



Estudo metodológico para a identificação visual de Tributilestanho (TBT) em matrizes de tintas antiincrustantes

Fabricio Araújo Gonçalves Cruz

2017



Estudo metodológico para a identificação visual de Tributilestanho (TBT) em matrizes de tintas antiincrustantes

Autor: Fabricio Araújo Gonçalves Cruz

Dissertação de Mestrado apresentada ao programa de Pós - graduação em Ciências Ambientais e Conservação, da Universidade Federal do Rio de Janeiro/ Campus Macaé Aloísio Teixeira como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais e Conservação

Orientador: Prof. Dr. Aricelso Maia Limaverde Filho.
Co-orientador: Prof. Dr. Cid Pereira

Rio de Janeiro

2017

Estudo metodológico para a identificação visual de Tributilestanho (TBT) em matrizes de tintas antiincrustantes

Autor: Fabricio Araújo Gonçalves Cruz

Orientador: Prof. Dr. Aricelso Maia Limaverde Filho.

Co-orientador: Prof. Dr. Cid Pereira

Dissertação de Mestrado apresentada ao programa de Pós - graduação em Ciências Ambientais e Conservação, da Universidade Federal do Rio de Janeiro/ Campus Macaé Aloísio Teixeira como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais e Conservação.

Aprovada por:

Presidente, Prof. Dr. Aricelso Maia Limaverde Filho.

Prof^a. Dra. Danielle Marques de Araujo Stapelfeldt

Prof. Dr. Marcos Antônio dos Santos Fernandez

Rio de Janeiro

Junho 2017

C955e Cruz, Fabricio Araújo Gonçalves
Estudo metodológico para a identificação visual de
Tributilestanho (TBT) em matrizes de tintas
antiincrustantes / Fabricio Araújo Gonçalves Cruz.
- Rio de Janeiro, 2017.

70f ; il.

Orientador: Aricelso Maia Limaverde Filho.
Coorientador: Cid Pereira.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do
Rio de Janeiro, Campus Macaé, Programa de Pós
Graduação em Ciências Ambientais e Conservação,
2017.

1. TBT. 2. Tributilestanho. 3. bioincrustação. 4.
tintas antiincrustantes. 5. 4-(2-tiazolilazo)
resorcinol. I. Limaverde Filho, Aricelso Maia ,
orient. II. Pereira, Cid, coorient. III. Título.

Agradecimentos

Ao PPGCIAC pela oportunidade da realização desse trabalho.

Ao Prof. Dr. Aricelso Maia Limaverde Filho, pela orientação, pela amizade e pela calma em momentos de muita ansiedade da minha parte.

Ao Prof. Dr. Cid Pereira pela paciência e disposição para leitura e correção dos meus textos e pelas palavras de motivação.

À Prof. Dra. Danielle Marques de Araújo Stapelfeldt e o Prof. Dr. Marcos Antônio dos Santos Fernandez pelas sugestões importantíssimas no exame de qualificação e participação na banca de avaliação.

Ao Prof. Dr. Rodrigo de Siqueira Melo pela ajuda nos experimentos de voltametria tão importantes na reta final do trabalho.

Ao Prof. Dr. José Eduardo Arruda Gonçalves, e ao Instituto de Estudos do Mar Almirante Paulo Moreira –IEAPM pela cessão das placas de tinta para testes.

À minha esposa Laura Lisboa que foi fundamental em todas as etapas desse trabalho desde a seleção até a confecção final da dissertação com muita dedicação.

Muito obrigado a todos vocês.

Sumário

Lista de abreviaturas.....	ix
Lista de tabelas.....	x
Lista de figuras.....	xi
Resumo.....	xiii
Abstract.....	xiv
1 . Introdução.....	15
1.1. Bioincrustação.....	15
1.2. Antiincrustantes.....	16
1.3 . Biocidas.....	16
1.4. Compostos de organoestanho (COE).....	17
1.5. Tributilestanho –TBT.....	19
1.6. Regulação do TBT.....	20
1.7. Tintas antiincrustantes.....	21
1.8. Biocidas de terceira geração.....	21
1.9. Cenário atual.....	23
1.10. Métodos de detecção de compostos de organoestanho de alto custo..	28
1.11. Métodos de detecção de compostos de organoestanho de baixo custo	29
1.11.1. Método do Verde de diazina (C₃0H₃₁ClN₆).....	29
1.11.2. Método do Fosfomolibdato (Na₃PMo₁₂O₄₀).....	30
1.11.3. Método do Tiazolil azo resorcinol ciclo paladato (TAR-Pd).....	31
2. Objetivos.....	32

2.1.	Objetivo geral.....	32
2.2.	Objetivos específicos.....	32
3.	Metodologia.....	33
3.1.	Reagentes.....	33
3.2.	Preparo das amostras.....	34
3.3.	Síntese do Tiazolil azo resorcinol ciclo paladato (TAR-Pd).....	35
3.4.	Preparo do reagente TAR-Pd.....	35
3.5.	Amostras em solução.....	37
3.6.	Amostras de tinta aplicada.....	37
3.7.	Espectrofotometria na região do visível.....	38
3.8.	Teste de Prateleira.....	38
3.9.	Espectrofotometria na região do infravermelho.....	38
3.10.	Voltametria de onda quadrada.....	39
4.	Resultados e discussão.....	39
4.1.	Método do Tiazolil azo resorcinol ciclo paladato(TAR-Pd).....	39
4.1.1.	Amostras em solução.....	40
4.1.2.	Amostras de tinta aplicada.....	43
4.1.3.	Ensaio com amostras reais.....	46
4.2.	Análise espectrofotométrica na região do visível.....	48
4.3.	Teste de prateleira.....	55
4.4.	Espectrofotometria de infravermelho.....	56
4.5.	Voltametria de onda quadrada.....	58

5.	Conclusões.....	64
6.	Perspectivas.....	66
7.	Referências bibliográficas.....	67

Lista de Abreviaturas

COE - compostos de organoestanho

DBT - dibutilestanho

DPC - Diretoria de portos e costas

MBT- monobutilestanho

NORMAM - Norma da autoridade marítima

OMI -Organização marítima internacional

TAR - 4-(2-tiazolilazo)resorcinol

TAR-Pd - tiazolil azo resorcinol ciclo paladato

TBT - tributilestanho

TBTO – óxido de tributilestanho

TeBT- tetrabutilestanho

TPT – trifenilestanho

Lista de tabelas

Tabela 1	Valores de Kow dos compostos de organoestanho.....	18
Tabela 2	Grupo de 16 biocidas homologados pela OMI para utilização em tintas antiincrustantes.....	24
Tabela 3	Tabela de variação de cores durante o experimento com a adição de ácido clorídrico.....	42
Tabela 4	Atribuições tentativas do espectro de absorção na região do infravermelho (4000 – 400 cm ⁻¹) para o composto TAR-Pd.....	57

Lista de Figuras

Figura 1 - Esquema do processo de bioincrustação.....	15
Figura 2 - Esquema de liberação do biocida na tinta de livre associação.....	23
Figura 3 - Esquema de liberação do biocida na tinta ablativa.....	23
Figura 4 - Esquema de liberação do biocida no sistema de autopolimento copolímero.....	20
Figura 5 - Tinta para embarcação comercializada contendo alta carga de TBT.....	26
Figura 6 - Tinta antiincrustante específica para embarcações vendida atualmente.....	27
Figura 7 - Aditivo de TBT vendido atualmente.....	27
Figura 8 - Tinta aplicada sobre vidro de relógio.....	34
Figura 9 - Ilustração da variedade de cores das reações com TAR-Pd.....	36
Figura 10 - Reação do TAR-Pd com compostos de organoestanho proposta por ZHOU, 2011....	36
Figura 11 - Placa de toque contendo as raspas de tinta.....	37
Figura 12 - Estruturas dos COE utilizados nesse trabalho.....	40
Figura 13 - Reações do TAR-Pd com amostras em solução com e sem HCl (COEs).....	41
Figura 14 - Reações do TAR-Pd com amostras em solução com e sem HCl(SnCl ₂ e SnCl ₄)...	41
Figura 15 - Reações do TAR-Pd, com amostras da película de tinta, com a adição de HCl.....	43
Figura 16 - Ensaio do limite inferior de detecção do TBT em tinta aplicada.....	44
Figura 17 - Ensaio do limite inferior de detecção do SnCl ₄ em tinta aplicada.....	45
Figura 18 - Teste do TAR-Pd com placa cedida pelo IEAPM datada de 1992.....	46
Figura 19 - Teste do TAR-Pd com placas cedidas pelo IEAPM.....	47
Figura 20 - Espectro de varredura na faixa do visível para o TAR-Pd em pHs de 0 a 14.....	48
Figura 21 - Espectro de varredura na faixa do visível para a reação do TAR-Pd com amostra de TBT.....	49
Figura 22 - Espectro de varredura na faixa do visível para a reação do TAR-Pd + TBT em pHs de 0 a 4.....	50
Figura 23 - Espectro de varredura da titulação do TBT.....	51
Figura 24 - Espectro de varredura na faixa do visível para a reação do TAR-Pd com amostra de TBTO.....	52

Figura 25 -	Espectro de varredura na faixa do visível para a reação do TAR-Pd com amostra de TPT.....	52
Figura 26 -	Espectro de varredura na faixa do visível para a reação do TAR-Pd com amostra de DBT.....	53
Figura 27 -	Espectro de varredura na faixa do visível para a reação do TAR-Pd com amostra de SnCl ₂	54
Figura 28 -	Espectro de varredura na faixa do visível para a reação do TAR-Pd com amostra de SnCl ₄	55
Figura 29 -	Espectros do TAR-Pd ao longo de três meses de ensaio.....	56
Figura 30 -	Espectro na região do infravermelho do TAR-Pd sintetizado no nosso laboratório.....	56
Figura 31	Espectro na região do infravermelho do TAR-Pd publicado por ZHOU 2011.....	57
Figura 32 -	Voltamogramas do TBT e DBT com e sem HCl.....	58
Figura 33 -	Voltamogramas do TBT e TPT com e sem HCl.....	59
Figura 34 -	Voltamogramas TBT e TBTO com e sem adição de HCl.....	60
Figura 35 -	Voltamogramas TBT e Sn ²⁺ com e sem HCl.....	61
Figura 36 -	Voltamogramas TBT e Sn ⁴⁺ com e sem HCl.....	61
Figura 37 -	Voltamogramas de TBT, TBTO, DBT e TPT e excesso de HCl.....	62
Figura 38 -	Voltamogramas TBT +TAR-Pd + H ⁺ , Fe ²⁺ e Fe ³⁺	63

Estudo metodológico para a identificação visual de Tributilestanho (TBT) em matrizes de tintas antiincrustantes

Fabricio Araújo Gonçalves Cruz

Orientador: Aricelso Maia Limaverde Filho

Co-orientador: Cid Pereira

Resumo

Compostos de organoestanho (COE), principalmente tributilestanho (TBT), são utilizados desde a década de 70 como biocidas na composição de tintas antiincrustantes. Devido às suas características físico químicas o TBT possui alta toxicidade para o ambiente marinho afetando organismos não alvos. O presente estudo tem como objetivo o desenvolvimento de um método de identificação visual direta do TBT em tintas antiincrustantes utilizando o complexo ciclopaladato, 4-(2-tiazolilazo) resorcinol (TAR-Pd), sintetizado no nosso laboratório. Foram realizados testes em branco e na matriz de tinta batizada com os seguintes COE: TBT-O; TBT-Cl; TPT-Cl; DBT-Cl (óxido de tributilestanho, cloreto de tributilestanho, cloreto de trifenilestanho, cloreto de dibutilestanho), além dos compostos SnCl₄ e SnCl₂ (cloreto de estanho IV e cloreto de estanho II), todos em uma concentração aproximada de 20 g/Kg de tinta seca). O teste foi realizado pela aplicação de amostras de tinta em corpos de prova, seguido pela raspagem de algumas dezenas de miligramas da película seca de tinta. As amostras raspadas de tinta foram submetidas ao teste, mostrando uma reação de coloração diferente para as amostras de TBT-Cl e SnCl₄ em relação ao branco e demais amostras (TBT-O, TPT, DBT-Cl e SnCl₂). Ensaios em solução foram realizados para a possível caracterização dos produtos das reações por espectroscopia na faixa do visível e voltametria de onda quadrada. O método desenvolvido possui potencial para aplicação em amostras reais, sendo seletivo para TBT-Cl e SnCl₄ em meio ácido, obtendo um limite de detecção, na faixa de 1-10mg / Kg de tinta seca.

Palavras-chave: TBT, Tributilestanho, bioincrustação, tintas antiincrustantes, 4- (2-thiazolilazo) resorcinol, TAR-Pd

Methodological study for the visual identification of tributyltin (TBT) in antifouling paint matrices

Fabricio Araújo Gonçalves Cruz

Orientador: Aricelso Maia Limaverde Filho

Co-orientador: Cid Pereira

Abstract

Organotin compounds (COE), mainly tributyltin (TBT), have been used since the 1970s as biocides in the composition of antifouling paints. Due to its physical chemical characteristics TBT has high toxicity to the marine environment affecting non-target organisms. The present study aims to develop a method of direct visual identification of TBT in antifouling paints using the cyclopaladate complex, 4-(2-thiazolylazo) resorcinol (TAR-Pd), synthesized in our laboratory. Tests were performed in blank and in the paint matrix with the following COE: TBT-O; TBT-Cl; TPT-Cl; DBT-Cl (tributyltin oxide, tributyltin chloride, triphenyltin chloride, dibutyltin chloride), in addition to the SnCl₄ and SnCl₂ compounds (tin IV chloride and tin II chloride), all at a concentration of approximately 20 g / kg of dry paint). The test was performed by applying paint samples to test bodies, followed by scraping a few tens of milligrams of the dry paint film. The scraped paint samples were submitted to the test, showing a different staining reaction for the TBT-Cl and SnCl₄ samples in relation to blank and other samples (TBT-O, TPT, DBT-Cl and SnCl₂). Solution tests were performed for the possible characterization of reaction products by spectroscopy in the visible band and square wave voltammetry. The method developed has potential for application in real samples, being selective for TBT-Cl and SnCl₄ in acid medium, obtaining a limit of detection, in the range of 1-10mg / kg dry paint.

Keywords: TBT, tributyltin, biofouling, antifouling paints, 4-(2-thiazolylazo) resorcinol, TAR-Pd

1 - Introdução

1.1 - Bioincrustação

A bioincrustação é um processo de sucessão natural que ocorre em estruturas submersas que se inicia com o acúmulo de matéria orgânica seguido da formação de um biofilme bacteriano. Esse biofilme bacteriano, conhecido como microincrustação, apresenta uma série de características físicas, químicas e biológicas que irão direcionar a colonização da estrutura por organismos mais complexos como macroalgas e invertebrados, que é chamada de macroincrustação (ALMEIDA *et al*, 2015). As principais etapas da bioincrustação são a adsorção de matéria orgânica na superfície da estrutura imersa, adesão bacteriana inicial sobre o substrato, formação do biofilme, crescimento da colônias, aproximação dos invertebrados e algas e formação da macroincrustação com macroalgas e moluscos. (RODRIGUEZ, 2015) - Figura 1.

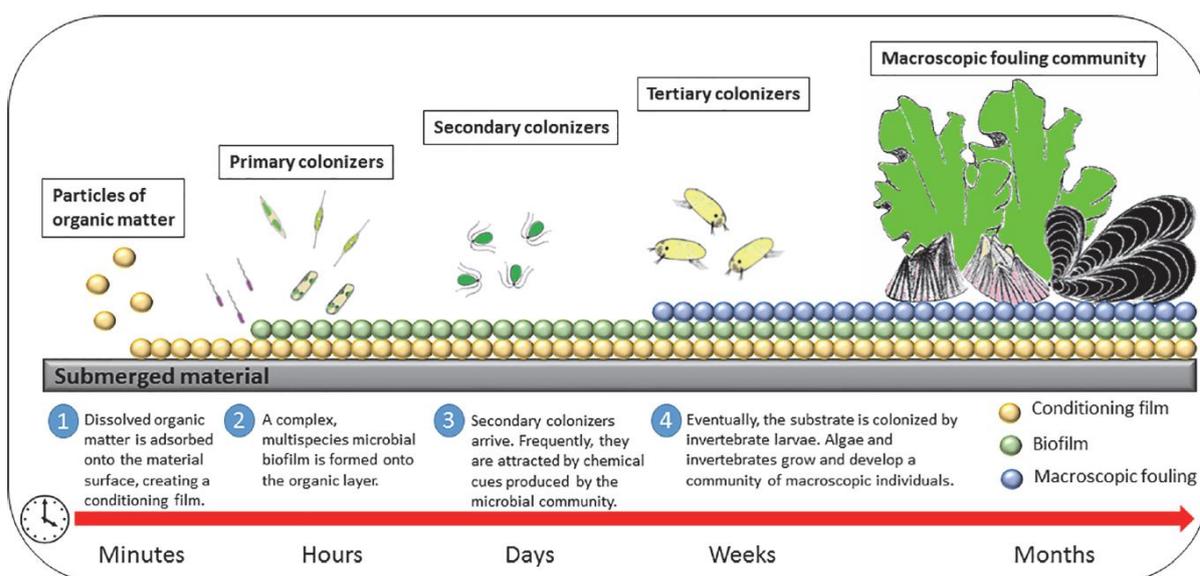


Figura 1 – Esquema do processo de bioincrustação. (Rodriguez 2015)

Apesar de ser um processo natural, a bioincrustação pode ser vista como um problema em casos como: entupimento de tubulações submersas, comprometimento estrutural de plataformas e na diminuição de desempenho de embarcações.

A superfície do casco das embarcações torna-se um alvo para a fixação de organismos incrustantes e ao longo do processo de bioincrustação o casco da

embarcação apresenta um aumento da sua rugosidade, aumentando por consequência o atrito com relação à água, causando uma diminuição da velocidade máxima da embarcação forçando a utilização de uma maior potência e consequentemente um maior consumo de combustível, além de aumentar a frequência de operações de docagem para remoção dos incrustantes, aumento da corrosão dos cascos e introdução de espécies não nativas nos ecossistemas, uma vez que os navios frequentemente transitam entre diferentes ecossistemas (YEBRA *et al*, 2004; MULLER *et al*, 2013).

1.2 – Antiincrustantes

A bioincrustação tem sido combatida desde o início das navegações. Os primeiros registros de estratégias antiincrustantes são da utilização de breu e cobre na Fenícia por volta de 500 a.C. Os gregos eram conhecidos por usar cera, breu e revestimentos de chumbo por volta de 300 a.C. No período entre os séculos XIII e XV o breu era utilizado misturado com óleos, resinas ou sebo. A partir do século XVI revestimentos de chumbo passaram a ser utilizados, sendo o antiincrustante oficialmente usado na França, Espanha e Inglaterra, sendo o mais utilizado até o século XVIII. O primeiro registro do uso de cobre como antiincrustante foi na Inglaterra em 1625, e por volta de 1780 o cobre era vastamente utilizado nas frotas da marinha inglesa. Ao final do século XIX, com a utilização dos barcos de ferro, os efeitos corrosivos sobre a estrutura metálica dos barcos causados pela diferença de potencial do cobre e do ferro, impediam sua utilização, levando assim a um grande interesse na pesquisa de antiincrustantes para substituí-lo. Foram utilizados vários substitutos como: Níquel (Ni), Zinco (Zn), Chumbo (Pb), Arsênio (As), Estanho (Sn), Antimônio (Sb) e alguns outros não metálicos como borracha, feltro, lona, cortiça, entre outros. (YEBRA *et al*, 2004).

1.3 – Biocidas

Biocidas são agentes que impedem a formação do filme bacteriano e são adicionados à matriz de tinta com o objetivo de inibir a incrustação.

Em meados do século XX uma variedade enorme de tintas antiincrustantes contendo compostos biocidas foi desenvolvida. As tintas eram fabricadas misturando

um agente biocida, em um veículo polimérico. Óxidos de cobre, zinco e alguns outros metais foram utilizados popularmente como antiincrustantes. A durabilidade das tintas contendo esses agentes era restrita a até um ano, necessitando repintura. Esses são os chamados biocidas de primeira geração (CASTRO *et al*, 2011).

Em virtude da baixa durabilidade das tintas contendo biocidas de primeira geração, foram desenvolvidos novos biocidas e por volta da década de 60 começaram a ser utilizados compostos de organoestanho (COE) como coadjuvantes das tintas de cobre. Graças à suas excelentes propriedades biocidas os COE logo se tornaram componentes principais em tintas antiincrustantes (YEBRA *et al*, 2004).

Os compostos de organoestanho passaram a ser utilizados como componentes biocidas principais de tintas antiincrustantes no início da década de 70, Os principais COEs utilizados são os trissubstituídos, sendo os mais comuns o tributilestanho (TBT) e o Trifenilestanho (TPT). Os COE apresentam uma grande atividade biocida e isso permitia um intervalo maior entre as operações de repintura dos cascos das embarcações, conseqüentemente aumentando o lucro em sua operação. Devido à ótima relação custo benefício, em especial o TBT tornou-se rapidamente o biocida mais utilizado no mundo todo, tendo seu ápice de utilização na década de 80. (FERNANDEZ *et al*, 2000). Os compostos de organoestanho são geralmente chamados de biocidas de segunda geração (CASTRO *et al*, 2011).

1.4 – Compostos de organoestanho (COE)

As substâncias químicas chamadas de compostos de organoestanho apresentam pelo menos uma ligação entre carbono e estanho, onde o estanho se encontra na sua forma de oxidação Sn^{4+} . O estanho é capaz de formar quatro ligações e a fórmula geral do organoestanho é $\text{R}_{(4-n)}\text{SnX}_n$, onde o radical R pode ser um grupo alquil ou aril ligado ao átomo de estanho por uma ligação covalente e X geralmente é uma espécie aniônica podendo ser um cloreto, um hidróxido ou outro grupo funcional, podendo o n variar de 0 a 3. (MARTINS e VARGAS, 2013; HOCH 2001)

A quantidade de ligações entre carbono e estanho interfere diretamente nas suas propriedades, os compostos tetrasubstituídos (R_4Sn) são majoritariamente utilizados como precursores dos outros compostos de organoestanho, não apresentam atividade

biológica. Os compostos trissubstituídos são os que apresentam maior atividade biológica. Na agricultura são utilizados como fungicidas em especial os trifenilestânicos pois apresentam baixa fitotoxicidade e como biocidas em tintas antiincrustantes em especial o TBT e o TPT. (MARTINS e VARGAS, 2013; GODOI *et al*, 2003)

Os compostos dissustituídos são utilizados como estabilizantes para PVC e apresentam baixa toxicidade, assim como os monossustituídos que são utilizados como agentes à prova de água para algodão, papel e madeira além de poder ser usado como retardante de fogo para tecidos de lã (GODOI *et al*, 2003; HOCH, 2001).

O processo de degradação dos compostos de organoestanho é caracterizado pela perda de grupos orgânicos ligados ao átomo central de estanho e segue a seguinte sequência



A partir dos compostos trissubstituídos, essa sequência traduz também a ordem de toxicidade, culminando com o estanho inorgânico que é considerado não tóxico. A hidrofobicidade dos compostos de organoestanho aumenta com o número de radicais R, sendo mensurada pelo valor do log de Kow, (coeficiente de partição octanol/água), medida utilizada para caracterizar a distribuição de um composto entre água e matéria orgânica ou organismos. (RÜDEL, 2003), como podemos observar na tabela 1.

Organoestanho	Log Kow
BuSnCl ₃ (MBT)	0,35
Bu ₂ SnCl ₂ (DBT)	1,49
Bu ₃ SnCl (TBT)	2,60
Bu ₄ Sn(TeBT)	3,90
Ph ₃ SnCl (TPT)	2,65
Bis(Bu ₃ Sn)O (TBTO)	2,29

Tabela 1 – Valores de Kow dos compostos de organoestanho - VIGHI & CALAMARI 1985.

Vários eventos podem ocasionar a degradação dos compostos de organoestanho tanto bióticos como abióticos.

A quebra das moléculas ocorre principalmente por duas vias: a fotólise ocasionada por raios UV, que acontece apenas nas camadas de água mais próximas à superfície onde a luz solar consegue penetrar e por degradação via microorganismos. Algumas bactérias e fungos são capazes de degradar os compostos inclusive mineralizando o estanho, porém esse processo é limitado pela concentração do composto que muitas vezes é tóxico para o organismo e também por algumas condições como luz, temperatura e nutrientes. Um outro processo de degradação é pela via química, a ligação entre o carbono e o estanho pode ser clivada por ataque de reagentes eletrofílicos e nucleofílicos. (OLIVEIRA e SANTELLI, 2010, MARTINS e VARGAS, 2013, HOCH 2001)

1.5 – Tributilestanho -TBT

O TBT é um composto de estanho que se apresenta na forma R_3SnX tendo com R o radical butil e o X geralmente um cloreto ou hidróxido (TBT-Cl, TBT-OH), apresenta um caráter hidrofóbico, portanto apresenta baixa solubilidade em água, o que pode ser verificado pelos altos valores de K_{ow} .

A faixa de valores de K_{ow} do TBT reportados de experimentos com pH e temperatura controlados fica entre 2,3 a 4,4, sendo esses valores dependentes e diretamente proporcionais ao pH, ou seja, quanto maior o pH maior o K_{ow} , menor a solubilidade na água e maior a afinidade por matéria orgânica e sedimentos. O tempo de meia vida do TBT na água geralmente é de semanas enquanto que o TBT aderido ao sedimento pode levar anos para degradar (RÜDEL, 2003).

A hidrofobicidade do TBT faz com que ele apresente uma tendência a acumulação nos organismos seja via bioconcentração, absorção dos compostos presentes na água e nos sedimentos ou via biomagnificação que é o acúmulo do composto via cadeia trófica, em ambos os casos o TBT apresenta uma tendência de acumular em tecidos que apresentam maior teor lipídico. (FENT, 1996)

O TBT é tóxico em diversos níveis da cadeia trófica, sua atividade como disruptor endócrino é documentada para moluscos (LIMAVERDE FILHO *et al*, 2007) e sua toxicidade atinge uma grande faixa dos organismos marinhos, atingindo crustáceos,

microalgas (BEAUMONT *et al*,1986) e também organismos mais desenvolvidos como peixes e mamíferos através da bioacumulação. (HOCH, 2001)

O efeito tóxico mais estudado do TBT é o Imposex, que é o aparecimento de caracteres sexuais masculinos em fêmeas de gastrópodes. Essa anomalia aparenta ser irreversível e representa um potencial perigo para a perpetuação das espécies afetadas. Muitos estudos a respeito desse tema já foram realizados porém o mecanismo do efeito Imposex ainda não foi completamente elucidado, as principais hipóteses são a neuroendócrina, esteroidal e a retinóica (STERNBERG *et al*, 2010)

A ingestão de alimentos provenientes do mar ocasiona uma contaminação da população em geral e principalmente da comunidade de pescadores, que tem uma alimentação predominantemente de frutos do mar. Estudos mostra que a população de países desenvolvidos apresentam taxas de organoestanho menores que países em desenvolvimento, isso pode ser explicado pelo maior controle e fiscalização da utilização desses compostos. (FERNANDEZ *et al*, 2005)

O TBT mesmo depois de banido na maior parte do mundo ainda apresenta níveis altos de contaminação reportados em muitos lugares como China (CAO *et al*, 2009), Coréia (LEE *et al*, 2011), Taiwan (MENG *et al*, 2009), Austrália (NEGRI *et al*, 2009), Antártica (NEGRI *et al*, 2009), Índia (GARG, *et al* 2011) e Brasil (ARTIFON *et al*, 2016).

1.6 – Regulação do TBT

Após os primeiros estudos sobre a toxicidade do TBT em ambientes marinhos, medidas regulatórias começaram a ser tomadas pela França em 1982 com a proibição do TBT em pequenas embarcações, em 1985 pela Inglaterra com a limitação da concentração de TBT permitida e a partir de 1988 a Organização Marítima Internacional (OMI) iniciou a formação de grupos técnicos para estudos mais profundos a respeito dos efeitos negativos do uso de compostos de organoestanho sobre a saúde humana e ao meio ambiente. (HOCH, 2001; MARTINS e VARGAS, 2013).

Em 2001, a OMI analisando os resultados dos estudos realizados, organizou uma convenção de sistemas antiincrustantes onde ficou determinado a proibição de novas

aplicações de tintas antiincrustantes contendo TBT em embarcações a partir de 2003 e a remoção e substituição de todos os revestimentos de embarcações contendo TBT no mundo todo até 2008 (OMI, 2001).

No Brasil a autoridade marítima é a Marinha do Brasil, que em 2007, seguindo a orientação da OMI, emitiu a NORMAM-23/DPC, uma norma da autoridade marítima, que no Brasil é a diretoria de portos e costas (DPC), que regulamenta a utilização de biocidas e proíbe a utilização de compostos de organoestanho em tintas antiincrustantes por todo o território nacional.

Com a proibição, as embarcações são obrigadas a possuir um “Certificado de Conformidade para Sistema Antiincrustante” ou uma “Declaração sobre Sistema Antiincrustante” que é emitido pela autoridade marítima brasileira a partir de vistorias realizadas por órgãos autorizados pela Marinha. Os certificados são emitidos caso seja comprovado que a tinta utilizada não possui estanho na sua composição mediante uma declaração emitida pelo próprio fabricante da tinta. (NORMAM-23/2007)

1.7 – Tintas antiincrustantes

Existem basicamente três tipos de tintas antiincrustantes: as de livre-associação ou convencionais, as ablativas ou chamadas de matrizes solúveis e as de copolímero. Nas tintas de livre-associação, O biocida fica disperso na matriz da resina e é liberado livremente. A liberação inicial do biocida é rápida e incontrolável depois vai declinando e a performance do antiincrustante na tinta diminui com tempo. Nas tintas ablativas O biocida fica disperso na matriz da resina. A liberação inicial do biocida é rápida e incontrolável e acontece junto com o desgaste da matriz. A liberação vai declinando e a performance do antiincrustante na tinta diminui com tempo. Tanto nas tintas de livre associação como nas ablativas os compostos biocidas estão em maior concentração na matriz da tinta em relação às tintas de copolímero essas tintas apresentam um decaimento exponencial na taxa de liberação do biocida, por consequência apresentando uma vida útil menor para a pintura das embarcações. Nas tintas de copolímero o biocida

é ligado a um copolímero e a liberação se dá mediante a hidrólise da ligação pela água do mar. A liberação ocorre de maneira gradual e controlada permitindo uma performance mais uniforme, são de tecnologia mais recente e apresentam uma concentração inicial de biocida menor do que as ablativas e de livre-associação, porém por apresentarem uma taxa de liberação do biocida relativamente constante, proporcionam uma vida útil maior para a pintura das embarcações. (CHAMP *et al*, 1987) (Figura 2,3 e 4)

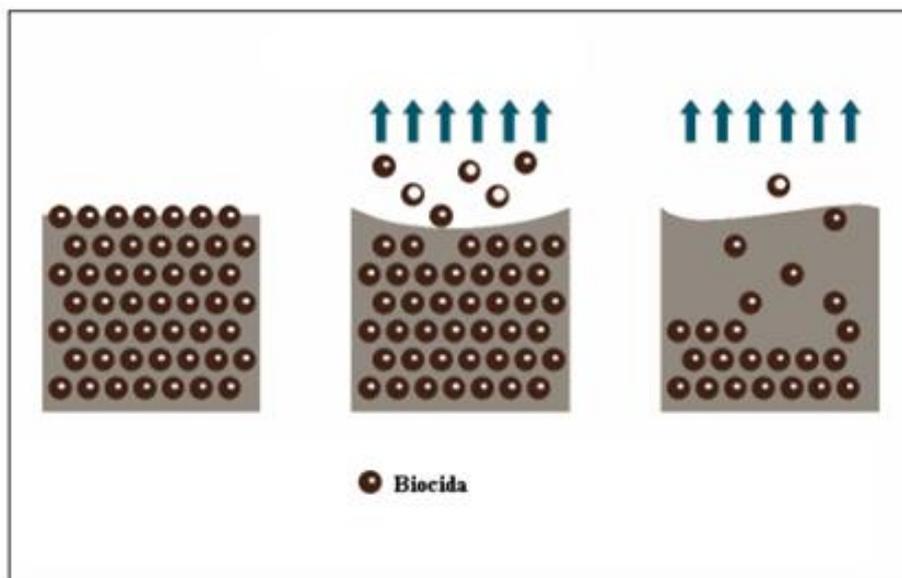


Figura 2 – Esquema de liberação do biocida na tinta de livre associação (Adaptado de BENNET R.F.1996)

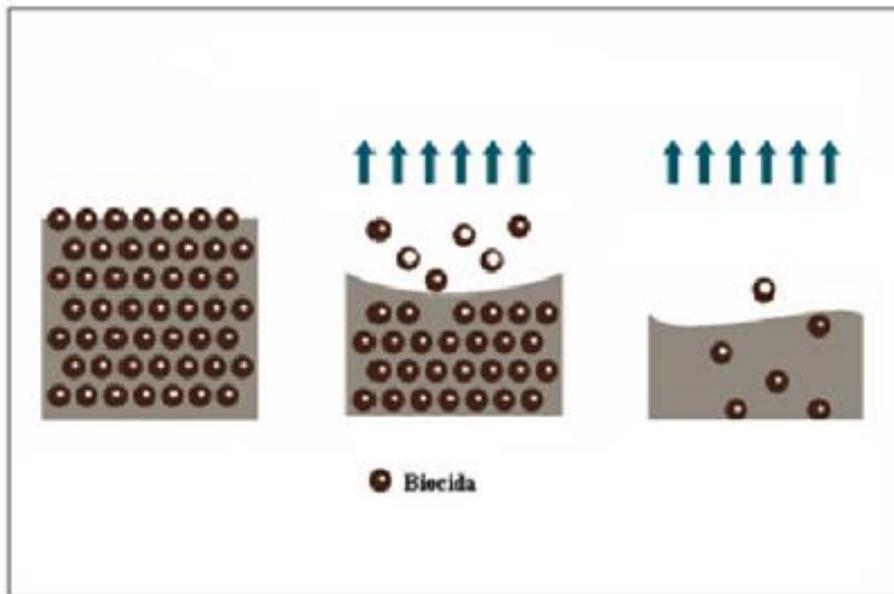


Figura 3 – Esquema de liberação do biocida na tinta ablativa. (Adaptado de BENNET R.F.1996)

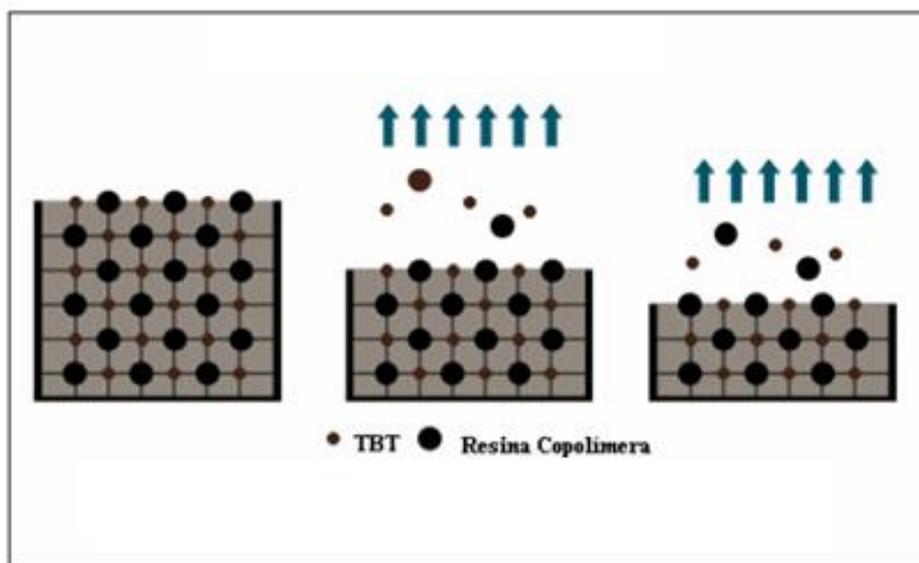


Figura 4 – Esquema de liberação do biocida no sistema de autopolimento copolímero. (Adaptado de BENNET R.F.1996)

1.8- Biocidas de terceira geração

Em decorrência dos danos ambientais provocados pela utilização de tintas contendo compostos de organoestanho, foi desenvolvido um novo grupo de biocidas,

chamados de terceira geração, que atualmente contempla 16 compostos homologados pela OMI (tabela 2) permitidos para uso em embarcações. Esses compostos são de diferentes grupos químicos e podem ser utilizados ao mesmo tempo em formulações comerciais.

Biocida / Nome comercial (Nome químico / CAS)	Estrutura	Biocida / Nome comercial (Nome químico / CAS)	Estrutura
<i>Não metálicos</i>			
Irgarol 1051 (2-metiltio-4- <i>tert</i> -butilamino-6-ciclopropilamino-s-triazina) Nº CAS 28159-98-0		Trifenilborano Piridina / TPBP Nº CAS 971-66-4	
Diuron (3-(3,4-Diclorofenil)-1,1-dimetilurea) Nº CAS 330-54-1		<hr/>	
DCOIT (4,5-Dicloro-2-n-octil-4- isotiazolin-3-ona) Nº CAS 64359-81-5		<i>Metálicos</i>	
Clorotalonil (2,4,5,6-Tetracloroisofталonitrila) Nº CAS 1897-45-6		Cobre Piritiona / CP (Cobre,bis(1,hidroxi-2(1H)-piridina-tionato-O,S)) Nº CAS 14915-37-8	
Dicloftuanida (N,N-Dimetil-N-fenil-N-(diclorofluorometiltio)sulfamida) Nº CAS 1085-98-9		Zinco Piritiona / ZP (Zinco, bis-(hidroxi-2(1H)-piridina-tionato-O,S)) Nº CAS 13463-41-7	
Tiram (Tetrametiluramdisulfida) Nº CAS 137-26-8		Ziram (Zinco dimetilditiocarbamato) Nº CAS 137-30-4	
TCMTB / Busan (2-(tiocianometiltio) benzotiazol) Nº CAS 21564-17-0		Maneb (Manganesetileno bis(ditiocarbamato) (polimérico)) Nº CAS 12427-38-2	
TCMS Piridina / Densil (2,3,3,6-tetracloro-4-metilsulfonyl piridina) Nº CAS 13108-52-6		Óxido cuproso CAS 1317-39-1	
		Tiocianato de cobre Nº CAS 1111-67-7	
		Naftenato de cobre Nº CAS 1338-02-9	

Tabela 2 – Grupo de 16 biocidas homologados pela OMI para utilização em tintas antiincrustantes – (CASTRO *et al*, 2011)

1.9 – Cenário atual

Após a proibição internacional da aplicação de tintas antiincrustantes contendo TBT, os fabricantes de tintas tiveram que se adequar às novas normas, para poderem conferir a seus produtos o certificado de isenção de estanho. Entretanto, a proibição não se aplica à produção e venda de tintas antiincrustantes contendo TBT, o que permite a comercialização dessas tintas destinando seu uso supostamente à países que não integram a OMI, logo não possuem a proibição do uso, além de aditivos de TBT também serem comercializados e poderem ser adicionados clandestinamente às tintas. (TURNER e GLEGG, 2014) (figuras 5,6 e7)

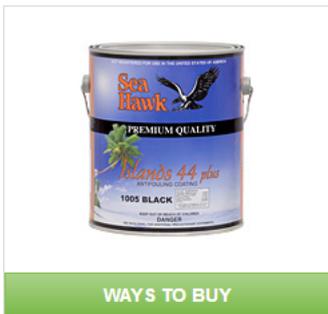
Uma vez que o aditivo é misturado à tinta que possui o certificado de isenção de estanho, temos após a pintura a embarcação contendo o TBT e ainda assim possuindo o Certificado de Conformidade para Sistema Antiincrustante emitido pela Marinha uma vez que o teste para verificação de organoestanho não é regularmente efetuado na embarcação após a pintura.

E a utilização de tintas contendo TBT mesmo em países não pertencentes à OMI é extremamente danoso ao meio ambiente uma vez que o TBT disperso na água pode ser carregado pelas correntes marinhas e contaminar diversas regiões além do próprio trânsito da embarcação ser um fator determinante para dispersão do TBT pelos oceanos.

A maioria dos países da América do Sul não é signatária dos tratados da OMI, sendo assim o risco para o Brasil é muito alto visto que alguns países vizinhos não tem regulamentações sobre o uso de antiincrustantes e transitam pela costa brasileira livremente.

A região de Macaé, por ser uma região litorânea com intensa atividade pesqueira e de transporte marítimo é extremamente vulnerável aos danos causados por esses poluentes, portanto é importante a fiscalização da composição das tintas antiincrustantes utilizadas.

Islands 44 Plus™



WAYS TO BUY

Available Colors:

- Black - 1005
- Blue - 1002
- Green - 1003
- Red - 1001
- Maroon (turns white) - 1004

[Overview](#)

[Tech Specs](#)

[Ways To Buy](#)

[Related Products](#)

Tin-Based – 1000 Series

Islands 44 Plus was developed for the harshest tropical environments in the world. Islands 44 Plus is a multi-seasonal self-polishing paint. It has a high load of copper and tin that will ensure maximum protection against marine growth. Islands 44 Plus is also available in a hard formulation. It has the same properties, just a little harder, for our "mega" yacht customers.

- ▶ Self-cleaning copolymer with high load of tin (TBT) and copper
- ▶ The only tin (TBT) paint available on the market
- ▶ Highest level of antifoulant protection available
- ▶ Highest quality grade of cuprous oxide available (more potent active ingredient)

This product may not be sold or applied in the United States. Please check with your respective Country for regulatory requirements regarding sale and use of the product.

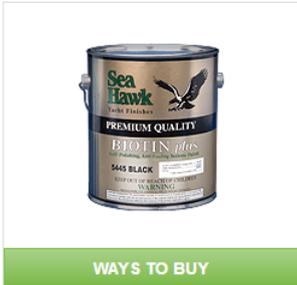
Categories: [Antifouling Bottom Paints](#), [Export - \(Non-US\)](#), [Searchable](#)

Figura 5 – Tinta para embarcação comercializada contendo alta carga de TBT

<https://www.seahawkpaints.com/product/islands-44-plus/> acesso: 21/06/2017



Biotin Plus™



Available Colors:

- White- 1334
- Black- 1345
- Blue- 1342
- Green- 1343
- Red- 1341

- Overview
- Tech Specs
- Ways To Buy
- Related Products

Tin-Based – 1300 Series

Biotin is the best straight tin-based (TBT) antifouling paint on the market today. With a high concentration of tin, it will effectively guard any vessel from fouling for multi-seasons. Biotin will out-perform any other straight tin-based antifouling paint in the world. Designed specifically for aluminum boats.

- ▶ The only tin paint available on the market (no other comparable product)
- ▶ Highest level of antifoulant protection, copper-free
- ▶ Proven results for aluminum

This product may not be sold or applied in the United States. Please check with your respective Country for regulatory requirements regarding sale and use of the product.

Categories: [Antifouling Bottom Paints](#), [Export - \(Non-US\)](#)

Figura 6 – Tinta antiincrustante específica para embarcações vendida atualmente

<https://www.seahawkpaints.com/product/biotin-plus/> acesso: 21/06/2017



Tin Booster™



- Overview
- Tech Specs
- Ways To Buy
- Related Products

Sea Hawk Tin Booster is a straight tin-based binder loaded with tin. Its high strength will add an extra kick to any tin-based antifouling. You can add the whole bottle to one gallon or spread it out over several. By increasing the amount of tin, you will also increase the effectiveness of the antifouling. Do not add more than one 8-ounce container per gallon.

- ▶ Increases tin in Islands 44 Plus and Biotin Plus
- ▶ Compatible with most tin-based paints on the market
- ▶ Can also be used on aluminum outboard motors as antifouling

This product may not be sold or applied in the United States. Please check with your respective Country for regulatory requirements regarding sale and use of the product.

Categories: [Antifouling Bottom Paints](#), [Export - \(Non-US\)](#)

Figura 7 – Aditivo de TBT vendido atualmente

<https://www.seahawkpaints.com/product/tin-booster/> acesso: 21/06/2017

A OMI possui um protocolo específico para análise de sistemas antiincrustantes em embarcações, que é realizado utilizando uma amostra de tinta raspada da embarcação, seguindo duas etapas: a primeira consiste em uma análise da presença de estanho total, um teste que pode ser realizado utilizando equipamentos de absorção atômica, fluorescência de raios-x ou espectrometria de emissão ótica com plasma. No caso da primeira etapa apresentar um resultado positivo executa-se a segunda etapa que consiste em um teste mais caro e mais demorado para a identificação de compostos de organoestanho utilizando cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas, depois de submeter a amostra de tinta a um tratamento prévio (MEPC 49/22).

Diante desse problema é interessante o desenvolvimento de um método eficaz, de fácil utilização e de baixo custo, para detecção dos COE, em especial do TBT, diretamente na tinta da embarcação, substituindo ou complementando a primeira etapa do protocolo da OMI, auxiliando dessa forma o monitoramento do uso desse composto, possibilitando um maior controle e a minimização da contaminação dos ambientes aquáticos por seu uso irregular.

1.10 – Métodos de detecção de compostos de organoestanho de alto custo

Os principais métodos de detecção de compostos de organoestanho disponíveis hoje envolvem análises complexas e técnicas que utilizam equipamentos sofisticados como fluorescência de raios-X (YTREBERG *et al*, 2015), cromatografia líquida (KIM *et al*, 2014), cromatografia gasosa (ABALOS *et al*, 1997), cromatografia gasosa com detecção fotométrica de chama pulsante (LEERMAKERS *et al*, 2005), cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (BREDE *et al*, 1999), espectrometria de massas por plasma indutivamente acoplado (YU *et al*, 2010). Todos esses métodos apresentam um alto custo e/ou demandam um tratamento prévio da amostra, além de não apresentarem resultados rápidos. Existe ainda um ensaio que propõe a utilização de bactérias recombinantes luminescentes (GUEUNÉ *et al*, 2009), esse ensaio é realizado na água em contato com a estrutura submersa e apresenta resultados relativamente

rápidos, cerca de três horas, mas demanda uma cepa muito específica de bactérias além de necessitar do equipamento luminômetro para leitura do ensaio.

1.11 – Métodos de detecção de compostos de organoestanho de baixo custo

Entre os métodos de baixo custo, que minimizam o uso de equipamentos, podemos citar três métodos que foram testados no nosso laboratório, o método do verde de diazina descrito por VOGEL, A.I.1981, o método do ácido fosfomolibdico adaptado de BEN DOR e MARKOVITS, 1967 e o método do TAR-Pd adaptado de ZHOU *et al*, 2011.

1.11.1 - Método do Verde de diazina (C₃₀H₃₁ClN₆)

O procedimento do verde de diazina foi descrito por VOGEL,1981, como um teste de identificação de estanho II (Sn²⁺). Uma vez que os compostos DBT, TPT, TBT, TBTO e SnCl₄ apresentam o estanho no estado de oxidação IV (Sn⁴⁺) na sua composição foi necessária a adição de uma etapa na reação para a redução do Sn⁴⁺ para o Sn²⁺. Foi feito um tratamento das amostras com magnésio (Mg) metálico finamente triturado e ácido clorídrico (HCl). O Mg metálico, por apresentar um potencial de oxidação maior do que o Sn⁴⁺, promove a redução do mesmo a Sn²⁺.

Esse teste foi realizado com as amostras em solução e as amostras de tinta líquida todas na concentração de 2,0 x 10⁻¹ mol.L⁻¹. Na presença de Sn²⁺ a coloração muda de azul para violeta ou vermelho.

1.11.2- Método do Fosfomolibdato ($\text{Na}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$)

O procedimento do fosfomolibdato foi adaptado do teste descrito por BEN DOR, 1967, como um teste de identificação de estanho II (Sn^{2+}). Também se fazendo necessária a redução do Sn^{4+} para o Sn^{2+} .

O teste foi realizado com a seguinte metodologia, após a adição de 1 mL de amostra em um tubo de ensaio de vidro, adiciona-se magnésio (Mg) metálico finamente triturado e cloreto de amônio (NH_4Cl) e aquece-se o tubo até o desprendimento de vapores de cloreto de amônia (NH_4Cl) e ao término da liberação dos vapores e condensação na parede do tubo é introduzido um algodão embebido com uma solução 5% de fosfomolibdato de sódio no tubo de ensaio. Na presença de Sn^{2+} , aparece uma coloração azulada no algodão.

Os ensaios com verde de diazina e fosfomolibdato de sódio foram selecionados tendo em vista a disponibilidade de reagentes e adequação das instalações do laboratório. Ambos os testes, com as amostras em solução apresentaram resultado positivo para a identificação do íon Sn^{2+} , porém não tiveram o mesmo sucesso com as amostras de tinta líquida. A carga colorida da tinta impediu a visualização das alterações de cor propostas.

Para uma possível melhora da visualização do resultado com esses dois testes seria necessário uma extração do Sn da tinta e esse processo, juntamente com a necessidade de redução do Sn^{4+} para Sn^{2+} , tornou esses testes menos atrativos para a nossa proposta, que seria de um teste fácil e rápido.

1.11.3 – Método do Tiazolil azo resorcinol ciclo paladato (TAR-Pd)

O procedimento do TAR-Pd foi desenvolvido por ZHOU,2011, descreve a utilização de um sensor cromogênico (TAR-Pd) para a identificação visual colorimétrica de compostos de organoestanho mono e di-substituídos. O TAR-Pd reage com os compostos de estanho em ambos estados de oxidação Sn^{4+} e Sn^{2+} , não necessitando assim de uma etapa prévia de tratamento da amostra.

O presente trabalho visou desenvolver um método de identificação de TBT em tintas antiincrustantes partindo de metodologias existentes na literatura e adaptando-as a utilização em matriz de tintas antiincrustantes, utilizando-se de técnicas eletroanalíticas e espectrofotométricas para possível interpretação das reações ocorridas. Apesar de ter como base a utilização do TAR-Pd o teste desenvolvido é inédito pois não encontra-se na literatura aplicação deste reagente em compostos orgânicos de estanho trissubstituídos.

2 - Objetivos

2.1 - Objetivo geral

Desenvolvimento de um procedimento analítico de fácil utilização em escala semi-micro (spot test) para identificação visual por mudança de cor, utilizando o quimiossensor TAR-Pd, na identificação de TBT em matrizes de tintas antiincrustantes.

2.2 - Objetivos específicos

- Elaboração de procedimento analítico para a identificação visual através da mudança de cor na identificação de compostos orgânicos de estanho
- Otimização metodológica para detecção de TBT em solução
- Aplicação do método desenvolvido na identificação de TBT em matrizes de tintas antiincrustantes
- Estudo de sensibilidade e seletividade do método proposto em matrizes de tintas antiincrustantes
- Desenvolvimento de um “SPOT TEST”, um teste rápido que pode ser realizado em qualquer local sem a utilização de equipamentos, para identificação de TBT em matrizes de tintas antiincrustantes
- Caracterização espectrofotométrica e eletroquímica dos prováveis produtos reacionais envolvidos no método proposto

3- Metodologia

3.1 – Reagentes

Os reagentes dicloreto de dibutilestanho 96% (DBT), cloreto de trifenilestanho 95% (TPT), óxido de bis-tributilestanho 96% (TBTO), cloreto de tributilestanho 96% (TBT), cloreto estanoso (SnCl_2) 98%, cloreto estânico (SnCl_4), cloreto de ferro II 98% e acetato de sódio anidro foram obtidos da Sigma-Aldrich.

Acetonitrila P.A. ácido clorídrico 37%, ácido acético glacial, diclorometano 99,5%, foram obtidos da Vetec.

Etanol absoluto, éter etílico, obtidos da Êxodo.

Os reagentes 4-(2-Tiazolilazo) resorcinol (TAR) 97%, tetracloropaladato de potássio 99,99%, e dioxano anidro 99,8% foram obtidos da Aldrich.

A tinta comercial utilizada para os ensaios iniciais foi a Interclene 293 tropical, livre de TBT, da International Tintas, composição básica: óxido de cobre, óxido de zinco, biocidas, outros pigmentos, extensores, resinas sintéticas/naturais, solventes alifáticos, aromáticos e oxigenados.

3.2 - Preparo das amostras

Os compostos de estanho estudados foram dispostos de duas formas diferentes nomeados da seguinte maneira: A – amostras em solução, B – amostras da película de tinta aplicada. Todas as amostras foram feitas em triplicata. A descrição de cada uma segue abaixo:

A - As amostras em solução foram preparadas com os reagentes DBT, TPT, TBTO, TBT, SnCl_2 e SnCl_4 , dissolvidos em uma solução de 85% (v/v) acetonitrila/água, para uma concentração de $2,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, sendo preparadas em balão volumétrico de 10 mL. O branco desse grupo foi uma solução de 85% (v/v) acetonitrila/água.

B - As amostras da película de tinta aplicada foram preparadas com homogeneização manual de 100mg dos reagentes DBT, TPT, TBTO, TBT, SnCl_2 e SnCl_4 em 3 mL da tinta, sendo então aplicadas em superfícies de vidro (placas de petri e vidros de relógio) e deixadas para secar na bancada à temperatura ambiente por 48 horas (figura 8). O branco desse grupo de amostras foi uma película da tinta aplicada sem adição de compostos de organoestanho e passando pelo o mesmo procedimento de secagem. As amostras continham aproximadamente 20g de reagente/Kg de tinta

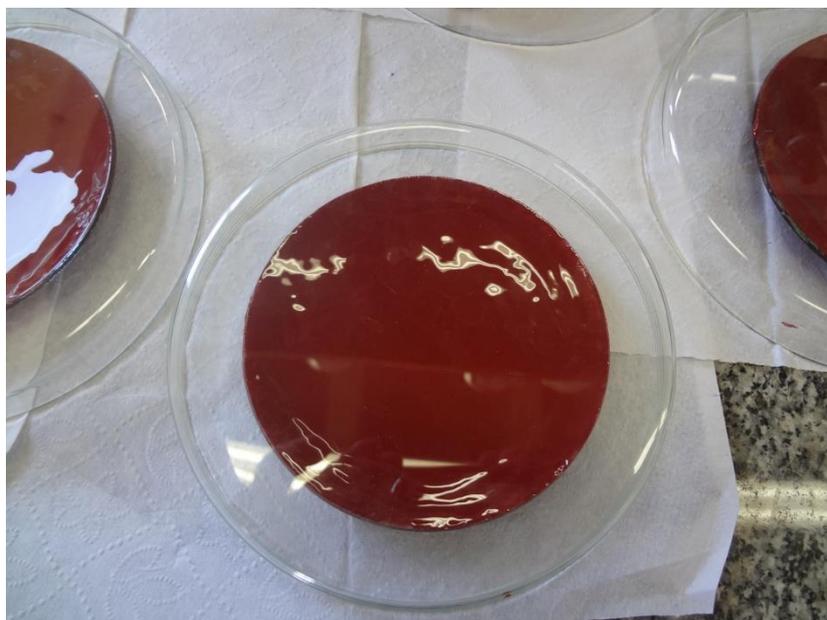


Figura 8 – Tinta aplicada sobre vidro de relógio

3.3 – Síntese do Tiazolil azo resorcinol ciclo paladato (TAR-Pd)

O método usado como base para os experimentos realizados foi o método do TAR-Pd, que apresentava a vantagem de não necessitar de um tratamento prévio das amostras para mudança do estado de oxidação do estanho.

O composto TAR-Pd foi sintetizado em nosso laboratório segundo procedimento adaptado de ZHOU, 2011. Os reagentes TAR e o tetracloropaladato de potássio em proporção estequiométrica de 1:1 foram dissolvidos em uma mistura de água e etanol 1:1. A mistura foi mantida sob agitação à temperatura ambiente por 24h até a solução atingir uma coloração verde escura. A solução foi colocada em um evaporador rotativo para redução de 95% do volume do solvente. O precipitado formado foi coletado e lavado com etanol seguido de éter etílico. O sólido, TAR-Pd, foi seco, armazenado à vácuo em dessecador de vidro contendo sílica à temperatura ambiente e posteriormente caracterizado utilizando espectroscopia na região do infravermelho.

3.4 – Preparo do reagente TAR-Pd

Para todos os ensaios do TAR-Pd, foi preparada uma solução de $1,0 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹ de TAR-Pd em uma solução de 85% (v/v) acetonitrila/água contendo cloreto de ferro II $5,0 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹, acetato de sódio $5,0 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹ e ácido acético $3,0 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹. A solução possui coloração de roxo a vinho e na presença de compostos de estanho apresenta alteração na coloração que pode ser de marrom a verde dependendo do tipo e do número de radicais orgânicos ligados ao estanho, que é um metal capaz de formar complexos com até quatro ligantes. A solução é fotossensível, sendo assim necessita ser armazenada ao abrigo da luz.

As reações do TAR-Pd descritas por ZHOU,2011 com os compostos de organoestanho mono e di-substituídos: dicloreto de dimetil estanho (Me₂SnCl₂), dicloreto de dibutilestanho (Bu₂SnCl₂), dihidroxido de butilestanho (BuSn(OH)₂Cl), dicloreto de fenilestanho (Ph₂SnCl₂), tricloreto de butilestanho (BuSnCl₃), além dos cloretos estanoso (SnCl₂) e cloreto estânico (SnCl₄) apresentam coloração de amarelo a verde. A reação do TAR-Pd com o composto trissubstituído cloreto de trimetilestanho (Me₃SnCl) apresenta uma coloração marrom e o composto tetrasubstituído, tetrabutilestanho (Bu₄Sn) não reage com o Tar-Pd. (Figura 9)



Figura 9. Ilustração da variedade de cores das reações com TAR-Pd. Da esquerda para direita tubo 1 - TAR-Pd, tubos 2 ao 10 reação do TAR-Pd com compostos de estanho Me_2SnCl_2 , Bu_2SnCl_2 , $\text{BuSn}(\text{OH})_2\text{Cl}$, Ph_2SnCl_2 , BuSnCl_3 , SnCl_2 , SnCl_4 , Me_3SnCl e Bu_4Sn . (ZHOU 2011)

A reação sugerida por ZHOU 2011, propõe explicação apenas para os compostos de organoestanho mono e dissustituídos conforme mostra a figura 10. Para as reações entre o TAR-Pd e os compostos trissustituídos não existem informações na literatura.



Figura 10 – Reação do TAR-Pd com compostos de organoestanho proposta por ZHOU, 2011.

3.5- Amostras em solução

O ensaio das amostras em solução foi realizado com a adição 500 uL de amostra em uma placa de toque e logo em seguida 500 uL de TAR-Pd.

Após a reação com TAR-Pd e observação da coloração da solução, foi feita uma verificação da possibilidade de formação de novos complexos em meio ácido. O meio reacional com o TAR-Pd fica com o pH em torno de 5,0. Para acidificar a solução e não diluir a mesma optou-se por adicionar vapor de HCl ao meio reacional.

Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

3.6- Amostras de tinta aplicada

Com as amostras da tinta aplicada, foi realizado o seguinte ensaio, foram raspados aproximadamente 15 mg de tinta da película de tinta seca sobre o vidro de relógio, utilizando um palito de madeira e colocados numa placa de toque (Figura 11), adicionando 1 mL de solução de TAR-Pd



Figura 11 – Placa de toque contendo as raspas de tinta

O procedimento foi repetido posteriormente tendo sido borrifado vapor de HCl ao final do ensaio para verificação de uma possível formação de novos complexos.

Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

3.7 – Espectrofotometria na região do visível

Para uma verificação da reação entre o TAR-Pd e os compostos de estanho com e sem HCl foi feita uma análise das amostras em solução no espectrofotômetro UV 2600 – Shimadzu na região do visível. Foi feita uma leitura na faixa de comprimento de onda de 350 nm a 900 nm utilizando cubeta de quartzo de caminho ótico de 1cm.

Esse procedimento visou identificar o aparecimento de possíveis produtos de reação com o TAR-Pd através de alterações no espectro do TAR-Pd.

3.8 – Teste de prateleira

O teste de prateleira foi realizado para estimar o prazo de validade do reagente TAR-Pd. O reagente foi monitorado em intervalos de uma semana utilizando dois ensaios simultâneos: o ensaio de amostras em solução e o ensaio espectrofotométrico na região do UV-visível (3.3.2 e 3.3.4). Ambos os resultados foram comparados com os mesmos testes feitos com reagentes recém preparados.

3.9 – Espectrofotometria na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos utilizando Espectrofotômetro Infravermelho IRAffinity I Shimadzu na região de 400 a 4000 cm^{-1} . A amostra foi preparada na forma de pastilha utilizando como veículo KBr. Esse procedimento foi realizado para caracterização do TAR-Pd sintetizado no laboratório.

3.10- Voltametria de onda quadrada

Os ensaios de voltametria foram executados no Potenciostato Autolab 85060 da Metrohm, com o intuito de observar a formação de diferentes espécies químicas baseado no comportamento eletroquímico. A varredura foi feita de -1,0 V a 1,0 V com degraus de 0,005 V e modulação de 0,02 V, sendo a frequência de aquisição de 25 a 30 Hz para melhor visualização dos voltamogramas.

O eletrodo de trabalho utilizado foi o de carbono vítreo, o eletrodo de referência de calomelano e o contra eletrodo foi de platina.

As reações aconteceram na proporção de 1:1 amostra/TAR-Pd em um meio reacional inerte desaerado com argônio.

4 – Resultados e discussão

4.1 – Método do Tiazolil azo resorcinol ciclo paladato(TAR-Pd)

O teste proposto nesse trabalho, apesar de ter tido como base o TAR-Pd, é inédito na literatura, o que não nos permitiu validá-lo com referências bibliográficas, as reações ocorridas estão em processo de elucidação utilizando técnicas analíticas convencionais disponíveis no nosso laboratório.

4.1.1 – Amostras em solução

Os testes das amostras em solução com o TAR-Pd mostraram uma identificação visual de alteração de cor dos compostos DBT, TPT, TBT, SnCl₄ e SnCl₂, apenas para o TBTO não houve alteração de cor, o que era esperado uma vez que o óxido de tributilestanho não apresenta sítios de coordenação disponíveis. (Figura 12)

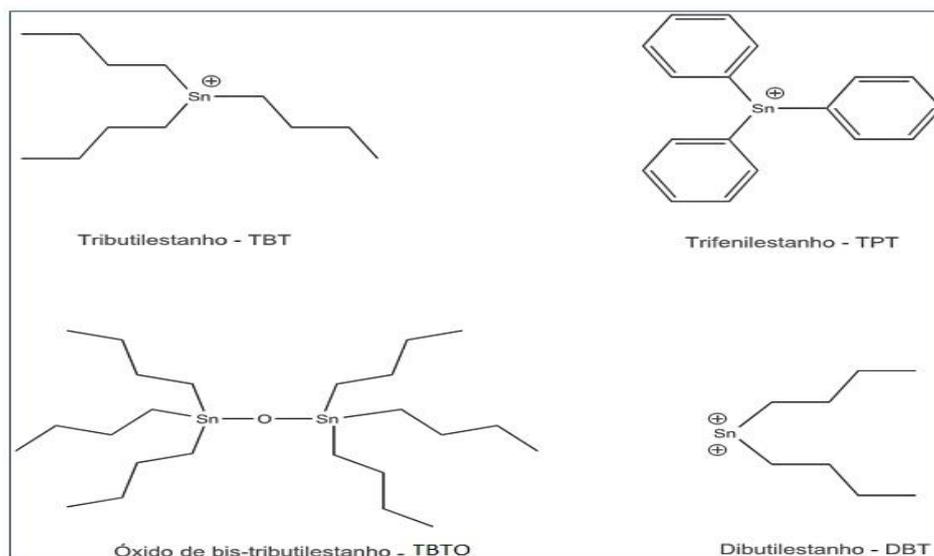


Figura 12 – Estruturas dos COE utilizados nesse trabalho

No segundo ensaio, realizado com a adição de HCl após a reação com o TAR-Pd, apenas os compostos TBT e SnCl₄ apresentaram uma coloração diferente do controle negativo, apresentaram uma coloração avermelhada, no entanto, as amostras de DBT, TPT, TBTO e SnCl₂ se comportaram igual ao controle negativo apresentando uma coloração amarelada essa diferença na alteração de cor, sugeriu uma possível seletividade do método para TBT e SnCl₄ dentre os compostos testados. (Figuras 13 e 14)

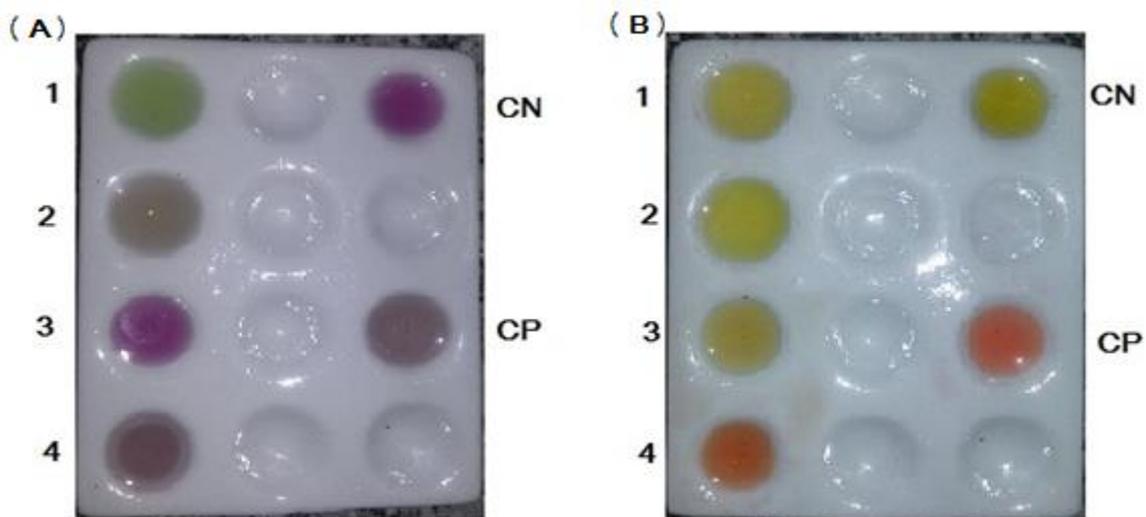


Figura 13 – Reações do TAR-Pd com amostras em solução sem a adição de HCl (A) e com adição de HCl (B). Reagentes testados: 1-DBT, 2- TPT, 3-TBTO, 4-TBT, CN – TAR-Pd sozinho (controle negativo), CP –TAR-Pd + TBT (controle positivo), 85% (v/v) acetonitrila/água, em uma concentração de $2,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

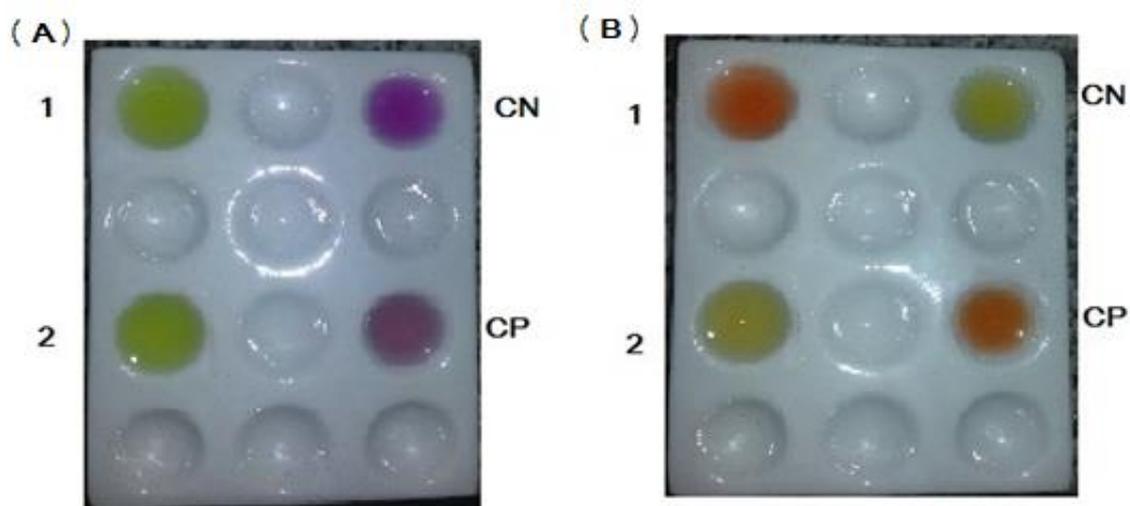


Figura 14 – Reações do TAR-Pd com amostras em solução sem a adição de HCl (A) e com adição de HCl (B). Reagentes testados: 1-SnCl₄, 2- SnCl₂, CN- TAR-Pd sozinho (controle negativo), CP- TAR-Pd + TBT (controle positivo), em uma concentração de $2,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

A tabela 2 mostra os resultados do ensaio realizado que são as colorações obtidas apenas com o vapor do ácido clorídrico. Após a finalização do teste foi adicionado excesso de ácido clorídrico concentrado para verificação da possibilidade de formação de novos compostos.

Amostra	+ TAR-Pd	+TAR-Pd + HCl(vapor)	+TAR-Pd + excesso HCl
DBT	Verde	Amarelo	Avermelhado
TBT	Vinho/Marrom	Avermelhado	Avermelhado
TBTO	Roxo	Roxo	Avermelhado
TPT	Vinho/Marrom	Amarelo	Avermelhado
Sn ²⁺	Verde	Amarelo	Avermelhado
Sn ⁴⁺	Verde	Avermelhado	Avermelhado
Branco	Roxo	Amarelo	Avermelhado

Tabela 3 – Tabela de variação de cores durante o experimento com a adição de ácido clorídrico.

A coloração final do teste, avermelhada, sugere que o íon ferro 2+ presente na solução poderia estar se oxidando ao íon ferro 3+, que apresenta uma coloração semelhante e ao final do teste com a adição do excesso de ácido clorídrico concentrado poderia haver uma clivagem dos compostos formados permitindo que o íon ferro 3+ ficasse livre em solução, por isso todas as amostras apresentaram a mesma coloração.

Para obter maiores informações sobre as reações envolvidas no teste do TAR-Pd foram realizados ensaios de espectrofotometria na região do UV-visível e de voltametria de onda quadrada que serão discutidos mais adiante.

4.1.2 – Amostras de tinta aplicada

Os ensaios com a amostra de tinta aplicada apresentaram resultados semelhantes aos ensaios com as amostras em solução, apenas as amostras contendo TBT e SnCl₄ apresentaram coloração avermelhada, também sugerindo uma possível seletividade do método para TBT e SnCl₄ dentre os compostos testados. (Figura 15)

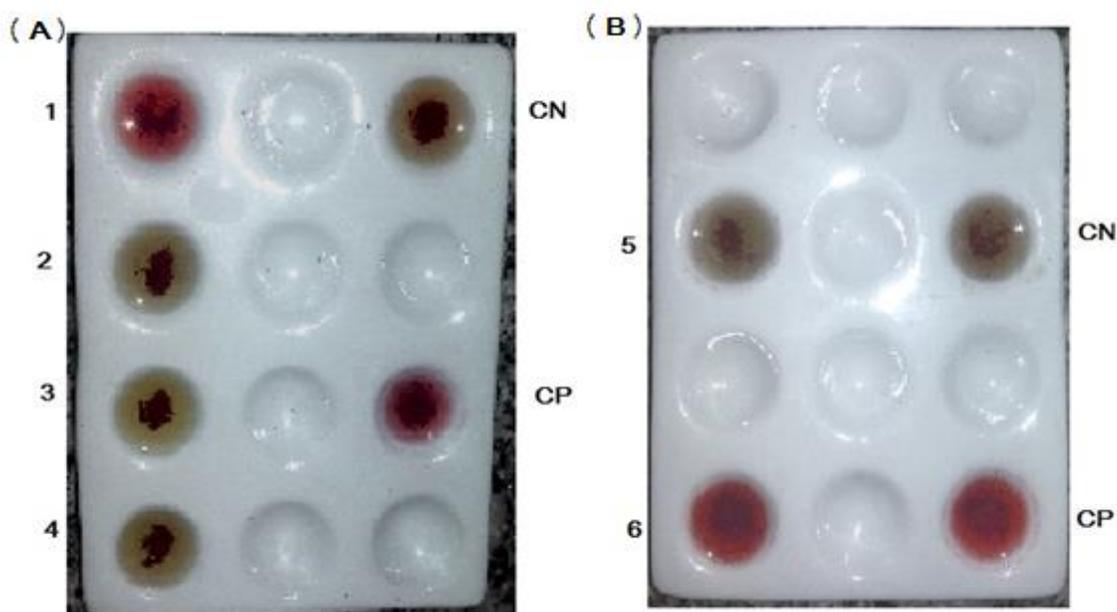


Figura 15 – Reações do TAR-Pd, com amostras da película de tinta, com a adição de HCl. Amostras: 1-tinta + TBT, 2- tinta + DBT, 3- tinta + TBTO, 4-tinta + TPT, CN – tinta sem estanho (controle negativo), CP - tinta com TBT- $1,0 \times 10^{-1}$ mol.L⁻¹ (placa A), 5- SnCl₂, 6- SnCl₄, CN – tinta sem estanho (controle negativo), CP - tinta com TBT- $2,0 \times 10^{-1}$ mol.L⁻¹ CN – tinta sem estanho (controle negativo), CP - tinta com TBT- $1,0 \times 10^{-1}$ mol.L⁻¹ (placa B)

Após os resultados iniciais sugerirem uma seletividade para TBT e SnCl₄, foram feitos testes para verificação da sensibilidade do método.

As amostras de tinta com concentração de TBT na ordem de $1,1 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹ a $1,1 \times 10^{-8}$ mol.L⁻¹ apresentaram resultado positivo para identificação de TBT, solução com coloração avermelhada e a amostra de concentração $1,1 \times 10^{-9}$ mol.L⁻¹ apresentou resultado negativo, coloração amarelada. Isso equivale a um limite inferior de detecção de cerca de 3mg de TBT por Kg de tinta aplicada correspondendo a 1mg de Sn por Kg de tinta seca. (Figura 16)

As amostras de tinta com concentração de SnCl_4 na ordem de $1,1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ a $1,1 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ apresentaram resultado positivo para identificação de TBT, coloração avermelhada, as amostras de concentração $1,1 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ e $1,1 \times 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$ apresentaram resultado negativo, coloração amarelada. Isso equivale a um limite inferior de detecção de cerca de 20mg de SnCl_4 por Kg de tinta aplicada, correspondendo a cerca de 10mg de Sn por Kg de tinta seca. (Figura 17)

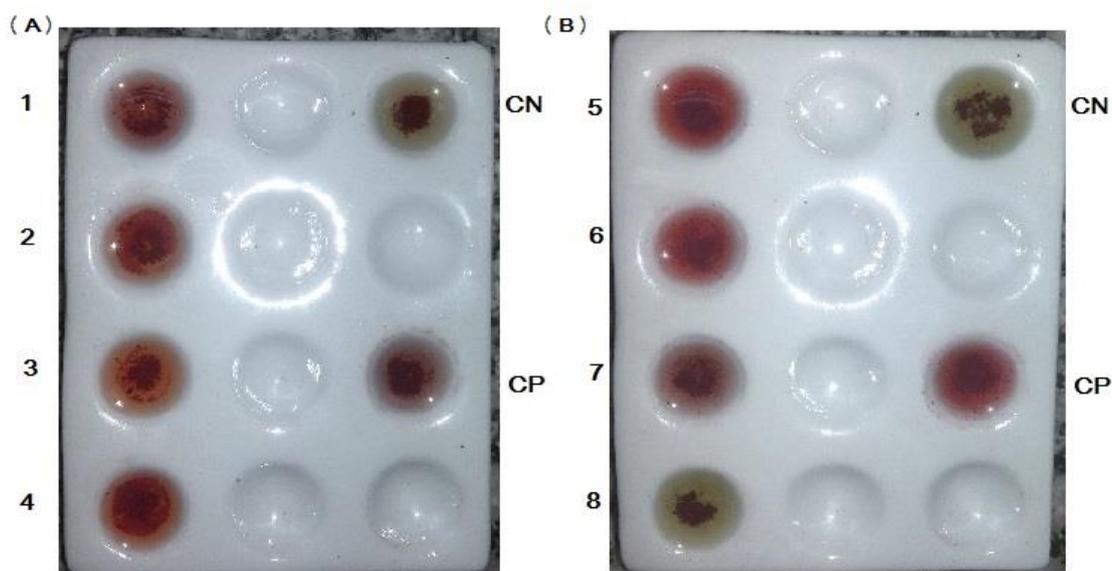


Figura 16 – Ensaio do limite inferior de detecção do TBT em tinta aplicada. 1 - $1,1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, 2 - $1,1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, 3 - $1,1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, 4 - $1,1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, 5- $1,1 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, 6 - $1,1 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$, 7 - $1,1 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$, 8 - $1,1 \times 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$, CN - tinta sem Sn (controle negativo), CP - tinta com TBT- $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ (controle positivo).

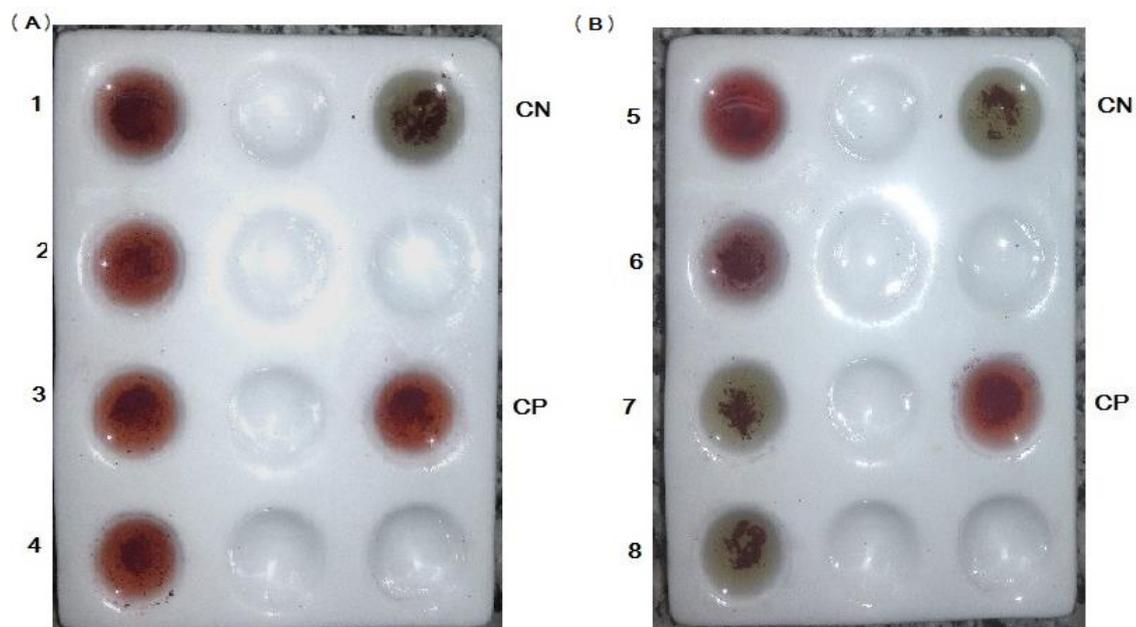


Figura 17 – Ensaio do limite inferior de detecção do SnCl_4 em tinta aplicada. 1 - $1,1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, 2 - $1,1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, 3 - $1,1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, 4 - $1,1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, CN - tinta sem Sn (controle negativo), CP - tinta com TBT- $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ (controle positivo) (PLACA A), 5- $1,1 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, 6 - $1,1 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$, 7 - $1,1 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$, 8 - $1,1 \times 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$, CN - tinta sem estanho (controle negativo), CP - tinta com TBT- $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ (controle positivo) (PLACA B).

4.1.3- Ensaio com amostras reais

Testes com amostras reais foram realizados com a colaboração da Marinha do Brasil, porém com a condição de confidencialidade dos dados de composição das tintas.

Foram realizados testes em amostras de tinta antiincrustante aplicada em placas cedidas pelo IEAPM (Instituto de Estudos do Mar Almirante Paulo Moreira) da Marinha do Brasil utilizando o método do TAR-Pd. A primeira placa foi utilizada em testes de bioincrustação na data de 1992, armazenada pela Marinha para estudos, contendo TBT em sua composição. Essa placa, submetida ao teste do TAR-Pd, apresentou resultado positivo para TBT com a alteração da coloração da solução para vermelho. (Figura 18).

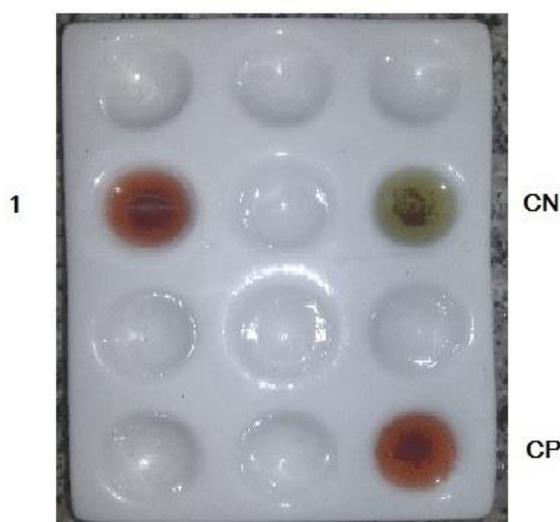


Figura 18. Teste do TAR-Pd com placa cedida pelo IEAPM datada de 1992, contendo TBT. O resultado do teste confirma a presença do TBT. 1- tinta da placa do IEAPM, CN – tinta sem estanho (controle negativo), CP – tinta contendo TBT $1,1 \times 10^{-1}$ mol.L⁻¹ (controle positivo)

Mais três amostras de tintas antiincrustantes da Marinha foram testadas, sendo identificadas por motivos de confidencialidade como A - pigmento azul, B - pigmento vermelho e C - pigmento marrom, todas as três livres de TBT e apresentaram resultado negativo, coloração amarelada, corroborando com o resultado dos testes anteriores. (Figura 19)

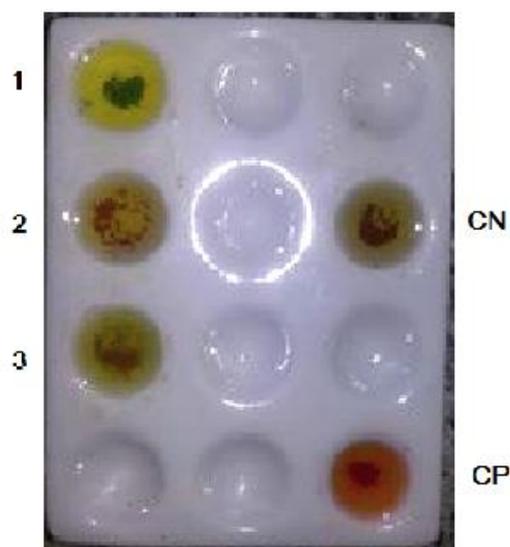


Figura 19. Teste do TAR-Pd com placas cedidas pelo IEAPM. O resultado do teste confirma a ausência de TBT. 1- tinta “A” (pigmento azul), 2- tinta “B” (pigmento vermelho), 3 – tinta “C” (pigmento marrom), CN – tinta sem Sn (controle negativo), CP - tinta contendo TBT $1,1 \times 10^{-1}$ mol.L⁻¹ (controle positivo)

4.2 –Análise espectrofotométrica na região do visível

As análises espectrofotométricas foram realizadas nas amostras em solução e os resultados dos testes com o TAR-Pd indicam que houve reação, porém os produtos não foram caracterizados.

O espectro do TAR-Pd em diferentes pHs apresenta um perfil em pHs de 0 a 4 e outro perfil completamente diferente em pHs de 5 a 14, sugerindo que o aumento da acidez do meio poderia causar alguma modificação na reatividade do TAR-Pd por essa razão os testes das amostras em solução foram realizados com e sem a adição de HCl. (Figura 20)

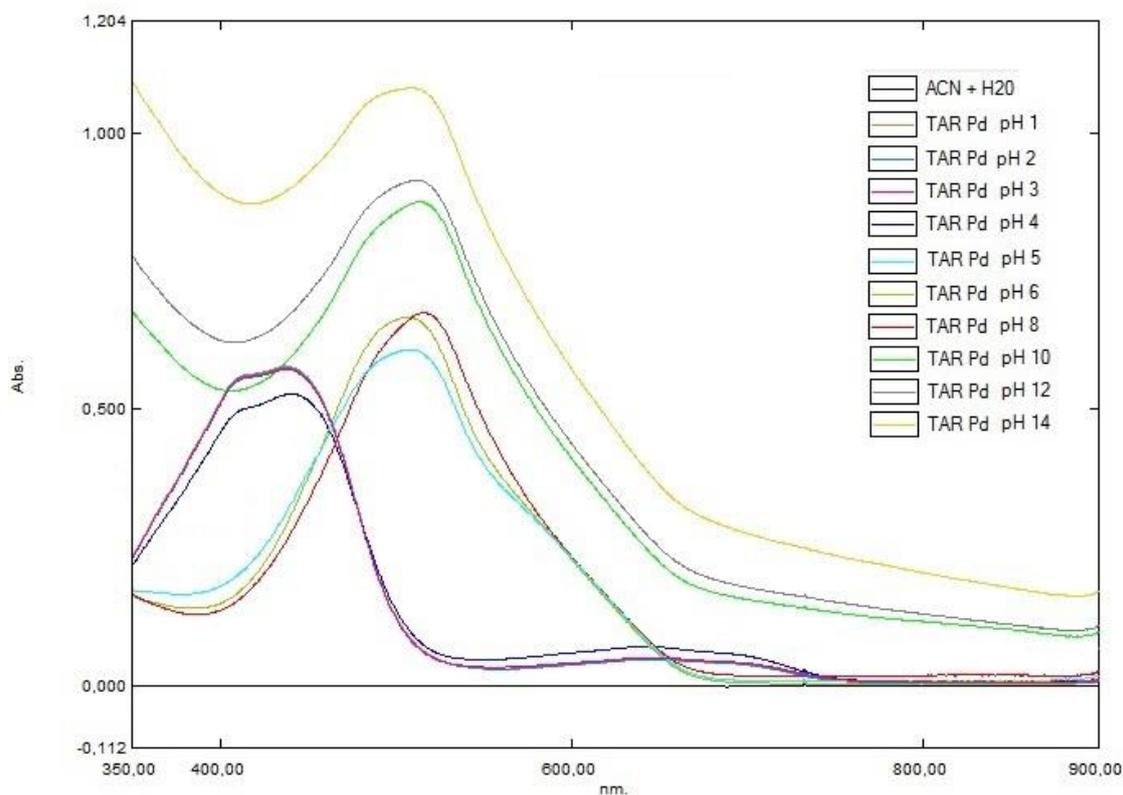


Figura 20 - Espectro na faixa do visível para o TAR-Pd em pHs de 0 a 14

O espectro do TBT na faixa do visível mostra um deslocamento do pico do TAR-Pd após reação com TBT coerente com a leve mudança de coloração observada a olho nu, e após a adição de HCl temos um espectro diferente com o surgimento de um

pico em aproximadamente 520 nm que possivelmente indica a formação de um complexo, também coerente com a alteração visual observada no experimento. (Figura 21).

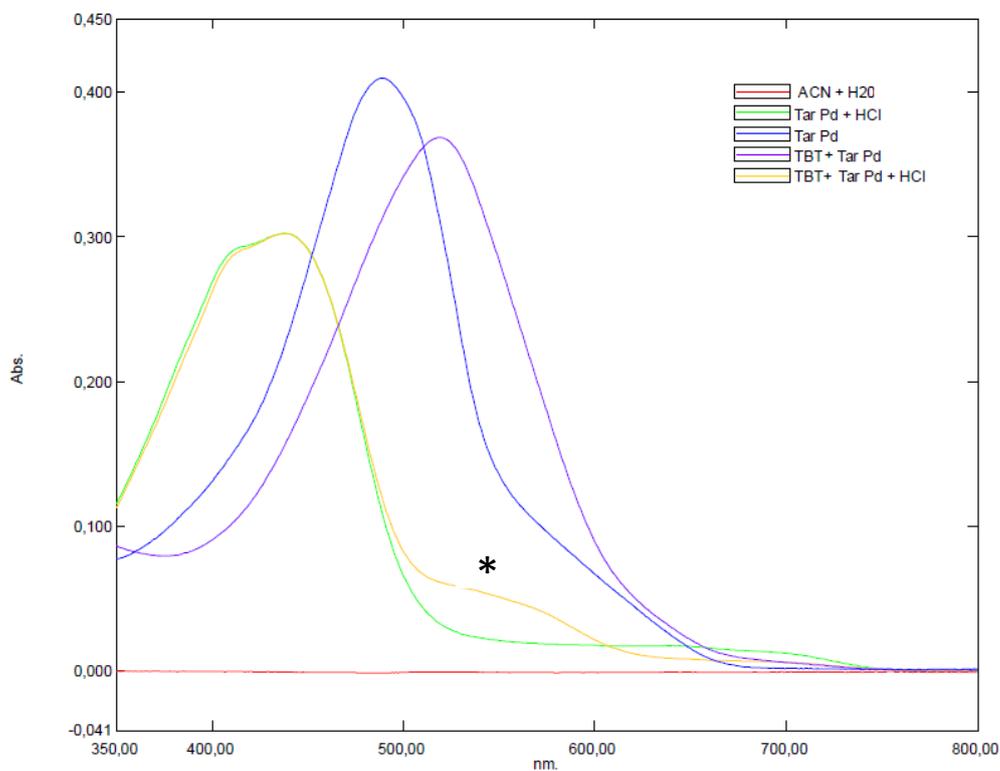


Figura 21 – Espectro na faixa do visível para a reação do TAR-Pd com amostra de TBT de concentração $2,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, com e sem a adição de HCl, * pico em 530 nm sugere possivelmente a formação de um complexo TAR-Pd – TBT

A análise para verificação do pH ideal da reação entre o TBT e o TAR-Pd foi realizada entre os pHs 0 e 4 (Figura 22) pois a partir do pH 5 a solução teste de TBT + TAR-Pd se mostrou parcialmente insolúvel inviabilizando a leitura pelo espectrofotômetro. A observação do aparecimento de um pico em 530nm sugeriu que a reação ocorre somente entre os pHs 1 e 2 e por esse motivo o ensaio da titulação do TBT foi feita em pH 1. (Figura 22)

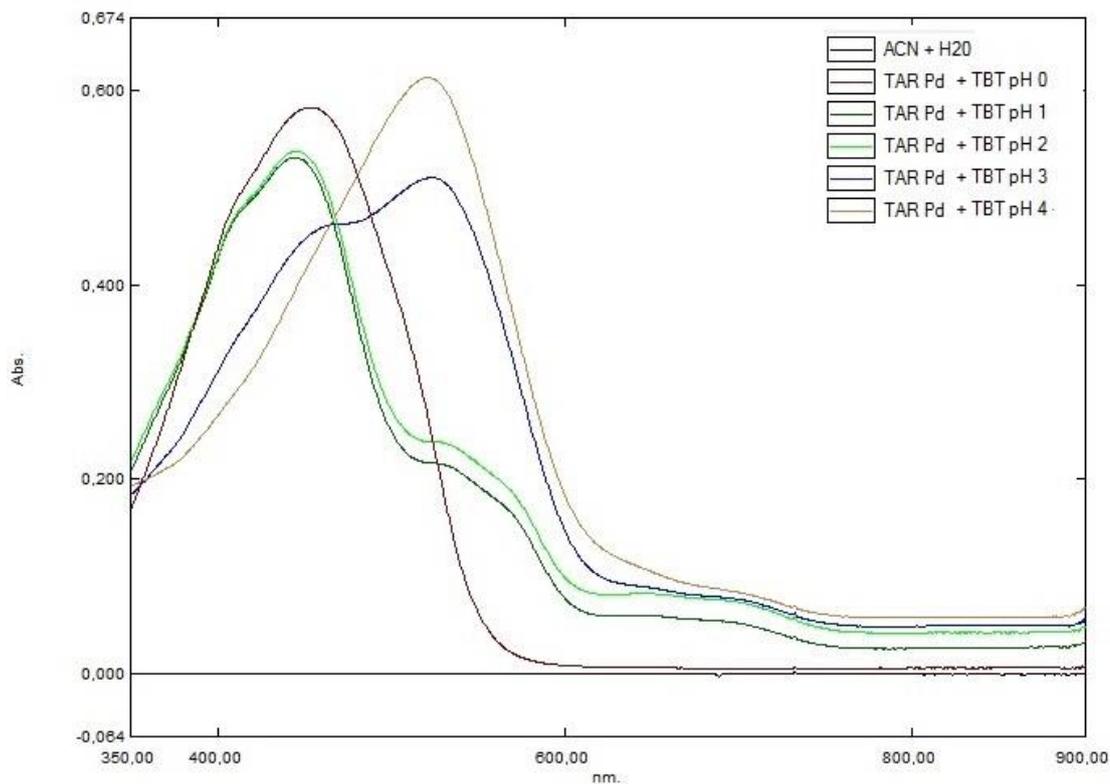


Figura 22 - Espectro na faixa do visível para a reação do TAR-Pd + TBT em pHs de 0 a 4

Para confirmação da formação de um complexo foi realizada uma titulação do TBT com o TAR-Pd e a correlação entre o aumento do pico em 530nm e o aumento da concentração de TBT nos sugere que esse pico é de um complexo formado pelo TBT. A titulação foi feita com as concentrações do TBT entre $3,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ e $1,2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ e a partir dessa concentração o TBT ficou parcialmente insolúvel impossibilitando a leitura no espectrofotômetro. (Figura 23)

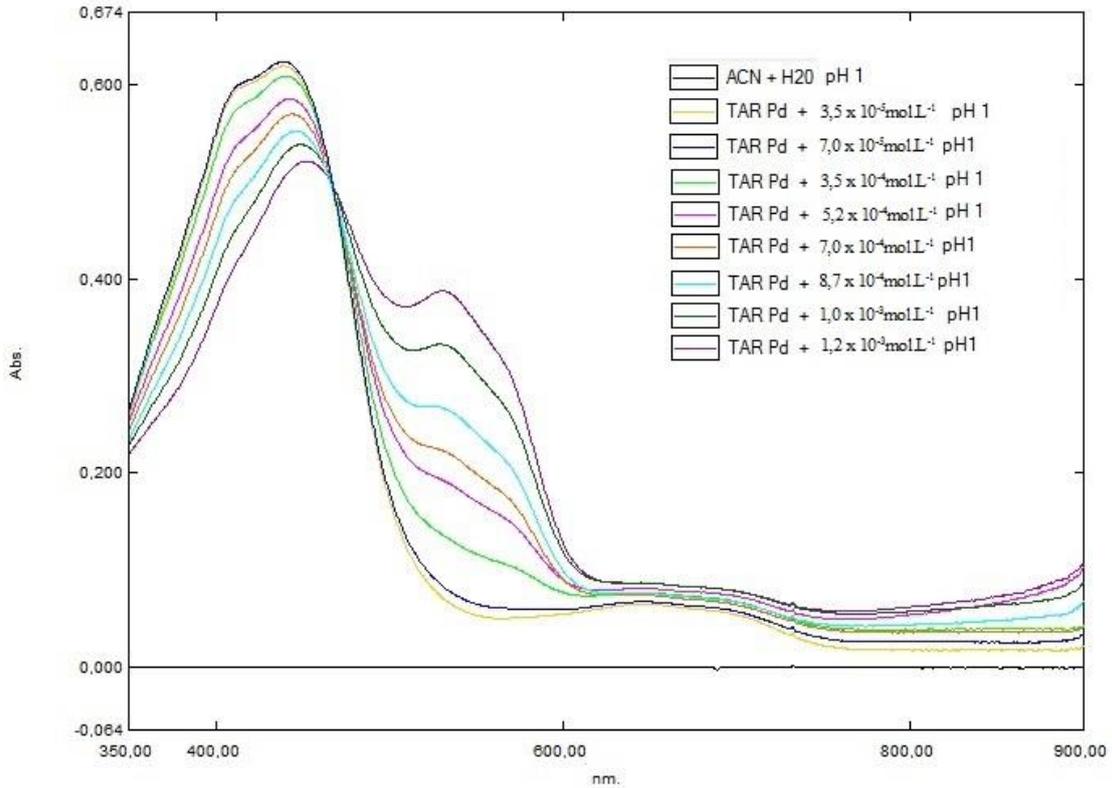


Figura 23 - Espectro na faixa do visível da titulação do TBTO com concentrações de $3,5 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹ a $1,2 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹ em pH 1.

O espectro do TBTO com TAR-Pd, não apresenta uma alteração significativa com relação ao espectro do TAR-Pd sozinho, resultado coerente com o teste visual colorimétrico sem alteração e coerente com a estrutura do TBTO que não apresenta sítio de ligação disponível. Após a adição do HCl o espectro apresenta um pequeno deslocamento do pico, o que não obteve correspondente alteração no teste visual colorimétrico não sendo muito sugestivo à uma formação de um novo complexo. (Figura 24)

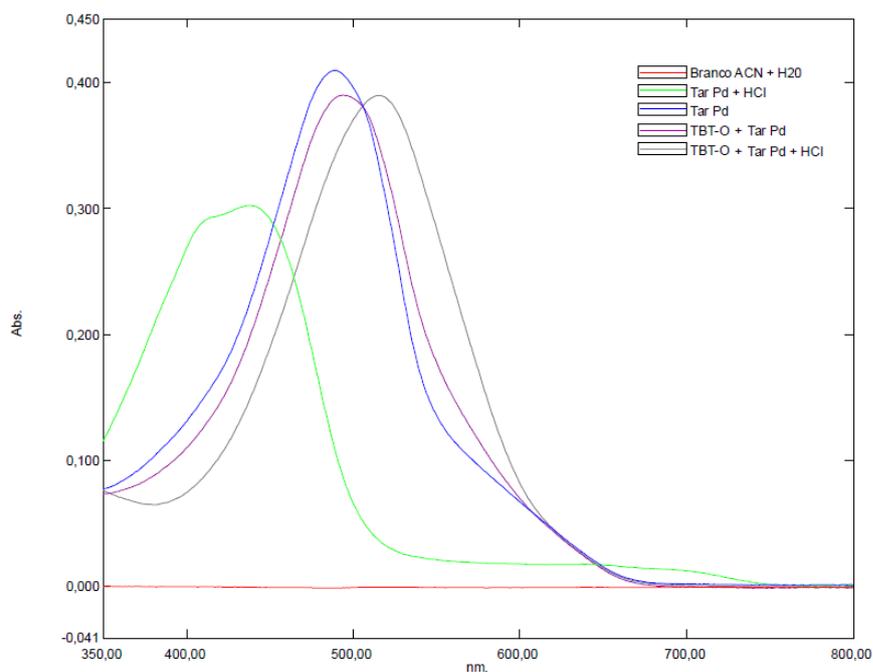


Figura 24 – Espectro na faixa do visível para a reação do TAR-Pd com amostra de TBTO de concentração $2,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, com e sem a adição de HCl.

O espectro da reação TPT com o TAR-Pd apresenta uma alteração muito grande no perfil com o aparecimento de dois picos, coerente com a alteração de cor observada no teste visual, ao adicionarmos HCl existe uma supressão do pico ao redor de 530 nm e visualmente não observamos diferença da coloração da solução entre o TPT com o TAR-Pd e o TAR-Pd sozinho, ambas amareladas. (Figura 25)

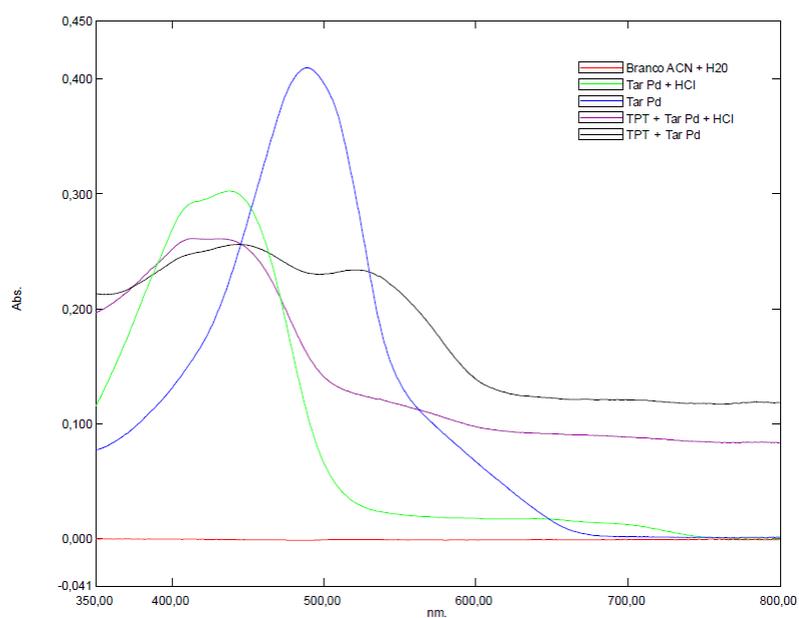


Figura 25 – Espectro na faixa do visível para a reação do TAR-Pd com amostra de TPT de concentração $2,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, com e sem a adição de HCl

A variação de cor na reação do DBT com o TAR-Pd, de roxo para verde, pode ser corroborada pela alteração significativa do espectro obtido, podemos verificar o aparecimento de dois picos e após a adição de HCl o perfil se mantém com os dois picos porém com a mudança na intensidade deles, não permitindo uma conclusão sobre o produto de reação e a alteração de cor da solução de verde para amarelo. (Figura 26)

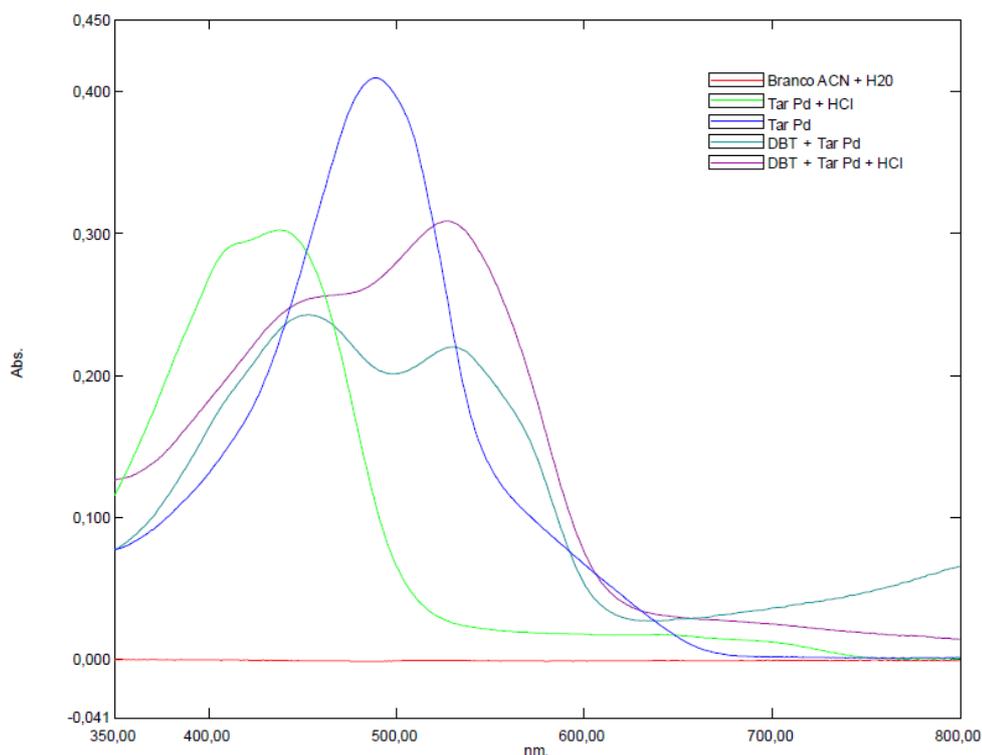


Figura 26– Espectro na faixa do visível para a reação do TAR-Pd com amostra de DBT de concentração $2,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, com e sem a adição de HCl

Os espectros do SnCl_2 indicam uma mudança no perfil após a reação com o TAR-Pd, coerente com a mudança de coloração da solução, de roxo para verde, porém não indicam variação da reação na presença de HCl, sugerindo que a reação ocorre independente da influência do HCl. (Figura 27).

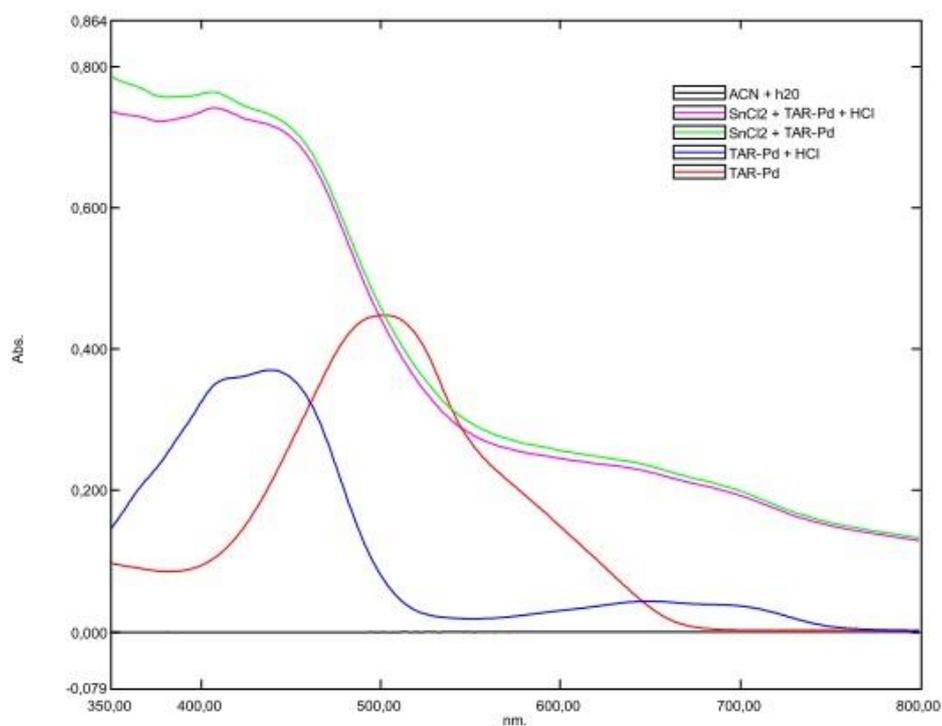


Figura 27- Espectro na faixa do visível para a reação do TAR-Pd com amostra de SnCl₂ de concentração $2,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, com e sem a adição de HCl

O perfil do SnCl₄ é bastante semelhante ao perfil do TAR-Pd após a adição de HCl, o reagente SnCl₄ utilizado no experimento já é comercializado em HCl portanto esse experimento nos sugere que o SnCl₄ pode não reagir com o TAR-Pd e a alteração de cor da solução, de roxo para verde, pode se dar apenas pela influência do HCl presente sobre o TAR-Pd. Entretanto ao adicionarmos mais HCl (Figura 17) verificamos uma alteração no espectro, que poderia sugerir a formação de um composto com a presença do HCl, o que seria coerente com as alterações de cor na solução, a solução passa de amarelo para avermelhado e ainda indica ser um composto diferente do composto formado entre o TBT e o TAR-Pd, pois o comprimento de onda máximo de absorção é em torno de 510 nm e o pico do complexo do TAR-Pd com TBT é em torno de 530 nm (Figura 28).

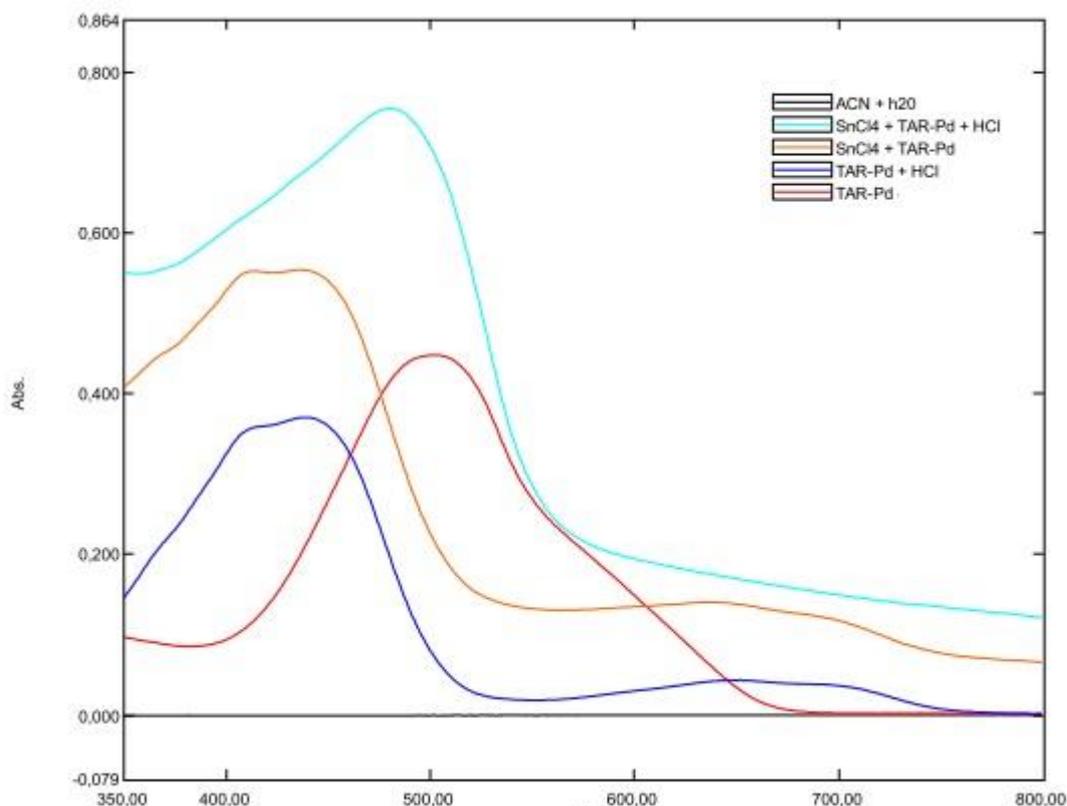


Figura 28 - Espectro na faixa do visível para a reação do TAR-Pd com amostra de SnCl₄ de concentração $2,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, com e sem a adição de HCl.

4.3 – Teste de prateleira

O Tar-Pd foi mantido ao abrigo da luz e em temperatura ambiente, sendo testado semanalmente tanto com o método espectrofotométrico quanto com o teste em solução. A validade foi estimada em três meses, comparando os resultados obtidos com os resultados de testes realizados com soluções reagentes recém preparadas. Podemos verificar nos espectros que a intensidade do sinal do TAR-Pd decai com o tempo tendo uma alteração no perfil a partir do segundo mês de teste (Figura 29), porém nos ensaios de identificação visual de alteração de cor a reação ocorre normalmente até o terceiro mês onde a visualização da cor começa a não corresponder à coloração obtida com a solução reagente recém preparada.

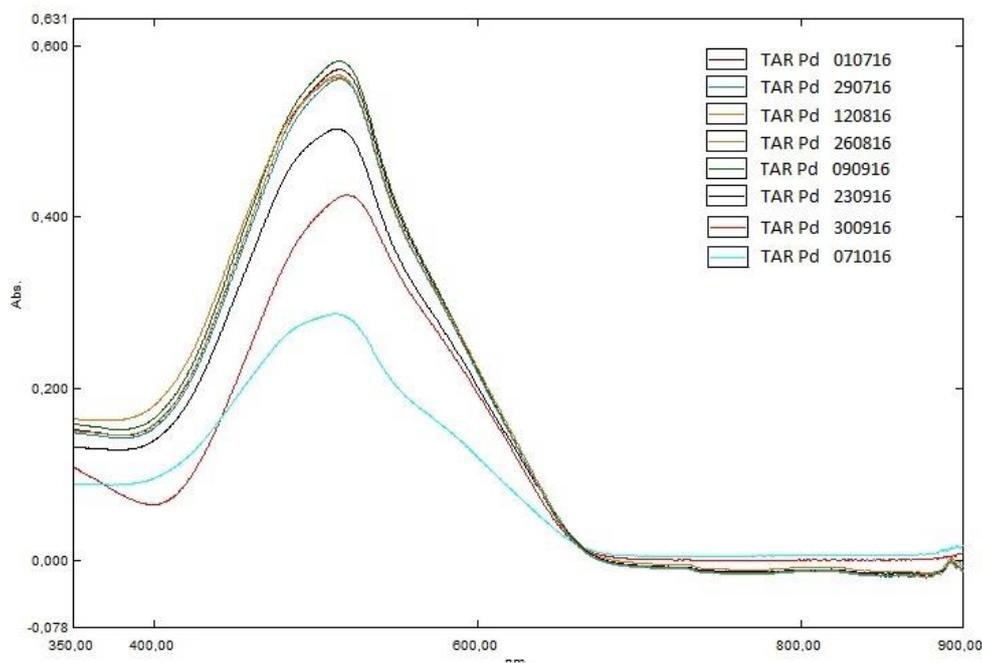


Figura 29 – Espectros do TAR-Pd ao longo de três meses de ensaio

4.4 – Espectrofotometria de infravermelho

Em uma análise comparativa entre o composto sintetizado no nosso laboratório e o reagente sintetizado por ZHOU, 2011, podemos observar as principais bandas referentes ao TAR-Pd (Tabela 3) presentes em ambos os espectros, que apresentam um perfil muito parecido (Figuras 30 e 31)

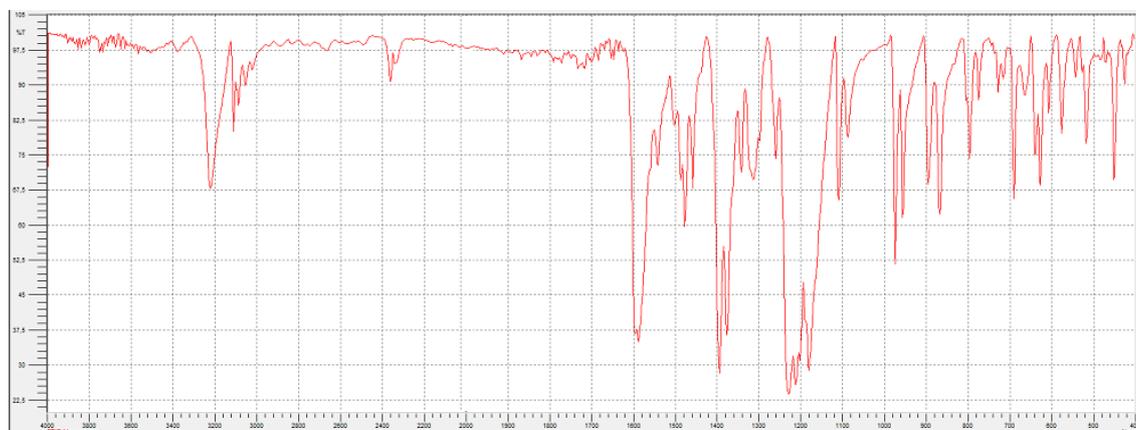


Figura 30 – Espectro na região do infravermelho do TAR-Pd sintetizado no nosso laboratório

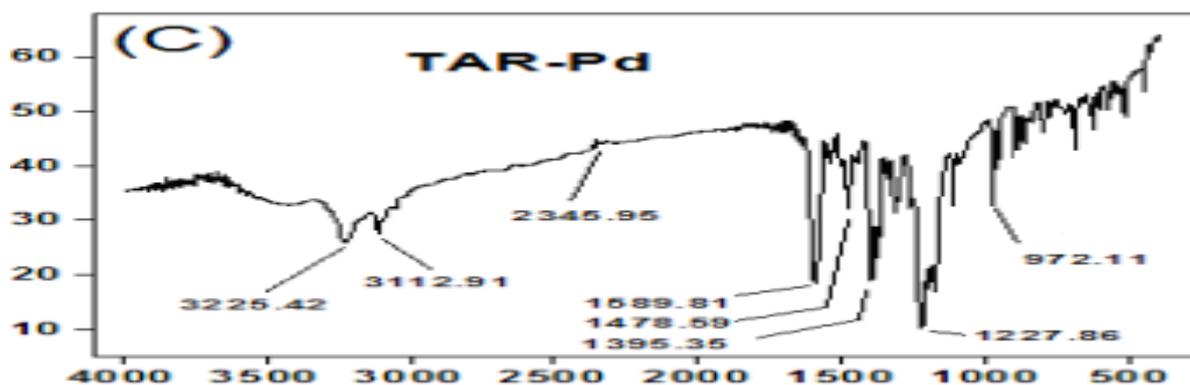


Figura 31 – Espectro na região do infravermelho do TAR-Pd publicado por ZHOU 2011

Atribuição tentativa	Número de onda
Deformação axial de O-H e N-H	3210 - 3300 cm^{-1}
Deformação axial de C-H aromático	3100 cm^{-1}
Deformação axial das ligações C=C do anel	1600 a 1380 cm^{-1}
Deformação axial C-N	980 cm^{-1}
Deformação axial C-S	700-600 cm^{-1}
Deformação angular simétrica de N-H:	1600 cm^{-1}
Deformação angular fora do plano de C-H	800 – 750 cm^{-1}
Deformação angular fora do plano C= C	680 cm^{-1}
Deformação axial Pd-N	450 cm^{-1}

Tabela 4 - Atribuições tentativas do espectro de absorção na região do infravermelho (4000 – 400 cm^{-1}) para o composto TAR-Pd

4.5 – Voltametria de onda quadrada

Os ensaios de voltametria foram realizados de forma a obter potenciais informações sobre os produtos de reação dos compostos testados. Alterações no perfil voltamétrico podem indicar a presença de espécies químicas diferentes. Os ensaios foram realizados com as amostras em solução reagindo com o TAR-Pd, com e sem HCl e também ao final com um excesso de HCl.

A amostra de TBT quando comparadas com DBT e TPT (Figuras 32 e 33) apresentou um perfil diferente indicando que possivelmente existe a formação de compostos específicos diferentes entre si. Quando juntamos os dados de voltametria, espectrofotometria e os testes do ensaio em solução, mostrando colorações diferentes, podemos sugerir que cada um desses compostos de organoestanho reage de forma diferente com o TAR-Pd possivelmente sugerindo a formação de produtos reacionais específicos.

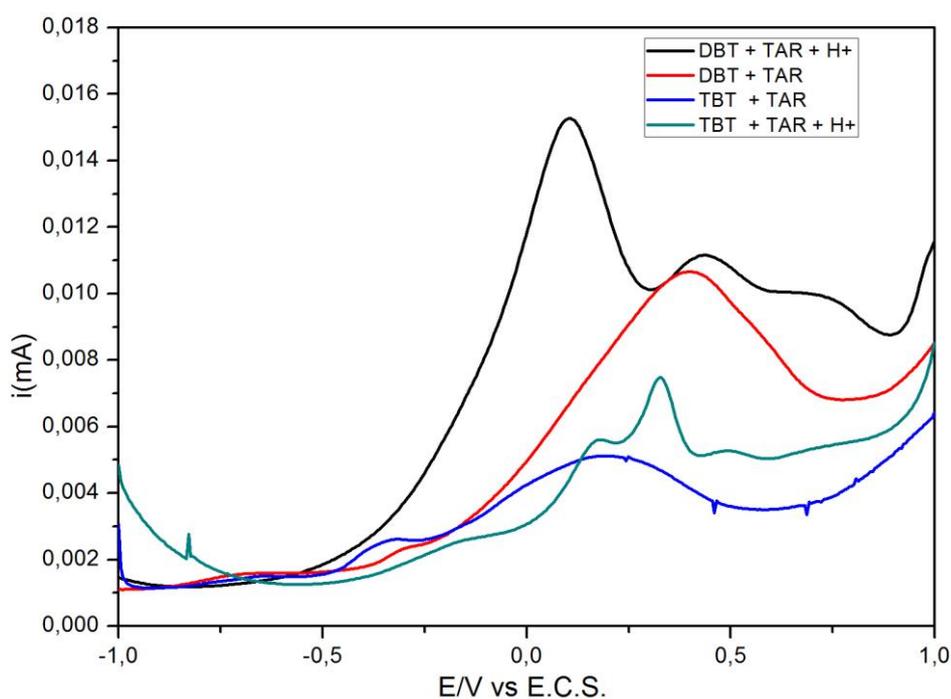


Figura 32 – Voltamogramas do TBT e DBT com e sem HCl

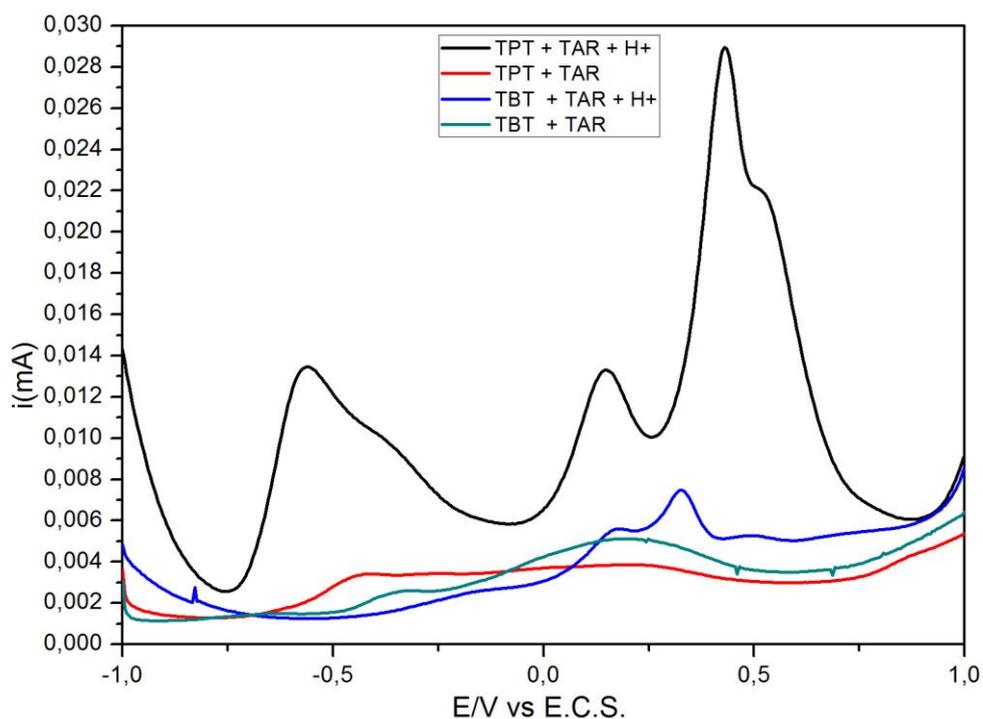


Figura 33 – Voltamogramas do TBT e TPT com e sem HCl

A comparação dos voltamogramas do TBT com o TBTO apresenta um perfil parecido após a adição de HCl, isso pode ser explicado pelo fato do TBTO ser composto por duas moléculas de TBT ligados por um oxigênio, o que sugere uma hidrólise ácida pela adição de HCl e desta forma liberando duas moléculas de TBT por molécula de TBTO, demonstrado pela semelhança no perfil voltamétrico. (Figura 34)

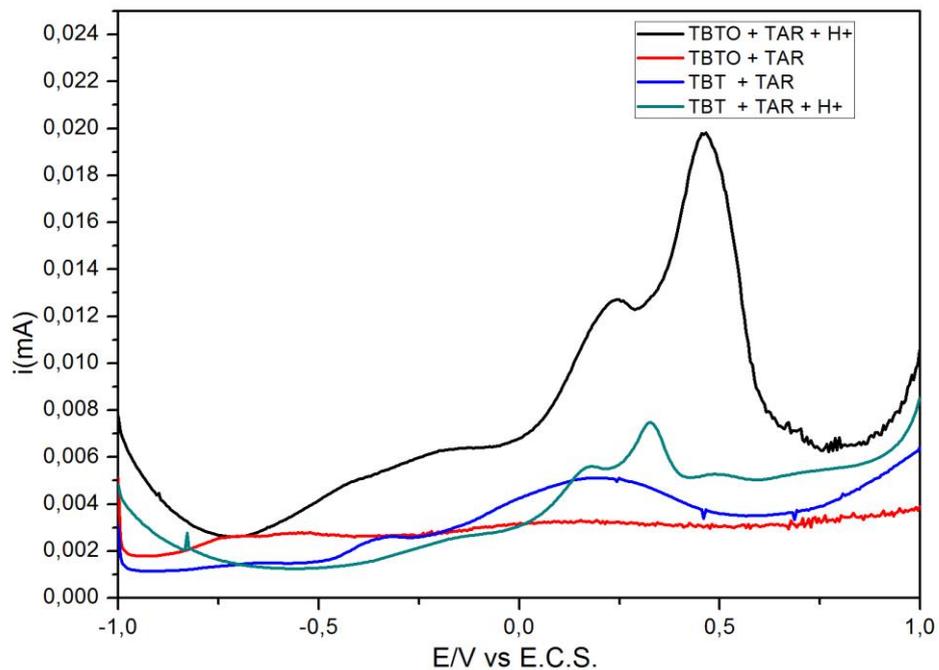


Figura 34 – Voltamogramas TBT e TBTO com e sem adição de HCl

A análise dos voltamogramas do TBT com os íons Sn^{2+} e Sn^{4+} , não permitiu muitas conclusões quanto à formação de compostos nessa faixa de voltagem porém pode-se sugerir que nas soluções de TBT não estão presentes Sn^{2+} e Sn^{4+} livres devido à diferença na ordem de grandeza da corrente obtida no ensaio. (Figuras 35 e 36).

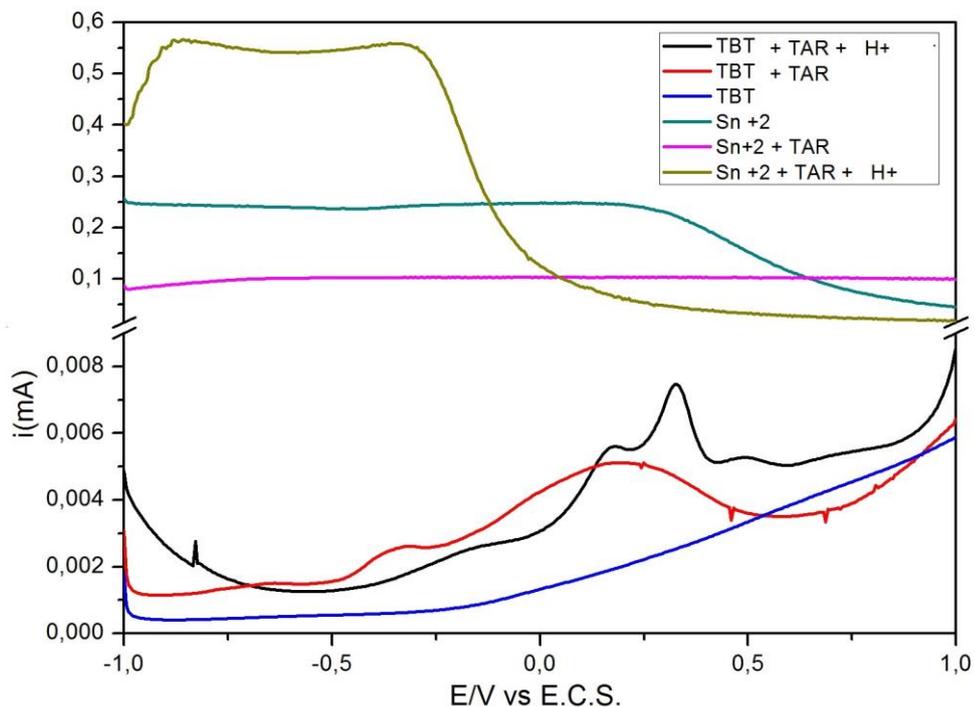


Figura 35 – Voltamogramas TBT e Sn^{2+} com e sem HCl

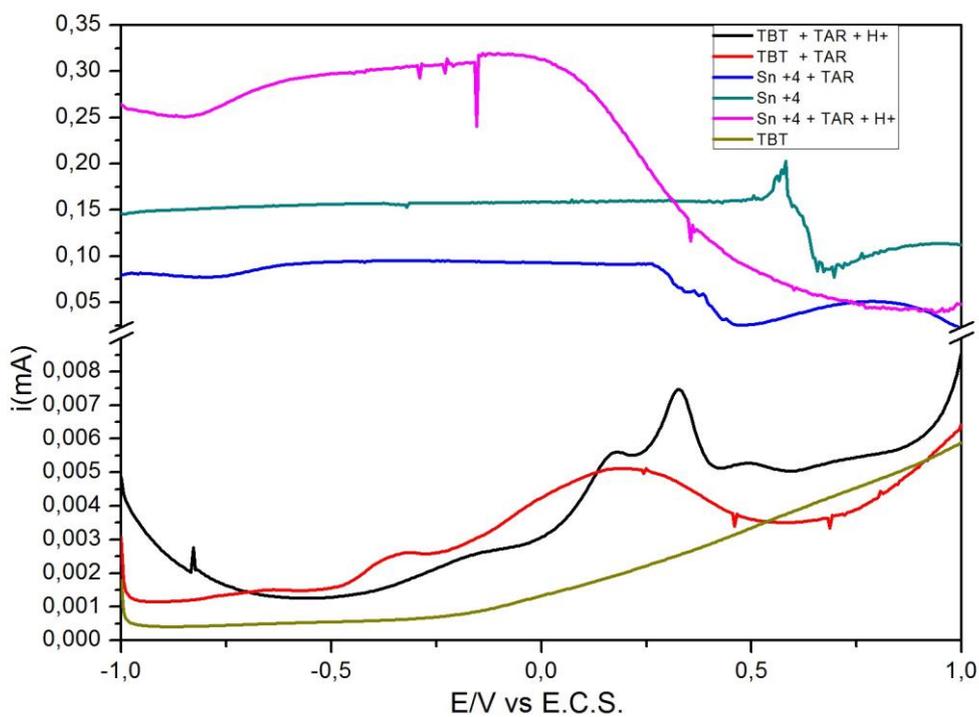


Figura 36– Voltamogramas TBT e Sn^{4+} com e sem HCl

Foram obtidos voltamogramas das reações com excesso de ácido, uma vez que nos ensaios em solução quando adicionado um excesso de ácido todas as amostras apresentaram uma coloração avermelhada, para verificação dos possíveis produtos formados porém todas as amostras apresentam um perfil voltamétrico único não permitindo conclusões acerca das possíveis similaridades dos produtos formados. (Figura 37)

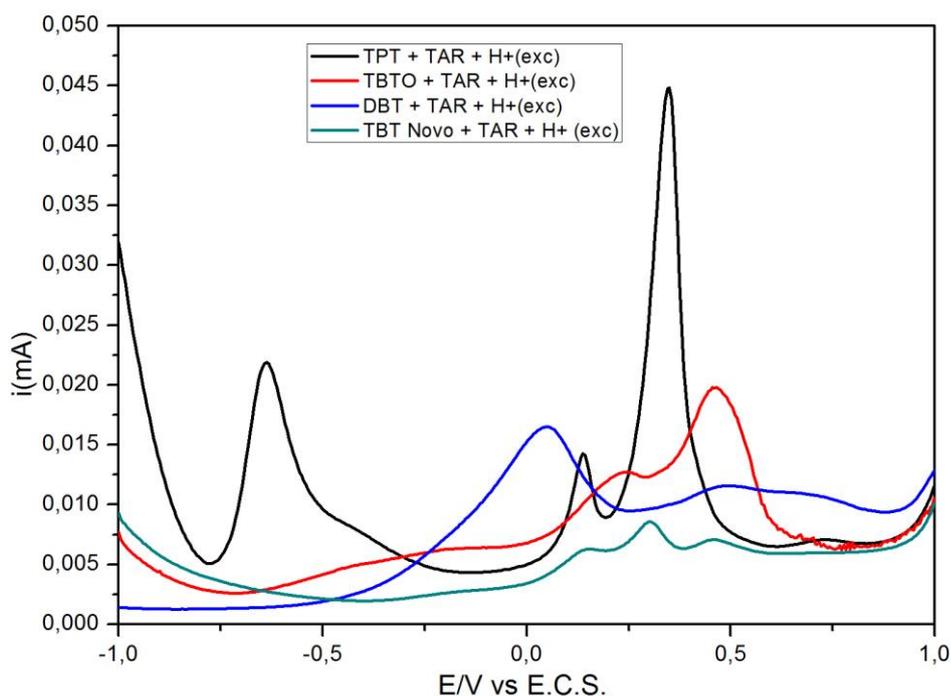


Figura 37 – Voltamogramas de TBT, TBTO, DBT e TPT e excesso de HCl

A figura 38 apresenta o voltamograma referente às soluções dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} nas condições de trabalho além do produto final da reação $\text{TAR-Pd} + \text{TBT} + \text{H}^+$. Podemos observar uma supressão do sinal do Fe^{2+} e uma sobreposição parcial do sinal do Fe^{3+} , sugerindo uma possível oxidação de Fe^{2+} a Fe^{3+} ou a formação de um composto $\text{TAR-Pd} + \text{TBT} + \text{H}^+$ com alguma interação com Fe^{3+} . Visto que a reação de mudança de coloração para avermelhada do $\text{TAR-Pd} + \text{TBT} + \text{H}^+$ só ocorre na presença de íons Fe^{2+} no meio reacional.

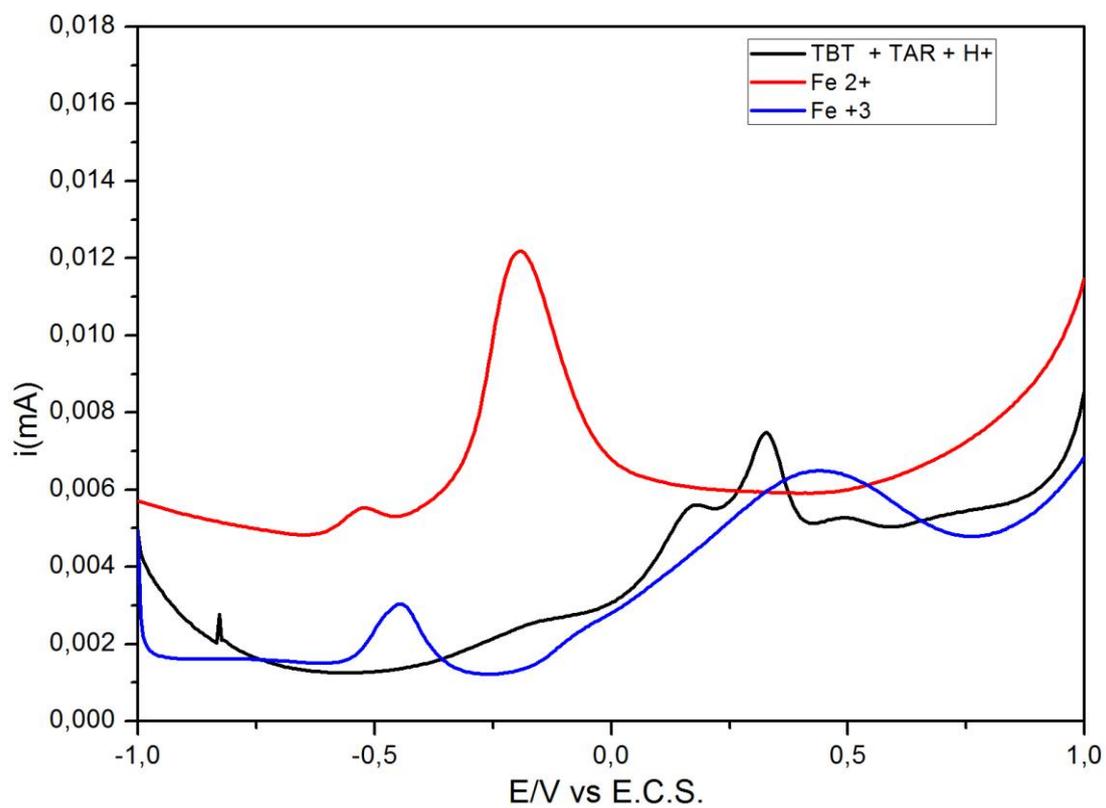


Figura 38 – Voltamogramas TBT +TAR-Pd + H⁺, Fe²⁺ e Fe³⁺

5- Conclusões

O teste do TAR-Pd apresentou alto potencial e eficiência na identificação de TBT e SnCl₄ em meio ácido nas matrizes de tintas antiincrustantes testadas, apresentando uma alternativa de baixo custo e bastante praticidade uma vez que o teste não necessita de instrumentos para sua realização.

O teste do TAR-Pd é um procedimento analítico promissor pois além de sugerir uma seletividade na identificação de para TBT e Sn 4+ em meio ácido ele apresentou limites de detecção bem baixos, 1 mg de Sn por Kg de tinta seca nas amostras contendo TBT e 10 mg de Sn por Kg de tinta seca nas amostras contendo SnCl₄, limites inferiores aos aplicados pela OMI que é de 2500 mg de Sn por Kg de tinta seca. Esse teste poderia potencialmente substituir a primeira etapa do teste realizado pela OMI ou até mesmo complementar o protocolo de análise, agindo como uma etapa auxiliar de verificação da presença de TBT ou SnCl₄ nas tintas de embarcações.

A caracterização espectrofotométrica e eletroquímica dos produtos reacionais envolvidos no método proposto não foi possível somente com esses experimentos, novos experimentos de voltametria podem ajudar a compreender melhor os processos reacionais e os produtos obtidos.

Novos testes com diferentes tintas necessitam ser realizados para validação do teste como um método de identificação de TBT e SnCl₄ em matrizes tintas antiincrustantes com o objetivo de padronizar um “spot test” que possa ser utilizado em amostras reais

A reação proposta por ZHOU, 2011 não contempla uma explicação para a reação com compostos trissubstituídos e nem a reação com a adição do HCl. Estudos adicionais deverão ser realizados no intuito de propor novos mecanismos para essa reação.

Os componentes das tintas testadas não apresentaram qualquer interferência nos testes realizados, mesmo os responsáveis pela coloração da tinta. Foram testadas tintas com coloração vermelha, azul e marrom e em nenhuma delas a pigmentação interferiu na coloração da solução teste.

A presença do íon Fe²⁺ na solução do TAR-Pd é fundamental para a realização do teste, sem a presença desse íon a reação não ocorre. O conjunto das informações

obtidas pelos testes desse trabalho sugere a formação de um composto envolvendo TAR-Pd + TBT + Fe³⁺ + H⁺, sem qualquer uma dessas espécies a reação não se processa.

6 –Perspectivas

- Investigação de possíveis íons interferentes no teste do TAR-Pd: Cobre (Cu^{2+}), Cobalto (Co^{2+}), Zinco (Zn^{2+}), Níquel (Ni^{2+}), Manganês (Mn^{2+}), Cádmiio (Cd^{2+}), Mercúrio (Hg^{2+}), Cromo (Cr^{3+}) e Prata (Ag^+)
- Determinação do limite de detecção do TBT em solução utilizando o procedimento do TAR-Pd com HCl
- Testes com outras tintas
- Estudos voltamétricos para a obtenção de informações sobre a natureza das reações do teste
- Elaboração de um kit para utilização em campo

7 – Referências bibliográficas

ABALOS, M.; BAYONA, J.M.; COMPAÑÓ, R.; GRANADOS, M.; LEAL, C. E PRAT, M.D. 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.

ALMEIDA, J.R.; VASCONCELOS, V. Natural antifouling compounds: Effectiveness in preventing invertebrate settlement and adhesion. *Biotechnology Advances*. v.33, p.343-357, 2015.

ARTIFON, V.; CASTRO, I.B.; FILLMANN, G. Spatiotemporal appraisal of TBT contamination and imposex along a tropical bay (Todos os Santos Bay, Brazil). *Environmental Science and Pollution Research*. v.23, p.16047-16055, 2016.

BEAUMONT, A. R.; NEWMAN, P. B. Low levels of tributyltin reduce growth of microalgae. *Marine Pollution Bulletin* . v.19, p.294-296, out. 1986.

BEN-DOR, L.; MARKOVITS, G. Spot identification of Tin dioxide and organic Tin compounds through pyrolytic conversion into stannous chloride. *Microchimica Acta*. v.55, iss.5, p.957-959, set. 1967.

BENNET, R.F. Tributyltin: case study of an environmental contaminant. Cambridge University Press, 1996, p.21-61

BREDE, C.; PEDERSEN-BJERGAARD. S.; LUNDANES, E.; GREIBROKK, T. Capillary gas chromatography coupled with microplasma mass spectrometry for organotin speciation. *Journal of Chromatography A*. v. 849, p.553–562, abr. 1999.

CAO, D.; JIANG, G.; ZHOU, Q.; YANG, R. Organotin pollution in China: An overview of the current state and potential health risk. *Journal of Environmental Management*. v.90, p.S16-S24, 2009.

CASTRO, I.B; WESTPHAL, E. & FILLMAN, G. Tintas Anti-incrustantes de terceira geração: novos biocidas no ambiente aquático. *Química Nova*, v. 34, n.0, p.1-11, 2011.

CHAMP, M.A., PUGH, W.L. Tributyltin antifouling paints: introduction and overview. Proceedings, The Oceans -An International Workplace Conference, v.4, p. 1296-1308, 1987.

FENT, K. Ecotoxicology of organotin compounds. *Crit.Rev.Toxicology*. v.26, n.1, p.1-117, 1996.

FERNANDEZ, M.A.; LIMAVERDE, A.M.; SCOFIELD, A.L.;WAGENER, A.L.R. Preliminary evaluation of human health risksfrom ingestion of organotin contaminated seafood in Brazil. *Brazilian Journal of Oceanography*. v.53(1/2), p.75-77,2005

FERNANDEZ M.A., TERRA A.C.M.A, LIMAVERDE A.M. Tributilestanho e o meio ambiente marinho: o problema do uso do TBT como biocida no Brasil. *Informativo Marítimo*, v.8, nº 2, p.52-59, abr/jun 2000.

GARG, A.; MEENA, R.M.; JADHAV, S.; BHOSLE, N.B. Distribution of butyltins in the waters and sediments along the coast of India. *Marine Pollution Bulletin*. v.62, p.423-431, 2011.

GODOI, A.F.L.; FAVORETO, R.; SANTIAGO-SILVA,M.; Contaminação ambiental por compostos organoestânicos. *Química Nova*. v.26, n.5, p.708-716, 2003

GUEUNÉ, H.; THOUAND, G.; DURAND, MJ. A new bioassay for the inspection and identification of TBT-containing antifouling paint. *Marine Pollution Bulletin*. v.58, p.1734-1738, 2009.

HOCH, M., 2001. Organotin compounds in the environment: an overview. *Applied Geochemistry*. v.16, p.719-743, jul. 2000.

KIM, N.S.; SHIM, W.J.; YIM, U.H.; HONG, S.H.; HA, S.Y.; HAN, G.M.; SHIN, K. Assessment of TBT and organic booster biocide contamination in seawater from coastal areas of South Korea. *Marine Pollution Bulletin*. v.78, p.201-208, 2014.

LEE, S.; CHUNG, J.; WON, H.; LEE, D.; LEE, Y-W. Analysis of antifouling agents after regulation of Tributyltin compounds in Korea. *Journal of Hazardous Materials*, v.185, p. 1318 – 1325, 2011.

LEERMAKERS, M.; NUYTENS, J.; BAEYENS, W. Organotin analysis by gas chromatography–pulsed flame-photometric detection (GC–PFPD). *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. v.381, iss:6, p.1272 -1280, fev 2005.

LIMAVERDE FILHO, A.M.; WAGENER, A.L.R.; FERNANDEZ, M.A.S.; SCOFIELD, A.L.; COUTINHO, R.: Stramonita haemastoma as a bioindicator for organotin contamination in coastal environments. *Marine Environmental Research*, v.64, 384-398, 2007.

MARTÍN-RODRÍGUEZ, A.J.; BABARRO, J.M.F.; LAHOZ, F.; SANSÓN, M.; MARTÍN, V.S.; NORTE, M.; FERNÁNDEZ, J. From Broad-Spectrum Biocides to Quorum Sensing Disruptors and Mussel Repellents: Antifouling Profile of Alkyl Triphenylphosphonium Salts. *Plos One*, 21 de abril de 2015.

MARTINS, T.L.; VARGAS, V.M.F. Riscos à biota aquática pelo uso de tintas anti-incrustantes nos cascos de embarcações. *Ecotoxicol. Environ. Contam.* v.8, n.1, p.01-11, 2013.

MENG, P-J.; LIN, J.; LIU, L-L. Aquatic organotin pollution in Taiwan. *Journal of Environmental Management*. v.90, p.S8-S15, 2009.

MEPC 49/22. GUIDELINES FOR BRIEF SAMPLING OF ANTI-FOULING SYSTEMS ON SHIPS – anexo 9. US coast guard, Julho 2003 disponível online:

[http://www.imo.org/en/KnowledgeCentre/IndexofIMOResolutions/Marine-Environment-Protection-Committee-\(MEPC\)/Documents/MEPC.104\(49\).pdf](http://www.imo.org/en/KnowledgeCentre/IndexofIMOResolutions/Marine-Environment-Protection-Committee-(MEPC)/Documents/MEPC.104(49).pdf)

Acesso em 15 de maio de 2017

MULLER, W E. G.; WANG, X.; PROKSCH,P. PERRY, C.C.; OSINGA, R.; GARDÈRES,J. ; SCHRÖDER, H.C. Principles of Biofouling Protection in Marine Sponges:A Model for the Design of Novel Biomimetic and Bio-inspired Coatings in the Marine Environment?. *Marine biotechnology*. v.15, p.375-398, 2013.

NAKAMOTO,K. Infrared spectra of inorganic and coordination compounds - 2nd edition - wiley interscience - 1970

NEGRI, A.; MARSHALL, P. TBT contamination of remote marine environments: Ship groundings and ice-breakers as sources of organotins in the Great Barrier Reef and Antarctica. *Journal of Environmental Management*. v.90, p.s31-s50,2009.

NORMAM 23. Controle de sistemas antiincrustantes danosos em embarcações -Normas da Autoridade Marítima - Marinha do Brasil. 2007. Disponível online: <https://www.dpc.mar.mil.br/sites/default/files/normam23.pdf>
Acesso em 20 de Maio de 2017.

OLIVEIRA, R.C.; SANTELLI, R.E. Occurrence and chemical speciation analysis of organotin compounds in the environment: a review. *Talanta.*, v.82, p.9-24, 2010.

OMI, 2001. International Convention on the Control of Harmful Anti-fouling Systems on Ships. Disponível online: [http://www.imo.org/en/About/Conventions/ListOfConventions/Pages/International-Convention-on-the-Control-of-Harmful-Anti-fouling-Systems-on-Ships-\(AFS\).aspx](http://www.imo.org/en/About/Conventions/ListOfConventions/Pages/International-Convention-on-the-Control-of-Harmful-Anti-fouling-Systems-on-Ships-(AFS).aspx)
Acesso em 15 de maio de 2017.

RÜDEL, H. Case study: bioavailability of tin and tin compounds. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. v.56, p.180-189, 2003.

SILVERSTEIN, R.M. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos - sétima edição - LTC - 2006

STERNBERG, R; GOODING, M; HOTCHKISS, A; LE BLANC, G. Environmental-endocrine control of reproductive maturation in gastropods: implications for the mechanism of tributyltin-induced imposex in prosobranchs. *Ecotoxicology* v.19, p.4–23, 2010.

TURNER, A.; GLEGG, G. TBT-based antifouling paints remain on sale. *Marine Pollution Bulletin. Correspondence.* v.88, p.398-400, 2014.

VIGHI, M.; CALAMARI, D. QSAR'S for Organotin Compounds on Daphnia Magna. *Chemosphere* v.14, p.1925-1932, 1985

VOGEL, A.I. Química Analítica Qualitativa. 5.ed. São Paulo: Mestre Jou, 1981. p.259-267.

YEBRA, D.M.; KIIL, S.; DAM-JOHANSEN, K. Antifouling technology—past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings. *Progress in Organic Coatings.*, v.50 p.75-104, 2004.

YTREBERG, E.; LUNDGREN, L.; BIGHIU, M.A.; EKLUND, B. New analytical application for metal determination in antifouling paints. *Talanta.*, v.143, p.121-126, mai. 2015.

YU, Z.H.; SUN, JQ. ; S.; JING, M.; CAO, X.; LEE, F.; WANG, X.R. Determination of total tin and organotin compounds in shellfish by ICP-MS. *Food Chemistry.*, v.119 p.364–367, mai. 2010.

ZHOU Y.F, WANG J. N.; LI, SH, XU, JG. Near-infrared chromogenic sensing of organotin species by a cyclopalladated azo dye. *Analyst.* v.136, p.282- 284, Jan. 2011.