

3 Estanho: Seus Compostos e Interação com o Meio Ambiente Aquático

3.1 Histórico

Edward Franckland (1825 – 1899) realizou o primeiro estudo sobre os compostos organoestânicos (OTs, do inglês “organotins”) 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 (Blunden *et al.*, 1990). A primeira citação de 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 (Luijten, 1987). 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 do século XX, e, na Europa, em meados dos anos 50 (Blunden e Evans, 1990).

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 destes compostos em fungos e bactérias, organismos marinhos, vermes parasitas, caramujos aquáticos e insetos (Luijten, 1987). As propriedades biocidas dos compostos triarilestânicos e triarilestânicos foram, então, descobertas e passaram a serem exploradas comercialmente. Por volta de 1959 e 1961, o TBT usado em tintas antiincrustantes já era bastante utilizado, sendo motivo de preocupação na década de 80 nos estuários do Reino Unido e da França quando foi verificada a redução na produção de ostras devido a contaminação destes animais por este composto (Page *et al.*, 1995).

Outras aplicações biocidas dos compostos triorganoestânicos que foram desenvolvidas incluem preservação de madeira e tintas anti-incrustantes; outras menos significativas, são desinfetantes e tratamentos algicidas em materiais de construção. Em 1990, o consumo de OTs era estimado em cerca de 35.000 toneladas por ano (Blunden *et al.*, 1990). Estimativas recentes assumem que a produção mundial de compostos organoestânicos pode atingir 50000 toneladas por ano (Godoi, 2003)c.

3.2 Propriedades, características e aplicações

Os OTs apresentam a fórmula geral R_nSnX_{4-n} e, são caracterizados pela presença de uma ou mais ligações estanho-carbono 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 (Blunden *et al.*, 1990).

Os organoestanhos possuem uma série de propriedades e aplicações, dependendo do número de ligações Sn-C. Os compostos tetraorganoestânicos 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 trifenilestânicos apresentam baixa fitotoxicidade e são largamente utilizados como fungicidas (Godoi *et al.*, 2003)c.

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 é necessária a resistência à luz e ao calor (Godoi *et al.*, 2003)c.

Os compostos monosubstituídos exibem baixa toxicidade e, portanto, são industrialmente interessantes. Existem indicações de que possam ser utilizados como agentes à prova d'água para materiais celulósicos, como algodão têxtil, papel e madeira, e como retardantes de fogo para tecidos de lã (Blunden *et al.*, 1990).

3.3 Tintas anti-incrustantes à base de compostos organoestânicos

A tinta anti-incrustante é colocada nos cascos dos navios evitando o ataque de organismos incrustantes como cracas (figura 3.1), mexilhões e algas, na qual após um período de tempo, a tinta se desgasta devido ao contato com a água do mar resultando em novas incrustações e na diminuição significativa da eficiência operacional com conseqüente aumento nos custos, devido, principalmente, ao aumento no 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 (Champ e Lowestein, 1987). A solução está nas visitas regulares às docas, onde tais organismos podem ser raspados do casco, o qual é então, recoberto com uma nova camada de tinta anti-incrustante (figura 3.2).

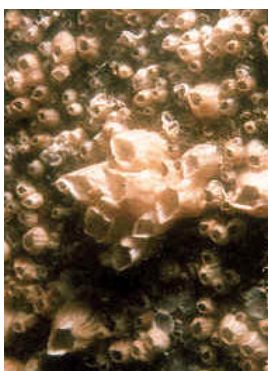


Figura 3.1. Cracas.



Figura 3.2. Presença de anti-incrustante.

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 patenteada como agente anti-incrustante (Clare, 1995). O óxido cuproso passou a ser utilizado como biocida em tintas anti-incrustantes a partir da metade do século XIX (Godoi *et al.*, 2003)c. No entanto, as tintas à base de cobre se tornavam ineficientes em menos de um ano e, portanto, biocidas mais efetivos foram necessários (Huggett e Unger, 1992).

Vários outros biocidas foram testados em tintas, e compostos organomercuriosos e arsenicais foram utilizados até por volta de 1970, para aumentar a eficiência das tintas à base de óxido cuproso.

Em 1961, foi desenvolvida a primeira tinta incorporando um composto organoestânico como biocida e, devido à sua eficiência e disponibilidade em cores variadas, tem sido amplamente utilizada até hoje, principalmente contendo TBT (Stebbing, 1995). Aplicadas nos cascos das embarcações, essas tintas proporcionam mais de cinco anos de proteção (Godoi *et al.*, 2003)c.

As primeiras tintas anti-incrustantes organoestânicas continham óxido de bis-tributilestanho ou haletos de tributilestanho e suas formulações apresentavam o composto TBT simplesmente misturado na tinta, sendo, por isso, chamadas de tintas de livre-associação (figura 3.3).

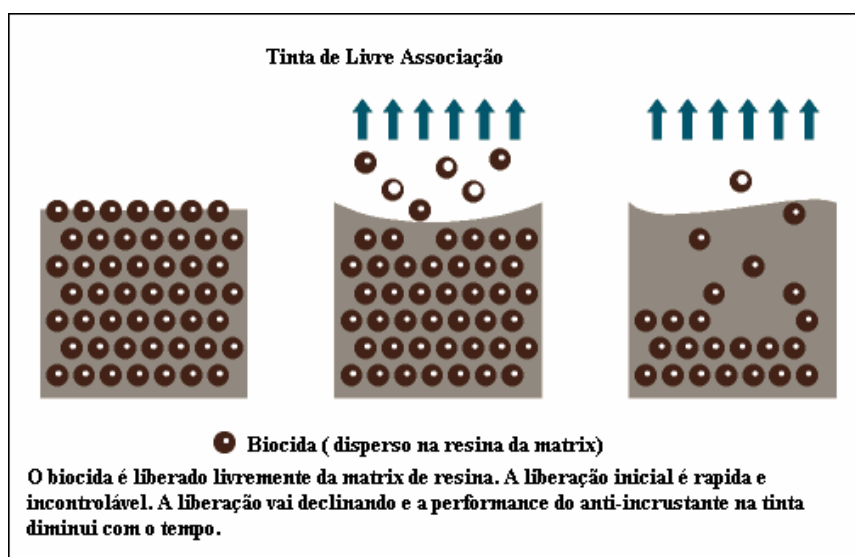


Figura 3.3. Tinta de livre associação (Bennett, R.F 1996).

As tintas convencionais previnem o crescimento de organismos incrustantes pela liberação do biocida na superfície da tinta, que depois é removida pelo atrito da 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 começam 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. Após aproximadamente 1 ano, o filme de tinta envelhece e o carbonato de cálcio presente entope os microcanais na superfície da tinta, inibindo a liberação do biocida. A superfície começa a ser incrustada (Champ e Lowestein, 1987; Huggett e Unger, 1992).

Recobrimentos mais efetivos de tintas foram desenvolvidos, onde monômeros de TBT eram incorporados com outros monômeros para formar copolímeros, tais como metacrilato de tributilestanho (Huggett e Unger, 1992), chamadas de tintas anti-incrustantes copolímeras (figura 3.4), desenvolvidas no início dos anos 70, que liberam o biocida a uma taxa sempre constante. Na tinta copolímera o organoestanho é quimicamente ligado à matriz da tinta. 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. Além disso, 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 pouco TBT entra no ambiente através da raspagem do casco da embarcação (Champ e Lowestein, 1987).

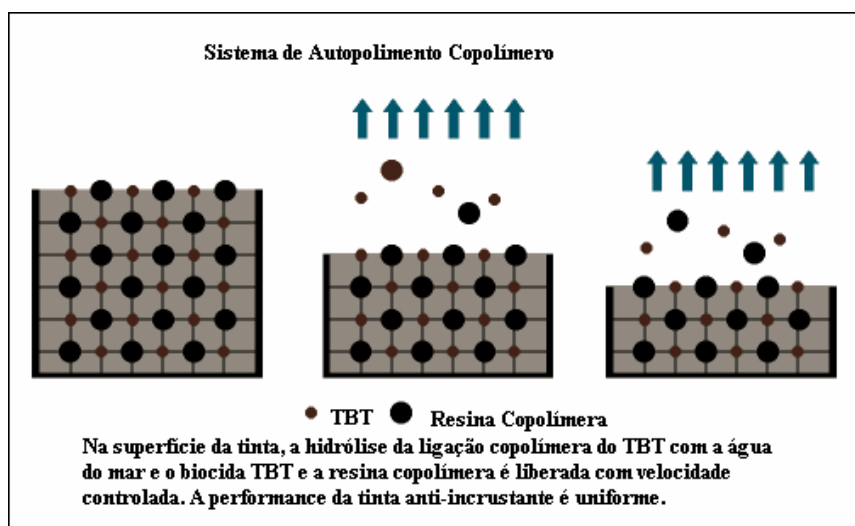


Figura 3.4. Sistema de autopolimento copolímero (Bennett, R.F 1996).

3.4 Toxicidade e impacto ambiental dos compostos organoestânicos

No ano de 1980, surgiu a preocupação sobre o impacto ambiental causado pela utilização de tintas anti-incrustantes à base de Ots, uma vez que havia evidências de que estes compostos afetavam o crescimento de ostras, sua reprodução e, que as ostras e os organismos que aderem nos cascos dos navios não eram os únicos afetados mas, também outros animais e plantas aquáticos. Um exemplo foi o desenvolvimento de conchas anormalmente finas em ostras presentes em águas contaminadas com os agentes anti-incrustantes (Godoi *et al.*, 2003)c.

Os barcos atracados em marinas e outras embarcações paradas nos ancoradouros são considerados preocupantes em termos de poluição ambiental, visto que a maioria é pintada com sistema antigo e convencional, ou seja, tintas de livre associação à base de Ots propiciando um aumento significativo destes compostos nas águas destes ambientes (Godoi *et al.*, 2003)c.

Vários estudos demonstraram os efeitos tóxicos dos compostos organoestânicos em outras espécies marinhas, como moluscos, algas e zooplânctons, sob concentrações de poucos ng por litro de TBT (Beaumont e Newman, 1986). Entre os mais significativos, estão os efeitos do TBT sobre a reprodução de ostras e neogastropodes, indicando que o composto está entre os mais tóxicos já introduzidos no ambiente aquático (Fent, 1996).

Um trabalho publicado em 1981, sobre o surgimento de órgãos sexuais masculinos em fêmeas de gastrópodes (*Nassarius obsoletus*) foi relacionado à contaminação por TBT. Este fenômeno foi chamado de “imposex”, é irreversível e provoca a esterilização dos animais, podendo até exterminar populações de espécies mais sensíveis (Fernandez *et al.*, 2005) (figura 3.5). O grau de desenvolvimento do pênis e a frequência do “imposex” foram relacionados aos níveis de TBT, e sendo mais intensos próximos de portos e marinas (Fent, 1996). Estudos de campo feitos posteriormente confirmaram a relação entre o “imposex” nos gastrópodes (*Ilyanassa obsoleta*) e o TBT (Bryan *et al.*, 1989).

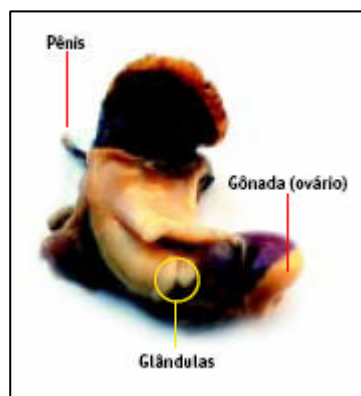


Figura 3.5. Gastrópode com Imposex (Fernandez, 2001).

A toxicidade dos compostos organoestânicos varia consideravelmente de acordo com o número e a natureza dos grupamentos orgânicos e, geralmente, diminui na ordem $R_3SnX > R_2SnX_2 > RSnX_3$, enquanto os tetraorganoestânicos R_4Sn apresentam baixa toxicidade (White *et al.*, 1999).

O aumento na toxicidade pode ser relacionado à insolubilidade dos compostos em água (Wong *et al.*, 1982). A hidrofobicidade, processo de partição regido termodinamicamente entre a água e a fase lipídica do organismo é, de fato, considerado o principal parâmetro na bioconcentração destes compostos (Fent, 1996).

Com o objetivo de se avaliar os efeitos dos organoestânios nos organismos vivos várias pesquisas vem sendo feitas. Estudos com algas mostraram que o tipo de resposta geralmente envolve taxas de crescimento e de fotossíntese reduzidas e, até a morte das células dependendo da espécie e da dose do composto. Dos compostos organoestânicos mais largamente utilizados, o TBT aparece como o mais tóxico para as microalgas marinhas e de água doce. Vários estudos mostraram que as microalgas se adaptam aos organoestânios e são capazes de acumular alguns destes compostos em baixas concentrações (Marsot *et al.*, 1995). Os bivalves, organismos filtradores, apresentam grande potencial de bioacumulação dos organoestânios e, juntamente com moluscos e ostras, servem como bioindicadores da poluição por TBT nos ecossistemas marinhos por possuírem habilidade limitada para metabolizar e eliminar tais compostos. Essas observações alertam para o risco ambiental potencial relacionado a biotransferência destes compostos aos outros elos da cadeia alimentar, podendo alcançar o homem (Fent, 1996).

A presença de compostos organoestânicos em sedimentos também é muito discutida em termos de poluição ambiental, uma vez que estes compostos têm um tempo de meia vida de 100 a 800 dias dependendo das condições de oxigenação (Watanabe *et al.*, 1995). O TBT tem uma alta afinidade por partículas e está fortemente ligado aos sedimentos, sendo acumulado muito próximo ao local onde foi lançado. Sob determinadas condições hidrodinâmicas, esses contaminantes podem ser liberados do sedimento para a 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, principalmente no Brasil, onde não existe nenhum tipo de controle ou legislação que gerencie este problema (Godoi *et al.*, 2003)c.

Mecanismos de adsorção e desorção de organoestanhos butílicos foram estudados para entender a estabilidade destes compostos nos sedimentos (Bueno *et al.*, 1998; Hoch *et al.*, 2002 e Hermosin *et al.*, 1993). Estes estudos relatam que a capacidade de adsorção dos sedimentos e do material particulado, estão intimamente relacionados com a fração de colóides e de argila. Uma grande proporção de poluentes está associada à fração de argila do material particulado e sedimentos (Allan *et al.*, 1986; Mc MCarthy *et al.*, 1989), indicando que, a adsorção por estes componentes é o principal mecanismo que determina a distribuição e a contaminação em sistemas aquáticos. As argilas minerais são ao lado de óxidos e oxihidróxidos de ferro, os maiores componentes inorgânicos do material particulado e sedimentos (Beckett, 1986; Bolt e Van Riemsdijk, 1987) e são compostas de silicatos de alumínio e magnésio em sua estrutura, tendo cargas negativas permanentes, as quais são compensadas por cátions inorgânicos hidratados que são trocáveis com outros íons presentes ao seu redor (Hermosin *et al.*, 1993). As argilas minerais, devido a sua grande área de superfície e reatividade, são excelentes adsorvedores para contaminantes orgânicos de caráter catiônico ou polar e agem como excelentes carreadores destes compostos (Hermosin *et al.*, 1993).

Um esquema típico de argilas minerais é mostrado na figura 3.6 (Hermosin *et al.*, 1993):

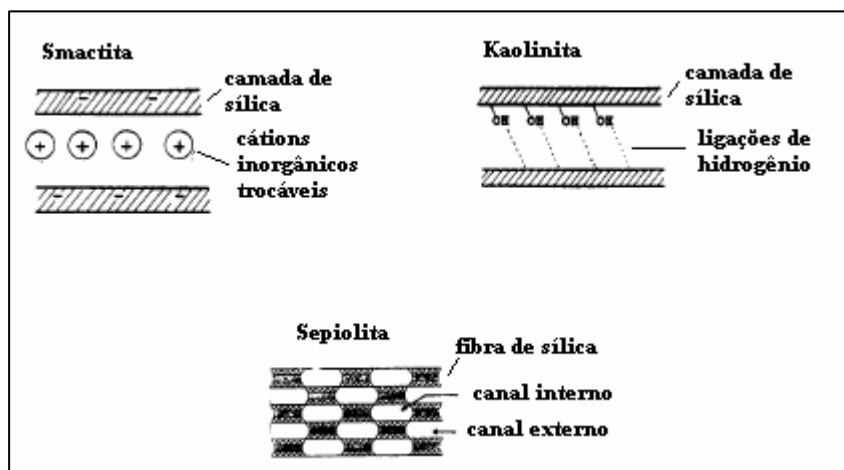


Figura 3.6. Estruturas esquemáticas de argilas minerais.

Devido à complexidade dos sedimentos naturais e do material particulado, as interpretações em relação ao comportamento da adsorção de compostos orgânicos são difíceis. Recentes estudos relatam que, de acordo com as espécies envolvidas (compostos iônicos – $\text{TBT}^{\text{n}+}$, $\text{DBT}^{\text{n}+}$ e $\text{MBT}^{\text{n}+}$ e compostos neutros – TBT^{OH} , DBT^{OH} , MBT^{OH} , TBTNO_3 , $\text{TBTCl}\dots$), estes compostos podem ser adsorvidos por troca catiônica por forças de Coulomb, no caso dos compostos iônicos, ou por forças hidrofóbicas no caso dos compostos neutros. Os compostos orgânicos de estanho iônicos sofrem a influência do pH do meio. Em pH entre 4 e 7, a ordem de adsorção é $\text{DBT} > \text{TBT}$. Em $\text{pH} < 7$, os organoestanhos catiônicos são as espécies dominantes na solução aquosa e há atração eletrostática entre a molécula de organoestanho de carga positiva e a superfície de argila mineral de carga negativa, na qual ocorre o processo de adsorção. Em pH 8, a afinidade por estes compostos no sedimento se inverte para $\text{TBT} > \text{DBT}$, correspondendo à ordem de hidrofobicidade dos compostos (Hoch *et al.*, 2002).

3.5 Degradação do TBT por fatores abióticos e bióticos

A degradação de Ots envolve a remoção sequencial (dealquilação) de grupamentos alquila do átomo de estanho, que resulta na redução de toxicidade (Cooney, 1995; Cooney *et al.*, 1988) na seqüência: $\text{R}_3\text{Sn}^+ \rightarrow \text{R}_2\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{RSn}^{3+} \rightarrow \text{Sn (IV)}$. Este processo pode ser obtido por fatores bióticos ou abióticos, como ultra-violeta e a quebra química, sendo o fator abiótico mais importante no

ecossistema aquático e terrestre (Barug, 1981; Cooney *et al.*, 1988). A degradação de organoestanhos por microorganismos ainda está sendo estudada. Pesquisas ambientais de diferentes localidades mostraram que o TBT está presente em vários compartimentos no ecossistema aquático: camada superficial da água, coluna de água e sedimentos (Clark e Lester, 1988). Os resultados destes estudos indicam que o TBT pode ser degradado rapidamente na coluna de água para DBT e MBT com tempo de meia-vida de vários dias. A degradação somente por fotólise procede lentamente, com tempo de meia-vida superior a 89 dias. No caso do TBT presente em sedimentos, um modelo cinético de primeira ordem para a degradação seqüencial do TBT para formar DBT, MBT e Sn (IV) indica que o tempo de meia-vida do TBT, DBT e MBT é de 2,1 anos, 1,9 anos e 1,1 anos respectivamente (Sarradin *et al.*, 1995). O principal produto de degradação do TBT é o DBT, com poucas quantidades de MBT.

Um estudo feito em Half Moon Bay Marina, New Zealand sobre a cinética de degradação destes compostos, determinou a constante de velocidade de degradação ($k = -0.269 \text{ anos}^{-1}$) do TBT em sedimentos superficiais não perturbados por atividades naturais ou humanas. A meia-vida do TBT variou de 1,3 a 4,4 anos, cuja degradação é mais lenta no sedimento que na coluna d'água, na qual a meia-vida resultante da biodegradação natural do TBT em águas costeiras variou de 3 a 15 dias dependendo da temperatura e outros fatores naturais (de Mora *et al.*, 1995).

Outras pesquisas foram feitas e reportaram uma velocidade de degradação de TBT nos sedimentos muito baixa. Estimativas para o tempo de meia vida em sedimentos variam de 4 meses a mais de 8 anos, dependendo da natureza do sedimento e da forma do TBT presente (Steward e de Mora., 1990). Se o TBT presente no sedimento estiver ligado a partículas de tinta, isto poderia dificultar ainda mais biodegradação do composto, sendo uma futura fonte de contaminação ambiental. A ressuspensão de sedimentos em marinas e portos pode liberar TBT para a coluna de água com efeitos adversos na biota (Sarradin *et al.*, 1994).

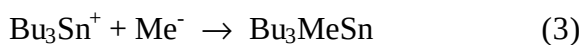
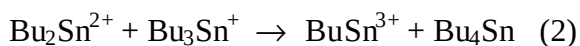
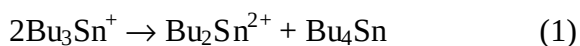
As velocidades de degradação podem ser também influenciadas por fatores como a natureza e a densidade da população microbiana, a solubilidade do TBT, material orgânico dissolvido e suspenso, pH, salinidade, temperatura. As lentas

degradações biológica e química do TBT em sedimentos indicam a sua adsorção, reduzindo a biodisponibilidade do biocida para os microorganismos (Stronkhors *et al.*, 1999). Isto ocorre devido à baixa solubilidade do TBT em água, ligando-se, preferencialmente, ao material orgânico suspenso. A proporção da ligação destes compostos com os sedimentos varia com a localidade, material orgânico e tamanho das partículas (Laughlin *et al.*, 1986). A degradação microbiana é provavelmente o processo de maior predominância para a quebra do TBT em águas, com o DBT como o principal produto de degradação (Page, 1989).

Os processos de degradação abiótica vêm sendo colocados como possíveis caminhos para remover o TBT dos sedimentos e da coluna de água. A ligação Sn-C poderá ser quebrada por quatro diferentes processos abióticos: irradiação ultra-violeta (UV), clivagem química, irradiação gama e clivagem termal (Sheldon, 1975). A irradiação gama raramente ocorre e a ligação Sn-C é estável acima de 200°C. O efeito da irradiação gama e a clivagem termal são insignificantes na quebra do TBT. Somente a luz UV (300- 350 nm) causa fotólise direta do TBT, e, devido à baixa transmitância da luz ultra-violeta na água, este processo de quebra deverá ocorrer somente nos poucos centímetros superficiais da coluna d'água (Clark e Lester, 1988).

Numerosos estudos são baseados no fato de que a degradação do TBT ocorre por mecanismos de debutilação para DBT e MBT (menos tóxicos), os quais também são detectados no ambiente aquático (Dowson *et al.*, 1993; Gadd, 2000).

Há possibilidade de outros caminhos de degradação do TBT, incluindo um número possível de reações de redistribuição catalisadas por moléculas do ambiente como aminas, sulfetos e outros reagentes. A possibilidade da metilação de compostos butílicos de estanho tem sido relatada em trabalhos recentes, indicando a presença de butilmetilestanho em sedimentos, surgindo da metilação biológica de algum butilestanho no ambiente aquático. As possíveis reações de Sn-C (Mathias *et al.*, 1986) são:



Estudos recentes não mostraram nenhuma correlação clara entre concentração do TBT, produtos de degradação e profundidade em sedimentos (Sarradin *et al.*, 1994). Vários fatores podem contribuir para a grande variabilidade de sedimentos na repartição de vários butilestanhos. Primeiro, a introdução destes compostos varia com o tempo; segundo, as diferenças na composição granulométrica dos sedimentos (areia, argila) podem induzir grandes diferenças na velocidade de degradação destes compostos e, finalmente, as condições hidrodinâmicas (marés, correntes) e as bioturbações, que conduzem à mistura física dos primeiros 30 cm da coluna sedimentar (Sarradin *et al.*, 1994).

Outros estudos mostram a relação entre o transporte e a degradação dos organoestanhos em áreas que foram ou são muito contaminados por estes compostos. Existe uma diferença significativa no grau de degradação de TBT encontrado em portos e em partes internas de baías. A concentração de TBT é maior perto de portos e marinas e a concentração de MBT é maior em regiões distantes das fontes de poluição (Sarradin *et al.*, 1991). Isto pode ser explicado pela figura 3.7 abaixo.

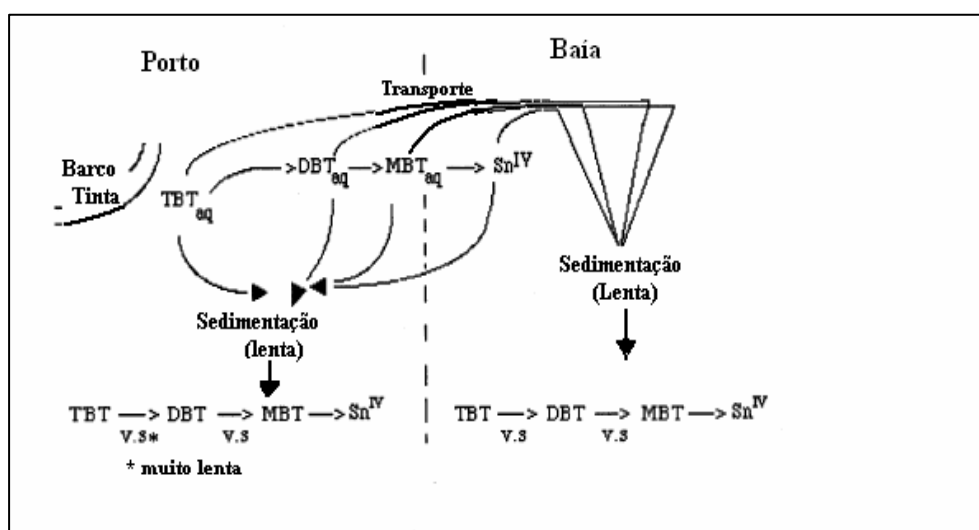


Figura 3.7. Esquema dos caminhos de butilestanho (Sarradin *et al.*, 1991).

O TBT liberado de barcos nos portos e ancoradouros para a coluna de água é, lentamente, degradado para DBT e este para MBT. Uma proporção destas três espécies é adsorvida ao material particulado em suspensão e depositada, rapidamente, na área de porto. O restante é transportado do porto pelas correntes de maré para a baía, ocorrendo uma diluição destes compostos sendo necessário mais tempo para o processo de degradação homogênea antes da sedimentação.

3.6 Legislação

As primeiras ações regulatórias e legislativas de gerenciamento de riscos para o tributilestanho foram adotadas na França em 1982, seguido 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 do século XX. Além disso, a ocorrência de má 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 ser o agente causador deste efeito. Em 1982, os franceses baniram a aplicação de tintas anti-incrustantes contendo TBT em cascos de barcos menores de 25 m. O fato é que os barcos pequenos ficam muito tempo nos atracadouros e 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 anti-incrustante 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 de conchas (Huggett *et al.*, 1992; White *et al.*, 1999).

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 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 $4 \mu\text{g cm}^{-2}$. Também estabeleceram uma concentração limite na água de 20 ng L^{-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 ng L^{-1} e a suspensão do fornecimento de tintas anti-incrustantes contendo TBT para o uso em barcos menores de 25 m (Huggett *et al.*, 1992; White, 1999).

Em 1996, o Comitê de Proteção do Ambiente Marinho das Nações Unidas (MEPC) redigiu uma proposta sugerindo a retirada gradual das tintas à base de TBT nos 10 anos seguintes, culminando no banimento em 2006, apesar dos apelos de vários grupos ambientais e de certos países como o Japão (que baniu a tinta desde 1992 nos cascos dos seus navios), que pediram a retirada imediata de tais biocidas, propondo o banimento para 2003 (Godoi *et al.*, 2003)c. Entretanto, ainda existem dúvidas com respeito à questionável eficácia das alternativas ao TBT disponíveis, ao possível impacto ambiental provocado pelas mesmas, e aos enormes custos à indústria naval no caso de banimento prematuro.

Em 1998, a tinta antiincrustante contendo uma substância química chamada Irgarol 1051, foi registrada para o uso nos Estados Unidos. O Irgarol é um biocida que possui cobre em sua estrutura e é considerado mais tóxico para plantas do que para animais, uma vez que, inibe o processo de fotossíntese nestes organismos. O Irgarol vem sendo utilizado na Europa desde 1980 e, os valores de toxicidade para animais (peixes e invertebrados) é maior do que no ambiente. O impacto ambiental e a toxicidade deste composto estão sendo estudados (Hall *et al.*, 1999).

Outras tintas a base de óxido cuproso vem sendo testadas, uma vez que este composto apresenta influência regulatória sobre a penetração de água e conseqüente hidrólise da tinta (Godoi *et al.*, 2003)c.

Há pesquisas sobre novos agentes antiincrustantes naturais marinhos que agem como fortes biocidas e com baixa toxidez. Um componente químico das algas vermelhas foi isolado para substituir o TBT, mas ainda esta sendo testado (Da gama *et al.*, 2003).

Enquanto no exterior o TBT sofre restrições há 20 anos, no Brasil ainda não existe controle sobre este composto nas embarcações. O país pretende seguir as recomendações da Organização Marítima Internacional (IMO) para banir o uso destas substâncias; mas o acordo, que deveria ter entrado em vigor em 2003, só passará a ter validade quando for ratificado por 25 países (Fernandez, 2001).