

**Pontifícia Universidade Católica
do Rio de Janeiro**



Juliana Feitosa Felizzola

**Especiação de Compostos Butílicos de Estanho em
Sedimentos Superficiais da Baía de Todos os Santos**

DISSERTAÇÃO MESTRADO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação
em Química da PUC-Rio como requisito parcial para
obtenção do título de Mestre em Química

Orientador: Angela de Luca Rebello Wagener
Co-orientador: Ana Cristina Martins Almeida

Pontifícia Universidade Católica
do Rio de Janeiro



Juliana Feitosa Felizzola

Especiação de Compostos Butílicos Estanho em Sedimentos Superficiais da Baía de Todos os Santos

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof^a. Dr^a. Angela de Luca Rebello Wagener
Orientadora
Departamento de Química – PUC-Rio.

Dr^a. Ana Cristina Martins Almeida
Co-orientadora
Departamento de Química - PUC-Rio.

Prof^a. Dr^a. Whei Oh Lin
Departamento de Química – PUC-Rio.

Prof. Dr. Renato da Silva Carreira
Universidade Estadual do Rio de Janeiro – UERJ

Prof. Dr. José Marcus de Oliveira Godoy
Departamento de Química – PUC-Rio.

Prof. José Eugenio Leal
Coordenador Setorial do Centro
Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 11 de setembro de 2005

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade da universidade, da autora e do orientador.

Juliana Feitosa Felizzola

Graduou-se em Química na PUC-Rio (Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro) em 2002.

Ficha catalográfica

Felizzola, Juliana Feitosa

Especiação de compostos butílicos de estanho em sedimentos superficiais da Baía de Todos os Santos / Juliana Feitosa Felizzola ; orientadora: Angela de Luca Rebello Wagener; co-orientador: Ana Cristina Martins Almeida. – Rio de Janeiro: PUC-Rio, Departamento de Química, 2005.

v.121 f. ; 30 cm

Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química.

Inclui referências bibliográficas

1. Química – Teses. 2. Compostos orgânicos de estanho. 3. Especiação. 4. Cromatografia gasosa. 5. PFPD. 6. Sedimentos. 7. Baía de Todos os Santos. I. Wagener, Angela de Luca Rebello. II. Almeida, Ana Cristina Martins. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. IV. Título.

CDD: 540

Agradecimentos

Ao CNPQ pela bolsa de estudos e a oportunidade de ser mais uma colaboradora do ramo de pesquisas científicas em benefício do Brasil.

A Profa. Dra. Angela de Luca Rebello Wagener pela possibilidade da realização deste trabalho e por me fazer acreditar que errando é que se aprende e muito, o que me exercitou a minha curiosidade e, me fez ficar enjoada da palavra “Por quê?” e ainda, me fez gostar ainda mais de pesquisas em meio ambiente.

À Profa. Whei Oh Lin por me disponibilizar o evaporador rotativo á vácuo no seu laboratório no IME sem o qual eu não poderia finalizar este trabalho.

À Dra. Cláudia Hamacher pelo apoio nos momentos difíceis, e por me ajudar a obter as respostas dos famosos “Por quês?”.

Ao Dr. Scofield por me aconselhar nos possíveis caminhos que eu poderia seguir ao desvendar os mistérios do cromatógrafo gasoso e do procedimento analítico.

À Priscila Wagner pelo grande apoio no trabalho de bancada e apoio emocional de ter garra e não desistir.

Ao Departamento de Química Analítica da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro pela infra-estrutura proporcionada para este trabalho.

À Dra. Ana Cristina Almeida pela co-orientação e por me introduzir no mundo dos compostos orgânicos de estanho.

Aos colegas de laboratório, principalmente aqueles que ficaram comigo até altas horas da noite no laboratório para evaporar as amostras no evaporador rotativo (Adriana e Cássia).

À Dra. Eleine Fraccione pelas risadas e por me apresentar o Dr. Sérgio Lourenço da Universidade Federal Fluminense, que me possibilitou a liofilizar as amostras de sedimento no seu laboratório.

Ao técnico Ricardo pelo suporte no fornecimento de vidrarias, reagentes e informações de trabalho no laboratório.

Ao meu pai espiritual: **Deus**, por todas as oportunidades que obtive e ainda terei no futuro e, por ter conhecido tantas pessoas maravilhosas que ficarão marcadas na minha memória.

Ao meu pai e minha família: Geovani Floris Pantoja Felizzola por sempre ter me incentivado aos estudos e ao aprendizado nas suas diferentes formas com seriedade e disciplina e que serviu para meu amadurecimento tanto como profissional como ser humano.

Resumo

Felizzola, Juliana Feitosa; Wagener, Ângela de Luca Rebello; Almeida, Ana Cristina Martins. **Especiação de Compostos Butílicos de Estanho em Sedimentos Superficiais da Baía de Todos os Santos**. Rio de Janeiro, 2005. 121p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A liberação de compostos butílicos de estanho, como o tributilestanho (TBT), presentes em tintas anti-incrustantes de embarcações marítimas, tem provocado efeitos nocivos sobre a reprodução e o crescimento das várias formas de vida marinha. Em resposta a estes riscos ambientais, vários países regulamentaram ou baniram o uso destes produtos anti-incrustantes. No Brasil, não existe ainda qualquer controle sobre o uso destes compostos em embarcações trafegando em território nacional. O presente trabalho visou estudar a presença de tributilestanho (TBT) e de seus produtos de degradação, dibutilestanho (DBT) e monobutilestanho (MBT), em sedimentos superficiais provenientes de 17 estações de coleta na Baía de Todos os Santos. A seleção das estações para o estudo proposto foi baseada no histórico do fluxo de navios cargueiros, presença de marinas e pólos industriais localizados próximos a cada estação. A especiação dos compostos orgânicos de estanho foi realizada por cromatografia em fase gasosa com detecção por fotometria de chama pulsante, após extração por solvente, derivação, limpeza dos extratos e eliminação de enxofre. As maiores concentrações detectadas (em ng g^{-1} sedimento, como Sn) para os diferentes compostos organoestânicos foram: TBT (15,9), DBT (28,8) e MBT (4). Os sedimentos superficiais analisados encontram-se levemente contaminados, segundo a classificação reportada por Waite e colaboradores (1991), mas mostram valores bem inferiores aos encontrados na Baía de Guanabara (Almeida *et al.*, 2004), possivelmente devido a propriedades como transparência da água, que favorece a fotodegradação, e ambiente sedimentar oxidante.

Palavras-chave

Compostos orgânicos de estanho; especiação; cromatografia gasosa; PFPD; sedimentos; Baía de Todos os Santos.

Abstract

Felizzola, Juliana Feitosa; Wagener, Ângela de Luca Rebello; Almeida, Ana Cristina Martins. **Especiation of Organotin Compounds in Surface Sediments of Todos os Santos Bay**. Rio de Janeiro, 2005.121p. Dissertation – Chemistry Department, Pontificia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The organotin compounds such as tributyltin (TBT) present in anti-fouling paints applied to ships, pleasure boats and vessels are proved to have harmful effects on the reproduction and the growth of several forms of marine life. In response to this environmental threat many countries introduced restriction to their use or even banishment. In Brazil there are no such rules on the use of these compounds. The present work aimed at the speciation of organotin compounds (tributyltin (TBT) and its degradation products, dibutyltin (DBT) and monobutyltin (MBT)) in surface layer of sediments collected from 15 stations in the Todos os Santos Bay. The selection of stations was based on information on ship traffic, presence of marinas and industries installation. Organotin speciation was carried out by gas chromatography with pulsed flame photometric detection after solvent extraction, derivatization, clean-up and sulfur elimination. The highest organotin concentrations (ng g^{-1} as tin) found were: TBT (15,9), DBT (28,8) e MBT (4). Sediments in the studied locations are slightly contaminated, according to the classification reported by Waite and collaborators (1991). Values are lower than those found in Guanabara Bay (Almeida *et al.*, 2004) possibly due to the higher water transparency that favors photo degradation, and to the oxidizing sedimentary environment.

Keywords

Organotin; speciation; gas chromatography; PFPD; sediments; Baía de Todos os Santos Bay.

Sumário

1	Introdução e Objetivo	16
2	Área de Estudo	18
2.1	Sedimentos superficiais de fundo	20
2.2	Batimetria da Baía de Todos os Santos	21
2.3	Correntes de maré	23
3	Estanho: Seus Compostos e Interação com o Meio Ambiente Aquático	25
3.1	Histórico	25
3.2	Propriedades, características e aplicações	26
3.3	Tintas anti-incrustantes à base de compostos organoestânicos	27
3.4	Toxicidade e impacto ambiental dos compostos organoestânicos	30
3.5	Degradação do TBT por fatores abióticos e bióticos	33
3.6	Legislação	37
4	Especiação de Compostos Orgânicos de Estanho em Sedimentos Marinhos	40
4.1	Amostragem e Armazenagem	41
4.2	Especiação de compostos butílicos de estanho	42
4.3	O Detector Fotométrico de Chama Pulsante (PFPD)	47
5	Metodologia Experimental	52
5.1	Descontaminação da vidraria	54
5.2	Determinação dos pontos de amostragem para a especiação de compostos butílicos de estanho	54
5.3	Procedimento de amostragem e armazenagem	59

5.4	Determinação de compostos butílicos de estanho em sedimentos marinhos	60
5.4.1	Extração	60
5.4.2	Pós-extração: remoção de ácido acético e água	61
5.4.3	Procedimento de derivação	63
5.4.4	Remoção de Impurezas	65
5.4.5	Eliminação dos compostos de enxofre com 25% AgNO ₃ com Sílica Gel	66
5.4.5.1	Síntese de 25% AgNO ₃ ligada a Sílica Gel	67
5.4.6	Separação e identificação dos compostos butílicos de estanho	67
6	Resultados e Discussão	76
6.1	Compostos butílicos de estanho nos sedimentos da Baía de Todos os Santos.	76
7	Conclusões	92
8	Referências Bibliográficas	94
	Glossário de Abreviaturas	106
	Apêndice	108

Lista de figuras

Figura 2.1. Baía de Todos os Santos (Grupo de Recomposição Ambiental/ Gérmen).	19
Figura 2.2. Imagem de satélite da Baía de Todos os Santos (Lessa <i>et al.</i> , 2000).	20
Figura 2.3. Sedimentos superficiais de fundo (Lessa <i>et al.</i> , 2000).	21
Figura 2.4. Batimetria da BTS (Lessa <i>et al.</i> , 2000).	22
Figura 2.5. Canais internos da BTS (Lessa <i>et al.</i> , 2000).	23
Figura 3.1. Cracas	27
Figura 3.2. Presença de anti- incrustante.	27
Figura 3.3. Tinta de livre associação (Bennett, R.F 1996).	28
Figura 3.4. Sistema de autopolimento copolímero (Bennett, R.F 1996).	29
Figura 3.5. Gastrópode com Imposex (Fernandez, 2001).	31
Figura 3.6. Estruturas esquemáticas de argilas minerais.	33
Figura 3.7. Esquema dos caminhos de butilestanho (Sarradin <i>et al.</i> , 1991).	36
Figura 4.1. Reação de alquilação com reagente de Grignard.	44
Figura 4.2. (a) Cromatograma do extrato derivado de sedimento marinho, após do “clean-up” com Al ₂ O ₃ , mostrando altas quantidades de alquil sulfetos e enxofre elementar.(b) Cromatograma do mesmo extrato de (a) após do “clean-up” com 25% AgNO ₃ ligado à sílica gel. Identificação dos compostos: 1=Pe ₂ S, 2=TPrT, 3=Pe ₂ S ₂ , 4=TeBT,5=TBT, 6= DBT, 7=MBT, 8=Pe ₂ S ₃ , 9=TPeT, 10=MPhT, 11=DPhT, 12=TCyT, 13=TPhT, S=enxofre elementar.	45
Figura 4.3. Oxidação dos compostos de enxofre por dimetildioxirano (DMD)	46

Figura 4.4. Estruturas do detector fotométrico de chama pulsante (PFPD):	48
(a) desenvolvido por Amirav e colaboradores (Amirav e Jing, 1995; Amirav <i>et al.</i> , 2002) e (b) esquema do PFPD- Varian 2001	48
Figura 4.5. Tempos de emissão no PFPD para (a) enxofre (S), fósforo (P) e carbono (C) (Varian, 1995) e (b) perfis de emissão de estanho e de elementos interferentes (Jing e Amirav, 1998).	50
Figura 4.6. Espectro de emissão do estanho no PFPD em temperaturas : (a) 350°C; (b) 180°C. Foi utilizado filtro BG-12 e fotomultiplicadora R647 (Amirav <i>et al.</i> , 1998).	51
Figura 5.1. Fluxograma do procedimento experimental utilizado para determinação dos compostos butílicos de estanho em sedimentos.	53
Figura 5.2. Pontos de amostragem na Baía de Todos os Santos.	57
Figura 5.3. Pegador de fundo do tipo Van Veen de 4,2 L.	59
Figura 5.4. Extração com adição de tolueno e ácido acético.	61
Figura 5.5. Remoção do ácido acético e água pela adição de APDC 0.05%.	61
Figura 5.6. Etapa de evaporação no Evaporador Rotativo.	62
Figura 5.7. Agulhas de entrada de nitrogênio e de saída de ar.	63
Figura 5.8. Amostras após a adição de água Milli-Q e HCl.	64
Figura 5.9. Fase orgânica do extrato, após a derivação, sendo percolada no funil contendo sulfato de sódio.	64
Figura 5.10. “Cleanup”	65
Figura 5.11. Evaporação das amostras com uma vazão de gás inerte.	66
Figura 5.12. Amostras com 100 mg de 25% de AgNO ₃ ligado à sílica gel.	67
Figura 5.13. Rampa de temperatura da coluna do cromatógrafo.	69

Figura 5.14. Cromatograma típico de uma mistura de padrões. Concentrações em Sn: TPrT, 40,3 ng mL ⁻¹ ; TBT, 30,0 ng mL ⁻¹ ; DBT, 30,0 ng mL ⁻¹ ; MBT, 30,2 ng mL ⁻¹ ; derivados com brometo de pentil magnésio (solução 2 mol L ⁻¹ em dietil-éter) e TeBT, 65,53 ng mL ⁻¹ , utilizando filtro de 610 nm. Programação de temperatura do forno: 50°C por 1min, de 50°C a 80°C a 50°C min ⁻¹ , de 80°C a 140°C a 10°C min ⁻¹ , de 140°C a 170°C a 2°C min ⁻¹ , de 170°C a 280°C a 40°C min ⁻¹ e 280°C por 5 min (tempo total = 30,35 min).	72
Figura 5.15. Cromatograma do material de referência certificado PACS-2.	75
Figura 6.1. Concentrações de TBT, DBT e MBT em ng g ⁻¹ como Sn sedimento (peso seco).	77
Figura 6.2. Diagrama esquemático sugerindo o modelo geral para circulação de água e direção do transporte líquido de sedimento por arrastamento dentro da Baía de Todos os Santos (Argollo, 2001).	82
Figura 6.3. Log das constantes de solubilidade dos compostos butílicos de estanho na partição água – octanol (Vighi e Calamari, 1985).	86
Figura 6.4. Cromatograma da amostra de sedimento da estação 1.	89
Figura 6.5. Cromatograma da amostra de sedimento da estação 7.	90
Figura 6.6. Cromatograma da amostra de sedimento da estação 11.	90
Figura 6.7. Cromatograma da amostra de sedimento da estação 13.	91
Figura A.1. TPrT (ng mL ⁻¹ como Sn)	110
Figura A.2. TBT (ng mL ⁻¹ como Sn)	110
Figura A.3. DBT (ng mL ⁻¹ como Sn)	110
Figura A.4. MBT (ng mL ⁻¹ como Sn)	111
Figura A.5. Cromatograma do ponto 2.	111
Figura A.6. Cromatograma do ponto 3.	112
Figura A.7. Cromatograma do ponto 4.	112
Figura A.8. Cromatograma do ponto 5.	113

Figura A.9. Cromatograma do ponto 6.	113
Figura A.10. Cromatograma do ponto 8.	114
Figura A.11. Cromatograma do ponto 9.	114
Figura A.12. Cromatograma do ponto 10.	115
Figura A.13. Cromatograma do ponto 12.	115
Figura A.14. Cromatograma do ponto 14.	116
Figura A.15. Cromatograma do ponto 15.	116
Figura A.16. Cromatograma do ponto 16.	117
Figura A.17. Cromatograma do ponto 17.	117

Lista de tabelas

Tabela 5.1. Estações de coleta.	58
Tabela 5.2. Parâmetros eletrônicos e fluxos dos gases combustíveis no PFPD (adaptado por Almeida (2004)).	68
Tabela 5.3. Parâmetros cromatográficos para determinação dos compostos butílicos de estanho.	69
Tabela 5.4. Razões entre as áreas dos diferentes compostos organoestânicos testados e do padrão interno.	70
Tabela 5.5. Faixas de linearidade e curvas analíticas para os OTs realizadas com o cromatógrafo gasoso modelo CP-3800.	71
Tabela 5.6. Limites de detecção operacional (LOD_{op}) e os calculados pelas retas de calibração (LOD_{cal}) do método utilizado para determinação dos compostos TPrT, TBT, DBT e MBT.	73
Tabela 5.7. Repetitividade de um padrão em 7 injeções seguidas.	74
Tabela 5.8. Valores dos compostos organoestanhos no material de referência.	74
Tabela 6.1. Concentrações dos compostos butílicos de estanho, como Sn, em $ng\ g^{-1}$ sedimento (peso seco) determinadas por GC-PFPD.	76
Tabela 6.2. pH, potencial redox, finos, carbono orgânico, HPAs totais, alumínio e ferro.	78
Tabela 6.3. Matriz dos Coeficientes de Pearson (r), calculados entre Σ BTs, HPAs totais, TBT%, Eh, finos, carbono orgânico, Ferro, Alumínio e pH.	79
Tabela 6.4. Taxas de sedimentação para alguns ambientes marinhos e lacustres.	83
Tabela 6.5. Metais em sedimentos, material particulado e em água da Baía de Todos os Santos.	85

Tabela 6.6. Concentração de Compostos butílicos de estanho em amostras de sedimentos em diferentes países.	88
Tabela A.1. Concentrações dos padrões mixtos organoestânicos nas curvas de calibração dos diversos compostos.	108
Tabela A.2. Rendimento do sub-rogado.	109
Tabela A.3. Equipamentos usados em cada etapa do procedimento de determinação dos compostos orgânicos de estanho.	118
Tabela A.4. Vidraria usada em cada etapa do procedimento de determinação dos compostos orgânicos de estanho.	119
Tabela A.5. Reagentes, solventes e padrões utilizados em cada etapa do procedimento de determinação dos compostos orgânicos de estanho.	120
Tabela A.6. Compostos orgânicos de estanho padrões.	121