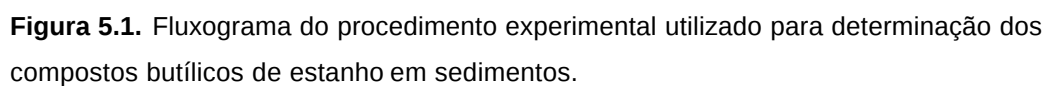


5 Metodologia Experimental

A especiação de organoestanhos em sedimentos marinhos envolve procedimentos analíticos tais como a extração com um solvente orgânico (tolueno), derivação com reagente de “Grignard”, separação por cromatografia em fase gasosa com detecção por fotometria de chama pulsante. O esquema típico do procedimento analítico usado é mostrado a seguir.



5.1 Descontaminação da vidraria

Toda a vidraria utilizada foi descontaminada da seguinte maneira:

- 1) Lavagem com Detertec ou Extran Neutro e enxágüe com água corrente abundante.
- 2) Enxágüe, três vezes, com água destilada.
- 3) Imersão, por 48 horas, em solução aquosa de HCl 20%.
- 4) Enxágüe, 3 vezes, com água destilada.
- 5) A vidraria não volumétrica era colocada, em seguida, em mufla, a 450°C, por 8 horas. A vidraria volumétrica era descontaminada com acetona e hexano (3 vezes acetona, 3 vezes hexano e, finalmente, 3 vezes acetona).
- 6) Todo o material era fechado com papel alumínio também descontaminado em mufla a 450°C.

5.2 Determinação dos pontos de amostragem para a especiação de compostos butílicos de estanho

Os pontos amostrados estão localizados próximos a fontes potenciais de organoestânicos, como terminais, estaleiros e marinas, entretanto sem o risco de contaminação por partículas de tinta provenientes da raspagem de cascos de embarcações, as quais podem mascarar os resultados (Ko *et al.*, 1995).

As amostragens dos sedimentos foram realizadas em 3 dias, em 17 pontos da Baía de Todos os Santos (figura 5.2) como parte de um projeto amplo realizado em janeiro de 2003 (tabela 5.1). A posição das estações de coleta foi determinada através de GPS (“Global Positioning System”).

Os pontos de amostragem escolhidos para o estudo dos compostos organoestânicos foram baseados em informações obtidas pelo relatório de recursos ambientais Hydros – CH2MHILL sobre a porcentagem de sedimentos finos em cada estação, uma vez que estes compostos são preferencialmente ligados à fração mais fina do sedimento.

Segundo o relatório citado, apresenta-se a seguir uma descrição de cada estação amostral:

Estação 1. Localizada nas proximidades do Porto de Salvador, onde ocorre intenso tráfego de navios cargueiros e de passeio.

Estação 2. Localizada nas proximidades da Baía de Itapagipe, uma das três baías internas à Baía de Todos os Santos.

Estação 3. Localizada na Enseada de Tainheiros, interna à Baía de Itapagipe. Na região existiram e ainda existem algumas indústrias, como BOM Brasil (produz óleo e ração a partir do processamento de mamona) e FAGIP (Fábrica de Gases Industriais). Possui ainda uma intensa ocupação urbana desordenada, com a presença de saídas de esgoto doméstico não tratado. Também há presença de marina e trânsito de embarcações.

Estação 4. Localizada em Paripe, está inserida em uma região com intensa ocupação urbana e presença de fontes pontuais de esgoto doméstico e algumas indústrias.

Estação 5. Localizada na Baía de Aratu. Na região existem marinas, indústrias, portos, estaleiros, além de já ter existido extração de sedimento (Cimento Aratu). Durante 38 anos, a siderúrgica Sibra lançou poluição atmosférica e depositou escória em condições ambientais impactantes na Baía de Aratu. A Baía de Aratu se encontra ainda sob a área de influência da Dow Química que, apesar de lançar seus efluentes no canal de Cotegipe na maré vazante, alcança a Baía de Aratu. Existe um manguezal próximo à estação.

Estação 6. Está localizada na porção norte da Baía de Aratu e, como a estação 5, fica sujeita à mesma condição impactantes da região.

Estação 7. Localizada na Ponta do Marinho, vizinha ao Porto de Aratu. Com intenso fluxo de navios cargueiros, é responsável pelo transporte de substâncias do Pólo Petroquímico de Camaçari, incluindo produtos e insumos industriais.

Estação 8. Localizada ao Norte de Caboto, a leste da Ilha de Maré, região com algumas povoações e de economia na pesca artesanal. Nesta região, ocorre navegação de médio porte, com tráfego de lanchas e escunas, especialmente nos fins de semana.

Estação 9. Localizada na Ponta da Cacimba, a oeste da Ilha de Maré.

Estação 10. Localizada na Ilha de Maré, nas proximidades do rio São Paulo.

Estação 11. Localizada em Mataripe, nas proximidades da Refinaria Landulpho Alves de Mataripe (RLAM). A região apresenta histórico de contaminação por hidrocarbonetos de petróleo.

Estação 12. Localizada entre as Ilhas de Maré, Madre de Deus e dos Frades.

Estação 13. Localizada nas proximidades da Ilha de Madre de Deus. Na região existem alguns povoados, com atividade econômica baseada na pesca artesanal.

Estação 14. Localizada a oeste da Ilha das Fontes.

Estação 15. Localizada na Baía de Iguape, nas proximidades da Ilha dos Porcos. Na região existe uma instalação da Petrobrás para construção e reforma de plataformas. A influência da água doce do rio Paraguaçu, outrora dominante, hoje é controlada pela Barragem de Pedra de Cavalo.

Estação 16. Localizada nas proximidades da Ilha dos Frades, ao sul de Madre de Deus.

Estação 17. Localizada no Canal de Salvador.

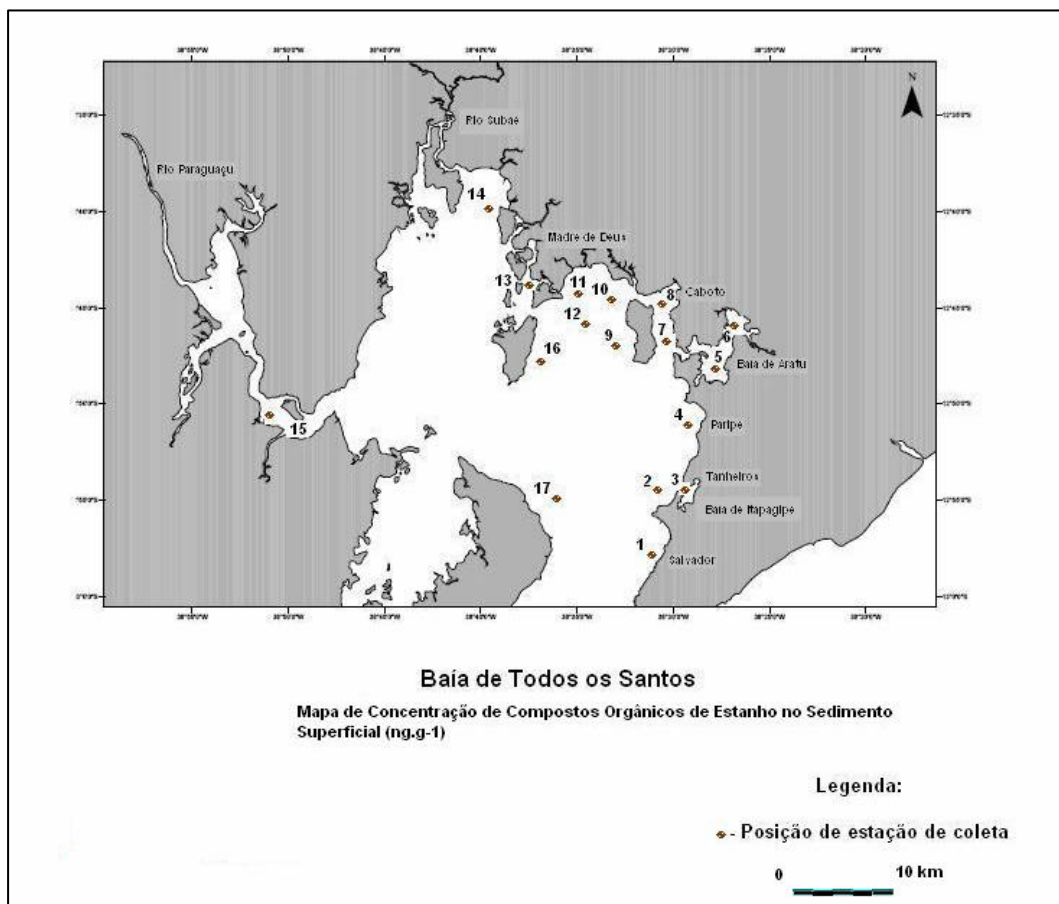


Figura 5.2. Pontos de amostragem na Baía de Todos os Santos.

Tabela 5.1. Estações de coleta.

Estação de coleta	Data	Coordenadas		Referência
		Latitude (S)	Longitude (O)	
1	21/01/03	12°57'40,3"	38°30'47,5"	Porto de Salvador
2	21/01/03	12°54'07,3"	38°30'19,2"	Itapagipe/fora
3	21/01/03	12°54'37,9"	38°29'06,0"	Tainheiros
4	21/01/03	12°51'13,1"	38°29'22,3"	Paripe
5	22/01/03	12°48'13,0"	38°27'57,5"	Baía de Aratu Sul
6	22/01/03	12°46'07,7"	38°26'59,2"	Baía de Aratu Norte
7	22/01/03	12°46'40,9"	38°30'10,3"	Ponta do Marinho
8	22/01/03	12°44'45,5"	38°30'25,7"	Caboto-Norte
9	22/01/03	12°47'12,3"	38°32'51,4"	Ponta da Cacimba
10	23/01/03	12°44'16,8"	38°32'46,1"	Maré/São Paulo
11	23/01/03	12°43'27,8"	38°34'41,2"	Mataripe
12	23/01/03	12°45'54,3"	38°34'21,1"	Maré/Canal
13	23/01/03	12°43'50,2"	38°37'34,7"	Bimbarras sul
14	24/01/03	12°40'16,2"	38°39'23,3"	Ilha das Fontes
15	23/01/03	12°50'38,6"	38°51'02,5"	Ilha dos Porcos
16	22/01/03	12°48'13,8"	38°36'33,5"	Ilha dos Frades
17	22/01/03	12°55'01,3"	38°35'39,8"	Canal de Salvador

5.2 Procedimento de amostragem e armazenagem

As amostras foram coletadas em camadas de 5 cm, utilizando-se pegador de fundo do tipo Van Veen de 4,2 L de volume (figura 5.3). Em cada uma das 17 estações, foi obedecido o mesmo procedimento: após a demarcação da estação com auxílio de GPS e bóia, era lançado o pegador de fundo. Após a suspensão, abria-se uma pequena janela para verificar se o sedimento era predominantemente lodoso. Caso o sedimento se apresentasse arenoso, a estação era deslocada. O material para análise era cuidadosamente retirado da parte central do bloco, evitando contaminação com as bordas do amostrador.



Figura 5.3. Pegador de fundo do tipo Van Veen de 4,2 L.

Uma vez coletado o sedimento, foram retiradas sub-amostras estocadas em marmitas de alumínio, onde foram determinados o potencial redox (Eh) e o pH após a coleta. Sabendo que a amostra pode ser degradada pela ocorrência de alterações físico-químicas, podendo afetar a determinação final de organoestanhos, e para minimizar riscos de degradação, a amostra foi armazenada num freezer imediatamente após a amostragem a -20°C no escuro garantindo a estabilidade de organoestanhos presente no sedimento.

As amostras foram liofilizadas (secas) e, novamente, congeladas até o momento da extração (Quevauviller e Donard, 1991). No liofilizador utilizado (Freeze Dryer Micro Modulyo – Edwards Alto Vácuo), colocavam-se seis frascos contendo as amostras congeladas e a liofilização prosseguia durante 48 horas ou

mais, dependendo da umidade e da quantidade de amostra presente. Após a liofilização, o sedimento foi macerado em grau de porcelana previamente descontaminado (item 5.1). As amostras foram guardadas em frascos de vidro âmbar, também descontaminados segundo o procedimento descrito anteriormente, e mantidas em “freezer” a -20°C até o momento da análise.

5.4 Determinação de compostos butílicos de estanho em sedimentos marinhos

5.4.1 Extração

Pesou-se 3 g de sedimento seco, como descrito anteriormente na figura 5.1, em tubo de centrífuga de vidro com tampa de teflon previamente descontaminados (item 5.1). Adicionou-se 0,2 g da solução de padrão usado como sub-rogado (TPrTCl), com concentração de Sn aproximada de $1 \mu\text{g g}^{-1}$ em tolueno, ao tubo de ensaio e a solução final foi agitada em “Vortex” (agitador rotacional para tubo de ensaio) por 1 minuto. Em seguida, adicionou-se 10 mL de tolueno e 4 mL de ácido acético e a solução foi novamente agitada em “Vortex” por 1 minuto. Então, o tubo de ensaio foi colocado em banho de ultrassom, em suporte de isopor, e deixado por 5 minutos. É importante ressaltar que o tubo foi colocado sempre no centro do banho de ultrassom. Após este tempo, o tubo foi retirado do banho de ultrassom e colocado em centrífuga a 2000 rpm, por 5 minutos, em temperatura até 25°C. Após a centrifugação, transferiu-se a solução sobrenadante, através de pipeta Pasteur, para um funil de separação de 125 mL. Este procedimento foi realizado sempre em capela e com pouca incidência luminosa.

Adicionou-se, novamente, ao tubo de centrífuga, 10 mL de tolueno e 4 mL de ácido acético e agitou-se o mesmo em “Vortex” por 1 minuto. Colocou-se, novamente, o tubo no banho de ultrassom e deixou-se por 5 minutos. Este procedimento, desde a adição de tolueno e ácido acético até a transferência da solução sobrenadante para o funil de separação, foi realizado três vezes (figura 5.4). Ao final desta etapa, descartou-se a fase sólida residual.



Figura 5.4. Extração com adição de tolueno e ácido acético.

5.4.2 Pós-extração: remoção de ácido acético e água

Ao extrato colocado no funil de separação, adicionou-se 10 mL de solução aquosa de APDC 0,05%, preparada em água Milli-Q (resistividade $> 18\text{m}\Omega$) no mesmo dia, e agitou-se por 1 minuto. Deixaram-se as duas frações separarem-se e eliminou-se a fase aquosa. Novamente, adicionou-se 10 mL de solução aquosa de APDC 0,05% ao extrato orgânico e agitou-se por 1 minuto. Após a separação das duas fases, eliminou-se a fase aquosa. Este procedimento foi realizado três vezes (figura 5.5.).



Figura 5.5. Remoção do ácido acético e água pela adição de APDC 0.05%.

A fase orgânica que ficou no funil de separação foi seca percolando-a através de sulfato de sódio (Na_2SO_4) anidro (± 1 g), colocado em funil pequeno preenchido com lã de vidro. A fase orgânica passou, então, diretamente para um balão de fundo redondo (50 mL) e o extrato foi evaporado lentamente em evaporador rotativo (temperatura do banho de água igual a 38°C) até cerca de 2 mL (figura 5.6). Ao final desta etapa, o extrato estava pronto para ser derivado com reagente de Grignard.



Figura 5.6. Etapa de evaporação no Evaporador Rotativo.

A remoção do ácido acético da mistura extratora é essencial, pois a evaporação é dificultada, e o ácido remanescente no extrato pode afetar a reação de derivação (Abalos *et al.*, 1998).

Observação: O Na_2SO_4 foi descontaminado em mufla, a 450°C , por uma noite e, depois disto, colocado em estufa a 120°C a fim de ficar isento de água até sua utilização.

5.4.3 Procedimento de derivação

A pentilação dos compostos obtidos na extração foi feita em tubos de ensaio com tampas contendo septos de teflon, adicionando-se 3 mL de reagente de Grignard (brometo de pentil magnésio (PeMgBr), solução 2 mol L⁻¹ em dietil-éter). Através deste septo, eram introduzidas duas agulhas por onde entrava N₂ e saía o ar que estava dentro do tubo (figura 5.7). Após expulsar o ar e deixar a atmosfera com N₂, a atmosfera estava pronta para receber o reagente de Grignard, o qual também foi adicionado ao tubo através de uma seringa introduzida diretamente no septo do mesmo. Após a introdução do reagente no tubo de ensaio, agitou-se por 1 min e deixou-se em repouso por 20 minutos, em temperatura ambiente, mantendo o tubo de ensaio fechado.



Figura 5.7. Agulhas de entrada de nitrogênio e de saída de ar.

Após 20 minutos, o excesso do reagente de Grignard presente no extrato foi destruído adicionando-se 10 mL de H₂O Milli-Q (resistividade > 18m?) e, em seguida, cerca de 2 mL de HCl 37% (fumegante) em banho de gelo. É importante destacar que, após a adição de HCl, todo o precipitado formado deverá ter dissolvido, portanto pode ser necessário adicionar mais um pouco de ácido, ou, também, fazer uma agitação mais vigorosa (figura 5.8).

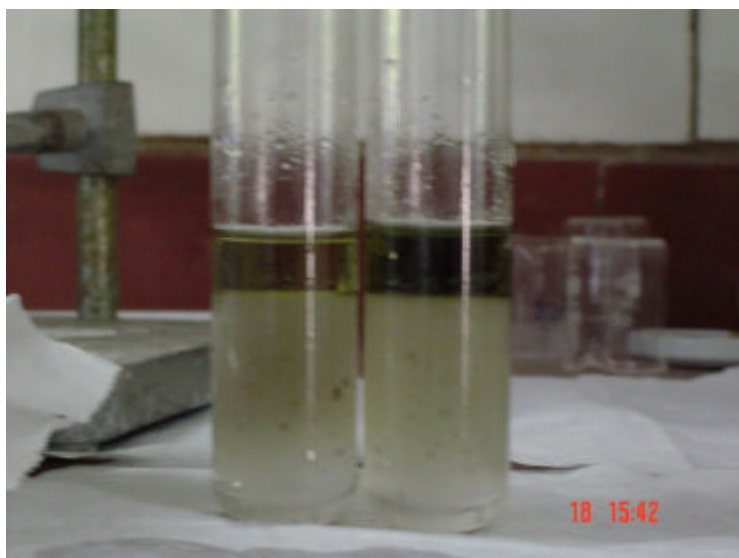


Figura 5.8. Amostras após a adição de água Milli-Q e HCl.

A fase orgânica foi transferida com pipeta Pasteur para um funil preenchido com lã de vidro e Na_2SO_4 (± 1 g), como descrito anteriormente, passando diretamente para um balão de fundo redondo (50 mL) (figura 5.9). Este funil de filtração foi lavado 3 vezes com hexano. O extrato presente no balão foi evaporado lentamente em evaporador rotativo (temperatura do banho igual a 38°C) até cerca de 1 mL.



Figura 5.9. Fase orgânica do extrato, após a derivação, sendo percolada no funil contendo sulfato de sódio.

5.4.4 Remoção de Impurezas

Na etapa de remoção de impurezas ou “cleanup” foi realizada uma cromatografia em coluna. Iniciou-se o procedimento com a montagem da coluna (10 cm) com 3 g de alumina 2% desativada e 1 g de Na_2SO_4 (Fernandez, 2001).

O extrato evaporado obtido no item anterior foi colocado na coluna e eluído com 10 mL de hexano, (figura 5.10). O volume de eluição de 10 mL de hexano foi determinado recolhendo frações de diferentes volumes de um padrão misto de compostos de compostos butílicos de Sn, onde verificou-se que, ao chegar a um volume de 10 mL não havia mais detecção destes compostos no PFPD, ou seja, na solução eluída.



Figura 5.10. “Cleanup”

A solução foi recolhida em frascos âmbar e, em seguida, este extrato foi evaporado lentamente sob uma vazão branda de gás inerte, N_2 , até cerca de 0,5 mL (figura 5.11).



Figura 5.11. Evaporação das amostras com uma vazão de gás inerte.

5.4.5 Eliminação dos compostos de enxofre com 25% AgNO_3 com Sílica Gel

Após a evaporação da solução a um volume de aproximadamente 0,5 mL no item anterior, a amostra foi transferida para um balão volumétrico, onde foi inserido o padrão interno, e avolumada com hexano a 1 mL. Após disto, foram adicionados 100 mg de 25% AgNO_3 ligado à sílica gel previamente preparado (item 5.4.5.1) dentro dos frascos contendo o extrato concentrado. Em seguida, os frascos foram postos no ultrassom por 10 minutos e os mesmos mantidos em repouso por 2 horas em temperatura ambiente (Schubert *et al.*, 1998), prontos para serem injetados no cromatógrafo gasoso (figura 5.12).

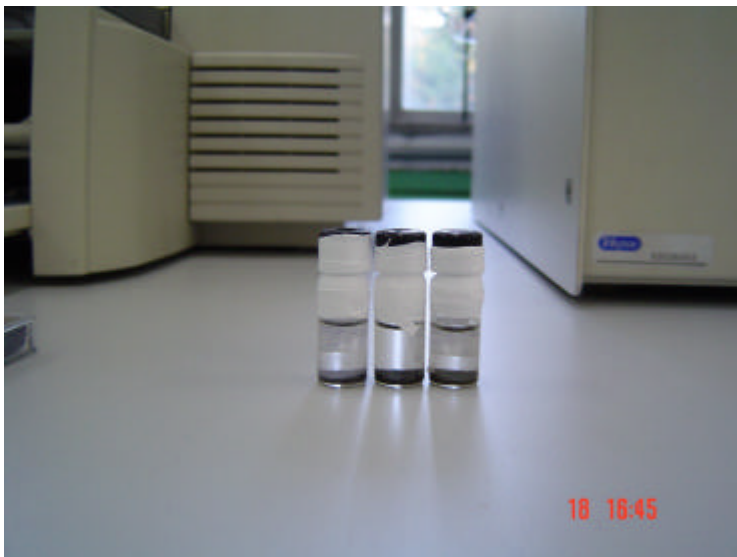


Figura 5.12. Amostras com 100 mg de 25% de AgNO_3 ligado à sílica gel.

5.4.5.1 Síntese de 25% AgNO_3 ligada a Sílica Gel

Foram misturados 4 g de sílica gel com uma solução de 1g de AgNO_3 em 10 mL de MeOH-água (2:1). Depois de 5 minutos de homogeneização em banho de ultrassom, a mistura foi colocada no escuro por 1 hora (Schubert *et al.*, 1998). O solvente foi evaporado lentamente numa chapa aquecida a $\pm 45^\circ\text{C}$.

5.4.6 Separação e identificação dos compostos butílicos de estanho

A separação dos compostos butílicos de estanho foi feita por cromatografia em fase gasosa em cromatógrafo Varian CP-3800. A identificação dos compostos foi realizada através do detector fotométrico de chama pulsante (PFPD) da Varian. Os cromatogramas foram analisados utilizando-se o “software” Star Chromatography Workstation versão 5.52, também da Varian.

Os parâmetros eletrônicos e as vazões dos gases combustíveis, utilizados no PFPD para a determinação de Sn, foram determinados baseados em estudos feitos por Almeida (2004) (tabela 5.2).

Tabela 5.2. Parâmetros eletrônicos e fluxos dos gases combustíveis no PFPD (adaptado por Almeida (2004)).

<i>Parâmetro</i>	<i>Filtro de 610 nm</i>
Temperatura do PFPD	300°C
Combustor de Quartzo	3 mm
Voltagem da fotomultiplicadora	550 V
“Gate delay”	5 ms
“Gate width”	3 ms
“trigger level”	200 mV
<u>Vazões dos gases</u>	
AR 1	17,1 mL min ⁻¹
AR 2	10,6 mL min ⁻¹
H ₂	13,5 mL min ⁻¹

Segundo o Dr. Aviv Amirav, que desenvolveu este detector, a utilização do filtro de 390 nm (BG 12, Schott) seria o mais indicado pela sua maior sensibilidade para os compostos orgânicos de estanho que o filtro de 610 nm (BG 17, Schott). Mas, pela grande coeluição de compostos orgânicos de enxofre com, principalmente, o TeBT e MBT, mesmo depois do processo de eliminação de enxofre com nitrato de prata- sílica gel, optou-se pela utilização do filtro de 610 nm, por ser mais seletivo aos compostos de estanho e pela grande concentração de enxofre presente nas amostras de sedimento da Baía de Todos os Santos.

Tabela 5.3. Parâmetros cromatográficos para determinação dos compostos butílicos de estanho.

Cromatógrafo	CP- 3800 (Varian)
Injetor	CP -1177 “split/splitless” (Varian)
Temperatura do injetor	250°C
Liner	2 mm D.I. ^a , “splitless”
Amostrador automático	8200 cx Autosampler (Varian)
Volume de injeção	1 µL “splitless” por 1 min
Modo de injeção de líquidos	“sandwich”(0,5 µL ar – 1,0 µL de amostra – 0,5 µL ar
Coluna	DB-17 (30 m comprimento – 0,25 mm D.I. ^a – 0,25 µm de espessura de filme) (J&W) Composição da fase estacionária: 50% fenilmetilpolisiloxano
Gás carreador	N ₂ : 1,9 mL min ⁻¹
Programa de temperatura	50°C – 1 min (50°C - 80°C) - 50°C min ⁻¹ (80°C - 140°C) - 10°C min ⁻¹ (140°C - 170°C) - 2°C min ⁻¹ (170°C - 280°C) - 40°C min ⁻¹ 280°C – 5 min

^a D.I. = diâmetro interno

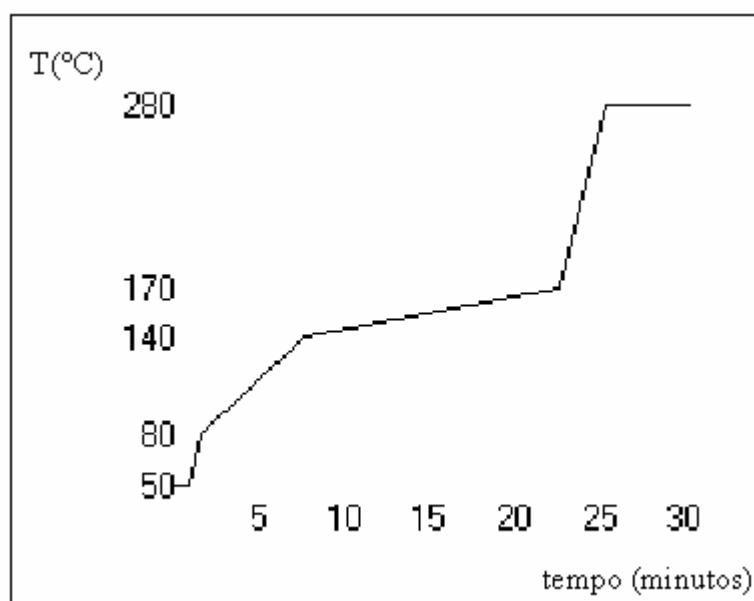


Figura 5.13. Rampa de temperatura da coluna do cromatógrafo.

As concentrações dos compostos butílicos de estanho foram determinadas através da adição de padrão interno (TeBT), que não precisa ser derivado, a cada padrão ou amostra. Sendo conhecida a massa adicionada deste padrão, a massa de cada composto presente no extrato pode ser calculada através da relação entre as áreas do composto e do padrão interno (tabela 5.4). As curvas de calibração mostraram ao longo da faixa testada um comportamento polinomial, também encontrados em estudos recentes como em Fernandez (2001) e Almeida (2004). As curvas de calibração estão no apêndice.

Tabela 5.4. Razões entre as áreas dos diferentes compostos organoestânicos testados e do padrão interno.

Padrão [área/área int.]	TPrT/TeBT	TBT/TeBT	DBT/TeBT	MBT/TeBT
P10	2,1780	2,0720	2,2219	1,7369
P9	1,7660	1,7391	1,9152	1,3517
P8	1,3009	1,4392	1,4680	0,9894
P7	0,7717	0,9001	0,8071	0,5754
P6	0,7642	0,7555	0,8136	0,5575
P5	0,6509	0,6613	0,6231	0,4936
P4	0,5454	0,5475	0,6142	0,4250
P3	0,5146	0,4365	0,4430	0,2997
P2	0,4015	0,3601	0,3356	0,2525
P1	0,2425	0,2351	0,2281	0,1814
Obs	Sub-rogado	Analito	Analito	Analito

As possibilidades de perdas ao longo do processo são corrigidas utilizando o subrogado TPrT, utilizado para corrigir os compostos butílicos de estanho, sendo adicionado à amostra antes da etapa de extração. Foram confeccionadas curvas analíticas para cada composto na faixa de 6 a 201 ng mL⁻¹ de cada analito, os valores exatos estão na tabela A.1 no apêndice. Foi preparada uma solução de padrões mistos dos compostos butílicos, na qual foi preparada uma solução com concentração de Sn aproximadamente igual a 10 µg g⁻¹ e derivado com brometo

de pentil de magnésio (solução 2 mol L⁻¹ em dietil-éter). A solução obtida ao final era guardada a 20°C negativos e diluída a cerca de 1 µg g⁻¹ para o preparo da curva analítica.

A cada batelada de amostras injetada no cromatógrafo era feita uma nova curva analítica. Neste trabalho, as amostras foram injetadas numa só batelada.

Foram testadas as faixas lineares de trabalho baseando-se nos estudos de Favoreto (2000). As curvas analíticas da batelada de amostras são mostradas nas figuras A.1, A.2, A.3, A.4 no apêndice com as respectivas faixas de linearidade (tabela 5.5).

Tabela 5.5. Faixas de linearidade e curvas analíticas para os OTs realizadas com o cromatógrafo gasoso modelo CP-3800.

OTs	Faixa de linearidade (ng mL ⁻¹ Sn)	CV %	Curva analítica (y=ax+b)		
			a	b	R ²
TPrT	120,91 – 201,53	5,10	0,713	-0,058	0,998
TBT	36,06 – 48,07	5,47	1,134	-0,073	0,997
	18,03 – 30,05	9,38	1,0985	-0,059	0,980
DBT	30,03 – 60,06	4,63	0,7846	0,0971	0,988
MBT	18,12 – 30,20	4,14	0,6419	0,0078	0,986

Há uma variabilidade dos pontos das faixas consideradas lineares pelos valores de coeficiente de variação (CV%) obtidos, variando de 4,14 a 9,38. Isto se deve à instabilidade do equipamento em relação aos sinais de resposta (flutuação instrumental), ao uso do filtro T (610 nm) por ser menos sensível a estes compostos e à dificuldade de se obter uma padronização de integração dos picos constante. Estes fatores colaboram para erros em relação à precisão e reprodutibilidade do método.

A separação cromatográfica de uma solução padrão contendo organoestanhos butílicos estudados está mostrada na figura a seguir.

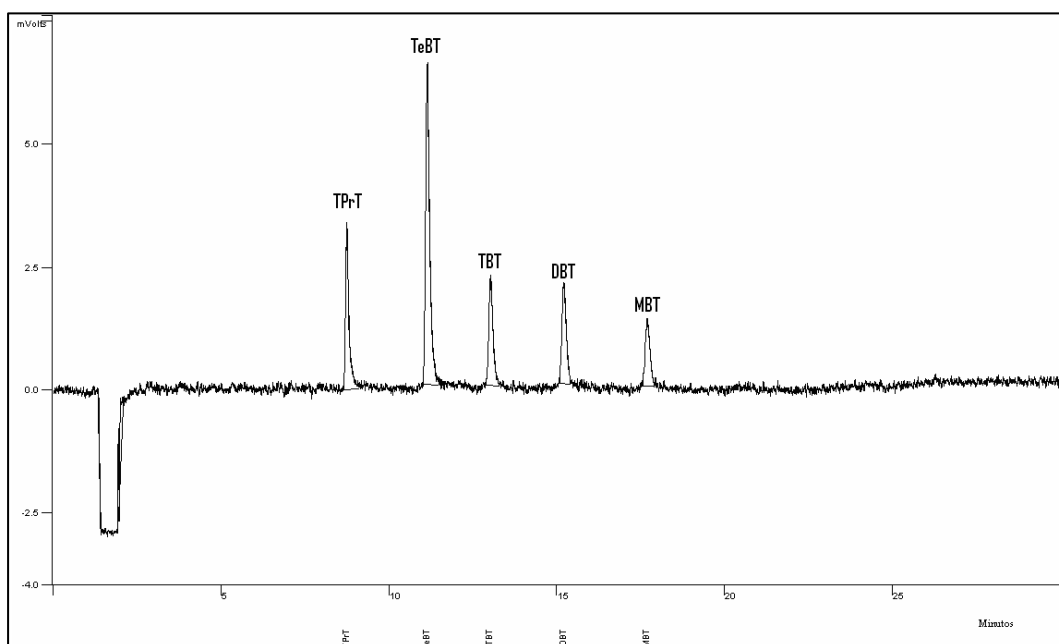


Figura 5.14. Cromatograma típico de uma mistura de padrões. Concentrações em Sn: TPrT, 40,3 ng mL⁻¹; TBT, 30,0 ng mL⁻¹; DBT, 30,0 ng mL⁻¹; MBT, 30,2 ng mL⁻¹; derivados com brometo de pentil magnésio (solução 2 mol L⁻¹ em dietil-éter) e TeBT, 65,53 ng mL⁻¹, utilizando filtro de 610 nm. Programação de 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).

Conforme pode ser observado no cromatograma apresentado na figura acima, os picos dos OTs apresentam uma cauda característica causada por reações que ocorrem durante a combustão dos OTs e pela formação de óxido de estanho (Aue *et al.*, 1994).

A cada batelada de amostras fazia-se um branco de todo o processo e todas as amostras foram extraídas em duplicata. Foram feitos 3 brancos cuja a concentração de TBT em ng g⁻¹ foi de : 17,5, 22,6 e 20,6. A concentração do padrão interno foi calculada para se situar numa faixa intermediária baixa (65,5 ng mL⁻¹) em todos os experimentos finais. Usou-se as retas das menores concentrações para o cálculo dos limites de detecção (L.D.s) segundo a equação a seguir:

$$Y_{L.D} = 3xS_{y/x} + Y_b$$

Onde $S_{y/x}$ é o desvio padrão de reta e Y_b é a interseção da reta.

Os limites de detecção calculados dessa forma e os limites de detecção operacionais estão mostrados na tabela 5.6.

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.

Composto	LOD_{op} (ng mL ⁻¹)	LOD_{cal} (ng mL ⁻¹)
TPrT	8,06	3,33
TBT	6,01	3,55
DBT	6,00	0,12
MBT	6,04	1,4

Composto	LOD_{op} (ng g ⁻¹)	LOD_{cal} (ng g ⁻¹)
TPrT	9,30	3,84
TBT	4,65	5,39
DBT	4,65	0,18
MBT	4,68	2,11

Os limites de detecção operacionais foram determinados diluindo-se o padrão até aonde houvesse detecção dos compostos butílicos de estanho. Os limites de detecção calculados foram determinados através das faixas lineares obtidas dos pontos de menor concentração conforme o trabalho de Favoreto (2000).

Foi verificada a estabilidade do sistema CG-PFPD avaliando-se as áreas dos picos individuais de uma mistura de padrões injetada 7 vezes, como é mostrado na tabela 5.7. A recuperação do sub-rogado variou de 70% a 100%, exceto nas amostras em que o rendimento do TPrT passou de 100% devido à coeluição de compostos junto com o sub-rogado. A tabela A.2 com os rendimentos do sub-rogado está no apêndice.

Tabela 5.7. Repetitividade de um padrão em 7 injeções seguidas.

Repetitividade área (mvolts)	TPrT	TeBT	TBT	DBT	MBT
a1	27	58	21,7	22,4	16,4
a2	27,7	58,4	23,8	20,4	16,2
a3	27,7	61,3	23,6	24	17
a4	28,1	59,9	23,1	25,3	15,8
a5	29,5	62,9	26	26,4	16,7
a6	27	61,6	25,1	27,9	15,4
a7	28,2	62,6	28,1	23,7	14,6
Média	27,88	60,67	24,48	24,3	16,01
Desvio Padrão	0,85	1,95	2,11	2,50	0,82
CV (%)	3,07	3,22	8,61	10,31	5,13

A verificação da metodologia analítica empregada foi feita através da análise de um material de referência certificado. Neste estudo, foi analisado um sedimento de porto, PACS-2, certificado para TBT e DBT pelo “National Research Council of Canada” (NRCC, Canadá). A análise deste CRM permitiu a avaliação da exatidão, da precisão e da seletividade da metodologia empregada para os compostos butílicos. A tabela 5.8 mostra os resultados obtidos para TBT e DBT.

Tabela 5.8. Valores dos compostos organoestanhos no material de referência.

PACS-2	Concentração (como Sn) expressa em ng g ⁻¹ sedimento (peso seco)		
	TBT	DBT	MBT
(n=3)	1041,9	1001,3	172,47
Desvio Padrão	21,14	58,47	20,67
CV%	2,02	5,84	11,98
Valor Certificado	980 ± 130,0	1090 ± 150,0	300*

* Valor de referência

Os valores das concentrações de TBT e DBT estão de acordo com os valores obtidos certificados. A concentração de enxofre nestes sedimentos é alta como pode ser visto no cromatograma abaixo (figura 5.15), principalmente em tempos de retenção próximos aos compostos TPrT, TeBT e MBT. Apesar disso, os picos obtidos tiveram uma boa resolução de separação para serem quantificados, exceto para o MBT.

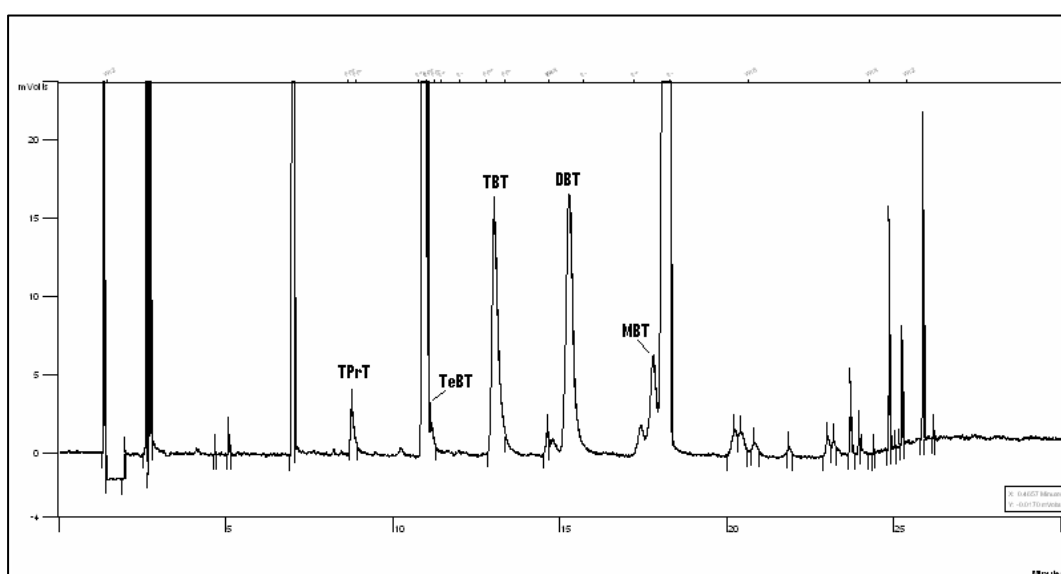


Figura 5.15. Cromatograma do material de referência certificado PACS-2.