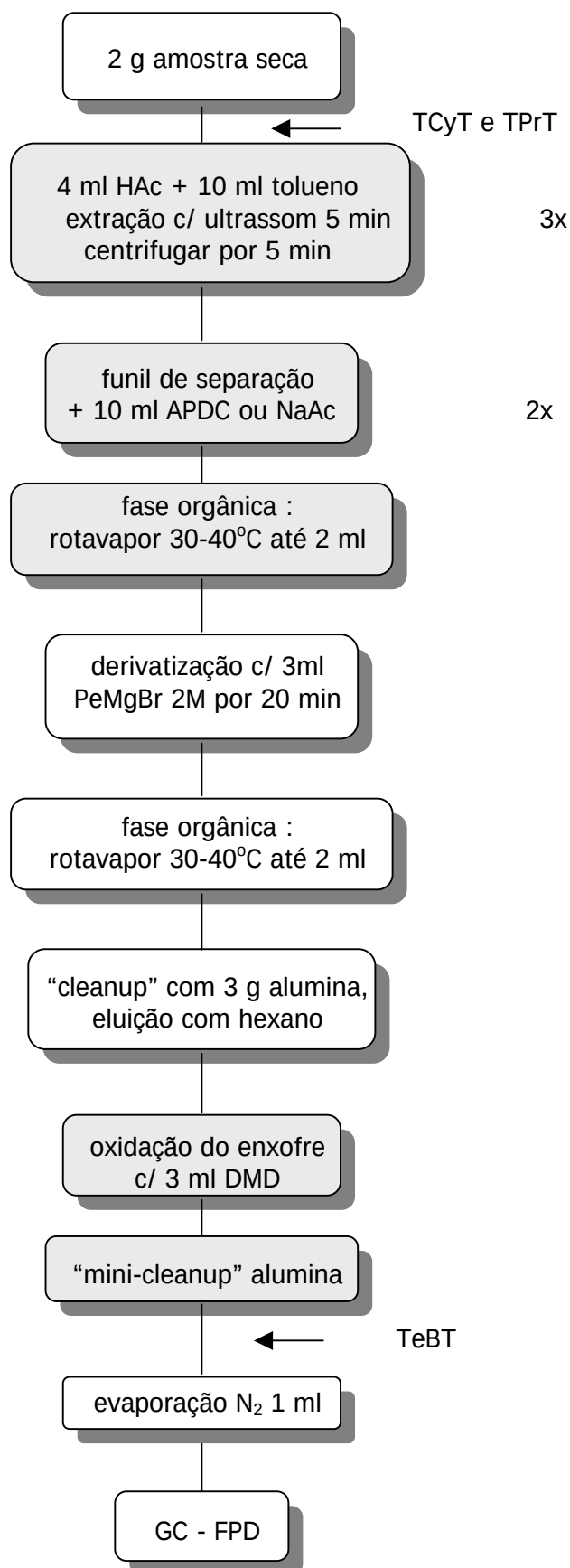
O extrato recolhido foi evaporado até aproximadamente 2 ml sob fluxo moderado de N_2 . Foram então adicionados aproximadamente 3 ml de dimetildioxirano

(DMD). Em seguida o extrato foi passado por uma coluna de alumina (para um “mini-cleanup”), montada em uma pipeta de Pasteur, para eliminar as sulfonas, recolhido e concentrado novamente em N₂. A adição de DMD era repetida até que o extrato se tornasse incolor.

Adicionaram-se ao extrato final certa massa de padrão interno TeBT, para que ao final da evaporação a concentração do mesmo fosse 200 ng g⁻¹. O extrato foi concentrado até 1 ml sob fluxo de N₂. Em seguida foi transferido para um “vial” âmbar e guardado no freezer até a injeção em GC-FPD.

As injeções foram feitas em um GC-FPD Carlo Erba HRGC 5300 e as condições cromatográficas utilizadas foram : coluna DB-17, programação de temperatura 70°C (1min) → 280°C (8°C/min) (10 min), temperatura do injetor 250°C, temperatura do detector 280 °C, fluxo do gás de arraste (H₂) 2,4 ml min⁻¹, fluxo de ar da chama 60 ml min⁻¹, fluxo de H₂ da chama 127 ml min⁻¹, injeção splitless de 1 µl por 45 s.

A metodologia B está resumida na Figura 49. Os quadros hachurados são aqueles que diferem da metodologia A.

**Figura 49** – Fluxograma da metodologia B

⇒ **METODOLOGIA C**

A metodologia C segue as mesmas etapas da metodologia B, com exceção da etapa de oxidação dos compostos sulfurados, já que não foi possível sintetizar o agente oxidante DMD no laboratório do IQ-UNESP. A metodologia C está resumida na Figura 50. Os quadros hachurados são aqueles que diferem da metodologia A.

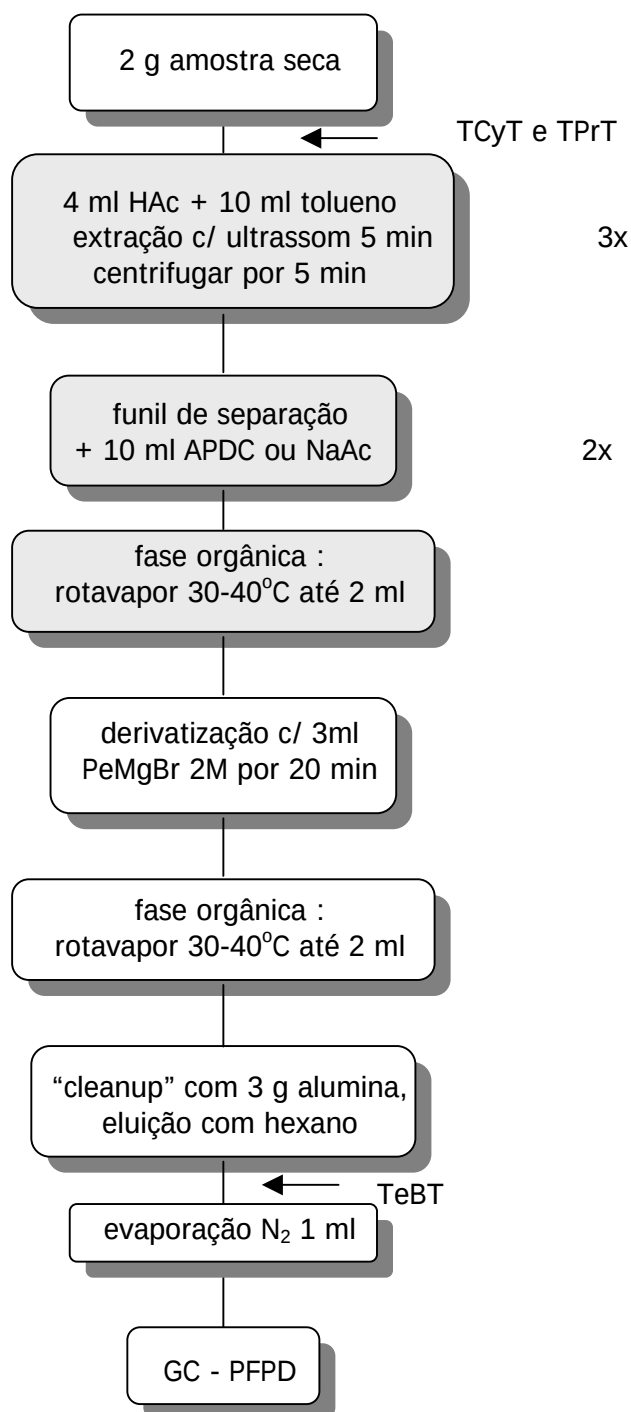


Figura 50 - Fluxograma da metodologia C

As injeções foram feitas em um cromatógrafo Varian GC 3800, com detector fotométrico de chama pulsante (PFPD), no modo de operação com filtro de 610 nm, e injetor automático. As condições cromatográficas utilizadas foram as seguintes : 70°C (1min) → 10°C / min → 280°C (10 min) utilizando-se coluna VA-50 (50% fenilmetilsiloxano, 30m, 0,25 mm, 0,25 µm Varian) , modo de injeção splitless por 1 minuto, volume injetado 1 µL, temperatura do detector 300°C, temperatura do injetor 250°C, fluxo do gás de arraste 1,7 mL min⁻¹.

Foram feitas triplicatas de cada amostra e a cada 12 extratos obtidos (4 amostras) submetia-se à injeção no cromatógrafo. As amostras eram intercaladas com os brancos e com os padrões utilizados para a curva de calibração (10-500 ng g⁻¹) . Para cada lote de extratos fazia-se a injeção de padrões para uma quantificação mais precisa. A quantificação foi feita pelo método do padrão interno, utilizando-se o tetrabutilestanho (TeBT) para tal, com concentração de 200 ng g⁻¹. As concentrações dos analitos nas amostras foram obtidas através da interpolação da razão área obtida / área padrão interno na equação da reta do padrão.

As soluções dos padrões foram preparadas por pesagem, minimizando os erros recorrentes de processos de diluição e portanto resultando em maior exatidão. As soluções utilizadas na construção da curva de calibração foram derivatizadas momentos antes da injeção.

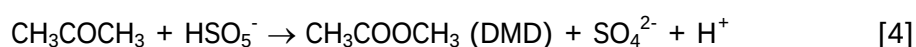
É importante salientar que o tratamento das amostras é um processo trabalhoso, e lento, sendo que algumas etapas são limitantes. A seguir listamos o tempo aproximado gasto para processar duas amostras (cada uma em triplicata) em cada etapa do trabalho experimental :

- extração com tolueno e ácido acético em ultrassom = 3 horas
- extração líquido-líquido com APDC (pirrolidinoditiocarbamato de amônio) = 1 hora
- evaporação do extrato em rotavapor = 6 horas
- derivatização = 5 horas
- evaporação do extrato derivatizado em rotavapor = 6 horas
- “cleanup” com alumina = 4 horas
- evaporação sob nitrogênio = 4 horas
- TOTAL = 30 horas

O processo de extração, derivatização e “cleanup” de 2 amostras em triplicata, ou seja, a obtenção de 6 extratos leva 4 dias de trabalho intenso. A injeção dos extratos juntamente com os padrões e os brancos era feita durante a noite pelo amostrador automático acoplado ao cromatógrafo.

III.2.3. – Preparação do dimetildioxirano

Utilizou-se o sistema descrito na Figura 51. O condensador Dewar e o balão coletor foram mantidos a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ com uma mistura refrigerante de CO_2 e álcool isopropílico. O vácuo foi mantido constante em 8 mm Hg. No frasco de reação foram adicionados 300 ml de água deionizada (Milli-Q), 300 ml de acetona e 90 g de NaHCO_3 , e a mistura foi mantida a $5\text{--}10\text{ }^{\circ}\text{C}$ com banho de gelo. Os 187 g de Oxona[®] contidos no funil de adição foram adicionados sobre a mistura de água, acetona e NaHCO_3 aos poucos e lentamente. A reação 4 descreve a formação do DMD :



Obteve-se então uma solução amarelo claro. Esta solução foi guardada em freezer ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) e com sulfato de magnésio MgSO_4 como secante para evitar sua decomposição, que é bastante rápida^{86,87}. Esta síntese foi realizada no laboratório de Química Orgânica do IIQAB de Barcelona.

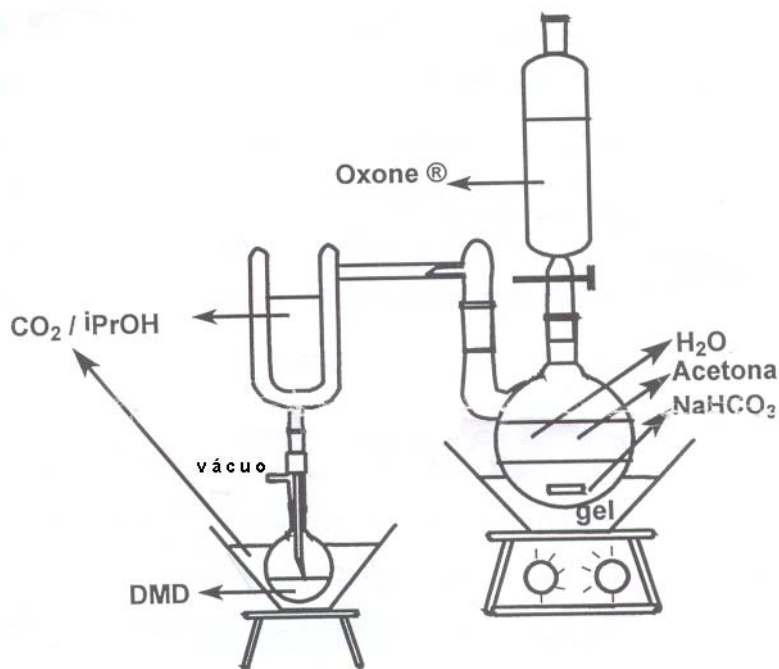
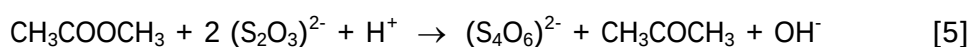


Figura 51 – Sistema para preparação de dimetildioxirano (DMD)

III.2.4. - Padronização do dimetildioxirano (DMD)

A padronização do DMD, realizada no laboratório de Química Orgânica do IIQAB de Barcelona, segue o método iodométrico ⁸⁷. Uma alíquota de 0,5 ml de DMD foi adicionada em um erlenmeyer contendo 3 ml de uma mistura de ácido acético – acetona 3:2. Juntou-se 3 ml de solução saturada de iodeto de potássio KI e a mistura foi titulada com tiossulfato de sódio padronizado Na₂S₂O₃ 22 mM. A viragem ocorreu da cor marrom para a branca. A padronização foi feita em triplicata. A reação 5 representa a padronização do DMD:



III.2.5. - Determinação de umidade e perda por calcinação das amostras de sedimento

Para a determinação de umidade, as amostras de sedimento foram pesadas em cadinhos previamente tarados e colocadas em mufla a 110 °C até massa constante (aproximadamente 24 horas). Logo após a temperatura da mufla foi elevada para 550 °C e as mesmas amostras foram submetidas à calcinação por 4 horas.

As amostras são representativas de cada local de amostragem, ou seja, os cinco pontos de cada localidade foram homogeneizados, formando uma única amostra. A identificação das amostras homogeneizadas está descrita na Tabela VI.

Tabela VI– Identificação das amostras de sedimento submetidas à determinação de umidade e à calcinação

amostra	constituição	massa pesada (g) após homogeneização
Santos A	P5AS, P6AS, P7AS, P8AS, P9SA	1,4301
Guarujá A	P1GA, P2GA, P3GA, P4GA	0,7506
Cananéia A	P1CA, P2CA, P3CA, P4CA, P5CA	1,5199
São Sebastião A	P1SSA, P2SSA, P3SSA, P4SSA	1,1819
Ubatuba A	P1UA, P2UA, P3UA, P5UA	1,1721
Santos D	P5SD, P6SD, P7SD, P8SD, P9SD	0,7409
Guarujá D	P1GD, P2GD, P3GD, P4GD	0,6516
Cananéia D	P1CD, P2CD, P3CD, P4CD, P5CD	0,7418
São Sebastião D	P1SSD, P2SSD, P3SSD, P4SSD	0,7891
Ubatuba D	P1UD, P2UD, P3UD, P4UD	0,9179

A = abril 1998 ; D = dezembro 1998

III.2.6. – Análise elementar das amostras de sedimento

Foram submetidas à análise elementar as mesmas amostras submetidas à calcinação, descritas na Tabela VI. As massas utilizadas foram de 7 a 9 mg.

Testou-se a presença de íons carbonato (CO_3)²⁻ nas amostras utilizando-se hidróxido de bário, ou barita, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, empregando-se o sistema descrito na Figura 52.

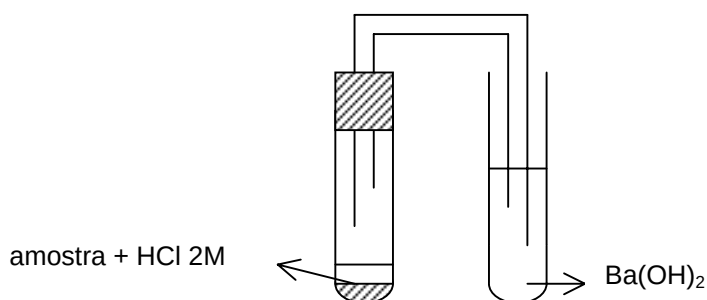
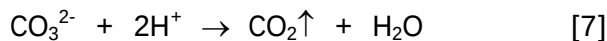


Figura 52 – Sistema para teste de presença de íons carbonato (CO_3)²⁻

O íon $(\text{CO}_3)^{2-}$ decompõe-se com efervescência na presença de HCl diluído, devido à liberação de dióxido de carbono (reação 7). O gás pode ser identificado por suas propriedades de turvar a água de barita (reação 8) ⁸⁸.



A amostra foi colocada no tubo de ensaio, onde se adicionou o ácido clorídrico diluído. O tubo foi fechado com uma rolha de borracha imediatamente, e aquecido em banho-maria. O gás liberado, que passa através do hidróxido de bário contido no outro tubo de ensaio; indica a presença de carbonato pela formação de turbidez na solução. Para todas as amostras de sedimento o teste de $(\text{CO}_3)^{2-}$ foi negativo.

III.2.7. - Determinação do teor de enxofre das amostras de sedimento

Pesou-se aproximadamente 0,5 g de sedimento em um tubo de centrífuga, adicionou-se 4 ml de hexano e procedeu-se a extração por 10 minutos em ultrassom. Depois de centrifugado, o extrato foi recolhido em um balão cônico (em forma de pera) e reservado. A extração de cada amostra foi feita 3 vezes e os extratos guardados no mesmo frasco até injeção no GC-ECD do IIQAB de Barcelona. As amostras analisadas foram P1UA, P1UD, P1CA, P1CD, P2GA, P2GD, P9SA, P9SD, P1SSA, P1SSD e PACS-2. Para a quantificação construiu-se uma curva de calibração com padrões de enxofre elementar S_8 com faixa de concentração de 0,33 – 9,85 ppm.

III.2.8. - Otimização do Detector Fotométrico de Chama (FPD)

Foram otimizados os fluxos de ar e hidrogênio que alimentam a chama do FPD e o fluxo de nitrogênio utilizado como “make-up”. Atribuiu-se para cada fluxo dois valores diferentes, denominados máximo e mínimo, descritos na Tabela VII, e a combinação entre eles resultou em 8 condições diferentes (Tabela VIII). As injeções foram feitas em quintuplicata, utilizando-se uma solução padrão contendo os compostos MBT, DBT, TBT, MPHT, DPHT, TPHT com concentração nominal de 100 ng g⁻¹. Utilizou-se inicialmente uma

coluna capilar de sílica fundida SPB-50 e posteriormente uma SPB-5 (ambas Supelco, Bellefonte, USA) (30mx0,25mmx0,25 μ m).

Tabela VII – Valores atribuídos aos fluxos de ar, hidrogênio e nitrogênio do detector FPD

fluxos	valores (ml min ⁻¹)	
	máximo	mínimo
ar	114,9	57,1
H₂	146,4	56,1
N₂	41,0	20,2

Tabela VIII – Combinação entre os diferentes valores dos fluxos de ar, hidrogênio e nitrogênio para a otimização do detector FPD

condição	fluxos (ml min ⁻¹)		
	ar	H ₂	N ₂
1	mín	mín	mín
2	máx	máx	mín
3	mín	máx	máx
4	mín	máx	mín
5	máx	máx	máx
6	mín	mín	máx
7	máx	mín	mín
8	máx	mín	máx

Para a determinação dos limites de detecção e de quantificação dos OTs no FPD utilizaram-se soluções padrão mistas de 0,05 a 500 ng g⁻¹. A partir das áreas obtidas para cada concentração e para cada composto foram construídas curvas de linearidade (massa do analito versus área do pico/massa do analito) e curvas de calibração (massa do analito/massa do padrão interno versus área do pico do analito/área do pico do padrão interno) e o limite de detecção e quantificação do equipamento foram determinados pelas equações **LD = 3 x Sd/b** e **LQ = 3 x LD**, onde b é o coeficiente angular da curva de calibração e Sd é o desvio padrão da reta, segundo o recomendado pela IUPAC ⁸⁹.

Todos os experimentos cromatográficos foram realizados obedecendo a programação de temperatura : 60°C (1min) → 10°C/min → 150°C → 5°C/min → 200°C →

10°C/min → 280°C (20min). Os demais parâmetros como fluxo de gás de arraste na coluna (2,3 ml min⁻¹), temperatura do injetor (250°C), temperatura do aquecimento auxiliar (220°C), temperatura do detector (300°C), quantidade injetada (1µl, modo splitless) e tempo de purga (1 min) foram mantidos constantes.

III.2.9. – Otimização do Detector Fotométrico de Chama Pulsante (PFPD)

O detector fotométrico de chama pulsante (PFPD) foi testado nos dois modos de operação, com filtro de 390 nm e de 610 nm. Os parâmetros estudados foram : fluxo dos gases combustores (ar e hidrogênio), voltagem da fotomultiplicadora, “gate delay” (tempo que o detector leva para começar a registrar o sinal emitido), “gate width” (tempo que o detector fica registrando o sinal emitido, como uma “janela de detecção”) e “trigger level” (controlador do ruído do equipamento). Utilizou-se uma mistura padrão contendo TPrT, TBT, DBT, MBT, MPhT, DPhT, TPhT, e TCyT derivatizados e TeBTCl, com concentração nominal de 200 ng g⁻¹. Os intervalos estudados estão resumidos na Tabela IX.

Tabela IX – Intervalos dos parâmetros estudados para a otimização dos filtros de 390 e 610 nm do PFPD

parâmetro	faixa estudada
H ₂ chama (ml min ⁻¹)	9,6-18,7
ar ₁ chama (ml min ⁻¹)	14,3-18,0
ar ₂ chama (ml min ⁻¹)	9,4-14,8
Voltagem (V)	510-800
“gate delay” (ms)	0,5-5,0
“gate width” (ms)	1,0-10,0
“trigger level” (mV)	50-300

Para a determinação dos limites de detecção, utilizou-se soluções padrões mistas contendo MBT, DBT, TBT, TeBT, MPhT, DPhT, TPhT, derivatizados, com concentração nominal variando de 5 a 500 ng g⁻¹ de Sn, e com o equipamento operando nas condições otimizadas para os dois filtros.

As programações de temperatura utilizadas para os dois filtros estão na Figura 53 e na Figura 54.

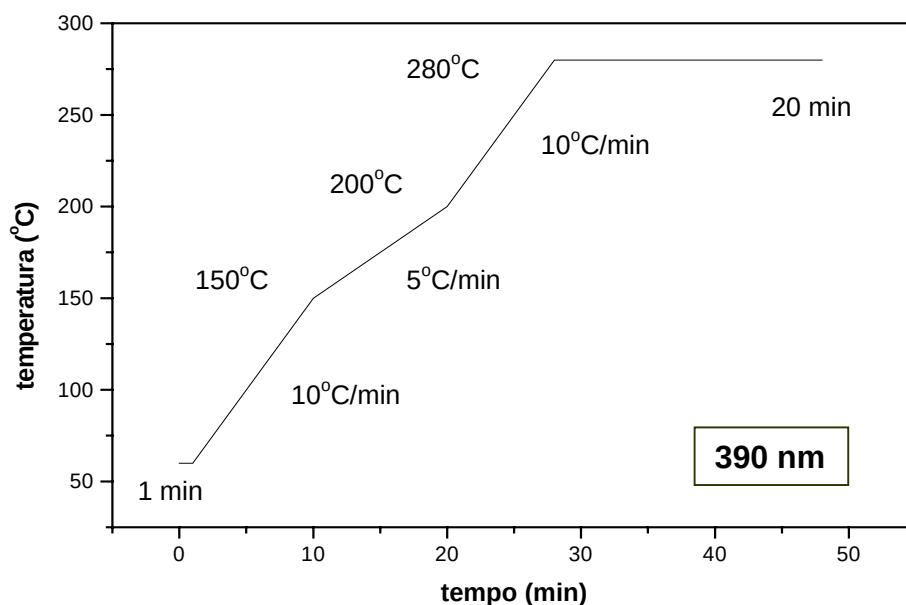


Figura 53 – Programação de temperatura utilizada na otimização do filtro de 390 nm

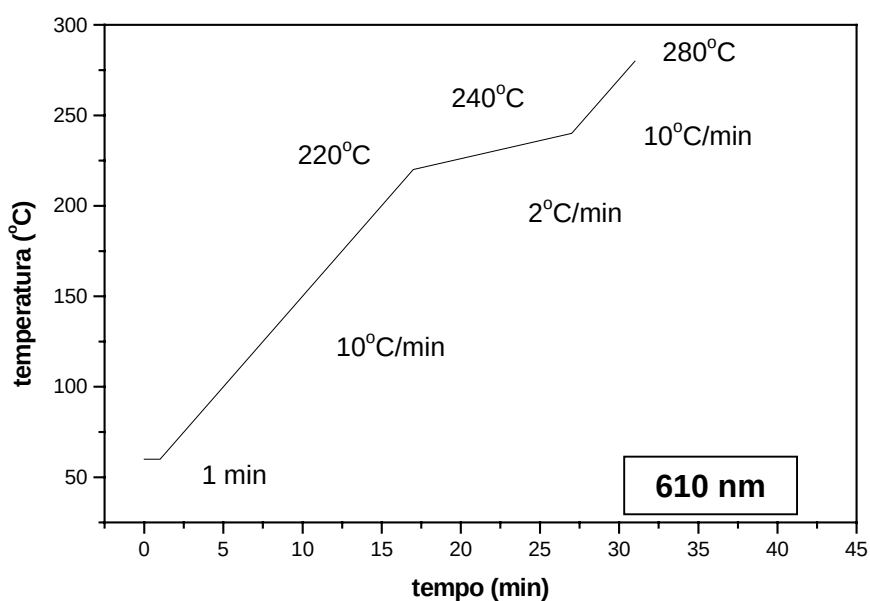


Figura 54 - Programação de temperatura utilizada na otimização do filtro de 610 nm

A programação de temperatura, na condição com filtro de 610 nm, foi alterada devido à co-eluição dos compostos TCyT e TPhT. Os demais parâmetros cromatográficos utilizados foram:

- coluna VA-5 (30m, 0,25 mm, 0,25 μ m Varian);
- modo de injeção splitless por 1 minuto;
- volume injetado 1 μ l;
- temperatura do detector 300°C;
- temperatura do injetor 250°C;
- fluxo do gás de arraste 1,7 ml min⁻¹.
- modo de injeção tipo “sandwich” (1 μ l solvente - 0,5 μ l ar - 1 μ l amostra - 0,5 μ l ar), com “hot needle” (aquecimento por 0,09 minutos).

III.2.10. – Análise de estanho total em sedimento através de ICP-AES

As 48 amostras de sedimento coletadas em Ubatuba, São Sebastião, Cananéia, Santos e Guarujá foram submetidas à digestão em forno de microondas para posterior análise em espectrômetro de emissão atômica por plasma. Uma alíquota de aproximadamente 0,5 g de cada amostra foi colocada no frasco de reação juntamente com 10 mL de ácido nítrico concentrado e submetida a uma potência de 30% por 10 minutos. Logo em seguida adicionou-se 1 mL de peróxido de hidrogênio e a mistura foi novamente submetida a uma potência de 30% por mais 2 minutos. Após a digestão a solução foi transferida para balão de 50 mL. O branco foi feito com água destilada.

Depois de submetidas à digestão por microondas, as amostras coletadas foram analisadas no espectrômetro de emissão atômica com fonte de excitação de plasma de argônio induzido. Os parâmetros experimentais utilizados foram :

- potência do gerador = 1200 W
- fluxo de argônio refrigerante = 12 L / min
- fluxo de argônio auxiliar = 1,2 L / min
- pressão no nebulizador = 26 Psi
- velocidade de introdução da amostra = 1,5 mL / min
- altura de observação = 12 mm acima da bobina de cobre
- fenda = 0,025 mm
- comprimento de onda Sn = 189,926 nm
- 2 medições por amostra

As análises foram feitas no Laboratório de Espectrometria de Emissão Atômica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, Campus de São Paulo, sob orientação da Profa. Dra. Elizabeth de Oliveira.

III.2.11. - Descarte de resíduos

Todos os resíduos orgânicos gerados eram estocados em frascos de vidro âmbar, devidamente identificados, até que fossem encaminhados para incineração.

Os resíduos ácidos remanescentes das extrações e derivatizações eram neutralizados e descartados na pia do laboratório.

-

IV – RESULTADOS E DISCUSSÕES

IV.1. – Otimização do Detector Fotométrico de Chama (FPD)

Um cromatograma típico de uma mistura de padrões organoestânicos obtido com o FPD está representado na Figura 55.

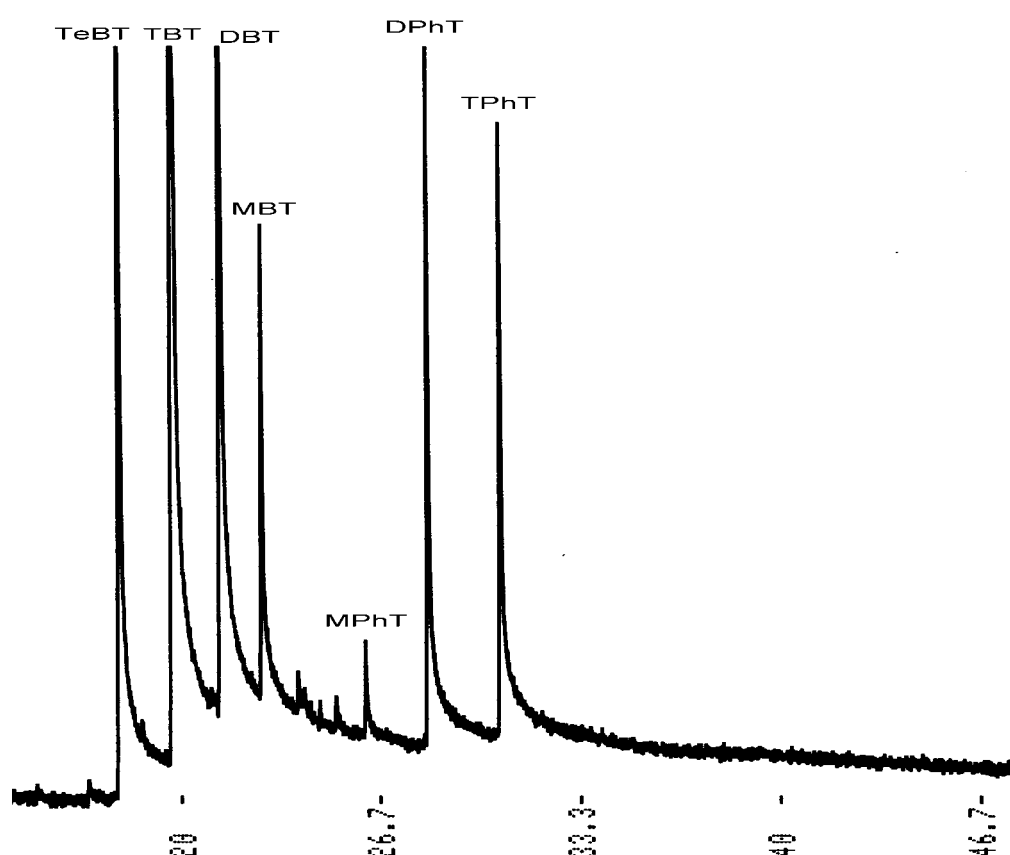


Figura 55 - Cromatograma típico de uma mistura dos padrões tributilestanho (TBT), dibutilestanho (DBT), monobutilestanho (MBT), monofenilestanho (MPhT), difenilestanho (DPhT), e trifenilestanho (TPhT), derivatizados, e do padrão tetrabutilestanho (TeBT), com concentração nominal de 100 ng g^{-1} . Coluna capilar SPB-5, modo splitless ($1 \text{ }\mu\text{l}$), temp. injetor $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$, temp. detector $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$, fluxo gás arraste $2,3 \text{ ml min}^{-1}$, programação temp. $60^{\circ}\text{C}(1\text{min}) \rightarrow 10^{\circ}\text{C/min} \rightarrow 150^{\circ}\text{C} \rightarrow 5^{\circ}\text{C/min} \rightarrow 200^{\circ}\text{C} \rightarrow 10^{\circ}\text{C/min} \rightarrow 280^{\circ}\text{C}(20\text{min})$.

Os resultados obtidos para a otimização dos fluxos dos gases do detector estão representados na Tabela X.

Tabela X – Otimização dos fluxos dos gases do detector fotométrico de chama (FPD)

condição	Fluxos (ml min ⁻¹)			A _m pico (TBT)	s	cv (%)
	ar	H ₂	N ₂			
1	mín	mín	mín	79594	18631,6	23,4
2	máx	máx	mín	513053	67434,9	13,1
3	mín	máx	máx	578027	145321,4	25,1
4	mín	máx	mín	541619	98663,9	18,2
5	máx	máx	máx	626315	105964,3	16,9
6	mín	mín	máx	710228	90783,8	12,8
7	máx	mín	mín	725811	30948,6	4,3
8	máx	mín	máx	1232216	144663,3	11,7
condição	ar	H ₂	N ₂	A _m pico (TPHT)	s	cv (%)
1	mín	mín	mín	24824	8352,7	33,6
2	máx	máx	mín	168299	24724,1	14,7
3	mín	máx	máx	271693	99708,6	36,7
4	mín	máx	mín	234419	69032,6	29,4
5	máx	máx	máx	229196	49951,8	21,8
6	mín	mín	máx	317710	37644,1	11,8
7	máx	mín	mín	202290	23535,2	11,6
8	máx	mín	máx	418621	49083,5	11,7

A_m = área média do pico cromatográfico; s = desvio padrão; cv = coeficiente de variação (s / A_m)

Os resultados mostram que a melhor condição experimental, ou seja, a que apresenta maior área do pico e menor coeficiente de variação é a número 8, com níveis máximos para os fluxos de ar da chama (114,9 ml min⁻¹) e de N₂ *make-up* (41,0 ml min⁻¹) e mínimo para o fluxo de H₂ da chama (56,1 ml min⁻¹). No entanto, o fluxo de ar da chama foi considerado muito elevado, o que nos levou a testar fluxos mais baixos. Observou-se que por volta de 80 ml min⁻¹ não havia alteração na área do pico cromatográfico. Então o fluxo de ar foi fixado em 81,1 ml min⁻¹.

Os resultados obtidos para os limites de detecção e quantificação dos OTs no FPD estão na Tabela XI.

Tabela XI – Limites de detecção e determinação do equipamento GC/FPD Shimadzu, com filtro de 390 nm para os compostos butílicos e fenílicos de estanho.

COMPOSTO	LD (pg Sn injetado)	LQ (pg Sn injetado)
MBT	88,6	265,8
DBT	122,3	366,9
TBT	20,7	62,1
MPhT	792,0	2376,0
DPhT	198,0	594,0
TPhT	132,0	396,0

LD = limite de detecção ; LQ = limite de quantificação (3xLD)

Os limites de detecção obtidos não foram muito satisfatórios, já que em algumas amostras é possível encontrar concentrações abaixo destes limites. Os compostos fenílicos apresentaram linearidade mais baixa que os butílicos nas condições de estudo, e consequentemente os limites de detecção foram maiores.

A otimização do FPD não foi aprimorada devido à instalação do novo equipamento para a análise de OTs (GC/PFPD).

IV.2. – Otimização do Detector Fotométrico de Chama Pulsante (PFPD)

Os primeiros parâmetros otimizados foram os fluxos dos gases combustíveis, ar e hidrogênio. Partiu-se dos valores recomendados pelo fabricante, descritos na Tabela XII.

Tabela XII – Parâmetros eletrônicos e fluxos de gases utilizados para os diferentes filtros (390 e 610 nm) no PFPD (valores iniciais recomendados pelo fabricante)

Voltagem (V)	Trigger level (mV)	Gate delay (ms)	Gate width (ms)	ar ₁ (ml min ⁻¹)	ar ₂ (ml min ⁻¹)	H ₂ (ml min ⁻¹)
550	200	3	5	17,0	10,5	9,6

Sabe-se que a espécie detectada pelo filtro de 390 nm é a Sn-O, cuja formação é favorecida em chama rica em O₂, e a espécie detectada pelo filtro de 610 nm é a Sn-H, cuja formação é favorecida em chama rica em H₂. Foram feitas algumas combinações entre os fluxos, de maneira aleatória, e os resultados estão descritos na Tabela XIII. Os

resultados foram expressos com o composto TCyT, que apresentou maior área do pico cromatográfico.

Tabela XIII - Ajuste da combinação ar / H₂ para a combustão no PFPD com filtro de 390 nm

ar ₁ (mL min ⁻¹)	ar ₂ (mL min ⁻¹)	H ₂ (mL min ⁻¹)	área TCyT
16,9	10,5	9,6	1657
16,9	10,5	11,1	2527
16,9	10,5	12,3	2353
16,9	10,5	13,5	2070
16,9	9,4	12,3	1006
16,9	10,5	12,3	2353
16,9	12,8	12,3	660
14,3	10,5	12,3	848
15,5	10,5	12,3	1781
16,9	10,5	12,3	2353

Os fluxos otimizados para o filtro de 390 nm foram : ar₁ = 16,9 ml min⁻¹ ; ar₂ = 10,5 ml min⁻¹ e H₂ = 12,3 ml min⁻¹. A escolha foi feita considerando-se a maior área, mas também levando em conta a estabilidade e o ruído da linha base, em todos os experimentos.

Os demais parâmetros otimizados para o filtro de 390 nm e também para o filtro de 610 nm estão resumidos na Tabela XIV.

Tabela XIV – Condições otimizadas para a utilização dos filtros de 610 e 390 nm no detector PFPD

parâmetro otimizado	melhor condição 390 nm	melhor condição 610 nm
H ₂ chama (ml min ⁻¹)	12,3	13,5
ar ₁ chama (ml min ⁻¹)	16,9	17,1
ar ₂ chama (ml min ⁻¹)	10,5	10,6
Voltagem (V)	730	730
Gate delay (ms)	5	3
Gate width (ms)	3	3
Trigger level (mV)	200	200

Observa-se pela Tabela XIV que os únicos parâmetros que afetam a detecção nos diferentes filtros são a composição da chama e o *gate delay*. Há um ligeiro aumento nos fluxos de hidrogênio e ar quando utiliza-se o filtro de 610 nm, porque neste caso a espécie detectada é o hidreto de estanho SnH, cuja formação é favorecida por chamas mais ricas em hidrogênio. Os demais parâmetros não são determinantes na diferenciação entre os filtros de 390 e 610 nm.

Um cromatograma típico obtido com o filtro de 610 nm com soluções padrão mistas de OTs está representado na Figura 56.

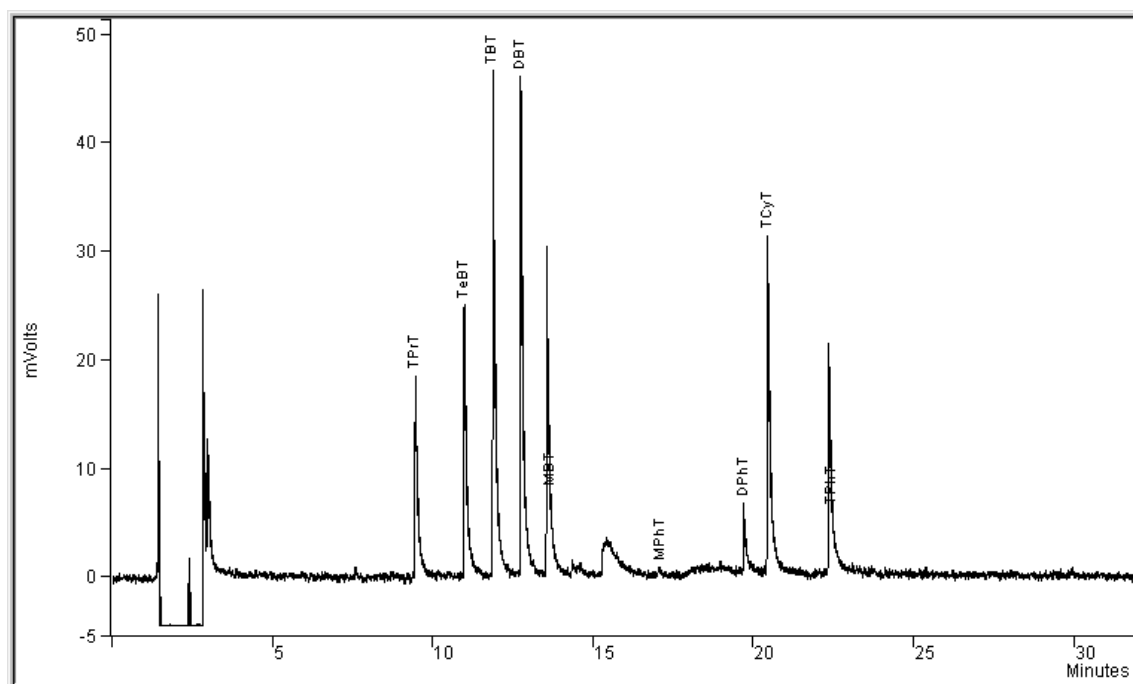


Figura 56 - Cromatograma típico de uma mistura padrão contendo MBT, DBT, TBT, TeBT, MPhT, DPhT, TPhT, TPrT e TCyT derivatizados (com brometo de pentilmagnésio), com concentração nominal de 400 ng g^{-1} , utilizando PFPD com filtro de 610 nm. Coluna capilar SPB-5, modo splitless ($1 \mu\text{l}$), temp. injetor 250°C , temp. detector 300°C , fluxo gás arraste $1,7 \text{ ml min}^{-1}$, programação de temperatura 70°C (1min) $\rightarrow 220^\circ\text{C}$ (10°C/min) $\rightarrow 240^\circ\text{C}$ (2°C/min) $\rightarrow 280^\circ\text{C}$ (10°C/min) (10min).

Um cromatograma típico obtido com o filtro de 390 nm com soluções padrão mistas de OTs está representado na Figura 57.

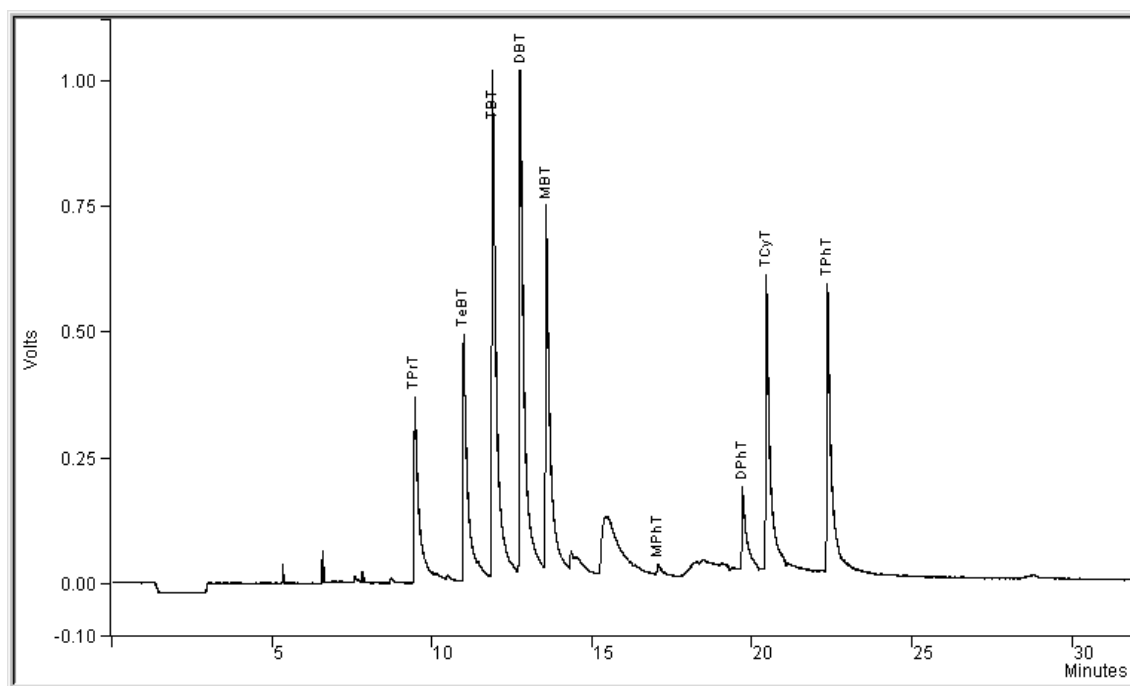


Figura 57 - Cromatograma típico de uma mistura padrão contendo MBT, DBT, TBT, TeBT, MPhT, DPhT, TPhT, TPrT e TCyT derivatizados (com brometo de pentilmagnésio), com concentração nominal de 400 ng g^{-1} , utilizando PFPD com filtro de 390 nm. Coluna capilar SPB-5, modo splitless ($1 \mu\text{l}$), temp. injetor 250°C , temp. detector 300°C , fluxo gás arraste $1,7 \text{ ml min}^{-1}$, programação de temperatura 70°C (1min) $\square$ 150°C (10°C/min) $\square$ 200°C (5°C/min) $\square$ 280°C (10°C/min) (20min).

Construíram-se curvas de linearidade e de calibração para as áreas obtidas com os dois filtros utilizando-se soluções padrão mistas dos OTs. Os limites de detecção e de quantificação do equipamento, determinados a partir destas curvas, estão apresentados na Tabela XV.

Tabela XV - Limites de detecção e quantificação do equipamento GC/PFPD (Varian) utilizando os filtros de 390 nm e de 610 nm para os compostos butílicos e fenílicos de estanho

composto	FILTRO 610 nm		FILTRO 390 nm	
	LD (pg Sn injetado)	LQ (pg Sn injetado)	LD (pg Sn injetado)	LQ (pg Sn injetado)
MBT	5,53	18,43	5,60	18,68
DBT	7,88	26,27	5,29	17,65
TBT	24,24	80,82	9,79	32,62
MPhT	20,75	69,17	20,42	68,07
DPhT	34,05	113,50	21,80	72,66
TPhT	43,78	145,94	3,16	10,54

LD = limite de detecção; LQ = limite de quantificação

Os limites de detecção do equipamento obtidos com o filtro de 390 nm foram ligeiramente menores, o que significa maior sensibilidade. No entanto, com o filtro de 610 nm a banda detectada é a mais intensa do Sn. Além disso, a interferência dos compostos sulfurados é bastante minimizada com a utilização desse filtro, o que compensa a menor sensibilidade. Para as análises das amostras de sedimento utilizou-se portanto o filtro de 610 nm. Os limites de detecção e de determinação do método foram obtidos e estão apresentados na Tabela XVI.

Tabela XVI - Limites de detecção e quantificação do método obtidos por GC/PFPD (Varian) utilizando os filtros de 390 nm e de 610 nm para os compostos butílicos e fenílicos de estanho

composto	FILTRO 610 nm		FILTRO 390 nm	
	LD (ng Sn / g amostra)	LQ (ng Sn / g amostra)	LD (ng Sn / g amostra)	LQ (ng Sn / g amostra)
MBT	2,77	8,31	2,80	8,40
DBT	3,94	11,82	2,65	7,95
TBT	12,12	36,36	4,90	14,70
MPhT	10,38	31,14	10,21	30,63
DPhT	17,03	51,09	10,90	32,70
TPhT	21,89	65,67	1,58	4,74

LD = limite de detecção; LQ = limite de quantificação

A identificação dos picos cromatográficos dos analitos foi feita através da determinação do tempo de retenção relativo (trr), calculados em relação ao padrão interno tetrabutilestanho (TeBT). Os valores calculados para 3 colunas cromatográficas diferentes estão descritos na Tabela XVII.

Tabela XVII – Tempos de retenção relativos para os padrões MBT, DBT, TBT, MPhT, DPhT e TPhT em relação ao padrão interno TeBT, obtidos com diferentes colunas cromatográficas, utilizando-se os detectores fotométrico de chama (FPD) e fotométrico de chama pulsante (PFPD)

coluna cromato-gráfica	TEMPO DE RETENÇÃO RELATIVO (trr) EM RELAÇÃO AO TeBT							
	TPrT	TCyT	MBT	DBT	TBT	MPhT	DPhT	TPhT
SPB-5 (FPD)	-	-	0,268	0,190	0,100	0,464	0,575	0,709
SPB-5 (PFPD)	0,139	0,862	0,235	0,160	0,082	0,552	0,793	1,036
DB-17 (FPD)	0,168 ± 0,001	1,013 ± 0,001	0,277 ± 0,003	0,188 ± 0,001	0,096 ± 0,001	0,649 ± 0,002	0,934 ± 0,001	1,254 ± 0,003
SPB-50 (PFPD)	0,1394 ± 0,0004	0,864 ± 0,001	0,236 ± 0,001	0,1610 ± 0,0004	0,083 ± 0,001	-	0,796 ± 0,001	1,034 ± 0,001
SPB-35 (PFPD)	0,1247 ± 0,0002	0,745 ± 0,001	0,2076 ± 0,0004	0,1417 ± 0,0002	0,0726 ± 0,0001	0,4701 ± 0,0003	0,6671 ± 0,0004	0,872 ± 0,001

IV.3. – Amostragem

IV.3.1. – Salinidade, Temperatura e Potencial Redox das amostras de sedimento

Nos pontos de coleta das amostras de sedimento também foram coletadas amostras de água para a análise de salinidade, para uma possível correlação com a solubilidade dos compostos OTs. Os resultados obtidos estão descritos na Tabela XVIII.

Tabela XVIII – Temperatura, salinidade e potencial redox das amostras de água do mar coletadas em abril e dezembro de 1998

local	amostra	ABRIL 1998		DEZEMBRO 1998		
		Temp (°C)	Salinidade (%)	Temp (°C)	Salinidade (%)	E _n (mV) ^a
Ubatuba	P1U	19,8	32,0	25,5	34,0	-265,0 (209)
	P2U	19,8	34,2	23,3	34,7	-154,5 (210)
	P3U	19,8	34,0	25,0	34,4	-189,3 (213)
	P4U	19,7	34,2	24,0	34,6	-120,0 (226)
	P5U	19,9	33,8	24,2	34,4	-166,8 (208)
São Sebastião	P1SS	19,8	33,7	22,8	35,0	-324,0 (218)
	P2SS	19,9	33,5	22,8	35,0	-332,8 (211)
	P3SS	19,8	32,8	22,8	34,9	-179,6 (207)
	P4SS	19,8	33,8	23,0	34,2	-259,7 (238)
	P5SS	19,8	33,8	23,5	35,1	-156,8 (232)
Guarujá e	P1G	23,7	30,5	25,3	30,0	-397,8 (234)
	P2G	23,4	31,2	25,4	27,3	-417,0 (220)
	P3S	23,4	31,5	24,5	29,6	-244,5 (216)
	P4G	23,5	29,7	25,2	25,5	-416,0 (214)
Santos	P5G	-	-	24,2	32,7	-358,8 (214)
	P6G	-	-	24,2	33,8	-376,0 (212)
	P7S	-	-	23,6	33,9	-280,5 (211)
	P8S	-	-	24,2	32,4	-384,3 (213)
	P9S	-	-	24,2	33,0	-345,5 (212)
Cananéia	P1C	20,8	23,4	25,4	26,1	-295,3 (220)
	P2C	20,8	24,8	25,5	25,3	-347,8 (216)
	P3C	20,9	28,3	25,6	24,8	-307,8 (214)
	P4C	20,8	18,6	25,8	22,3	-223,7 (215)
	P5C	20,9	28,3	25,2	28,9	-375,3 (226)

^A entre parênteses estão os valores da solução de calibração (solução de ZoBell)

Observa-se pela Tabela XVIII que as amostras de Cananéia apresentam salinidade menor, isto porque a região é estuarina, resultado da integração entre as águas do mar e dos rios, fenômeno observado principalmente nos intervalos de maré alta e baixa. Nos demais locais observa-se graus de salinidade característicos de ambientes salinos, e não há variação significativa entre as épocas do ano.

Alguns estudos indicam que a solubilidade dos compostos OTs aparentemente aumenta com o decréscimo da salinidade, e com o aumento da temperatura ⁹⁰. Em regiões

de estuário então a solubilidade dos OTs pode ser maior na água e portanto o processo de acumulação no sedimento pode ocorrer em menor proporção.

A diferença de salinidade entre os pontos de Cananéia e os demais não é tão grande, e portanto não deve promover mudanças significativas nos valores das concentrações dos OTs nos sedimentos.

As medidas de potencial redox indicam um sinal bastante negativo e mostram que em todos os pontos prevalece o ambiente anóxico, e não se observa diferença significativa entre as regiões. Esse ambiente favorece a presença de microorganismos anaeróbios que processam a matéria orgânica, produzindo compostos sulfurados, gerando o forte odor observado no momento da amostragem. Nesses ambientes, a degradação do TBT é favorecida, seguindo as etapas TBT → DBT → MBT → Sn (IV), conforme sugerido por Sarradin ⁹¹. No entanto, não há relação direta entre os valores de maior potencial redox e as maiores concentrações de MBT.

IV.4. – Determinação da umidade e das perdas por calcinação nas amostras de sedimento

Os resultados obtidos na determinação de umidade e das perdas por calcinação das amostras de sedimento estão resumidos na Tabela XIX.

Tabela XIX – Teor de umidade e perdas por calcinação das amostras de sedimento marinho coletadas em abril e dezembro de 1998

amostra	umidade (%)	perdas por calcinação (%)
Ubatuba A	2,0	10,2
Ubatuba D	2,3	11,2
São Sebastião A	2,3	10,3
São Sebastião D	2,4	8,4
Santos A	5,3	13,2
Santos D	4,0	14,2
Guarujá A	3,7	13,1
Guarujá D	3,4	14,1
Cananéia A	2,4	8,1
Cananéia D	3,3	8,8

O valores apresentados na Tabela XIX estão representados na Figura 58.

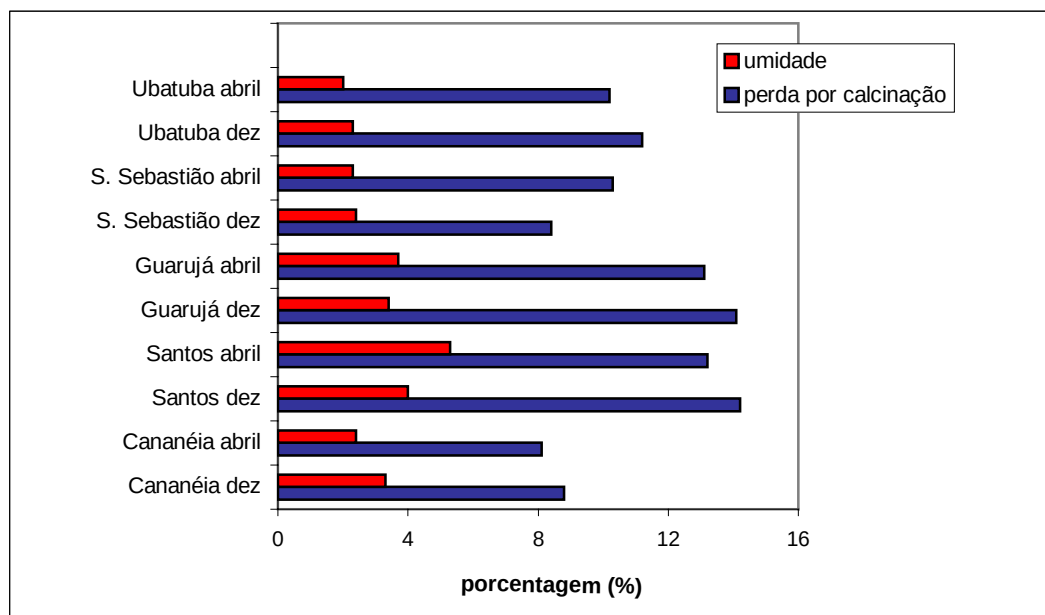


Figura 58 - Perdas por calcinação e teor de umidade observadas nas amostras de sedimento

As porcentagens de umidade obtidas para todas as amostras oscilaram entre 2,0 e 5,3. As amostras de Santos e Guarujá apresentaram maior porcentagem de perda por calcinação, o que sugere que estas amostras devem ser mais ricas em matéria orgânica do que as demais, considerando-se que o material volatilizado é totalmente composto de material orgânico. Os dados de potencial redox também estão de acordo pois estas amostras apresentaram os valores de Eh mais negativos (o que significa ambiente bastante anóxico).

A diferença entre os valores encontrados para os pontos de São Sebastião coletados em abril e dezembro pode ser explicada devido a uma dragagem no terminal do porto por ocasião da realização de uma regata internacional alguns meses antes da segunda amostragem.

Não se observou diferença significativa entre as demais amostras coletadas nas diferentes épocas do ano. O material que permanece no cadinho após a calcinação apresenta aspecto arenoso e de cor alaranjada. Muito provavelmente trata-se de silicatos, óxidos de ferro, de alumínio e de cálcio, como estudado por Sarradin ⁹¹.

A presença de matéria orgânica é um aspecto que favorece a acumulação dos compostos organoestânicos nos sedimentos, como sugerido por Quevauviller ⁹². Por isso é possível encontrarmos valores mais elevados de OTs em Santos e Guarujá.

IV.5. – Análise Elementar das amostras de sedimento

As amostras submetidas à análise elementar foram as mesmas utilizadas na determinação de umidade e na calcinação. Os resultados estão resumidos na Tabela XX.

Tabela XX – Resultados obtidos pela análise elementar

amostra	% nitrogênio	% carbono	% hidrogênio	% enxofre
Ubatuba A	0,31	1,41	1,84	1,44
Ubatuba D	0,30	1,57	1,80	1,60
São Sebastião A	0,37	1,98	*	1,86
São Sebastião D	0,31	1,81	1,89	1,96
Guarujá A	0,47	3,42	1,94	2,27
Guarujá D	0,48	3,63	1,95	2,34
Santos A	0,49	3,62	2,06	2,07
Santos D	0,45	3,45	2,09	2,45
Cananéia A	0,36	1,89	1,94	2,02
Cananéia D	0,35	2,04	2,00	2,16

A = abril 1998 ; D = dezembro 1998; * = não determinado

Dos quatro elementos analisados nota-se que carbono, hidrogênio e enxofre são mais abundantes do que o nitrogênio. Depois do carbono, o enxofre é o elemento que se apresenta em maior concentração. Isto está relacionado ao ambiente anóxico predominante na matriz amostrada, o que favorece a presença de microorganismos sulfato-redutores. A presença de concentrações elevadas de enxofre já era esperada devido ao odor das amostras coletadas e também pelos valores de E_h medidos. Os resultados descritos na Tabela XX estão apresentados na Figura 59.

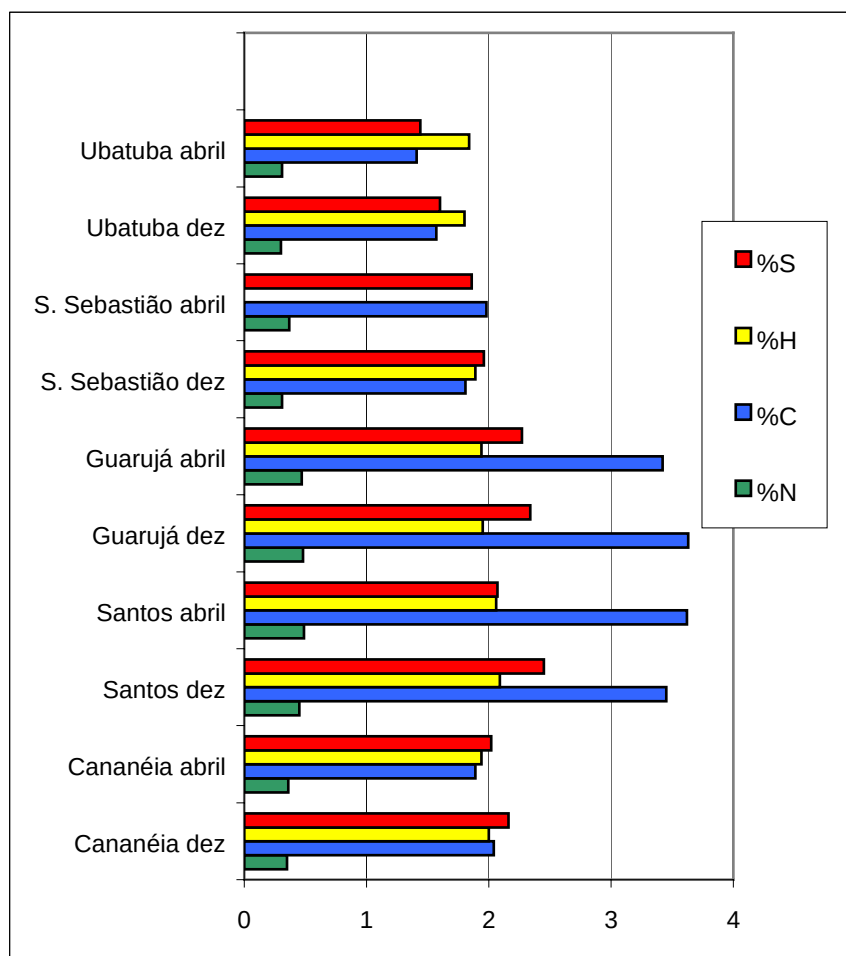


Figura 59 – Resultados de análise elementar da amostras de sedimento

As amostras de Santos e Guarujá apresentaram porcentagens mais elevadas de carbono. É possível que este carbono presente esteja em grande parte na forma orgânica, pois nestes locais não há grande renovação de água já que se trata do canal do porto de Santos e de algumas marinas náuticas localizadas em canais praticamente fechados, e o aporte antrópico de matéria orgânica é mais significativo devido ao tráfego intenso de grandes navios e também da proximidade da orla e do centro das cidades. O mesmo comportamento foi observado para o enxofre.

As porcentagens mais baixas de C e S foram observadas nas amostras de Ubatuba. Neste local a circulação da maré é mais significativa, o sedimento apresenta-se mais arenoso e o odor de enxofre é menos característico que as outras amostras. A distância do centro da cidade é maior que no caso de Santos e Guarujá, e provavelmente o aporte de matéria orgânica é menor.

Os dados obtidos pela análise elementar coincidem com os obtidos na perda por calcinação, ou seja, onde há maior porcentagem de carbono, houve maior perda de material quando aquecido a 500 °C.

IV.6. – Determinação de enxofre por GC/ECD

O teor de enxofre obtido por cromatografia gasosa acoplada ao detector de captura de elétrons foi expresso em ppm e está descrito na Tabela XXI. Estas análises foram feitas no laboratório do Prof. Bayona, em Barcelona. O teor de enxofre pode ajudar a prever a quantidade de dimetildioxirano (DMD) a ser utilizada na oxidação dos compostos sulfurados presentes na amostra. Os alquil-sulfetos sofrem reação rapidamente com 1 equivalente de DMD para produzir o sulfóxido correspondente; na presença de excesso do reagente oxidante, os sulfóxidos são convertidos em sulfonas ⁴⁸.

Esses valores são apenas representativos, já que foi analisado apenas um ponto de cada local.

Estes experimentos não foram repetidos em nosso laboratório pois não foi possível sintetizar o agente oxidante DMD, e portanto a previsão da quantidade a ser utilizada do mesmo na oxidação dos compostos sulfurados nas amostras não foi necessária.

Tabela XXI – Concentração de enxofre nas amostras do litoral paulista

amostra	S $\mu\text{g g}^{-1}$
P1UA	1,34
P1UD	0,86
P1SSA	1,21
P1SSD	2,25
P9SA	2,71
P9SD	1,89
P2GA	2,22
P2GD	0,58
P1CA	2,05
P1CD	0,99
PACS-2	0,73

IV.7. – Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Induzido

Os resultados obtidos pela análise espectrométrica estão representados na Tabela XXII. Utilizou-se um padrão de estanho com concentração de $100 \mu\text{g g}^{-1}$. Considerou-se para o cálculo da concentração apenas as amostras que apresentaram leitura acima do branco. O limite de detecção do equipamento para esta análise foi de $0,342 \mu\text{g g}^{-1}$ e a curva de concentração abrangia a faixa de $0,342 - 120 \mu\text{g g}^{-1}$. A denominação das amostras está descrita na Tabela I.

Tabela XXII - Concentração de Sn em $\mu\text{g g}^{-1}$ em amostras de sedimento coletadas em abril e dezembro/98 no Litoral Paulista

LOCAL	AMOSTRA	CONC. ABRIL ($\mu\text{g Sn / g amostra}$)	CONC. DEZEMBRO ($\mu\text{g Sn / g amostra}$)
Ubatuba	P1U	104,65	781,45
	P2U	852,70	487,84
	P3U	106,63	169,75
	P4U	342,71	355,32
	P5U	483,02	511,42
São Sebastião	P1SS	123,60	291,13
	P2SS	831,55	767,42
	P3SS	236,25	315,75
	P4SS	292,92	229,26
	P5SS	a	a
Guarujá e Santos	P1G	201,09	294,45
	P2G	315,34	221,30
	P3G	576,25	505,90
	P4G	163,04	494,57
	P5G	350,71	a
	P6G	712,10	635,53
	P7S	747,99	645,48
	P8S	516,42	442,36
	P9S	697,60	578,70
Cananéia	P1C	539,90	338,84
	P2C	447,86	375,42
	P3C	96,63	85,78
	P4C	a	a
	P5C	a	a

a = $< 0,342 \mu\text{g g}^{-1}$

Observa-se pela Tabela XXII que os valores de concentração de estanho obtidos para os meses de abril e dezembro estão bastante próximos. Apenas os pontos 1 e 2 de Ubatuba e os pontos 4 e 5 do Guarujá foram discrepantes. Estes desvios podem ocorrer devido à margem de erro que o aparelho de localização GPS oferece, ou seja, nem sempre a coleta é feita exatamente no mesmo ponto. Em geral, os valores encontrados no mês de dezembro foram mais baixos. A Figura 60 apresenta os valores descritos na Tabela XXII.

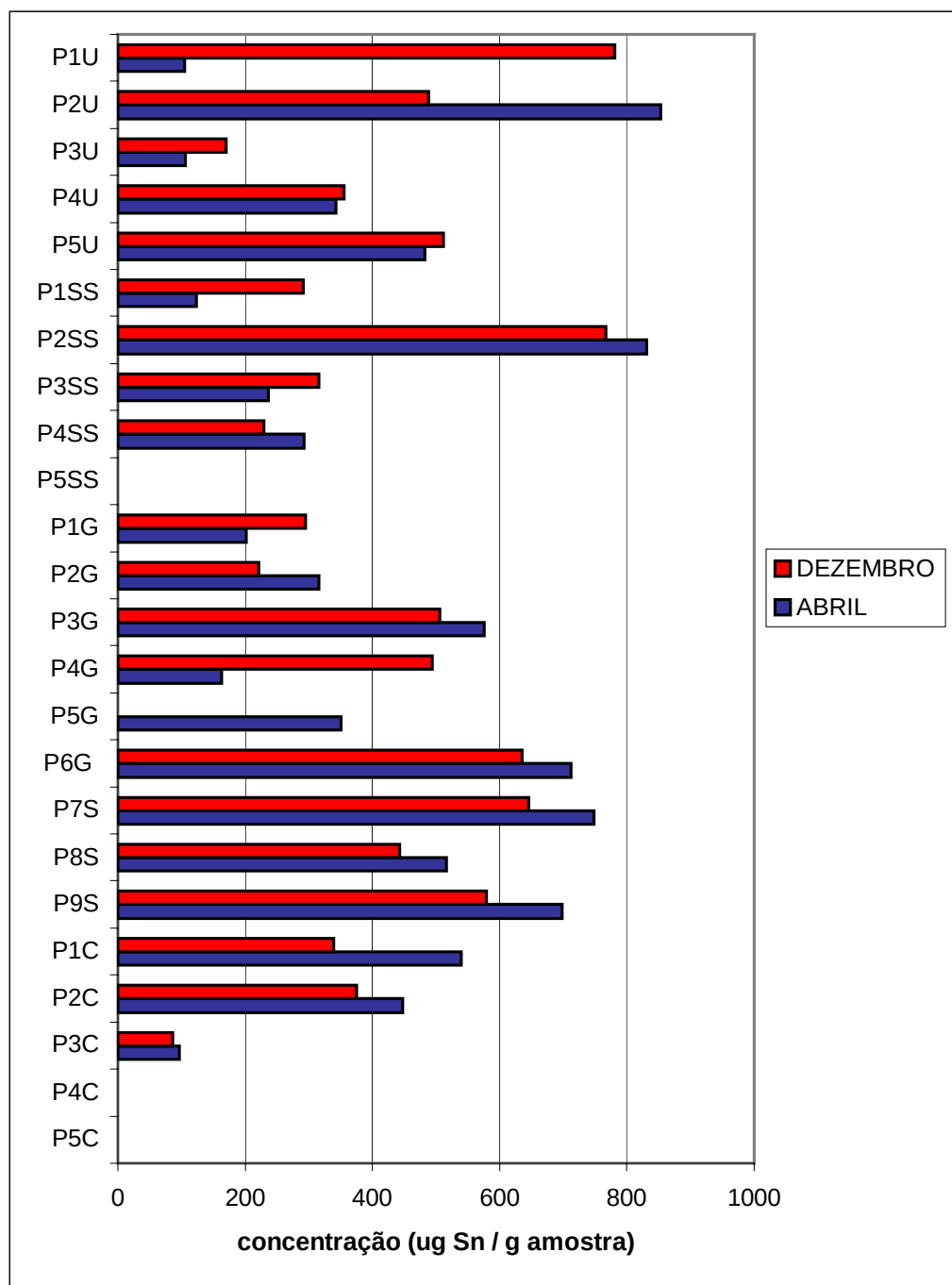


Figura 60 - Concentração de Sn em $\mu\text{g g}^{-1}$ em amostras de sedimento coletadas em abril e dezembro/98 no Litoral Paulista

Para as amostras coletadas na Enseada do Flamengo em Ubatuba, onde está situada uma marina que abriga barcos de médio porte, observa-se que os pontos 1 e 2 apresentam as concentrações de Sn mais altas. Estes pontos estão localizados onde ficam atracados os barcos, uma das fontes de estanho para o ambiente. Próximo ao ponto 2 existe um posto de abastecimento flutuante que também pode ser considerado uma fonte de contaminação. O ponto 3 apresentou concentração de Sn baixa pois está localizado em uma área onde a permanência dos barcos não é contínua. O ponto 4 é o “corredor” de saída dos barcos para o mar aberto, e o ponto 5 apresenta concentração relativamente alta pois está muito próximo aos barcos atracados.

No caso de São Sebastião, todos os pontos apresentaram níveis aparentemente coerentes. Os pontos 1, 2, 3 e 4, localizados dentro da área de maior movimento dos navios e também da balsa de travessia para Ilhabela, apresentaram níveis médios de concentração de Sn. O ponto 5, bastante distante do porto, apresentou concentração abaixo do nível de detecção.

Todas as amostras coletadas em Santos e Guarujá apresentaram concentração de Sn relativamente altas. O ponto que apresentou menor concentração foi o Iate Clube de Santos. No ponto 3, o terminal pesqueiro, observou-se concentração um pouco elevada, que pode ser explicada pela presença de alguns instrumentos utilizados na pesca (como os pesos utilizados nas redes por exemplo) que são feitos de material que contém estanho. Os pontos de maior concentração, como esperado, encontram-se no canal do porto.

Para as amostras de Cananéia, os dois primeiros pontos, localizados na frente da base do IO e entre a balsa e o Ceagesp, apresentaram concentração de Sn um pouco elevadas. Nesses pontos existe grande movimentação de barcos de pesca, e novamente pode ocorrer contaminação por conta dos materiais utilizados nesta atividade. Também é provável que as balsas de travessia para Ilha Comprida sejam protegidas contra incrustação com alguma tinta contendo compostos estânicos. Os outros pontos estão distantes da área de movimentação de barcos e por isso apresentaram níveis muito baixos ou não detectáveis.

Tabela XXIII – Comparação entre a quantidade total de compostos butílicos, a quantidade de Sn IV total, as perdas por calcinação e a porcentagem de carbono presentes nas amostras de sedimento coletadas em dezembro de 1998

local	amostra	$\Sigma BT (\mu g\ g^{-1})$	Sntotal ($\mu g\ g^{-1}$)	$\Sigma BT / Sn(IV)_{total}$ (%)	perdas por calcinação (%)	% carbono
Ubatuba	P1UD	0,399	781,45	0,05	11,2	1,57
	P2UD	0,231	487,84	0,05		
	P3UD	0,139	169,75	0,08		
	P4UD	0,0446	355,32	0,01		
São Sebastião	P1SSD	0,463	291,13	0,16	8,4	1,81
	P2SSD	0,396	767,42	0,05		
	P3SSD	0,239	315,75	0,08		
	P4SSD	0,0971	229,26	0,04		
Guarujá e Santos	P1GD	1,343	294,45	0,46	14,2	3,45
	P2GD	2,092	221,30	0,95		
	P3GD	0,920	505,90	0,18		
	P4GD	0,783	494,57	0,16		
	P5GD	0,250	a	-		
	P6G D	0,432	635,53	0,07		
	P7SD	0,565	645,48	0,09		
	P8SD	1,069	442,36	0,24		
	P9SD	0,523	578,70	0,09		
Cananéia	P1CD	0,0772	338,84	0,02	8,8	2,04
	P2CD	0,0631	375,42	0,02		
	P3CD	0,0860	85,78	0,10		
	P4CD	0,0410	a	-		
	P5CD	0,0372	a	-		

$\Sigma BT = MBT + DBT + TBT$

Observa-se pela Tabela XXIII que há uma correlação entre as perdas por calcinação, a porcentagem de carbono e a relação $\Sigma BT/Sn(IV)_{total}$. Aonde a relação é maior, a quantidade de matéria orgânica também é maior, o que confirma a preferência dos compostos OTs por este tipo de ambiente.

IV.8. – Determinação dos OTs nas amostras de sedimento

IV.8.1. – Tratamento das amostras com a metodologia A

As primeiras amostras de sedimentos foram tratadas seguindo a metodologia A. Foram analisadas 10 amostras coletadas em abril de 1998, sendo 2 pontos de cada localidade, e um material de referência. O sedimento de referência foi extraído em triplicata e as demais amostras com uma única extração. A quantificação foi feita pelo método do padrão interno, utilizando-se o tetrabutilestanho (TeBT) para tal, com concentração de 100 ng g^{-1} . As concentrações dos analitos nas amostras foram obtidas através da interpolação da razão área obtida / área padrão interno na equação da reta do padrão. Os resultados estão resumidos na Tabela XXIV.

As amostras foram injetadas no GC/PFPD Varian 3800 do laboratório do IQ/Unesp inicialmente no modo de operação com filtro de 390 nm. No entanto, como neste comprimento de onda também ocorre a emissão de enxofre, houve muita interferência, e alguns analitos em algumas amostras não puderam ser quantificados devido à co-eluição de compostos sulfurados. A Figura 61 e a

Figura 62 apresentam os cromatogramas da amostra P2G e do material de referência, respectivamente, obtidos com o filtro de 390 nm.

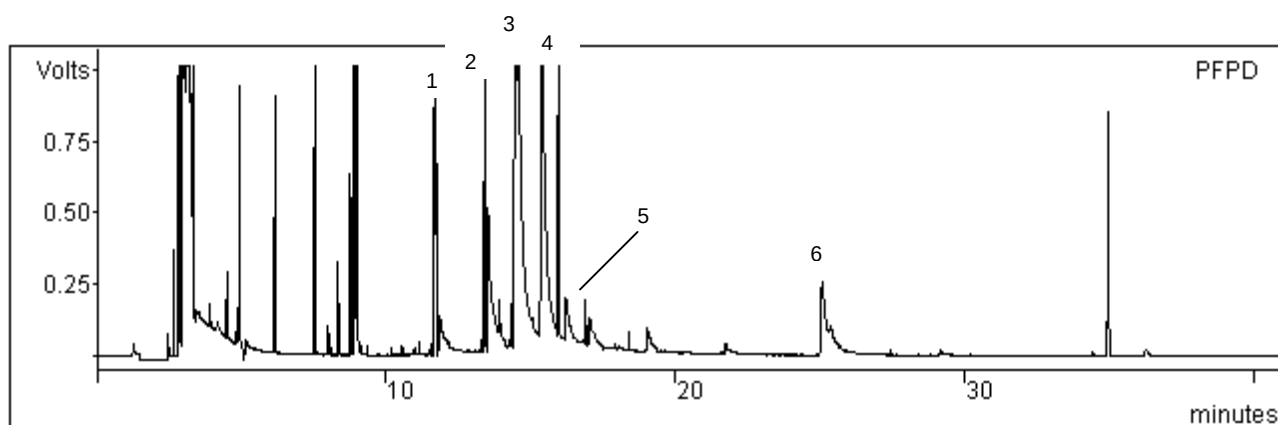


Figura 61 – Cromatograma da amostra P2G, analisada utilizando-se a metodologia A, obtido no GC/PFPD com filtro de 390 nm, coluna SPB-5, programação de temperatura 70°C (1min) $\rightarrow 150^{\circ}\text{C}$ ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) $\rightarrow 200^{\circ}\text{C}$ ($5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) $\rightarrow 280^{\circ}\text{C}$ ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) (20min), identificação dos picos : 1-TPrT; 2-TeBT; 3-TBT; 4-DBT; 5-MBT; 6-TCyT.

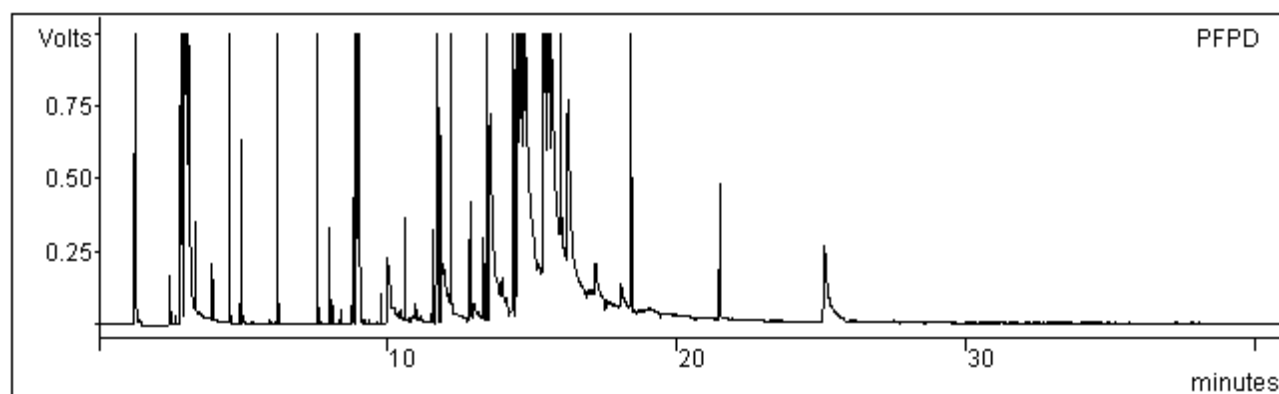


Figura 62 - Cromatograma do material de referência PACS-2, analisado utilizando-se a metodologia A, obtido no GC/PFPD com filtro de 390 nm, coluna SPB-5, programação de temperatura 70°C (1min) $\square$ 150°C (10°C/min) $\square$ 200°C (5°C/min) $\square$ 280°C (10°C/min) (20min), identificação dos picos : 1-TPrT; 2-TeBT; 3-TBT; 4-DBT; 5-MBT; 6-TCyT.

Observa-se claramente que é inviável fazer a quantificação dos compostos butílicos, que eluem na faixa de 13 a 17 minutos, nos cromatogramas obtidos com filtro de 390 nm, pois as amostras são ricas em matéria orgânica e compostos sulfurados. No cromatograma da Figura 62 é impossível identificar os picos dos analitos de interesse.

Os resultados apresentados na Tabela XXIV foram obtidos com o filtro de 390 nm, e portanto a integração dos picos foi comprometida devido à interferência dos compostos sulfurados.

Tabela XXIV – Concentrações de OTs em amostras de sedimento do litoral paulista coletadas em abril de 1998, analisadas utilizando-se a metodologia A. Injeção feita em GC/PFPD com filtro de 390 nm.

local	amostra	MBT (ng g ⁻¹)	DBT (ng g ⁻¹)	TBT (ng g ⁻¹)	DPhT (ng g ⁻¹)	TPhT (ng g ⁻¹)
	PACS-2	348,0 ± 47,2 (13,6) ^a	c	c	e	f
Ubatuba	P1U	67,8	12,2	19,0	22,1	1,7
	P2U	23,5	d	16,3	e	f
São Sebastião	P1SS	20,8	12,9	18,6	e	f
	P2SS	27,9	c	c	e	f
Guarujá	P1G	294,7	23,5	44,4	27,6	6,3
	P2G	50,7	c	c	17,3	f
Santos	P7S	c	6,9	c	e	f
	P9S	c	8,5	18,5	e	f
Cananéia	P1C	13,5	d	16,0	e	f
	P2C	b	d	16,1	e	f

^a valor de referência = 300 ng g⁻¹, entre parênteses está o c.v. em %; b = < 2,8 ng g⁻¹; c = não quantificado (devido à co-eluição de compostos sulfurados); d = < 2,65 ng g⁻¹; e = < 10,90 ng g⁻¹; f = < 1,58 ng g⁻¹

IV.8.2. – Tratamento das amostras com a metodologia B

A metodologia B começou a ser utilizada durante o estágio feito no laboratório do Prof. Bayona, em Barcelona. Esta metodologia é um aprimoramento da metodologia A, obtido após vários estudos ⁴⁵, com o objetivo de melhorar a eficiência da extração e as recuperações dos “surrogates”. Na extração, o volume de tolueno utilizado passou a ser 10 ml e para melhorar a extração dos compostos mais polares, utilizou-se o agente complexante APDC. Na etapa de evaporação do solvente, este não foi eliminado totalmente para evitar perdas dos analitos. Para a eliminação dos compostos sulfurados, utilizou-se o agente oxidante DMD, seguido de cleanup com alumina.

As amostras analisadas foram as seguintes : ponto 1 Ubatuba de abril (P1UA), ponto 2 Guarujá de abril (P2GA), ponto 1 São Sebastião de abril (P1SSA) e o sedimento de referência PACS-2.

O tratamento seguiu o fluxograma da Figura 49, utilizando-se APDC na partição do extrato. Para a oxidação dos compostos sulfurados utilizou-se aproximadamente 6 ml (em cada amostra) de DMD recém preparado com concentração de 80,7 mM.

A Figura 63 mostra o cromatograma obtido para a amostra P2G depois da oxidação dos compostos sulfurados com DMD. A injeção foi feita no GC-FPD do laboratório do Prof. Bayona, em Barcelona.

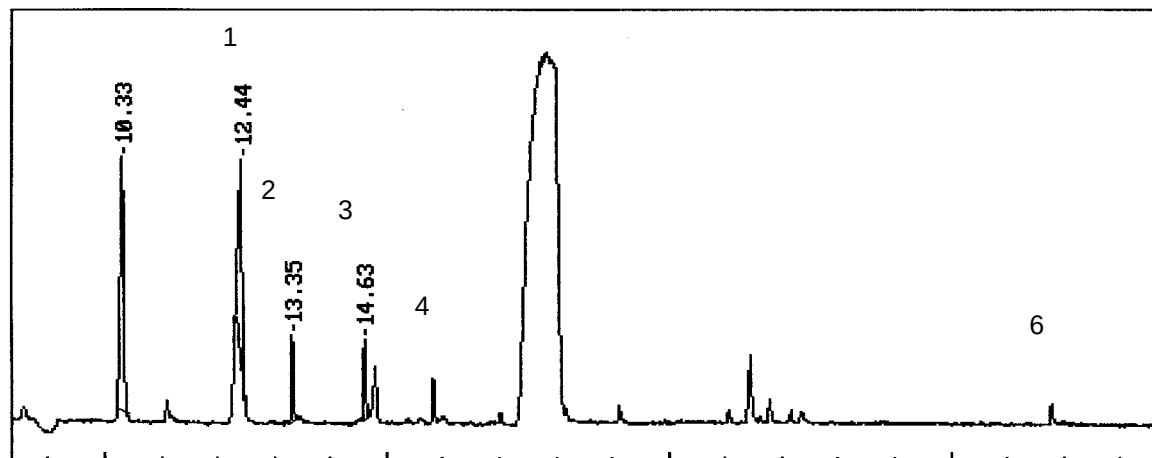


Figura 63 - Cromatograma da amostra P2G, analisada pela metodologia B, obtido no GC/FPD Carlo Erba com filtro de 610 nm (após oxidação com DMD), em Barcelona. 1-TPrT; 2-TeBT; 3-TBT; 4-DBT; 5-MBT; 6-TCyT. Coluna DB-17, prog, temp. 70°C (1min) $\square$ 280°C (8°C/min) (10 min), temp, injetor 250°C, temp. detector 280 °C, fluxo gás arraste 2,4 ml min⁻¹.

As concentrações obtidas, corrigidas para recuperações de 30 a 80%, estão na Tabela XXV.

Tabela XXV – Concentrações de OTs em amostras de sedimento do litoral paulista coletadas em abril de 1998, analisadas utilizando-se a metodologia B. Injeção feita no GC/FPD Carlo Erba com filtro de 610 nm.

LOCAL	AMOSTRA	MBT ($\eta\text{g g}^{-1}$)	DBT ($\eta\text{g g}^{-1}$)	TBT ($\eta\text{g g}^{-1}$)
Ubatuba	P1UA	199,0	188,3	153,1
S. Sebastião	P1SSA	23,5 $\pm$ 1,2 (5,0)	58,7 $\pm$ 6,5 (11,0)	91,8 $\pm$ 5,2 (5,6)
Guarujá	P2GA	168,1 $\pm$ 26,9 (16,0)	300,8 $\pm$ 44,0 (14,6)	388,7 $\pm$ 55,9 (14,4)
	PACS-2	407,7 ^a	1275,8 ^b	971,6 ^c

a = valor de informação 300 $\eta\text{g g}^{-1}$; b = valor certificado 1090 $\pm$ 150 $\eta\text{g g}^{-1}$; c = valor certificado 980 $\pm$ 130 $\eta\text{g g}^{-1}$; entre parênteses estão os c.v. em %

Pode-se observar pela Tabela XXV que os valores de concentração obtidos pela nova metodologia são mais elevados que aqueles obtidos antes do estágio em Barcelona, descritos na Tabela XXIV. Pode-se inferir que o método foi bastante aprimorado, sendo estes os valores mais próximos do esperado. A oxidação do enxofre com DMD permitiu quantificar os picos dos analitos cujas áreas cromatográficas não puderam ser integradas antes por causa da interferência e da co-eluição dos compostos sulfurados.

A amostra de Ubatuba (P1UA) apresentou concentração de MBT maior que a de TBT, o que sugere uma situação de ambiente anóxico, que favorece a degradação do TBT.

Na amostra do Guarujá (P2GA) as concentrações de TBT são maiores que as de DBT e MBT. Apesar do ambiente anóxico, acredita-se que o aporte do composto trissubstituído (que está nas tintas antiincrustantes) é bastante elevado por se tratar de uma marina de embarcações de lazer, com grandes barcos cujos proprietários têm condições de utilizar este tipo de tinta. Concentrações mais altas de TBT podem significar também uma contaminação mais recente, ou seja, não houve tempo ainda para a degradação (levando a DBT e MBT).

A amostra de São Sebastião (P1SSA) apresentou valores relativamente baixos por se tratar de um grande porto comercial. Este porto apresenta grande circulação de água pela ação das marés por ser mais aberto que o porto de Santos, por exemplo. Esse fato favorece maior dispersão dos poluentes.

A validação do método foi feita pela extração e quantificação de um sedimento de referência certificado para os compostos butílicos pelos laboratórios do NRC (National Research Council Canada) e identificado como PACS-2. As concentrações obtidas para o sedimento certificado PACS-2 estão bem próximas dos valores certificados. Para o composto DBT o valor obtido foi de $1275,8 \text{ ng g}^{-1}$ e o certificado é de $1090,0 \pm 150 \text{ ng g}^{-1}$, e para o composto TBT o valor obtido foi de $971,6 \text{ ng g}^{-1}$ e o certificado é de $980 \pm 130 \text{ ng g}^{-1}$. Os valores estão em acordo, o que significa que o método foi aplicado satisfatoriamente nas amostras analisadas e a precisão e a exatidão do procedimento analítico foram asseguradas.

Os compostos fenílicos não foram detectados nestas amostras.

Uma das sugestões do Prof. Bayona ao final do estágio foi uma melhor homogeneização das amostras, utilizando-se para isso uma peneira mais fina, já que estas foram peneiradas com malha de $250 \mu\text{m}$. O recomendado pela União Européia é analisar a porção menor que $100 \mu\text{m}$. Alguns estudos mostraram que os OTs estão associados principalmente à fração mais fina, denominada lama (que compreende as frações silte e argila), e estão presentes em menor proporção na areia (fração acima de $100 \mu\text{m}$)¹⁵.

IV.8.3. – Tratamento das amostras com a metodologia C

A seguir estão apresentados os valores de concentração de OTs obtidos utilizando-se a metodologia C, com injeções feitas no GC-PFPD com filtro de 610 nm, do laboratório do IQ-Unesp. Seguindo a sugestão do Prof. Bayona, as amostras foram homogeneizadas novamente utilizando-se uma peneira de 106 μm .

Passamos então a utilizar uma coluna de média polaridade (50%fenilmetilpolisiloxano) SPB-50, e a programação de temperatura descrita na Figura 64, que permite um tempo de análise mais curto.

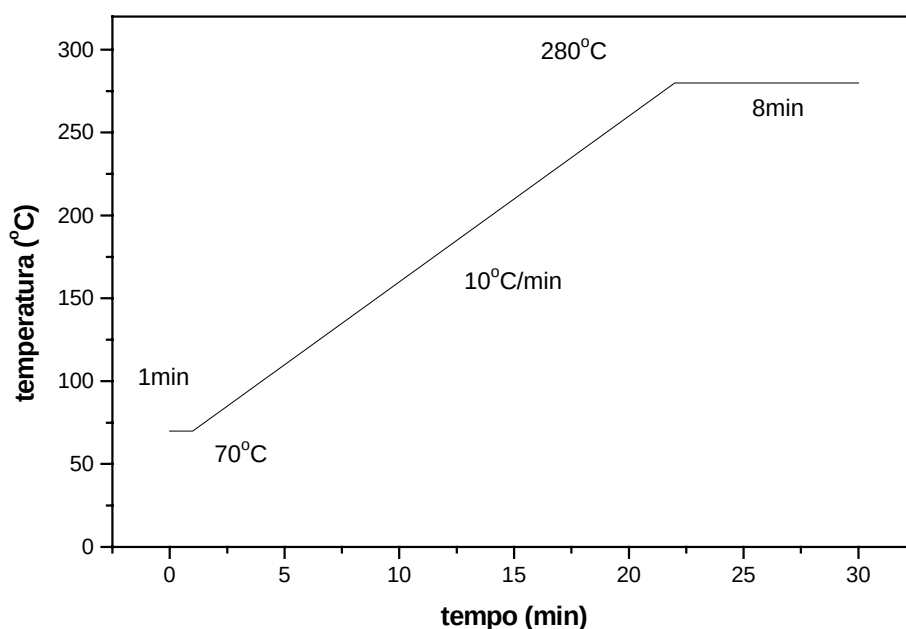


Figura 64 – Programação de temperatura utilizada na análise dos OTs nas amostras de sedimento, utilizando-se coluna SPB-50, e GC-PFPD Varian com filtro de 610 nm.

Não foi possível reproduzir em nosso laboratório as condições para a síntese do dimetildioxirano (DMD). A síntese foi repetida inúmeras vezes, todas sem sucesso. No entanto, felizmente, foi possível integrar os picos dos analitos satisfatoriamente pois não houve co-eluição com os compostos sulfurados e a quantificação foi feita com segurança.

Na etapa final do trabalho, as amostras foram analisadas em uma coluna cromatográfica SPB-35, pois a antiga SPB-50 foi danificada. A programação de temperatura utilizada foi a da Figura 64.

Estão apresentadas inicialmente as amostras de abril de 1998. Foram analisadas apenas 9 amostras, por motivo de escassez de tempo. Os resultados estão resumidos na Tabela XXVI. Os valores estão corrigidos com recuperações de 50 a 90%.

Tabela XXVI – Concentrações de OTs obtidas nas amostras de sedimento coletadas em abril/98 no litoral paulista, por GC/PFPD (Varian) com filtro de 610 nm, utilizando-se a metodologia C

local	amostra	MBT (ng g ⁻¹)	DBT (ng g ⁻¹)	TBT (ng g ⁻¹)	MPhT (ng g ⁻¹)	DPhT (ng g ⁻¹)	TPhT (ng g ⁻¹)
Ubatuba	P2UA	35,8 (19,6)	36,75	c	d	e	f
São	P2SSA	27,80 (16,5)	55,65 (8,4)	17,89	d	e	f
Sebastião	P4SSA	a	21,23 (11,2)	57,78	d	e	f
Santos	P6SA	14,53 (8,9)	42,05	49,84	d	194,29	f
	P7SA	32,79 (6,3)	57,89 (14,6)	21,88 (5,6)	d	e	f
	P8SA	85,48 (1,4)	96,26 (12,2)	197,44 (12,4)	d	114,69	f
Guarujá	P1GA	367,22 (1,6)	124,37 (11,1)	223,66 (7,3)	-	-	139,84 (4,5)
Cananéia	P1CA	a	15,61 (2,1)	17,82	d	e	f
	P2CA	a	12,60 (0,04)	15,90	d	e	f

Entre parênteses estão os valores dos cv em % ; a = < 2,77 ng g⁻¹ ; b = < 3,94 ng g⁻¹ ; c = < 12,12 ng g⁻¹ ; d = < 10,38 ng g⁻¹ ; e = < 17,03 ng g⁻¹ ; f = < 21,89 ng g⁻¹

Observa-se pela Tabela XXVI que os valores de concentração obtidos para os pontos do Guarujá e de Santos foram os mais elevados, como esperado. Os pontos do Guarujá são marinas de barcos esportivos onde são feitas além das limpezas anuais dos cascos, as pinturas com as tintas antiincrustantes. Os pontos de Santos estão localizados no canal do porto, com elevado movimento de navios de várias nacionalidades.

As concentrações obtidas para os pontos de Cananéia foram as mais baixas, novamente como esperado pois ali predominam barcos de pesca, havendo portanto menor utilização dessas tintas, que são de custo elevado.

Na maioria dos pontos há a predominância das espécies monobutil e dibutilestanho (MBT e DBT), isto devido ao ambiente anóxico e rico em matéria orgânica que favorece a degradação do composto tributilestanho (TBT).

A Figura 65 mostra o cromatograma obtido para a amostra P2UA.

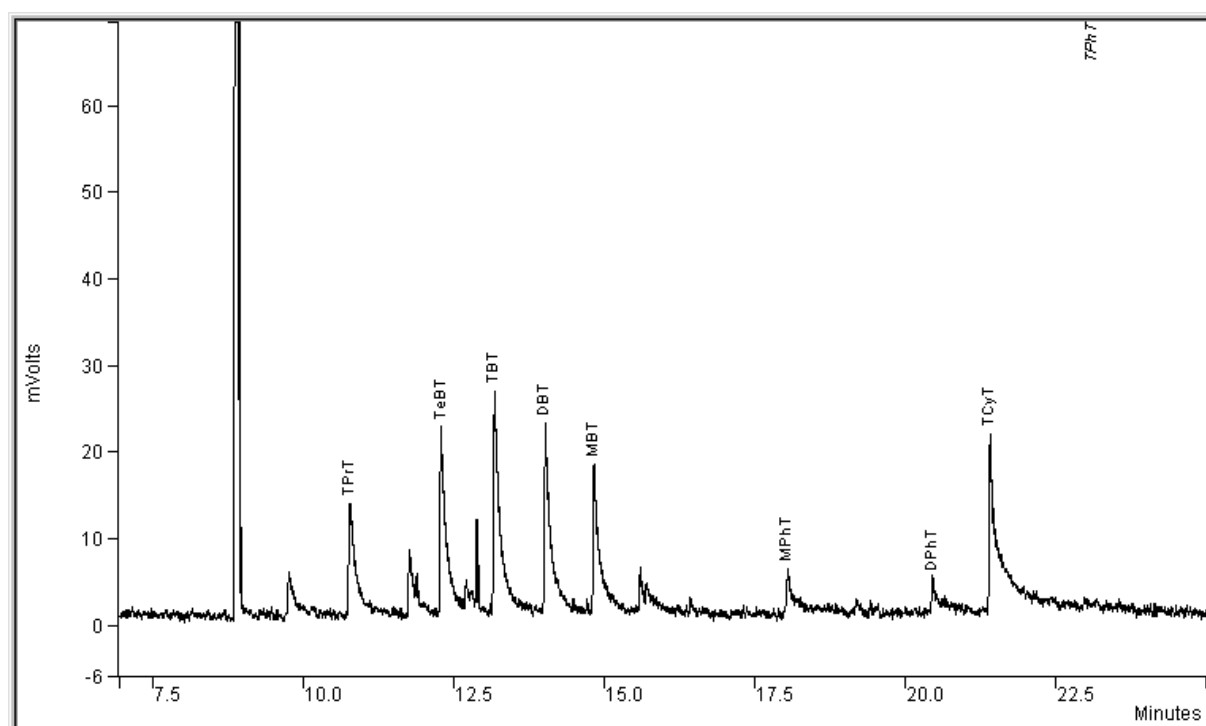


Figura 65 – Cromatograma da amostra P2UA, analisada utilizando-se a metodologia C, obtido por GC/PFPD com filtro de 610 nm. Coluna SPB-35, prog. temp. 70°C (1min) $\square$ 280°C (10°C/min) (8 min), temp. injetor 250°C, temp. detector 300 °C, fluxo gás arraste 1,7 ml min⁻¹.

Observa-se na Figura 65 um cromatograma que permitiu a integração de todos os picos dos analitos, mesmo ter sido utilizado o agente DMD para a oxidação dos compostos sulfurados. O filtro de 610 nm foi bastante seletivo e permitiu a quantificação dos OTs sem interferências.

A Figura 66 apresenta os níveis de concentração de OTs obtidos nas amostras de abril de 1998.

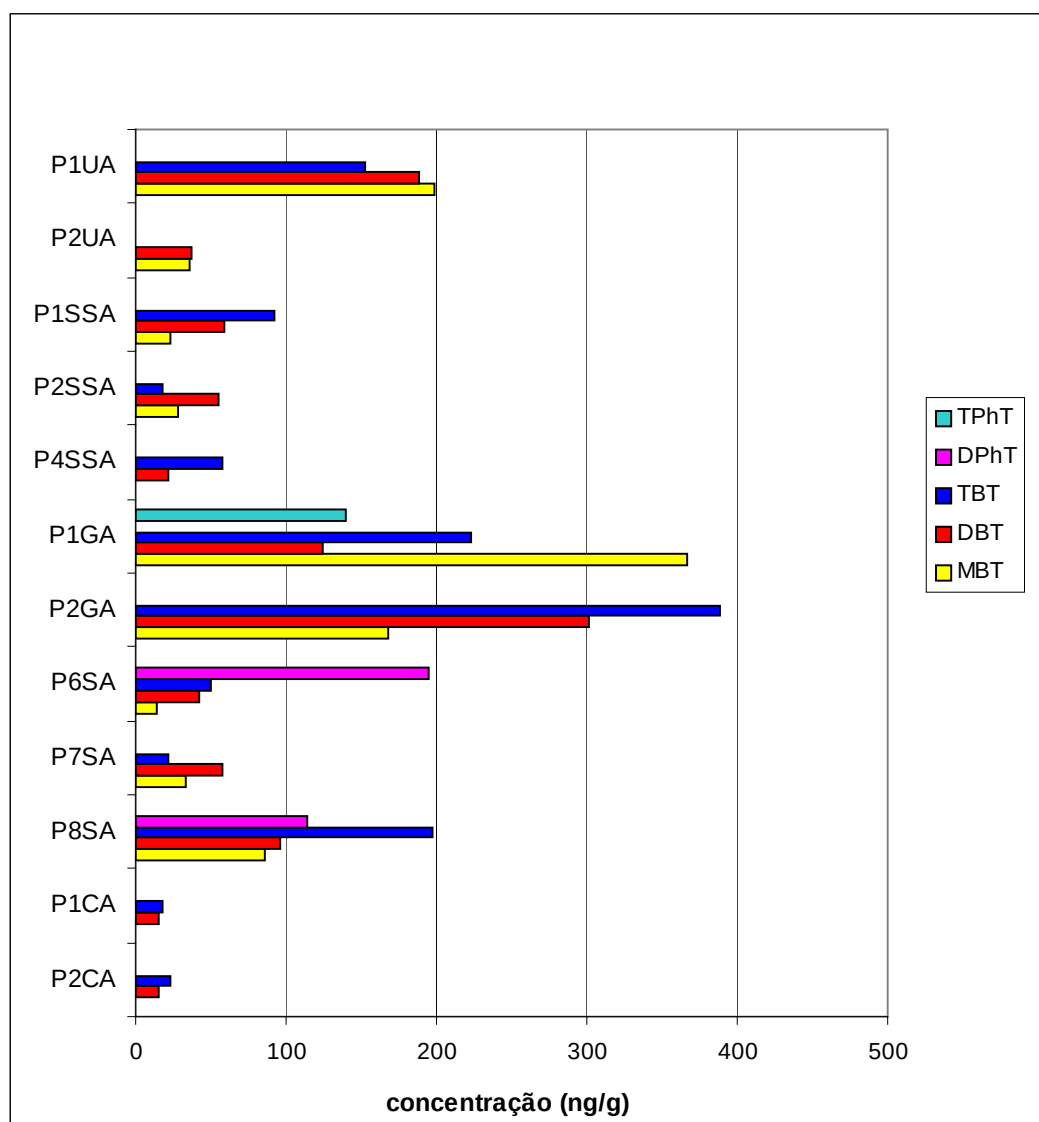


Figura 66 - Concentrações de OTs obtidas por GC/PFPD com filtro de 610 nm nas amostras de sedimento coletadas em abril/98, analisadas com a metodologia C

A seguir estão descritos os valores de concentração de OTs encontrados nas amostras coletadas em dezembro de 1998. Os resultados estão na Tabela XXVII.

Tabela XXVII - Concentrações de OTs obtidas por GC/PFPD com filtro de 610 nm nas amostras de sedimento coletadas em dezembro/98 no litoral paulista, utilizando-se a metodologia C

local	amostra	MBT (ng g ⁻¹)	DBT (ng g ⁻¹)	TBT (ng g ⁻¹)	MPhT (ng g ⁻¹)	DPhT (ng g ⁻¹)	TPhT (ng g ⁻¹)
Ubatuba	P1UD	78,14 (5,7)	153,48 (9,8)	167,75 (7,2)	d	16,05	16,88
	P2UD	46,34 (13,3)	73,46 (3,6)	110,96 (3,2)	42,37 (7,0)	35,83 (10,8)	f
	P3UD	17,50	27,58 (12,1)	94,05 (6,9)	d	e	f
	P4UD	a	8,22	36,38 (8,9)	d	e	f
São Sebastião	P1SSD	50,55 (4,6)	119,61 (11,0)	292,96 (9,7)	d	e	f
	P2SSD	30,32 (17,0)	126,92 (18,9)	238,55 (17,4)	d	19,00 (14,1)	f
	P3SSD	11,60 (15,9)	51,35 (11,7)	175,61 (12,9)	d	e	f
	P4SSD	a	16,7 (4,7)	80,40 (12,0)	d	e	f
	P5SSD	a	b	c	d	e	f
Guarujá e Santos	P1GD	256,08 (15,6)	325,11 (13,3)	762,30 (4,0)	d	97,59 (3,0)	79,52 (2,6)
	P2GD	a	703,80 (18,5)	1388,23 (12,4)	d	13,45 (10,1)	13,58 (6,1)
	P3SD	63,70 (10,6)	215,74 (4,3)	640,07 (0,7)	d	e	f
	P4GD	158,43 (2,6)	235,31 (9,5)	389,33 (8,1)	d	e	f
	P5GD	a	50,00 (4,7)	199,81 (2,9)	d	e	f
	P6SD	a	86,93 (10,8)	344,78 (9,6)	d	e	f
	P7SD	44,04 (12,6)	159,09 (4,3)	362,04 (3,0)	d	e	f
	P8SD	58,25 (17,3)	309,65 (4,9)	700,76 (8,3)	d	e	f
	P9SD	51,75 (11,8)	107,64 (5,4)	363,35 (7,0)	d	e	f
Cananéia	P1CD	a	b	77,17 (6,0)	d	e	f
	P2CD	a	18,37 (6,9)	44,75 (3,7)	d	e	f
	P3CD	a	16,89	69,13 (16,2)	d	e	f
	P4CD	a	b	37,85 (15,2)	d	e	f
	P5CD	a	b	33,45 (15,8)	d	e	f
	PACS-2 P (utilizado p/ validação)	334,01 (5,9)	1030,94 (6,1)	786,09 (4,4)	nc	nc	nc

Entre parênteses estão os valores dos cv em % ; a = < 2,77 ng g⁻¹ ; b = < 3,94 ng g⁻¹ ; c = < 12,12 ng g⁻¹ ; d = < 10,38 ng g⁻¹ ; e = < 17,03 ng g⁻¹ ; f = < 21,89 ng g⁻¹ ; P valor de informação p/ MBT = 300 ng g⁻¹ , valor certificado de referência p/ DBT = 1090 ± 150 ng g⁻¹ , valor certificado de referência p/ TBT = 980 ± 130 ng g⁻¹ , nc = não certificado

A Figura 67 apresenta os níveis de concentração de OTs obtidos nas amostras de sedimento coletadas em dezembro.

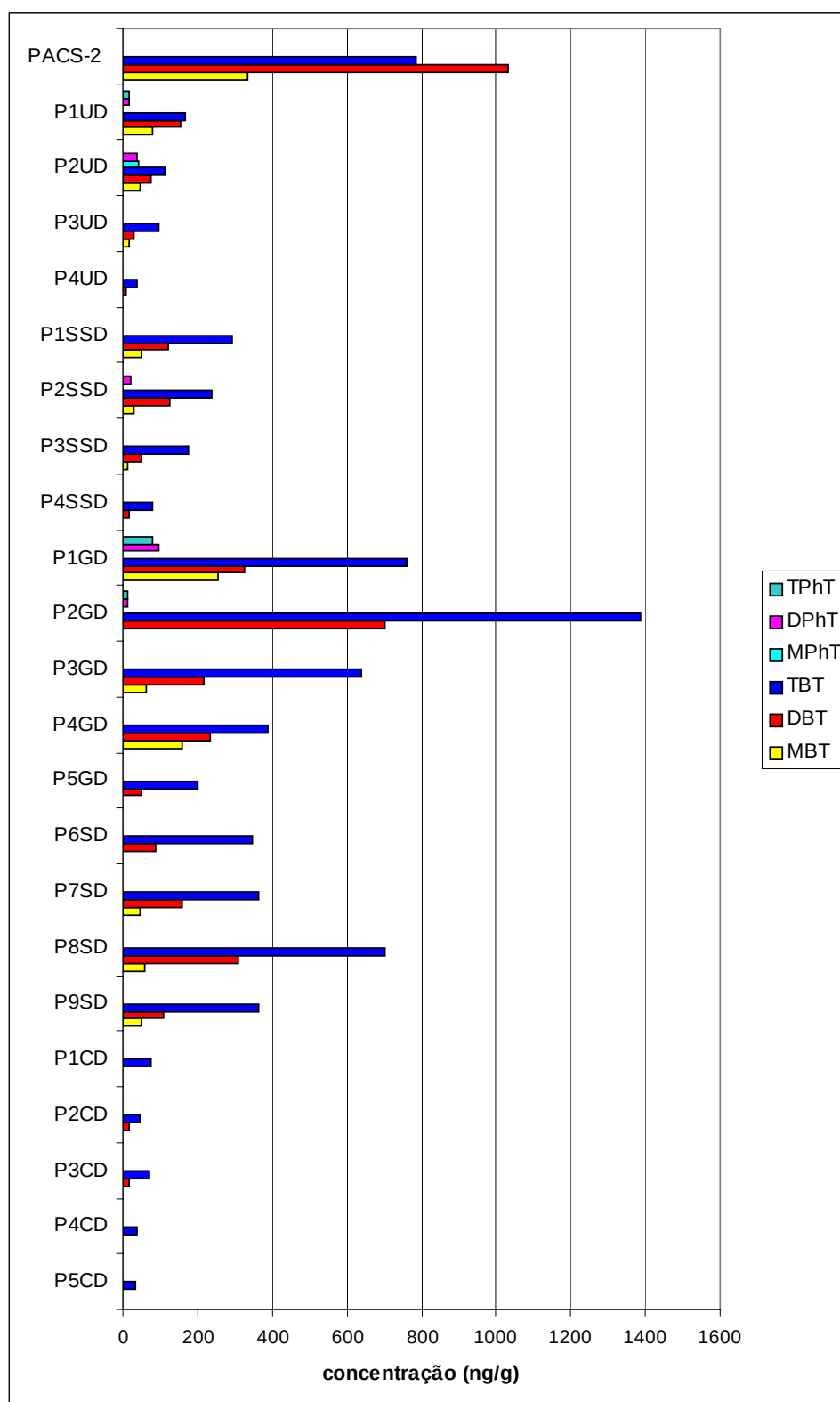


Figura 67 - Concentrações de OTs obtidas nas amostras de sedimento coletadas em dezembro/98, utilizando-se a metodologia C

Os extratos das amostras P1GD, P2GD, P3SD e P8SD tiveram que ser diluídos para poderem ser quantificados com a curva de calibração, que foi construída com concentrações de 10 a 500 ng g⁻¹.

Em Ubatuba, os pontos 1 e 2, onde os barcos ficam atracados, apresentaram as maiores concentrações de TBT. Neste local, a movimentação é de aproximadamente 70-90 barcos de no máximo 50 pés. Os sedimentos deste local são mais arenosos, favorecendo menos a acumulação dos compostos OTs.

No porto de São Sebastião, observou-se que os valores mais altos de TBT ocorreram nos pontos de maior movimento dos barcos e navios, próximos ao pier. Nos pontos mais afastados os níveis foram mais baixos, como esperado.

As amostras P1GD, P2GD, P3SD e P8SD, referentes à Marina Pier 26 (movimentação de cerca de 800 barcos por ano), Marina Astúrias, Terminal Pesqueiro de Santos e Armazém 1 do canal do Porto respectivamente, apresentam os valores mais elevados de TBT e a amostra P2CD, de Cananéia, apresenta o mais baixo. O volume de tráfego de embarcações é muito maior no porto (no Porto de Santos foram 3600 navios no ano de 1998) e nas marinas do que em Cananéia, onde a maior parte dos barcos é de pesca.

Os níveis de concentração encontrados nas amostras de Ubatuba e de São Sebastião representam locais de contaminação média, onde a concentração de TBT varia de 60 a 200 ng g⁻¹, segundo a classificação feita por Waite ⁹³. Ainda seguindo esta classificação, a região dos pontos do Guarujá e de Santos representam locais altamente contaminados, com concentrações de TBT variando de 300 a 1000 ng g⁻¹. E Cananéia representa uma região com contaminação leve, onde a concentração de TBT varia de 10 a 50 ng g⁻¹.

Os compostos fenílicos DPhT e TPhT foram observados em poucas amostras. O trifenilestanho (TPhT) apareceu como substituto do tributilestanho (TBT) quando este último foi proibido na Europa e Estados Unidos. No entanto, como no Brasil ainda não existe legislação que proíba a utilização de TBT, não espera-se encontrar níveis de TPhT significativo nas amostras coletadas.

Observam-se na Tabela XXVII valores de concentração dos compostos butílicos de estanho muito mais elevados que aqueles observados nas amostras coletadas em abril (vide Tabela XXVI). Uma hipótese provável é que em dezembro ocorre a alta temporada de lazer, sendo que o movimento e o número de barcos que utilizam a tinta antiincrustante nos cascos é intensificado. Observam-se altas concentrações do composto TBT, que é o empregado nas formulações das tintas. Em abril, existe menor movimentação dos barcos de lazer, o aporte de TBT é menor e a contaminação não é tão recente. O composto então pode sofrer degradação devido ao ambiente anóxico e redutor.

A Figura 68 ilustra bem a ocorrência de níveis mais altos de TBT no mês de dezembro.

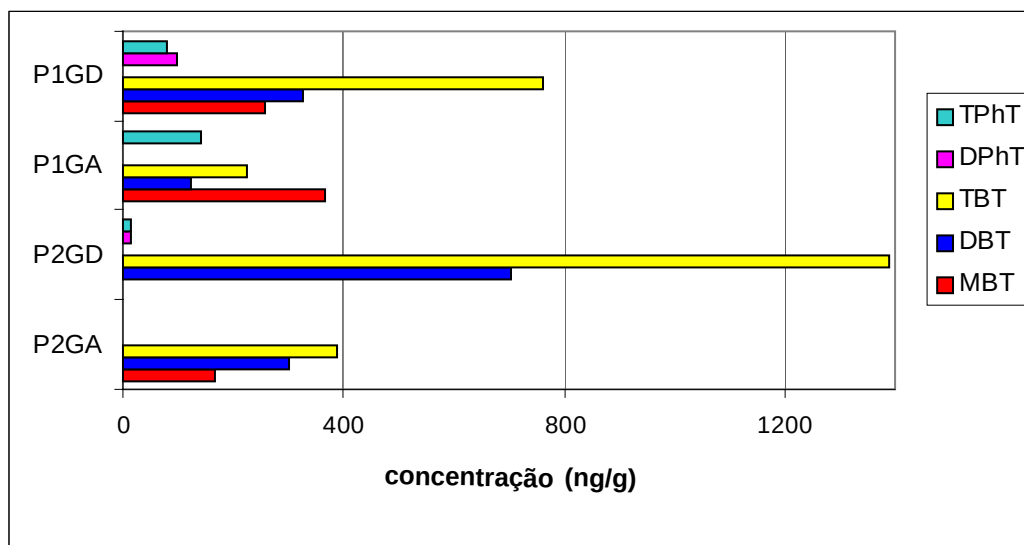


Figura 68 - Comparação entre os resultados obtidos para as amostras de sedimento dos pontos 1 e 2 do Guarujá coletadas em abril e dezembro de 1998

A validação do método foi feita novamente pelo PACS-2. As concentrações obtidas para o sedimento certificado foram bem próximas dos valores certificados. Para o composto DBT o valor obtido foi de $1030,9 \text{ ng g}^{-1}$ e o certificado é de $1090,0 \pm 150 \text{ ng g}^{-1}$, e para o composto TBT o valor obtido foi de $786,1 \text{ ng g}^{-1}$ e o certificado é de $980 \pm 130 \text{ ng g}^{-1}$. Os valores estão em acordo, o que significa que o método foi aplicado satisfatoriamente nas amostras analisadas e a precisão e a exatidão do procedimento analítico foram asseguradas.

Os valores de concentração obtidos foram corrigidos com recuperações de 65 a 100%.

Na Tabela XXIX estão descritos os níveis de concentração de compostos organoestânicos observados em amostras de sedimento de diversas partes do mundo, analisadas por diferentes técnicas cromatográficas.

Tabela XXIX – Concentrações de TBT, DBT e MBT em sedimentos

país	ano	técnica	MBT (ng g ⁻¹)	DBT (ng g ⁻¹)	TBT (ng g ⁻¹)	referência
Espanha	1994	GC/FPD	-	482,0	994,0	32
Austrália	1995	AAS	-	-	50-1350	94
Polônia	1997	GC/FPD	-	-	1800-2900 (ΣBT)	95
USA	1999		0,4-2,0	0,6-2,5	0,3-3,6	96
Japão	1999	GC/MIP/AED	105	307	720	21
Inglaterra	2000	GC/FPD	-	10-790	50-5800	97
França	2000	GC/PFPD	18-30	<0,45-2,0	3-12	25
Suíça	2000	GC/FPD	10-1300	30-1900	80-17000	98
Brasil	2000	GC/PFPD	11,6-256,1	8,2-703,8	33,5-1388,2	este trabalho

Existem evidências de que a contaminação por TBT tem diminuído após a implantação da legislação que proíbe o uso de tintas antiincrustantes a base de TBT em barcos menores de 25 m de comprimento em países como Estados Unidos, Japão, Austrália, e a grande maioria da Europa. Os níveis ambientais do TBT vêm diminuindo na coluna d'água, nos sedimentos e nos organismos; além disso, há uma diminuição na ocorrência de má-formação de conchas em ostras e de imposex em mexilhões. Os maiores níveis de poluição são encontrados apenas em áreas de grande atividade náutica, como portos e marinas ⁹⁹.

De acordo com a Tabela XXIX, ainda são observados níveis altos de compostos butílicos de estanho (BTs), principalmente de TBT, em sedimentos de regiões onde existem grandes concentrações de barcos. Os valores de concentração de BTs encontrados na costa Paulista estão próximos daqueles encontrados em outros países e são indicativos de contaminação por tintas antiincrustantes, já que os maiores valores foram observados em locais de maior movimento de barcos.

Portanto, há uma necessidade urgente de novos estudos para um mapeamento mais detalhado em toda a Costa Brasileira, para um diagnóstico preciso de toda a história da contaminação por TBT e seus derivados no Brasil. O mapeamento é possível através da análise de “cores”, ou “testemunhos de sedimentos”, que são amostras coletadas em profundidade, em que, com a ajuda de estudos geoquímicos, é possível conhecer a idade da contaminação, o tempo de vida de cada composto, o mecanismo de degradação etc.

IV.9. – Dificuldades surgidas durante o trabalho

A otimização do detector fotométrico de chama pulsante (PFPD) exigiu grande dedicação e paciência. Os testes foram exaustivos e não havia registro da utilização deste tipo de detector na análise de compostos organoestânicos. Foram trocadas algumas correspondências com o Prof. Dr. Aviv Amirav, da Universidade de Tel Aviv, inventor do detector para elucidação de dúvidas técnicas.

Grande parte dos reagentes utilizados, como os padrões dos OTs, o agente complexante APDC, o reagente de Grignard, entre outros, eram importados e tivemos muitos problemas com a morosidade dos processos de importação.

O período concedido para o estágio em Barcelona foi extremamente curto e de certa forma comprometeu alguns resultados. A possibilidade de estar em contato com pesquisadores de alto nível e aprender com eles é indescritível, e um período de 3 meses é muito curto. Conviver com outra cultura e aprender outras formas de trabalhar em equipe é insubstituível. Acredito que o crescimento profissional, cultural e pessoal são muito claros, e estimular e promover este tipo de experiência é de grande importância e deve ser difundida entre os responsáveis por estas oportunidades (orientadores e relatores de projetos). Devo aqui registrar que a Profa. Dra. Mary Santiago Silva, orientadora deste trabalho, foi a grande incentivadora desta experiência.

Outra grande dificuldade foi na síntese do composto dimetildioxirano (DMD). O sistema de vácuo não foi eficiente como desejado e provavelmente esse foi o fator predominante para o baixo rendimento obtido. O gelo seco teve de ser adquirido na cidade de Ribeirão Preto (a aproximadamente 90 km de Araraquara), única cidade da região onde o CO₂ foi encontrado na forma sólida disponível para a venda. Reproduzir as condições encontradas no laboratório de Barcelona foi impossível.

Também houve muitos problemas técnicos com o cromatógrafo, e sempre o tempo de manutenção era muito prolongado devido à importação das peças de reposição.

V – CONCLUSÕES

A otimização das condições de operação dos detectores fotométrico de chama (FPD) e fotométrico de chama pulsante (PFPD) mostrou que este último apresenta sensibilidade e seletividade mais elevada. Além disso, opera com fluxos de gases bastante reduzidos, o que representa maior economia e maior segurança.

Os limites de detecção obtidos com o PFPD operando com o filtro de 390 nm foram menores que para o filtro de 610 nm. No entanto, devido à interferência de compostos sulfurados, que co-eluem com os analitos de interesse no modo de operação de 390 nm, optou-se pelo filtro de 610 nm.

A metodologia B de tratamento das amostras apresentou melhores resultados que a metodologia A. Entre as modificações, as mais significativas foram : a preparação dos padrões por pesagem, que proporcionou curvas de calibração mais lineares e a derivatização dos mesmos a cada lote de amostras, momentos antes da injeção, que garantiu uma quantificação mais precisa; a utilização de um agente complexante na partição do extrato após a extração, que foi bastante positiva, principalmente para uma melhor recuperação dos compostos monobutílicos; e a utilização do DMD na oxidação do enxofre para as amostras analisadas em Barcelona, que foram injetadas em um GC-FPD.

A metodologia C de tratamento das amostras foi estabelecida devido à dificuldade de síntese do agente oxidante dimetildioxirano (DMD), utilizado na etapa de oxidação dos compostos sulfurados na metodologia B. Esta etapa de oxidação do enxofre foi eliminada na metodologia C, sem prejuízo para a quantificação dos analitos, devido à grande seletividade apresentada pelo PFPD utilizando-se o filtro de 610 nm.

Portanto, a utilização de um agente oxidante para a eliminação dos compostos sulfurados das amostras foi importante para evitar a co-eluição com os analitos de interesse, quando os extratos foram analisados pelo detector fotométrico de chama (FPD). No entanto, as mesmas amostras puderam ser analisadas pelo detector fotométrico de chama pulsante (PFPD) sem a oxidação do enxofre com o DMD, pois não apresentaram co-eluição dos analitos devido à seletividade do filtro de 610 nm.

A metodologia utilizada foi validada pela análise do material de referência PACS-2, certificado para os compostos DBT e TBT. Os valores certificados são : 1090 ± 150 ng g⁻¹ para o DBT e 980 ± 130 ng g⁻¹ para o TBT. As concentrações obtidas utilizando-se a

metodologia B foram : 1275,8 ng g⁻¹ para o DBT e 971,6 ng g⁻¹ para o TBT, o que significa c.v. de 11,1% e 0,6% para o DBT e o TBT respectivamente. Utilizando-se a metodologia C, os valores encontrados foram : 1030,9 ± 34,3 ng g⁻¹ para o DBT e 786,1 ± 37,8 ng g⁻¹ para o TBT, o que significa c.v. de 3,9% e 15,5% para o DBT e o TBT respectivamente. A proximidade entre os valores encontrados e os certificados garante a precisão e a exatidão das metodologias utilizadas.

Os valores de concentração de OTs obtidos para as amostras coletadas em dezembro são mais elevados que aqueles observados para as mesmas amostras coletadas em abril. Uma hipótese provável seria o aumento de fluxo de embarcações e conseqüentemente ao aumento do aporte do composto TBT, utilizado nas tintas anti-incrustantes, que são renovadas para a temporada de verão.

Observam-se níveis de contaminação mais elevados em regiões onde o movimento de embarcações é mais intenso e onde foi detectada a maior presença dos elementos carbono e enxofre, onde há a predominância de matéria orgânica, o que favorece o acúmulo dos compostos organoestânicos.

Os valores de Sn total detectados por ICP-AES foram relativamente altos, mas não apresentaram relação direta com a contaminação dos sedimentos pelos compostos organoestânicos.

O nível de contaminação por TBT é considerado leve para a região de Cananéia, médio para Ubatuba e São Sebastião e extremamente alto para Santos e Guarujá.

Este é o primeiro trabalho de identificação da ocorrência de compostos organoestânicos em sedimentos realizado no Atlântico Sul. Por isso os resultados obtidos representam um diagnóstico preliminar, que poderão servir para planejamentos e estratégias de futuros estudos de mapeamento e especiação deste compostos na Costa Brasileira ou até Latino-Americana.

VI – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- 1 - PATIN, S. A. **Pollution and the Biological Resources of the Oceans.** Butterworth Scientific, 1982.
- 1 - BLUNDEN, S. J.; EVANS, C. J. Organotin compounds. In: HUTZINGER, O. (Ed). **The Handbook of Environmental Chemistry.** Berlim: Springer-Verlag, 1990. v.3, part E, p.1-44.
- 2 - LUIJTEN, J. G. A. Applications and biological effects of organotin compounds. In: SAWYER, A. K. (Ed). **Organotin Compounds.** New York: Dekker, 1987. v.3, p.931-974.
- 3 - CHAMP, M. A.; LOWESTEIN, F. L. TBT: the dilemma of high-technology antifouling paints. **Oceanus Fall**, v.30, n.3, p.69-77, 1987.
- 4 - CLARE, A. Natural ways to banish barnacles. **New Scientist**, february, p.38-41, 1995.
- 5 - HUGGETT, R. J. et al. The marine biocide tributyltin. **Environmental Science and Technology**, v.26, n.2, p.232-237, 1992.
- 6 - STEBBING, A. R. D. Organotins and water quality – some lessons to be learned. **Marine Pollution Bulletin**, v.16, n.10, p.383-390, 1985.
- 7 - BEAUMONT, A. R.; NEWMAN, P. B. Low levels of tributyltin reduce growth marine micro-algae. **Marine Pollution Bulletin**, v.17, p.457, 1986.
- 8 - BRYAN, G. W. et al. Effects of tributyltin pollution on the mud snail, *Ilyanassa obsoleta*, from the york river and sarah creek, chesapeake bay. **Marine Pollution Bulletin**, v.20, p.458, 1989.
- 9 - WHITE, J. S.; TOBIN, J. M.; COONEY, J. J. Organotin compounds and their interactions with microorganisms. **Canadian Journal of Microbiology**, v.45, p.541-554, 1999.

-
- 10 - WONG, P. T. S. et al. Structure-toxicity relationship of tin compounds on algae. **Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences**, v.39, p.483-488, 1982.
- 11 - FENT, K. Ecotoxicology of organotin compounds. **Critical Reviews in Toxicology**, v.26, n.1, p.1-117, 1996.
- 12 - MARSOT, P.; PELLETIER, É.; ST-LOUIS, R. Effects of triphenyltin chloride on growth of the marine microalga *Pavlova lutheri* in continuous culture. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v.54, p.389-395, 1995.
- 13 - BEAUMONT, A. R.; BUDD, M. D. High mortality of the larvae of the common mussel at low concentrations of tributyltin. **Marine Pollution Bulletin**, v.15, n.11, p.402-405, 1984.
- 14 - MADHUSREE, B. et al. Contamination by butyltin compounds in harbour porpoise (*Phocoena phocoena*) from the black sea. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v.359, p.244-248, 1997.
- 15 - ABALOS, M. et al. Analytical procedures for the determination of organotin compounds in sediment and biota : a critical review. **Journal of Chromatography A**, v.788, p.1-49, 1997.
- 16 - EBDON, L.; HILL, S. J.; JONES, P. **Analyst**, v.110, p.515, 1985.
- 17 - KUMAR, U. T. et al. Supercritical fluid extraction of organotins from biological samples and speciation by liquid chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v.655, p.340-345, 1993.
- 18 - POBOZY, E. et al. Determination of triorganotin compounds by ion chromatography and capillary eletrophoresis with preconcentration using solid-phase extraction. **Journal of Chromatography A**, v.718, p.329-338, 1995.
- 19 - THOMAS, K. V.; BLAKE, S. J.; WALDOCK, M. J. Antifouling paint booster biocide contamination in UK marine sediments. **Marine Pollution Bulletin**, v.40, n.9, p.739-745, 2000.

-
- 20 - GOMEZ-ARIZA, J. L. et al. General appraisal of organotin speciation in the southwest spain coastal environment. **Química Analítica**, v.16, n.2, p.S291-S307, 1997.
- 21 - SUZUKI, T. et al. Chemical species of organotin compounds in sediment at a marina. **J. Agric. Food Chem.**, v.47, p.3886-3894, 1999.
- 22 - VELLA, A. J.; MINTOFF, B.; AXIAK, V. Analytical aspects of the gas chromatographic determination of tributyltin and metabolites in environmental samples. **The Science of the Total Environment**, v.258, p.81-88, 2000.
- 23 - WALDOCK, M. J.; WAITE, M. E. The performance of an analytical method for determination of TBT during a six-year monitoring programme. **Applied Organometallic Chemistry**, v.8, p.649-658, 1994.
- 24 - CARLIER-PINASSEAU, C. et al. Determination of butyl- and phenyltin compounds in biological material by gas chromatography-flame photometric detection after ethylation with sodium tetraethylborate. **Journal of Chromatography A**, v.750, p.317-325, 1996.
- 25 - BANCON-MONTIGNY, Ch.; LESPES, G.; POTIN-GAUTIER, M. Improved routine speciation of organotin compounds in environmental samples by pulsed flame photometric detection. **Journal of Chromatography A**, v.896, p.149-158, 2000.
- 26 - BRAITHWAITE, A.; SMITH, F. J. **Chromatographic Methods**. fourth edition. New York: Chapman and Hall, 1985.
- 27 - SULLIVAN, J. J. et al. Determination of tri-n-butyltin and di-n-butyltin in fish as hydride derivatives by reaction gas chromatography. **Analytical Chemistry**, v.60, p.626-630, 1988.
- 28 - TOLOSA, I. et al. Organotin speciation in aquatic matrices by CGC/FPD, ECD and MS, and LC/MS. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v.339, p.646-653, 1991.

-
- 29 - TOLOSA, I. et al. Occurrence and fate of tributyltin and triphenyltin compounds in western mediterranean coastal enclosures. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.11, p.145-155, 1992.
- 30 - ALZAGA, R.; BAYONA, J. M. Supercritical fluid extraction of tributyltin and its degradation products from seawater via liquid-solid phase extraction. **Journal of Chromatography A**, v.655, p.51-56, 1993.
- 31 - DACHS, J.; ALZAGA, R.; BAYONA, J. M. Development of a supercritical fluid extraction procedure for tributyltin determination in sediments. **Analytica Quimica Acta**, v.286, p.319-327, 1994.
- 32 - CAI, Y.; ALZAGA, R.; BAYONA, J. M. In situ derivatization and supercritical fluid extraction for the simultaneous determination of butyltin and phenyltin compounds in sediment. **Analytical Chemistry**, v.66, p.1161-1167, 1994.
- 33 - WILKEN, R. D.; KUBALLA, J.; JANTZEN, E. Organotins: their analysis and assessment in the elbe river system, northern Germany. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v.350, p.77-84, 1994.
- 34 - LESPES, G. et al. Direct determination of butyl- and phenyltin compounds as chlorides using gas chromatography and flame photometric detection. **Analyst**, v.121, p.1969-1973, 1996.
- 35 - RODRÍGUEZ, I. et al. Speciation of organotin compounds in marine biomaterials after basic leaching in a non-focused microwave extractor equipped with pressurized vessels. **Journal of Chromatography A**, v.774, p.379-387, 1997.
- 36 - AGUERRE, S. et al. Solid phase microextraction (SPME): a new procedure for the control of butyl- and phenyltin pollution in the environment by GC-FPD. **Analyst**, v.125, p.263-268, 2000.

-
- 37 - MILLÁN, E.; PAWLISZYN, J. Determination of butyltin species in water and sediment by solid-phase microextraction-gas chromatography-flame ionization detection. **Journal of Chromatography A**, v.873, p.63-71, 2000.
- 38 - LEE, Y.-T.; WHANG, C.-W. Capillary eletrophoresis of triorganotin compounds with indirect fluorescence detection. **Journal of Chromatography A**, v.746, p.269-275, 1996.
- 39 - FAIRMAN, B. et al. Reversed-phase ion-pair chromatography with inductively coupled plasma-mass spectrometry detection for the determination of organo-tin compounds in waters. **Journal of Chromatography A**, v.758, p.85-92, 1997.
- 40 - QUEVAUVILLER, P. et al. Collaborative evaluation of methods for tributyltin determinations in sediment and mussel tissue. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 19, n.2+3, p.180-188, 2000.
- 41 - VOULVOULIS, N.; SCRIMSHAW, M. D.; LESTER, J. N., Alternative antifouling biocides. **Applied Organometallic Chemistry**, v.13, p.135-143, 1999.
- 42 - LYNDON, A. Substitutes for organotin antifoulants? **Marine Pollution Bulletin**, v.38, n.10, p.847, 1999.
- 43 - VALLEE-REHEL, K. et al. A new approach in the development and testing of antifouling paints without organotin derivatives. **Journal of Coatings Technology**, v.70, n.880, p.55-63, 1998.
- 44 - Jornal **“O Estado de São Paulo”** de 19 de fevereiro de 2000, seção de Ciência e Tecnologia, p. A16.
- 45 - ABALOS, M.; BAYONA, J. M.; QUEVAUVILLER, P. Comprehensive evaluation of the extraction variables affecting the determination and stability of native butyl- and phenyltin compounds from sediment. **Applied Organometallic Chemistry**, v.12, p.541-549, 1998.

-
- 46 - ESCOBAR, I. F.; BAYONA, J. M. Departamento de Química Ambiental – Centro de Investigación y Desarrollo del Consejo Superior de Investigaciones Científicas – Barcelona – Espanha, **informações pessoais**.
- 47 - SCHUBERT, P. et al. Evaluation of desulfurization procedures for the elimination of sulfur interferences in the organotin analysis of sediments. **Journal of Chromatography A**, v.810, p.245-251, 1998.
- 48 - ESCOBAR, I. F. et al. Complete elimination of interferences in the organotin determination by oxidation with dimethyldioxirane combined with alumina cleanup. **Analytical Chemistry**, v.70, n.17, p.3703-3707, 1998.
- 49 - CURI, D.; PARDINI, V. L.; VIERTLER, H. Dimetildioxirano. I. oxidação de compostos de enxofre. **Química Nova**, v.22, n.1, p.85-93, 1999.
- 50 - MURRAY, R. W. Dioxiranes ¹. **Chemical Reviews**, v.89, p.1187-1201, 1989.
- 51 - MORABITO, R.; MASSANISSO, P.; QUEVAUVILLER, P. Derivatization methods for the determination of organotin compounds in environmental samples. **Trends in Analytical Chemistry**, v.19, n.2+3, p.113-119, 2000.
- 52 - DIRKX, W. M. R.; LOBINSKI, R.; ADAMS, F. C. Speciation analysis of organotin in water and sediments by gas chromatography with optical spectrometric detection after extraction separation. **Analytica Chimica Acta**, v.286, p.309-318, 1994.
- 53 - CEULEMANS, M.; ADAMS, F. C. Evaluation of sample preparation methods for organotin speciation analysis in sediments – focus on monobutyltin extraction. **Analytica Chimica Acta**, v.317, p.161-170, 1995.
- 54 - DE LA CALLE-GUNTIÑAS, M. B. et al. Comparison of derivatization methods for the determination of butyl- and phenyltin compounds in mussels by gas chromatography. **Applied Organometallic Chemistry**, v.11, p.693-702, 1997.

-
- 55 - ANDERSON, R. **Sample Pretreatment and Separation – Analytical Chemistry by Open Learning.** 1987. John Wiley & Sons.
- 56 - MAIER, E. A. Certified reference materials. In: BARCELÓ, D. (Ed). **Environmental Analysis – Techniques, Applications and Quality Assurance.** Amsterdam: Elsevier, 1993. V.13, p.383-401.
- 57 - Manual de Instruções do equipamento de Análise Elementar EA 1110 CE Instruments
- 58 - DACHS, J.; BAYONA, J. M. Optimization of a flame photometric detector for supercritical fluid chromatography of organotin compounds. **Journal of Chromatography**, v.636, p.277-283, 1993.
- 59 - AUE, W. A.; HILL Jr., H. H. A tin-selective hydrogen flame detector. **Journal of Chromatography**, v.70, p.158, 1972.
- 60 - JIANG, G. B.; et al. **Analytical Chemistry**, v.63, p.1506, 1991.
- 61 - GUIOCHON, G.; GUILLEMIN, C. L. **Quantitative Gas Chromatography, Journal of Chromatography Library.** v.42 Amsterdam: Elsevier, 1988.
- 62 - KAPILA, S. et al. Flame photometric detectors. In: HARRISON, R. M.; RAPSOMANIKIS, S. (Eds). **Environmental Analysis Using Chromatography Interfaced with Atomic Spectroscopy.** Chichester : Ellis Horwood, 1989. cap. 3.
- 63 - KAPILA, S.; VOGT, C. R. Some aspects of organic tin analysis by gas chromatography – flame photometry. **Journal of Chromatographic Science**, v.18, p.144, 1980.
- 64 - McMAHON, B. M.; HARDIN, N. F. Multiresidue methods, FDA – U.S. In: **Pesticide Analytical Manual.** 1994, 3ed., v.1.
- 65 - ATAR, E.; CHESKIS, S.; AMIRAV, A. Pulsed flame – a novel concept for molecular detection. **Analytical Chemistry**, v.63, p.2061-2064, 1991.

66 - CHESKIS, S.; ATAR, E.; AMIRAV, A. Pulsed-flame photometer : a novel gas chromatography detector. **Analytical Chemistry**, v.65, p.539-555, 1993.

67 - VARIAN. **Pulsed Flame Photometric Detector (PFPD) for GC 3800 – Operator's Manual**. U.S.A.: Varian Associates Inc., 1997.

68 - JING, H.; AMIRAV, A. Pulsed flame photometric detector – a step forward towards universal heteroatom selective detection. **Journal of Chromatography A**, v.805, p.177-215, 1998.

69 - JACOBSEN, J. A.; STUER-LAURIDSEN, F.; PRITZL, G. Organotin speciation in environmental sample by capillary gas chromatography and pulsed flame photometric detection (PFPD). **Applied Organometallic Chemistry**, v.11, p.737-741, 1997.

70 - KINGSTON, H. M.; JASSIE, L. B. (Eds). **Introduction to Microwave Sample Preparation – Theory and Practice**. Washington DC: ACS Professional Reference Book, 1988.

71 - NEAS, E. D.; COLLINS, M. J. Microwave heating – theoretical concepts and equipment design. In: KINGSTON, H. M.; JASSIE, L. B. (Eds). **Introduction to Microwave Sample Preparation – Theory and Practice**. Washington DC: ACS Professional Reference Book, 1988.

72 - KUSS, H. –M. Applications of microwave digestion technique for elemental analyses. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v.343, p.788-793, 1992.

73 - SZPUNAR, J.; et al. Low-power focused microwave technology as a new tool for rapid preparation of solid samples for speciation analysis. **Trends in Analytical Chemistry**, v.15, n.4, p.181-187, 1996.

74 - SKOOG, D. A.; LEARY, J. J. **Principles of Instrumental Analysis**. Fourth Edition. Saunders College Publishing, 1992.

-
- 75 - BROEKAERT, J. A. C.; BOUMANS, P. W. J. M. Sample introduction techniques in ICP-AES. In: BOUMANS, P. W. J. M. (Ed). **Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy – Part 1**. New York: Wiley Interscience Publication, 1987.
- 76 - MOELLMANN, A. M.; SILVA, C. M.; KURTZ, F. W.; ARA, K.; PEREIRA, M. M.; SANTOS, M. F. L.; GORNI, R. **Relatório do Trabalho de Campo de Oceanografia Química na Base Norte do IOUSP** Ubatuba – SP, Abril 1994.
- 77 - BRAGA, E. S. **Nutrientes Dissolvidos e Produção Primária do Fitoplâncton em Dois Sistemas Costeiros do Estado de São Paulo**. 1995. 196p. Tese (Doutorado) – Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo – volume I.
- 78 - ARASAKI, E. **Distribuição e Estrutura da Macrofauna Bêntica no Canal de São Sebastião, São Paulo, Brasil**. 1997. Dissertação (Mestrado) – Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- 79 - FURTADO, V. V. **Contribuição ao Estudo da Sedimentação Atual no Canal de São Sebastião, Estado de São Paulo**. 1978. Tese (Doutorado) – IGUSP.
- 80 - DIEGUES, A. C. S. **Pesca e Marginalização no Litoral Paulista**. 1973. 190 p. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Ciências Sociais da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras – Universidade de São Paulo, São Paulo.
- 81 - GODOI, A. F. L. et al. **Relatório do Trabalho de Campo de Oceanografia Química na Base Sul do IOUSP – Cananéia – SP**. 1998.
- 82 - DAVID, C. J. **Contribuição para o Estudo da Distribuição do Microfibentos da Região Entremarés de Praias da Baixada Santista, Estado de São Paulo**. 1997. Dissertação (Mestrado) - Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- 83 - MUDROCH, À. MACKNIGHT, S. D. (Editors). **Handbook of Techniques for Aquatic Sediments Sampling**. Boca Raton: CRC Press, 1991.

84 - MUDROCH, A.; BOURBONNIERE, R. A. Sediment sample handling and processing. In: MUDROCH, À.; MACKNIGHT, S. D. (Ed.). **Handbook of Techniques for Aquatic Sediments Sampling**. Boca Raton: CRC Press, 1991.

85 - TEASDALE, P. R. et al. Practical improvements for redox potential (Eh) measurements and the application of a multiple-electrode redox probe (MERP) for characterising sediment in situ. **Analytica Chimica Acta**, v.367, p.201-213, 1998.

86 - ARMENGOU, M. F. **Estudis sobre la preparació i la reactivitat dels dioxirans**. 1994. Departament de Química Orgànica, Facultat de Química, Universidad de Barcelona.

87 - ADAM, W. et al. Spectral and chemical properties of dimethyldioxirane as determined by experiment and ab initio calculations. **Journal of Organic Chemistry**, v.52, p.2800-2803, 1987.

88 - VOGEL, A. I. **Química Analítica Qualitativa** São Paulo: Mestre Jou, 1981.

89 - CURRIE, L. A. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities (IUPAC Recommendations 1995). **Analytica Chimica Acta**, v.391, p.105-126, 1999.

90 - INABA, K.; SHIRAISHI, H.; SOMA, Y. Effects of salinity, pH and temperature on aqueous solubility of four organotin compounds. **Water Research**, v.29, n.5, p.1415-1417, 1995.

91 - SARRADIN, P.-M. et al. Long term behavior and degradation kinetics of tributyltin in a marina sediment. **The Science of the Total Environment**, v.170, p.59-70, 1995.

92 - QUEVAUVILLER, P. et al. Grain-size partitioning of butyltins in estuarine and coastal sediments. **Oceanologica Acta**, v. SP, n.11, p.247-255, 1991.

93 - WAITE, M. E. et al. Reductions in TBT concentrations in UK estuaries following legislation in 1986 and 1987. **Marine Environmental Research**, v. 32, p.89-111, 1991.

-
- 94 - BURT, J. S.; EBELL, G. F. Organic pollutants in mussels and sediments of the coastal waters off Perth, western Australia. **Marine Pollution Bulletin**, v.30, n.11, p.723-732, 1995.
- 95 - KANNAN, K.; FALANDYSZ, J. Butyltin residues in sediment, fish, fish-eating birds, harbour porpoise and human tissues from the polish coast of the Baltic Sea. **Marine Pollution Bulletin**, v.34, n.3, p.203-207, 1997.
- 96 - PEREIRA, W. E. et al. Accumulation of butyltins in sediments and lipid tissues of the asian clam, *Potamocorbula amurensis*, near mare island naval shipyard, San Francisco bay. **Marine Pollution Bulletin**, v.38, n.11, p.1005-1010, 1999.
- 97 - THOMAS, K. V.; BLAKE, S. J.; WALDOCK, M. J. Antifouling paint booster biocide contamination in UK marine sediments. **Marine Pollution Bulletin**, v.40, n.9, p.739-745, 2000.
- 98 - BISELLI, S. et al. Concentrations of the antifouling compound Irgarol 1051 and of organotins in water and sediments of German North and Baltic Sea marinas. **Marine Pollution Bulletin**, v.40, n.3, p.233-243, 2000.
- 99 - EVANS, S. M.; LEKSONO, T.; MCKINNELL, P. D. Tributyltin : a diminishing problem following legislation limiting the use of TBT-based anti-fouling paints. **Marine Pollution Bulletin**, v.30, n.1, p.14-21, 1995.