



FURG

Dissertação de Mestrado

**AMOSTRAGEM PASSIVA COMO FERRAMENTA DE
AVALIAÇÃO DE MICROCONTAMINANTES ORGÂNICOS
NA COLUNA DE ÁGUA NO ESTUÁRIO DE SANTOS (SP)**

Alan Carlos de Almeida

PPGQTA

Rio Grande, RS - Brasil

2024

**AMOSTRAGEM PASSIVA COMO FERRAMENTA DE
AVALIAÇÃO DE MICROCONTAMINANTES ORGÂNICOS NA
COLUNA DE ÁGUA NO ESTUÁRIO DE SANTOS (SP)**

por

Alan Carlos de Almeida

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande (RS), como requisito parcial para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA TECNOLÓGICA E AMBIENTAL

PPGQTA

Rio Grande, RS – Brasil

2024

Ficha Catalográfica

A447a Almeida, Alan Carlos de.
Amostragem passiva como ferramenta de avaliação de microcontaminantes orgânicos na coluna de água no estuário de Santos (SP) / Alan Carlos de Almeida. – 2024.
73 f.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande – FURG, Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental, Rio Grande/RS, 2024.
Orientador: Dr. Gilberto Fillmann.

1. Borracha de silicone 2. Amostrador passivo 3. Organoestânicos
I. Fillmann, Gilberto II. Título.

CDU 66

Catálogo na Fonte: Bibliotecária Simone Tarouco Przybylski CRB 10/1166

Universidade Federal do Rio Grande - FURG
Escola de Química e Alimentos
Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e
Ambiental

A comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação de Mestrado

Amostragem passiva como ferramenta de avaliação de microcontaminantes orgânicos na coluna de água no estuário de Santos (SP).

Elaborado por

Alan Carlos de Almeida

Como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química Tecnológica e Ambiental

Comissão Examinadora

Documento assinado digitalmente
 GILBERTO FILLMANN
Data: 05/02/2024 23:52:22-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Gilberto Fillmann (FURG)
(Presidente-Orientador)

Documento assinado digitalmente
 ITALO BRAGA DE CASTRO
Data: 05/02/2024 17:55:43-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Ítalo Braga de Castro (UNIFESP)

Documento assinado digitalmente
 EDNEI GILBERTO PRIMEL
Data: 05/02/2024 18:47:18-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Ednei Gilberto Primel (FURG)

Rio Grande, 05 de fevereiro de 2024.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha profunda gratidão a todos que contribuíram para o sucesso deste projeto. Primeiramente, minha eterna gratidão à minha família, em especial a minha querida mãe e pai, e à minha namorada maravilhosa e incrível, Renata. Um agradecimento especial ao meu irmão, esteve sempre presente.

Ao pessoal excepcional do laboratório CONECO – Matheus, Rodrigo, Mariana, Dairo, Caroline, Alessandra, Pablo e a Dona Tânia – meu muito obrigado. Agradeço também ao meu professor e orientador Gilberto Fillmann, cuja orientação foi fundamental.

Um abraço caloroso e enorme gratidão ao professor Ítalo Braga e sua dedicada equipe, cujo trabalho impecável foi crucial para o início e término deste projeto. Agradeço igualmente ao LACOM, especialmente à minha querida Sergiane, e ao notável professor Ednei, cuja ajuda foi inestimável. Agradeço à coordenação do QTA e todos os professores envolvidos. Um agradecimento especial à minha amiga Yorrana por indicar-me o curso, e agradeço à dona Mara e sua família, à Rosangela (maninha) e todos os amigos de RG. Gostaria de agradecer a minha Eterna Orientadora Cris, que sem ela nada disso seria possível.

Por último, expresso minha gratidão a mim mesmo, por todo o esforço, sacrifícios de feriados e fins de semana dedicados aos estudos e pesquisas. Agradeço a Deus por proporcionar saúde, alegria e conhecimento para superar os desafios e concluir este trabalho.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	IV
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	viii
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	ix
RESUMO	xi
ABSTRACT	xii
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DA LITERATURA	3
2.1 COMPOSTOS ORGANOESTÂNICOS	3
2.1.1 <i>Propriedades químicas e físicas</i>	3
2.1.2 <i>Aplicações comerciais</i>	4
2.1.3 <i>Distribuição e comportamento dos compostos organoestânicos no ambiente</i>	5
2.1.4 <i>Métodos analíticos para determinação de organoestânicos (COEs)</i>	7
2.1.5 <i>Legislação</i>	10
2.2 AMOSTRAGEM CONVENCIONAL	10
2.3 AMOSTRAGEM PASSIVA	11
2.3.1 <i>Amostragem passiva de partição</i>	13
2.3.2 <i>Amostragem passiva por adsorção</i>	15
2.3.3 <i>Coefficiente de partição amostrador-água ($K_{sr,w}$)</i>	15
2.3.4 <i>Compostos de referência de desempenho (CRDs)</i>	17
2.3.5 <i>Taxa de amostragem (R_s)</i>	18
2.3.6 <i>Vantagens e desvantagens da amostragem passiva</i>	19
2.4 VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS E PARÂMETROS DE VALIDAÇÃO	19
2.4.1 <i>Seletividade</i>	19
2.4.2 <i>Linearidade e faixa de aplicação</i>	20
2.4.3 <i>Padronização interna</i>	21
2.4.4 <i>Precisão</i>	22
2.4.5 <i>Exatidão</i>	23
2.4.6 <i>Limite de Detecção (LD)</i>	24
2.4.7 <i>Limite de Quantificação (LQ)</i>	25
2.4.8 <i>Robustez</i>	26
3 MATERIAIS E MÉTODOS	28
3.1 INSTRUMENTOS	28
3.2 REAGENTES, SOLVENTES E PADRÕES	28
3.3 PREPARO DAS SOLUÇÕES ANALÍTICAS	29
3.4 LIMPEZA DA VIDRARIA	29

3.5	PREPARO DAS BORRACHAS DE SILICONE	30
3.6	MÉTODO DE EXTRAÇÃO DAS BORRACHAS DE SILICONE	30
3.7	MÉTODO ANALÍTICO E INSTRUMENTAL PARA ANÁLISE DOS COES	31
3.8	AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DE DESEMPENHO INSTRUMENTAL E ANALÍTICO	32
3.8.1	<i>Limite de detecção (LD), Limite de quantificação (LQ) e linearidade</i>	32
3.8.2	<i>Exatidão e Precisão</i>	33
3.8.3	<i>Efeito matriz (EM)</i>	34
3.9	DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE PARTIÇÃO ($K_{SR,W}$)	35
3.10	ESTUDO DE CASO	36
3.10.1	<i>Fortificação com os Compostos de Referência de Desempenho (CRDs)</i>	36
3.10.2	<i>Amostragem</i>	37
3.10.3	<i>Extração e análise instrumental dos compostos de referência de desempenho (CRDs)</i>	39
3.11	SEGURANÇA E TRATAMENTO DOS RESÍDUOS QUÍMICOS GERADOS	40
4	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	41
4.1	MÉTODO DE EXTRAÇÃO DOS AMOSTRADORES	41
4.2	PARÂMETROS DE DESEMPENHO INSTRUMENTAL E ANALÍTICO	42
4.2.1	<i>Linearidade, limite de detecção e limite de quantificação</i>	42
4.2.2	<i>Precisão e exatidão</i>	44
4.2.3	<i>Efeito matriz</i>	45
4.3	COEFICIENTE DE PARTIÇÃO.....	46
4.4	ESTUDO DE CASO	48
4.4.1	<i>Fatores para amostragem</i>	48
4.4.2	<i>Concentração livremente dissolvida</i>	50
5	CONCLUSÕES.....	54
6	PERSPECTIVAS FUTURAS.....	55
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56
8	ANEXOS	63

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fórmulas estruturais dos principais compostos organoestânicos.....	3
Figura 2. Fonte e distribuição dos compostos organoestânicos no sistema aquático.....	6
Figura 3 Diagrama esquemático mostrando um amostrador passivo no sistema aquático.	13
Figura 4. Perfil de particionamento dos analitos pelo amostrador de partição. Fonte: Adaptado de BOOIJ et al., (2002).....	14
Figura 5. Comparação entre a amostragem dos analitos e a dissipação dos CRDs. Fonte: Adaptado de PROKEŠ et al. (2012).	17
Figura 6. Estrutura de inox contendo as 12 borracha de silicone pronta para ser instalada.....	38
Figura 7. Localização da área de estudo no Porto de Santos (SP). O símbolo em vermelho indica o local da instalação dos amostradores.....	38
Figura 8. Recuperações de COEs utilizando Soxhlet (quente) e agitação mecânica (frio) como métodos de extração. (A) 8 h de extração (N=1), (B) 16h+16h de extração (Média ± DP, N=3), (C) 24h+24h de extração (Média ± DP, N=3).	41
Figura 9. Coeficientes de partição borracha de silicone-água ($\text{LogK}_{\text{sr,w}}$) para os COEs em função da porcentagem em volume de metanol (% MeOH).	47
Figura 10. Fração experimental e modelada (f) versus $\text{LogK}_{\text{sr,w}} M^{0.47}$ dos CRDs durante o primeiro período de amostragem.....	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades físico-químicas dos organoestânicos. “s.d”. sem determinação. Fonte: “a” SIGMA-ALDRICH, 2023. “b” HOCH, 2001. “c” RÜDEL, 2003. “d” solubilidade na água do mar e solubilidade em água destilada. “e” BERG et al., 2001 – valores de sedimentos marinhos e de portos.	4
Tabela 2. Amostradores passivos mais utilizados para compostos orgânicos. Fonte: Adaptado de BOOIJ et al. (2010).	12
Tabela 3. Vantagens e desvantagens da amostragem passiva. Fonte: Adaptado de SMEDES et al. (2010)	19
Tabela 4. Tempo de retenção (tR), íons de identificação/quantificação (Q) e íons de confirmação (C1 e C2) utilizados na determinação dos compostos organoestânicos.	32
Tabela 5. Compostos usados como CRDs e seu respectivos dados de LogK _{ow} e K _{sr,w} . Fonte: SMEDES et al. (2009)	36
Tabela 6. Esquema de fortificação com os CRDs para 600g de borracha. Fonte: BOOIJ et al., (2002)	37
Tabela 7. Tempo de retenção (tR), íons de monitoramento (íon de identificação/quantificação (Q)). 40	
Tabela 8. Coeficiente de determinação (R ²) obtido a partir das curvas de calibração.	42
Tabela 9. LD _(m) e LQ _(m) para os COEs (pg de Sn L ⁻¹) durante cada um dos períodos de amostragem. 43	
Tabela 10. Concentração nominal (ng Sn mL ⁻¹), concentração quantificada (média±desvio padrão, N=3) (ng Sn mL ⁻¹) (a), coeficiente de variação (%) (b) e recuperação (%) (média±desvio padrão, N=3) (c) dos COEs no ensaio de exatidão e precisão.	45
Tabela 11. Fração experimental de CRD retida no amostrador (f) durante os respectivos períodos de amostragem. Naf-d8 – naftaleno-d8, Ace-d10 - Acenafteno-d10, Fen-d10 - Fenantreno-d10, Cri-d12 - Criseno-d12, Per-d12 -Perileno-d12, PCB30, PCB112, PCB 198.	48
Tabela 12. Grau de equilíbrio (DEQ) dos analitos em cada período de amostragem	49
Tabela 13. Massa do amostrador (g), fator de proporcionalidade (B) x área do amostrador (A) ^a , incerteza do fator de proporcionalidade (cvBA) ^b , taxa de amostragem (Rs) (L d ⁻¹) ^c e o volume total de água amostrada (L) ^d para cada período de amostragem.	50
Tabela 14. Concentração livremente dissolvida de COEs (C _w) e recuperação (%) do tripilestano (TPrT) nos distintos períodos amostrais no Sistema Estuarino de Santos e São Vicente.....	51
Tabela 15. Dados ambientais medidos durante a instalação e remoção dos amostradores no SSES. 52	

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

IDB -Índice de Degradação de Butilestânicos

AFS – Convenção Internacional Sobre Controle de Sistemas Anti-incrustantes Danosos em Embarcações, do inglês *Antifouling System Convention*

BTs – Butilestânicos, do inglês *butyltin*

GC-EM – Cromatografia gasosa acoplada a detector de espectrometria de massas

CRDs – Compostos de referência de desempenho

COEs – Compostos Organoestânicos

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

C_w – Concentração livremente dissolvida

DBT – Dibutilestanho

HPAs – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia

ISO – Organização Internacional de Padronização, do inglês *International Organization for Standardization*

K_{ow} – Coeficiente de partição octanol-água

$K_{sr,w}$ – Coeficiente de partição amostrador-água

LD – Limite de detecção

LDPE – Polietileno de baixa densidade, do inglês *low density polyethylene*

LQ – Limite de quantificação

MBT – Monobutilestanho

MEPC – Comitê de Proteção do Ambiente Marinho, do inglês *Marine Environment Protection Committee*

m_p – Massa do amostrador

N_o – Quantidade inicial de analito ou CRDs no amostrador

N_t – Quantidade final de analito ou CRDs no amostrador

IMO – Organização Marítima Internacional, do inglês *International Maritime Organization*

PCBs – Bifenilas policloradas

PDMS – Polidimetilsiloxano

pKa – Constante de dissociação ácida

POCIS – Amostrador Integrativo de Compostos Orgânicos Polares, do inglês *Polar Organic Chemical Integrative Sampler*

R_s – Taxa de amostragem

SIM-Costa – Sistema de Monitoramento da Costa Brasileira

SPMD – Dispositivo de Membrana Semipermeável, do inglês *Semi-permeable membrane device*

t – Tempo de exposição

TBT - Tributilestanho

TeBT – Tetrabutilestanho

TPhT – Trifenilestanho

DPhT – Difenilestanho

MPhT – Monofenilestanho

TPrT – Tripropilestanho

tR – Tempo de retenção

f – fração retida dos compostos de referência

DEQ – Grau de equilíbrio do amostrador, do inglês *Degree of Equilibrium*

ELL - Extração líquido-líquido

MAE - Extração assistida por micro-ondas, do inglês *Microwave assisted extraction*

ASE - Extração acelerada por solvente, do inglês *Accelerated Solvent Extraction*

SPE – Extração em fase sólido do inglês *Solid-phase Extraction*

RESUMO

Título: AMOSTRAGEM PASSIVA COMO FERRAMENTA DE AVALIAÇÃO DE MICROCONTAMINANTES ORGÂNICOS NA COLUNA DE ÁGUA NO ESTUÁRIO DE SANTOS (SP)

Autor: Alan Carlos de Almeida

Orientador: Prof. Dr. Gilberto Fillmann

Atividades portuárias são fontes relevantes de compostos organoestânicos (COEs), liberando esses contaminantes diretamente no ambiente aquático. Além da investigação em organismos vivos e sedimentos, é crucial estudar a coluna de água, o principal compartimento de entrada. Nesse contexto, a amostragem passiva foi empregada com o objetivo de analisar COEs pela primeira vez no estuário de Santos, utilizando a borracha J-FLEX[®], que foi otimizada, validada em laboratório e testada no local. A validação abordou parâmetros como limite de detecção, quantificação, exatidão, precisão, linearidade e efeito matriz. A metodologia demonstrou uma linearidade, com um coeficiente de determinação da regressão (R^2) em torno de 0,99. A exatidão foi avaliada em três concentrações distintas (5, 100 e 500 ng mL⁻¹), resultando em uma recuperação de 70% a 107% para os COEs. A precisão, avaliada pelo coeficiente de variação, variou entre 1,66% e 12,8% (N = 3), com LD e LQ entre 12,8 e 284,4 pg Sn L⁻¹, respectivamente. O efeito da matriz foi de -16,8; -13,2; 4,5; -14,7; 11,7; 69,4; -16,2 % para MBT, DBT, TBT, MPhT, DPhT, TPhT e TPrT, respectivamente. Além disso, o estudo visou determinar os coeficientes de partição entre as borrachas e os analitos ($K_{sr,w}$), que foi de 3,37; 3,70; 4,17; 3,49; 3,83; 4,22 para DBT, MBT, TBT, MPhT, DPhT e TPhT, respectivamente. A taxa de amostragem variou entre 5,0 e 11,8 L d⁻¹, e o grau de equilíbrio foi alcançado em todos os amostradores durante a coleta. As amostras foram coletadas na entrada do canal do porto de Santos (SP) em intervalos de aproximadamente 45 dias, totalizando 8 coletas entre agosto de 2021 e agosto de 2022. As concentrações livremente dissolvidas variaram entre 126,4 e 707,7 pg Sn L⁻¹ para TBT, de 387,6 a 4688,5 pg Sn L⁻¹ para DBT e de 1133,7 a 2518,7 pg Sn L⁻¹ para MBT, tendo ficado abaixo do limite de detecção para MPhT, DPhT e TPhT. Os resultados da validação comprovam que a borracha J-FLEX[®] é eficaz para avaliar compostos organoestânicos (COEs) na coluna d'água, tendo atendido às normas estabelecidas.

Palavras-chave: Borracha de silicone; Amostrador passivo; Organoestânicos; Fração aquosa; Validação.

ABSTRACT

TITLE: PASSIVE SAMPLING AS A TOOL FOR ASSESSING ORGANIC MICROCONTAMINANTS IN THE WATER COLUMN OF THE SANTOS ESTUARY (SP)

Author: Alan Carlos de Almeida

Advisor: Prof. Dr. Gilberto Fillmann

Port activities are significant sources of organotin compounds (OTCs), releasing these pollutants directly into the aquatic environment. Besides investigating living organisms and sediments, it is crucial to study the water column, the primary entry compartment. In this context, passive sampling was employed to analyze OTCs for the first time in the Santos estuary, using J-FLEX[®] rubber, which was optimized, laboratory-validated, and field-tested. Validation covered parameters such as detection and quantification limits, accuracy, precision, linearity, and matrix effect. The methodology demonstrated excellent linearity, with a coefficient of determination of the regression (R^2) around 0.99. Accuracy was assessed at three distinct concentrations (5, 100, and 500 ng mL⁻¹), resulting in a recovery range of 70% to 107% for OTCs. Precision, evaluated by the coefficient of variation, ranged from 1.66% to 12.8% ($n = 3$), with LD and LQ between 12.8 and 284.4 pg Sn L⁻¹, respectively. The matrix effect was -19.5; -14.2; 6.3; -14.7; 9.7; 74.4; -18.2% for MBT, DBT, TBT, MPhT, DPhT, TPhT, and TPrT, respectively. Additionally, the study aimed to determine partition coefficients between the rubbers and analytes ($K_{st,w}$), which varied between 3.37; 3.7; 4.17; 3.49; 3.83; 4.22 for DBT, MBT, TBT, MPhT, DPhT, and TPhT, respectively. The sampling rate ranged from 5.0 to 11.8 L d⁻¹, and equilibrium was achieved in all samplers during collection. Samples were collected at the entrance of the Santos port canal at approximately 45-day intervals, totaling 8 collections between August 2021 and August 2022. Freely dissolved concentrations ranged from 126.4 to 707.7 pg Sn L⁻¹ for TBT, 387.6 to 4688.5 pg Sn L⁻¹ for DBT, 1133.7 to 2518.7 pg Sn L⁻¹ for MBT, and were below the detection limit for MPhT, DPhT, and TPhT. The results confirm that J-FLEX[®] rubber shows promising results, demonstrating efficiency as a passive sampler when compared to established standards.

Keywords: Passive sampler; Silicone rubber; Organotin; Aqueous fraction; Validation

1 INTRODUÇÃO

As ações antropogênicas são responsáveis por introduzir uma variedade de contaminantes nos ecossistemas aquáticos, podendo isso ocorrer de diversas formas. Essa contaminação surge não apenas da produção, utilização e descarte de produtos químicos, mas também da emissão de contaminantes através de sistemas de esgoto urbanos e industriais, práticas agrícolas, descarte irregular de lixo e atividades portuárias (BURUAEM et al., 2013). As atividades portuárias destacam-se devido ao uso de sistemas anti-incrustantes que empregam biocidas químicos como seu ingrediente ativo. Esses sistemas são utilizados para revestir superfícies que entram em contato com águas naturais, com o objetivo de prevenir a proliferação e o assentamento de macro e microrganismos. Neste sentido, os compostos organoestânicos (COEs) estão entre os biocidas mais conhecidos e amplamente utilizados desde a década de 1960 em sistema anti-incrustantes (CASTRO et al., 2011).

Apesar do banimento gradual e amplo dos compostos organoestânicos, ainda são frequentemente detectados em diversas regiões costeiras do mundo (ABREU et al., 2020). Devido às suas propriedades hidrofóbicas e lipofílicas, que favorecem o particionamento em compartimentos particulados e matrizes ricas em matéria orgânica, são monitorados preferencialmente em sedimento e biota (ARNOLD et al., 1997). Porém, por serem lixiviados dos cascos das embarcações diretamente para a coluna de água, é importante que haja estudos nesta matriz. As técnicas convencionais de avaliação da coluna de água possibilitam, em geral, medidas discretas e pontuais, que representam uma limitação pois são apenas uma "fotografia" do momento da amostragem. Sendo assim, é difícil ou até mesmo inviável devido às concentrações aquosas muito baixas e à impossibilidade de separar os contaminantes orgânicos livremente dissolvidos daqueles ligados a coloides e partículas dispersas. Neste sentido, a amostragem passiva se destaca por ser uma ferramenta importante na integração temporal, aumento da sensibilidade, baixas quantidade de amostras e concentração ultra traço de contaminantes orgânicos livremente dissolvidos (C_w) no ambiente aquático (ALLAN et al., 2009). Essa abordagem possibilita a passiva acumulação dos contaminantes ao longo do período de exposição, os quais são subsequentemente convertidos em concentração na água. Essa conversão é realizada com base em parâmetros como a taxa de amostragem e o coeficiente de partição do analito entre o dispositivo de amostragem e a água circundante. Dentre os sistemas de amostragem passiva disponíveis, destaca-se o dispositivo à base de borracha de silicone, um polímero translúcido, atóxico e altamente hidrofóbico (SMEDES et al., 2010). Um estudo realizado por SOBOTKA et al. (2022) demonstrou que amostradores passivos de borrachas de silicone são os mais adequados para uma futura

monitoramento sustentável. Essa recomendação é justificável por ter um manuseio prático simples, uma interpretação de dados mais direta e uma maior robustez.

Sendo assim, o objetivo do presente estudo foi desenvolver um método de amostragem passiva baseado em borracha de silicone, que seja seletivo e sensível para a detecção dos organoestânicos e seus produtos de degradação na coluna de água. Neste sentido, foi testada a borracha da empresa J-FLEX[®] Rubber Products, a qual ainda não foi utilizada no estudo de compostos orgânicos. Para um adequado desenvolvimento de um procedimento de validação de um método analítico, é fundamental assegurar que todo o sistema selecionado para o processo de análise seja capaz de fornecer resultados precisos, exatos e confiáveis e para demonstrar a eficácia do método analítico desenvolvido neste trabalho, serão considerados os seguintes parâmetros de desempenho analítico: limite de detecção, limite de quantificação, curvas analíticas, faixa linear, exatidão, precisão, efeito matriz e coeficiente de partição do analito entre a borracha e água ($K_{sr,w}$). Este estudo incluirá a realização de testes *in situ* no sistema estuarino de Santos - SP, a fim de avaliar a aplicabilidade e a eficiência a técnica proposta.

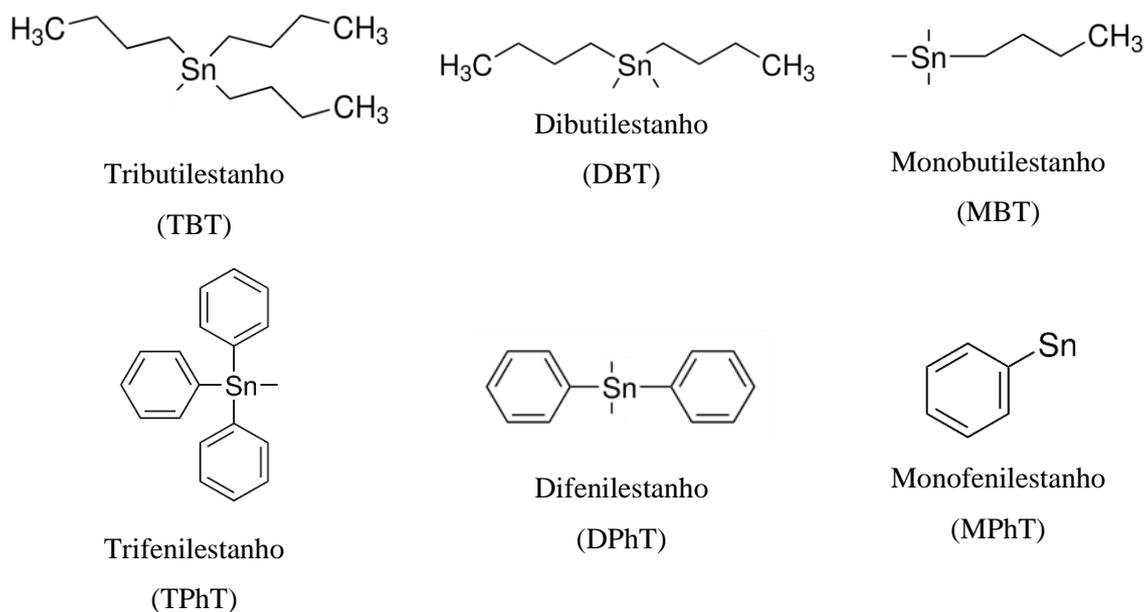
2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Compostos organoestânicos

2.1.1 Propriedades químicas e físicas

Os compostos organoestânicos são substâncias químicas que apresentam pelo menos uma ligação entre carbono e estanho (Sn^{4+}), como ilustrado na Figura 1. Sua fórmula geral é $\text{R}(4-n)\text{SnX}_n$, em que R representa um grupo alquil ou aril que se liga covalentemente ao átomo de estanho, X representa uma espécie aniônica e n varia de 0 a 3 (GODOI; FAVORETO; SANTIAGO-SILVA, 2003; PELLERITO et al., 2006; RÜDEL, 2003). Devido aos substitutos orgânicos, os COEs são hidrofóbicos, e o grau de hidrofobicidade depende do estágio de alquilação/arilação do átomo central de estanho, incluindo o número de grupos e o comprimento da cadeia orgânica. Essas características fazem com que esses compostos se distribuam preferencialmente nos compartimentos que possuem maior teor de carbono orgânico. Os derivados trivalentes, como o tributilestanho (TBT) e o trifenilestanho (TPhT), apresentam uma maior atividade biológica (ALZIEU, 2000; FELIZZOLA, 2005).

Figura 1. Fórmulas estruturais dos principais compostos organoestânicos.



No ambiente aquático, os compostos organoestânicos possuem baixa solubilidade e mobilidade, sendo encontrados preferencialmente em material particulado em suspensão, sedimentos e biota. A ligação entre carbono e estanho é estável na presença de água, oxigênio atmosférico e calor, porém pode ser quebrada por radiação UV, ácidos fortes e agentes eletrofílicos, na Tabela 1 é demonstrado as propriedades físico-químicas dos COEs. Esses compostos apresentam uma baixa taxa de degradação ambiental devido à falta de processos bióticos e abióticos eficientes, resultando em uma persistência estimada no ambiente que varia de dois anos a décadas. A solubilidade dos compostos organoestânicos em água é influenciada pelo pH, força iônica e temperatura. Além disso, sua volatilidade é reduzida em valores de pH abaixo do pKa (HOCH, 2001; OMAE, 2006).

Durante a degradação dos compostos organoestânicos, como produtos da desalquilação ou desarilação do TBT e TPhT, são formados produtos como dibutilestanho (DBT), monobutilestanho (MBT), difenilestanho (DPhT) e monofenilestanho (MPhT) e, finalmente, o estanho inorgânico (RÜDEL, 2003).

Tabela 1. Propriedades físico-químicas dos organoestânicos. “s.d”. sem determinação. **Fonte:** “a” SIGMA-ALDRICH, 2023. “b” HOCH, 2001. “c” RÜDEL, 2003. “d” solubilidade na água do mar e solubilidade em água destilada. “e” BERG et al., 2001 – valores de sedimentos marinhos e de portos.

COEs	Peso Molecular	Temp. de Ebulição (°C)	Densidade (g.cm ³)	Solubilidade (mg.dm ³)	Coefficiente de Partição K _D (L kg ⁻¹)	pKa
MBT	282,18 ^a	93 ^b	1,69 ^b	s.d	4,8x10 ⁻³ - 1,3 x 10 ⁵ e	s.d
DBT	303,84 ^a	135 ^b	s.d	92 ^{c,d}	1,3x10 ⁵ - 8,5x10 ³ e	s.d
TBT	325,51 ^a	172 ^b	1,21 ^b	5-50 ^{c,e}	1.1x10 ⁴ - 4.9x10 ⁵ e	6.51 ^c
MPhT	302.17 ^a	143 ^a	1.839 ^a	s.d	1.1x10 ⁴ - 4.8x10 ⁴ e	s.d
DPhT	343.82 ^a	335 ^a	s.d	s.d	3.0x10 ⁴ - 3.0x10 ⁵ e	s.d
TPhT	385.47 ^a	240 ^a	s.d	s.d	5.4x10 ⁴ - 2.3x10 ⁵ e	6.0 ^c

2.1.2 Aplicações comerciais

O estanho é amplamente utilizado na indústria em forma de derivados organometálicos, superando em quantidade qualquer outro elemento. Essa ampla utilização pode ser observada em diversas aplicações industriais, especialmente nos compostos dos tipos R₄Sn, R₃SnX, R₂SnX₂ e RSnX₃. Embora os compostos tetraorganoestânicos não sejam comercializados em grande escala, eles desempenham um papel importante como intermediários na produção de derivados menos

alquilados. Entre todas as aplicações comerciais, a maior fonte de introdução de compostos organoestânicos (COEs) no ambiente aquático está relacionada ao seu uso em tintas anti-incrustantes (LIU et al., 2023), que são baseadas em compostos com atividade biológica e atuam como biocidas, como o tributilestanho (TBT) e o trifenilestanho (TPhT) (GODOI et al., 2003; HOCH, 2001; LIU et al., 2023).

Até 2022, era possível encontrar tintas anti-incrustantes contendo TBT como princípio ativo, de acordo com o estudo realizado por PAZ-VILLARRAGA et al. (2022). Uma tinta anti-incrustante consiste em uma película composta por um ingrediente biocidas, polímeros, pigmentos e aditivos. Sua função é liberar pequenas quantidades de biocida da superfície pintada para a água, formando uma camada fina com altas concentrações de COEs ao redor da embarcação. Essas concentrações tóxicas inibem a fixação de organismos incrustantes, como bivalves, algas ou poliquetas, no casco da embarcação. Existem diferentes tipos de tintas anti-incrustantes, sendo as mais comumente utilizadas as de: (a) livre associação, na qual o biocida é fisicamente misturado na matriz da tinta e é liberado para o ambiente aquático por difusão, tendo uma durabilidade média de 2 anos; (b) autopolimento, na qual um componente tóxico é quimicamente ligado a um polímero, resultando em uma liberação retardada do agente biocida para a água e com uma efetividade de cerca de 5 a 7 anos (HOCH, 2001; ZHANG et al., 2022).

Além do uso em tintas anti-incrustantes, os compostos organoestânicos (COEs) podem também ser introduzidos no ambiente através de uma variedade de aplicações industriais e agrícolas (GADD, 2000; SHAM et al., 2020). Embora a maioria das pesquisas tenha se concentrado na contaminação por TBT e TPhT, devido à sua utilização direta como biocidas industriais, evidências indicam que os efluentes municipais e industriais, bem como o lodo de esgoto, também podem ser fontes importantes de COEs para o ambiente aquático (ANASTASIOU et al., 2016; HOCH, 2001; LEE et al., 2016). Isso ocorre devido à produção significativa de compostos mono e dissubstituídos, que são amplamente utilizados como estabilizadores de plásticos (76% da produção total) e catalisadores (5%) (CHEN et al., 2019; HE et al., 2020). Além disso, os COEs podem ser encontrados em embalagens de alimentos, reservatórios de água, espumas de poliuretano, biocidas agrícolas, desinfetantes, equipamentos elétricos e em muitos outros produtos de consumo humano (FROMME et al., 2005; LIU et al., 2023).

2.1.3 Distribuição e comportamento dos compostos organoestânicos no ambiente

Devido ao extenso uso em diversas áreas da atividade humana, é inevitável que quantidades significativas de compostos organoestânicos tenham sido introduzidas em vários ecossistemas.

Além das tintas anti-incrustantes, as águas residuais municipais e industriais, o lodo de esgoto e o escoamento superficial são considerados como fontes potenciais de entrada desses compostos no ambiente (ANASTASIOU et al., 2016; LEE et al., 2016; LIU et al., 2023). Como resultado, concentrações consideráveis desses contaminantes e seus produtos de degradação têm sido encontradas em todos os compartimentos ambientais, especialmente no meio aquático (Figura 2), onde podem ser detectados na água, no material em suspensão, nos sedimentos e na biota (HOCH, 2001).

Figura 2. Fonte e distribuição dos compostos organoestânicos no sistema aquático.



A distribuição e a especiação dos diferentes compostos organoestânicos pode variar dependendo da matriz em que se encontram. Na água, os compostos triorganoestânicos são predominantes em várias formas neutras e não dissociadas, como cloretos e hidróxidos de triorganoestanho. Cada um desses compostos apresenta diferentes comportamentos de fracionamento na interface água-sedimento, que são influenciados pelo pH e pela salinidade da água (VELTMAN et al., 2006). Em condições de pH próximo a 8, como na água do mar, os compostos TBT e TPhT são encontrados principalmente como hidrocomplexos neutros ou como carbonatos de tributilestanho. Em ambientes mais ácidos ($\text{pH} < 6$), o cátion TBT pode predominar (FENT, 2003).

No ambiente aquático, os componentes triorganoestânicos possuem baixa solubilidade e mobilidade, sendo facilmente adsorvidos no material particulado em suspensão (HOCH, 2001; LANGSTON; POPE, 1995). Aproximadamente 95% do TBT presente na coluna d'água está ligado ao material em suspensão, incluindo o plâncton, enquanto o restante está amplamente associado à matéria orgânica dissolvida e ligantes orgânicos e inorgânicos. Assim, esta adsorção pode ser considerada um importante processo de destino do TBT nos sistemas aquáticos (CASTRO et al., 2015). O mesmo acontece para os compostos trifenílicos de estanho que têm

demonstrado baixa mobilidade, baixa solubilidade em água e forte ligação a sedimentos e fração particulada no ambiente aquático (CEULEMANS, 1998).

Acredita-se que as concentrações de COEs nos sedimentos sejam cerca de três ordens de magnitude superiores às encontradas na coluna d'água, devido à sua baixa solubilidade e às características lipofílicas desses compostos. Portanto, o curto tempo de residência do TBT na coluna d'água por si só não é suficiente para avaliar o potencial de risco ambiental, tornando-se crucial determinar os compostos butílicos e fenílicos de estanho nos sedimentos (ABREU et al., 2020; SHEIKH et al., 2020).

Conseqüentemente, a deposição dos compostos organoestânicos na camada superficial dos sedimentos torna-se um aspecto central no contexto ambiental. Essa matriz pode atuar como um adsorvente temporário ou mesmo como fonte ou sumidouro desses contaminantes no ambiente (GODOI et al., 2003). Embora os compostos organoestânicos tenham a tendência de se acumular próximos aos locais de lançamento, sob determinadas condições hidrodinâmicas, eles podem ser liberados dos sedimentos para a água ou ser acumulados na cadeia alimentar. A ressuspensão de contaminantes para a fase aquosa/coluna de água pode ocorrer devido a fatores como ondulações, turbulências, bioturbação e atividades relacionadas à navegação, como o tráfego de embarcações e dragagens (MICHAUD; PELLETIER, 2006).

2.1.4 Métodos analíticos para determinação de organoestânicos (COEs)

Os métodos analíticos utilizados na análise de COEs têm se tornado cada vez mais rápidos, sensíveis e precisos. Isso se deve ao fato de que os COEs apresentam um grande impacto toxicológico quando estão presentes no ambiente (CAMPILLO et al., 2004). Devido às propriedades físico-químicas dos COEs, a maioria dos estudos correlacionados ao monitoramento desses microcontaminantes orgânicos é realizado em sedimentos e biota, uma vez que essas matrizes podem fornecer concentrações e demonstrar o grau elevado de contaminação dos mesmos no ambiente estudado (FERNANDEZ et al., 2005). No entanto, pesquisas em águas superficiais (coluna de água) por meio de coleta convencional e amostragem passiva têm sido cada vez mais utilizada (ALLAN et al., 2016).

A cromatografia gasosa (GC do inglês *gas chromatography*) é uma das técnicas mais amplamente utilizadas na separação de microcontaminantes orgânicos, sendo considerada uma das mais eficientes (COLE et al., 2015). Quando o GC está acoplado a sistemas de detecção de elementos específicos, ele pode oferecer alta sensibilidade, seletividade e precisão. Isso possibilita a obtenção de limites de detecção baixos e confiáveis, o que é fundamental para a identificação e

quantificação precisa dos COEs. Os sistemas de detecção de elementos podem ser uma espectrometria de massas, espectrometria de emissão atômica de plasma, detector fotométrico de chama, detector fotométrico de chama pulsante, entre outras (METCALFE et al., 2022). A cromatografia líquida (LC do inglês *liquid chromatography*) também vem sendo muito utilizada, porém apresenta limites de detecção maiores, embora muitos pesquisadores utilizam essa técnica devido a maior facilidade em trabalhar com extrato em comparação com GC e ambos os sistemas são amplamente utilizados devido à sua capacidade de determinar simultaneamente um ou mais compostos presentes no extrato, como, por exemplo, butil-, fenil-, cicloexil-, metil-, etil- e octilestânicos (COLE et al., 2015; SADIGHARA et al., 2021).

A cromatografia gasosa exige que as moléculas sejam termodinamicamente estáveis e voláteis nas condições de temperaturas específicas. No entanto, como os COEs não são voláteis, é comumente empregada a técnica de derivatização nas análises desses contaminantes (GODOI et al., 2003; CASTRO et al., 2015). Por meio da derivatização, esses contaminantes são quimicamente modificados, geralmente pela introdução de grupos funcionais voláteis. Essa etapa é crucial para viabilizar a análise dos COEs, pois possibilita sua volatilização e consequente separação eficiente por GC (HOCH, 2001). As estratégias de derivatização para organoestânicos incluem a alquilação, utilizando reagentes de Grignard ou alquilboratos (como o NaBEt₄), e a conversão utilizando espécies de borohidreto (como o borohidreto de sódio - NaBH₄). O NaBEt₄ é o reagente mais popular devido à sua aplicação em matrizes aquosas, funcionalidade na derivatização simultânea online e offline, e ampla aplicação em compostos fenilestânicos. Os reagentes de Grignard (como brometos de etila, pentila ou hexila de magnésio) são usados após a extração em uma fase não polar. Embora seja possível obter rendimentos de derivatização elevados na maioria das matrizes, o reagente de Grignard é menos preferido devido à necessidade de técnicas especializadas de manuseio e condições secas para evitar reações com água, ácidos, cetonas e álcoois (COLE et al., 2015).

A derivatização com NaBEt₄ é mais simples e é realizada na fase aquosa, convertendo os organoestânicos em seus derivados etílicos. O pH deve ser regulado entre 4 e 6 para permitir a substituição nucleofílica de grupos etílicos no cátion organoestânico. O NaBEt₄ é preparado em concentrações de 1 a 5% em água deionizada ou metanol, e possui uma vida útil curta de aproximadamente 3 a 4 dias a 4 °C (COLE et al., 2015).

Os métodos de extração utilizados para organoestânicos passaram por uma evolução significativa em relação às técnicas convencionais, como extração líquido-líquido (ELL do inglês *liquid-liquid extraction*), Soxhlet e extração sólido-líquido (SLE do inglês *solid-liquid extraction*),

que podem ser demoradas, caras e utilizar grandes volumes de solventes tóxicos. Atualmente, os métodos mais prevalentes são a extração assistida por micro-ondas (MAE do inglês *microwave assisted extraction*) e a extração acelerada por solvente (ASE do inglês *accelerated solvent extraction*), também conhecida como extração líquida pressurizada, que oferecem tempos de extração rápidos, alto rendimento de amostras e redução do consumo de solventes (COLE et al., 2015).

A extração em fase sólida (SPE do inglês *solid phase extraction*) também é amplamente utilizada devido à sua disponibilidade geral e ao alto fator de pré-concentração que proporciona em comparação com outras técnicas convencionais (VIANA et al., 2021). O sorvente mais comumente usados é o octadecilsilano (C18), seja em cartuchos, colunas ou discos ligados. Outros sorventes, como Carbo-pack, C2, C8, C60-fullerenos e fases de troca catiônica, são usados em menor extensão (OLIVEIRA et al., 2010).

A SPE acoplada à LC em linha é uma opção atraente, oferecendo benefícios na redução do tempo de análise, custos de mão de obra e efeitos matriz. Também são realizadas aplicações de SPE fora de linha, como a extração *in-situ* de organoestânicos de amostras de água usando polímeros dispersivos de impressão molecular e o isolamento de TBT de amostras de água utilizando Fe_3O_4 e templates de impressão molécula (GALLEGO-GALLEGOS et al., 2010; ZHU et al., 2013). Outras técnicas de extração que têm recebido interesse são a microextração em fase sólida (SPME do inglês *solid phase microextraction*) e a microextração em fase líquida (LPME do inglês *solid phase microextraction*), devido à sua sensibilidade, redução/eliminação de solventes nocivos e incorporação de extração e derivatização simultâneas *in-situ* (RASTKARI et al., 2010; SADIGHARA et al., 2021).

O método QUECHERS tem sido recentemente investigado em conjunto com o cromatógrafo líquido acoplada à espectrometria de massas (LC-MS do inglês *liquid chromatography - mass spectrometry detector*). Este método foi desenvolvido como uma alternativa para substituir as metodologias existentes, uma vez que estas requerem o uso de um grande número de solventes e envolvem etapas de preparação de amostras complexas. No entanto, é importante observar que a determinação de di- e monobutilestano pelo método QUECHERS não foi viável devido às limitações do sistema cromatográfico. Portanto, é necessário um aprimoramento adicional deste método para possibilitar o monitoramento de di- e monobutilestano em sedimentos do fundo marinho (KUCHARSKI et al., 2022).

2.1.5 Legislação

Os problemas acarretados na biota aquática pelo uso descontrolado dos compostos organoestênicos até final do século 20 está bem documentada. Um dos principais efeitos tóxicos estudados é o desenvolvimento sexual e reprodutivo de invertebrados. Estudos demonstraram que após a exposição aos COES, fêmeas de moluscos gastrópodes desenvolveram caracteres sexuais masculinos no seu canal deferente, sendo assim podendo levar a infertilidade. (Ketata et al., 2008). Estudos demonstram que os COEs são extremamente tóxicos, principalmente, o tributilestano (TBT), pois afetam organismos não-alvos tais como peixes, bivalves, gastrópodes, crustáceos, algas entre outros (GODOI et al., 2003; SANTALLA, 2008).

A partir de diversos problemas relatados por pesquisadores esses compostos acabaram chamando atenção do Comitê de Proteção Ambientais (MEPC) da Organização Marítima Internacional (IMO). Em 1990 a IMO, adotou a Convenção Internacional Sobre Controle de Sistemas Anti-incrustante Danosos em Embarcações proibindo o uso de tintas anti-incrustantes à base de COEs a partir de 1º de janeiro de 2003, tendo um prazo limite de 1º de janeiro de 2008 para a completa remoção desses compostos dos cascos das embarcações (Dos Santos, 2008). O Brasil como é um signatário da OMI, em novembro de 2007, decretou a proibição do uso de TBT a nível nacional através da portaria 23 das Normas da Autoridade Marítima (NORMAM/23, 2007). Sendo assim as concentrações máximas estabelecidas pela CONAMA nº 357 de 2005, é de 0,063; 2,0; 0,01; 0,37 $\mu\text{g TBT L}^{-1}$ para águas doces de classe I e III e para águas salinas e salobras de classe I e II, respectivamente (CONAMA, 2005).

2.2 Amostragem convencional

A amostragem convencional é o método classicamente empregado para monitorar a qualidade da água de acordo com as normas regulatórias. No entanto, essa abordagem apresenta várias desvantagens que podem comprometer a precisão na determinação de compostos orgânicos. A coleta convencional fornece apenas uma visão instantânea do momento da amostragem, não permitindo uma avaliação contínua ao longo do tempo. Mais além, durante os procedimentos de amostragem, transporte e armazenamento, a composição da amostra pode sofrer alterações, resultando em perda de analitos. Embora seja possível minimizar essas desvantagens, eliminá-las completamente é um desafio (KNUTSSON, 2013).

No contexto do monitoramento regulatório, o uso ocasional de amostragem aleatória pode levar a estimativas não representativas da carga de contaminantes nos corpos de água, devido à

variabilidade temporal e espacial das fontes e aportes. As técnicas convencionais podem falhar em capturar episódios de contaminação recorrentes se a concentração do analito variar significativamente durante a amostragem. Isso pode resultar em uma subestimação ou superestimação da carga total de contaminação. Para lidar com a flutuação dos níveis de contaminantes, é possível realizar amostragens frequentes com intervalos curtos, a fim de detectar eventos esporádicos (ALLAN et al., 2009). No entanto, essa abordagem pode ser trabalhosa, cansativa e gerar uma grande quantidade de amostras. Além disso, os métodos laboratoriais comumente utilizados para análise de amostras pontuais de água nem sempre são suficientemente sensíveis para atender aos critérios mínimos de desempenho exigidos pelos atuais padrões de qualidade ambiental para muitos contaminantes prioritários. Além disso, esses métodos apresentam limitações em termos de reprodutibilidade em concentrações decrescentes de contaminantes orgânicos em amostras de água (VRANA et al., 2010)

Diante das desvantagens da amostragem convencional, há um crescente questionamento no âmbito da gestão ambiental regulatória. Nesse sentido, os métodos de amostragem passiva têm se mostrado altamente promissores como ferramentas para medir a concentração de uma ampla gama de poluentes prioritários na água. Esses métodos oferecem diversas vantagens significativas, como facilidade de manuseio e implantação, baixo custo de análise e operação autônoma. Os amostradores passivos permitem a coleta *in situ* do analito-alvo (SMEDES e BOOIJ, 2012; ZABIEGAŁA et al., 2010).

2.3 Amostragem passiva

A amostragem passiva pode ser definida, de forma ampla, como técnicas de coleta de amostras que dispensam o uso de fontes de energia, dependendo unicamente do fluxo natural de analitos presentes no meio amostrado. Essa abordagem direciona esses analitos para uma fase receptora dentro de um dispositivo de amostragem. Primeiro relato de amostragem passiva ocorreu em 1853, quando foram utilizados papéis impregnados de iodeto de potássio para medir os níveis de ozônio no solo. No século XX, por volta dos anos 80, os pesquisadores Byrne e Aylott patentaram um dispositivo capaz de amostrar passivamente contaminantes orgânicos na água. Com avanço das pesquisas utilizando essa técnica, desde o início dos anos 90, outros tipos de técnicas de amostragem passiva foram implementados em diferentes matrizes ambientais, como ar, solo, sedimento e água (NAMIEŚNIK et al., 2005). No contexto da matriz atmosférica, a abordagem de amostragem passiva encontra-se firmemente estabelecida e é amplamente preconizada para a avaliação da qualidade do ar em níveis locais, regionais e globais, conforme as

diretrizes da Convenção de Estocolmo. No entanto, quando se trata de matrizes aquáticas, essa técnica ganhou suma importância devido às suas características de amostragem. Portanto, agências como a Organização Internacional de Padronização (ISO) adotaram a técnica para o monitoramento de contaminantes aquáticos. A Tabela 2 apresenta alguns exemplos de amostradores passivos amplamente utilizados (BOOIJ et al., 2002).

Tabela 2. Amostradores passivos mais utilizados para compostos orgânicos. **Fonte:** Adaptado de BOOIJ et al. (2010).

Amostrador	Material	Tipo de amostrador
Borracha de silicone	Membrana de Polidimelsiloxano	Partição
LDPE	Polietileno de baixa densidade	Partição
POCIS	Sorvente fixado entre duas membranas	Adsorção
Chemcatcher	Membrana limitadora de difusão e um sorvente de fase sólida	Adsorção
Dosímetro cerâmico	Tube de cerâmica preenchido com fase sólida (carvão ativado)	Adsorção
SPMD	Lipídio sintético dentro de um tubo de LPDE	Partição

Durante a amostragem com amostradores passivos, ocorre o isolamento seletivo de analitos e assim a concentração livremente dissolvida dos mesmos é calculada. Isso ocorre devido ao fluxo livre de analitos presentes no meio amostrado para uma fase receptora. Dessa forma, o amostrador passivo simplifica as operações realizadas no local de amostragem e elimina a necessidade de uma fonte de energia ou alimentação, permitindo que a configuração de amostragem seja simplificada e miniaturizada. Quando a amostragem passiva é utilizada na coluna de água, os analitos são transportados para o amostrador por difusão, um processo conduzido pela diferença do potencial químico, resultando no particionamento simultâneo dos analitos no amostrador (VRANA et al., 2020).

A etapa receptora do amostrador passivo pode consistir em um solvente, um agente químico reativo ou um material adsorvente poroso. Seguindo esse princípio, a literatura descreve dois tipos de amostradores passivos nos quais os compostos alvo se particionam (ou seja, ocorre absorção) e amostradores nos quais as substâncias são adsorvidas (ou seja, há ligação à superfície). Os amostradores de partição possuem suas variáveis bem documentadas no processo, em que a quantidade de analito acumulada no amostrador é empregada para o cálculo da concentração livremente dissolvida. A capacidade do amostrador é definida como o produto da massa do amostrador (m_p) pelo coeficiente de partição entre o amostrador e a água ($K_{st,w}$ em $L\ kg^{-1}$),

resultando em uma capacidade expressa em litros de água. Por outro lado, no processo de adsorção, ainda existem várias incertezas associadas aos cálculos da concentração livremente dissolvida, o que complica a sua utilização devido à falta de informações abrangentes sobre a manipulação dos dados obtido (SMEDES et al., 2010).

2.3.1 Amostragem passiva de partição

Uma descrição direta do processo de captação em um amostrador passivo de partição pode ser visualizada como um recipiente interligado ao sistema aquático em análise, como ilustrado na Figura 3. Nesse cenário, os analitos presentes no meio amostrado são incorporados ao amostrador de acordo com a quantidade de água que flui pelo amostrador durante o período de amostragem, ou seja, a taxa de amostragem (R_s). É importante notar que uma maior taxa de amostragem (R_s) resulta em um aumento proporcional do volume de água que percorre o amostrador.

A Figura 4 apresenta o processo de partição dos analitos no amostrador, o qual pode ser subdividido em três etapas distintas (SMEDES et al., 2010).

- **Estágio 1** – Fase linear, onde o processo de particionamento é gradualmente acumulado ao longo do tempo, resultando em uma concentração medida que representa uma média ponderada do período de exposição. Nessa fase, ocorre uma migração direcional do analito em direção ao amostrador, resultando em uma maior taxa de absorção.
- **Estágio 2** - Segue a fase linear, porém tem-se também a liberação do analito para o meio e, como consequência, a captação líquida diminui.
- **Estágio 3** – Nesse estágio o equilíbrio é alcançado e as taxas de liberação e de absorção dos analitos são as mesmas.

Figura 3 Diagrama esquemático mostrando um amostrador passivo no sistema aquático.

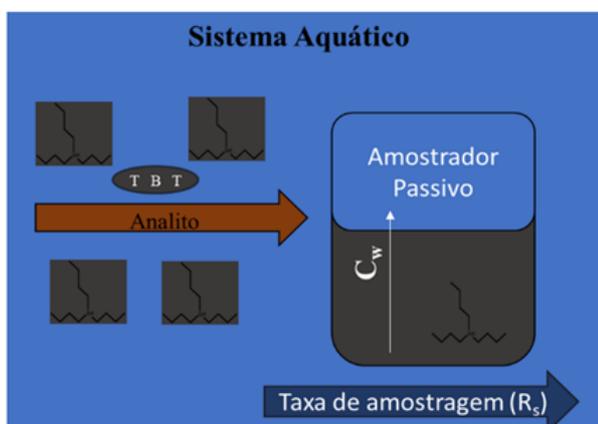
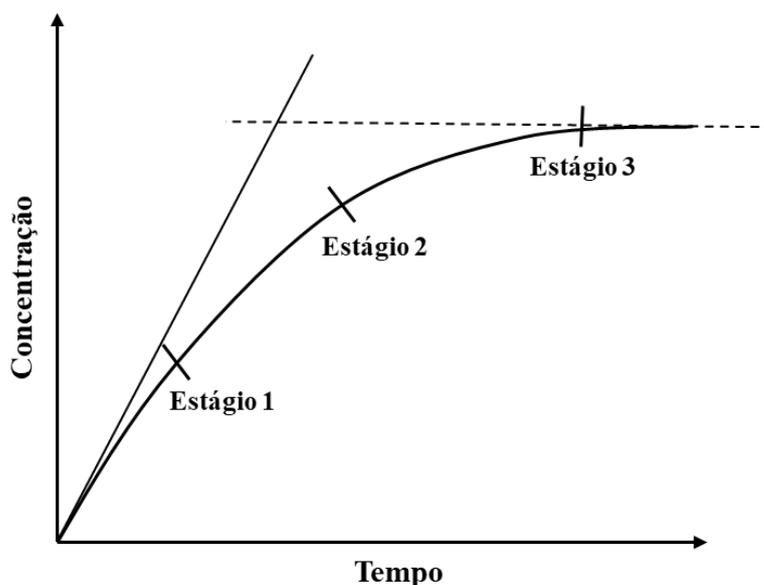


Figura 4. Perfil de particionamento dos analitos pelo amostrador de partição. **Fonte:** Adaptado de BOOIJ et al., (2002).



O estágio e tempo que o analitos vão estar ou levar para chegar ao equilíbrio, vai depender das suas propriedades físico-químicas. Quanto maior for sua hidrofobicidade, maior será o valor do seu coeficiente de partição do analito entre o amostrador e a água ($K_{sr,w}$) e conseqüentemente maior a capacidade de amostragem para esses compostos. No caso de compostos menos hidrofóbicos, o equilíbrio é atingido com mais facilidade. Para determinar o estágio de particionamento ou grau de equilíbrio (DEQ), e calcular a concentração livremente dissolvida do analito no meio amostrado (SMEDES e BOOIJ, 2012).

A captação de um composto da água por meio de um amostrador passivo de partição segue um modelo de captação de primeira ordem até o equilíbrio, conforme descrito por BOOIJ, et al. (2007) e pode ser calculada pela Equação 1:

$$N_p = C_w K_{sr,w} m_p \left[1 - \exp \left(- \frac{R_s t}{K_{sr,w} m_p} \right) \right] \quad (1)$$

As concentrações aquosas podem, portanto, ser calculadas usando as quantidades absorvidas pela Equação 2:

$$C_w = \frac{N_p}{K_{sr,w} m_p \left[1 - \exp \left(- \frac{R_s t}{K_{sr,w} m_p} \right) \right]} \quad (2)$$

Onde N_p é a massa do composto captada pelo amostrador, C_w (kg L^{-1}) é a concentração aquosa livremente dissolvida à qual o amostrador foi exposto, $K_{sr,w}$ (L kg^{-1}) é o coeficiente de

partição polímero/água, expresso em $\text{kg L}^{-1} m_p$ (kg) é a massa do amostrador, R_s (L d^{-1}) é a taxa de amostragem específica do composto, que representa o volume equivalente de água amostrada por unidade de tempo, t (d) é o tempo de exposição do amostrador e a expressão entre colchetes é o grau de equilíbrio (DEQ) alcançado pelo composto. O DEQ indica diferentes estágios de amostragem: estágio linear ou integrativo $\text{DEQ} < 0,2$, estágio de transição $\text{DEQ} 0,2 - 0,95$ e estágio de equilíbrio $\text{DEQ} > 0,95$.

2.3.2 Amostragem passiva por adsorção

De acordo com Smedes, Bakker e Weert (2010), os amostradores de adsorção retêm os analitos de interesse na superfície de um adsorvente, que pode ser uma membrana ou um filtro. Ao contrário da partição, o material no amostrador é selecionado com base nas propriedades físico-químicas desejadas e nas ligações químicas de interesse, incluindo compostos polares. Devido à forte ligação, os compostos são liberados com dificuldade pelos amostradores, e em concentrações ambientais, geralmente não é atingido o equilíbrio, resultando em adsorção linear na maioria dos casos. Isso permite medições integradas no tempo, nas quais são consideradas mudanças temporais na concentração de água ou na velocidade do fluxo, resultando em uma concentração média ao longo do tempo. No entanto, a adsorção linear eventualmente levará à saturação do amostrador.

A forte ligação significa que o amostrador efetivamente não libera substâncias para a fase aquosa. Isso torna impossível utilizar compostos de referência de desempenho para determinar a taxa de amostragem com base na liberação desses compostos. Para expressar a taxa de amostragem, são necessárias medidas em laboratório. A taxa de amostragem é calculada levando-se em consideração (i) a resistência na camada limite da água, (ii) a resistência no filtro ou membrana e (iii) a resistência entre as partes do próprio material de adsorção na direção de camadas mais profundas no amostrador.

Devido às incertezas associadas a esses métodos e à falta de conhecimento sobre qual das três resistências domina em todas as circunstâncias, ainda não é possível obter um resultado quantitativo para o cálculo da concentração média de água, sendo necessárias mais pesquisas para calibrar adequadamente o equipamento.

2.3.3 Coeficiente de partição amostrador-água ($K_{sr,w}$)

Quando o amostrador de partição atinge o equilíbrio com a água, é possível calcular as concentrações livremente dissolvidas usando os coeficientes de partição polímero-água ($K_{sr,w}$).

Neste sentido, a precisão dos $K_{sr,w}$ utilizados é fundamental para obter resultados confiáveis (HUCKINS et al., 2006; SMEDES e BOOIJ, 2012).

A determinação dos coeficientes de partição geralmente envolve o equilíbrio do material com uma fase aquosa contendo os solutos de interesse, seguido pela análise das duas fases. No entanto, as concentrações na fase aquosa são frequentemente baixas e difíceis de medir com precisão. Além disso, pode ocorrer sorção de solutos nas paredes do recipiente ou na matéria orgânica particulada ou dissolvida presente na água. Dependendo do procedimento analítico, isso pode resultar em uma superestimação da concentração livremente dissolvida (YATES et al., 2007).

A adição de cossolventes, como metanol ou acetona, estabiliza as soluções e aumenta a solubilidade na fase aquosa, reduzindo assim o coeficiente de partição da mistura de polímeros (K_{pm}). As concentrações resultantes estão acima do limite de detecção analítica e, portanto, podem ser medidas com maior precisão. Além disso, o efeito da matéria orgânica dissolvida no coeficiente de partição aparente é eliminado com o aumento da concentração do cossolvente. Portanto, a extrapolação dos K_{pms} para a água pura pode proporcionar valores mais precisos e acurados do $K_{sr,w}$ do que medições diretas em água sem cossolventes (SMEDES et al., 2009).

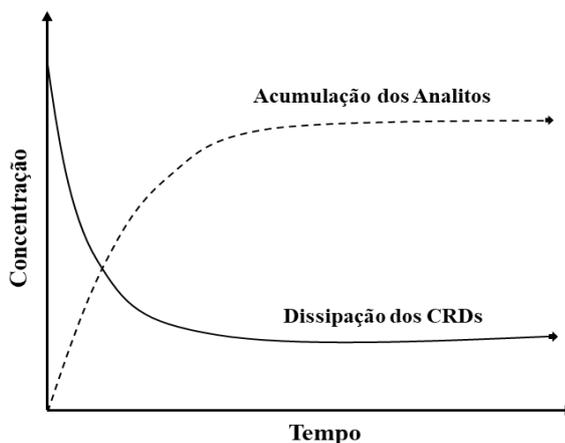
O método do cossolvente tem sido amplamente utilizado na medição dos coeficientes de partição sedimento-água, onde o risco de superestimar as concentrações da fase aquosa é evidente devido à presença de matéria orgânica dissolvida e particulados. Esse método também é frequentemente aplicado na determinação dos coeficientes de partição amostrador-água em amostragem passiva. YATES et al. (2007) conduziu estudos utilizando o método do cossolvente para determinar os valores de $K_{sr,w}$ de vários HPAs e PCBs, obtendo coeficientes de determinação na faixa de 0,93 a 0,90. Da mesma forma, SMEDES et al. (2009) realizaram testes utilizando esse método e encontraram coeficientes angulares variando entre 0,89 e 0,97. Ambos os estudos concluíram que o método do cossolvente oferece uma abordagem prática para estimar os coeficientes de partição em materiais de amostragem passiva, como a borracha de silicone. Os coeficientes de partição estimados demonstraram fortes correlações lineares com os valores publicados de $\log K_{ow}$, confirmando que a partição na borracha de silicone é amplamente influenciada pela hidrofobicidade do composto, e que a absorção na borracha de silicone é o principal mecanismo que governa a retenção dos analitos no polímero. Recomenda-se que as melhores estimativas dos coeficientes de partição para a borracha de silicone sejam obtidas por meio de regressões entre $\log K_{ow}$ e $\log K_{sr,w}$.

2.3.4 Compostos de referência de desempenho (CRDs)

A taxa de amostragem é controlada por uma série de fatores ambientais, esses fatores podem ser corrigidos por meio da estimativa de R_s a partir das taxas de dissipação dos compostos de referência de desempenho (CRDs) adicionados ao amostrador passivo antes da exposição. A taxa de dissipação dos CRDs (f) é igual à taxa do processo de captação do analitos de interesse (Figura 5), então ela é igualmente afetada pela variabilidade dos fatores ambientais como os analitos de interesse. Compostos que não ocorrem no ambiente aquático, como Hidrocarbonetos Poliaromáticos (HPAs) deuterados e Bifenilas Policloradas (PCBs) deuterados, cobrindo uma ampla faixa de $K_{sr,w}$ e K_{ow} , vem sendo empregados como CRDs (HUCKINS et al., 2002; RUSINA et al., 2010).

Os CRDs também têm a capacidade de indicar quais compostos atingiram o equilíbrio durante a exposição. Por exemplo, se um CRD com um $\text{Log}K_{ow}$ de 5 se dissipar completamente durante a exposição apresentando um $\text{DEQ} > 0.95$, isso sugere que todos os analitos com hidrofobicidade igual ou inferior alcançaram o equilíbrio com o amostrador, e as concentrações livremente dissolvidas desses compostos podem ser calculadas usando o valor de $K_{sr,w}$ (BOOIJ et al., 2002). Em contrapartida, se um CRD com um $\text{Log}K_{ow}$ de 5 ainda estiver retido no amostrador com um $\text{DEQ} > 0,2$ e $< 0,95$, isso significa que todos os analitos com $\text{Log}K_{ow}$ maior ou semelhante estão em uma fase de captação linear ou transição, e as concentrações livremente dissolvidas devem ser calculadas com base nas taxas de amostragem do dispositivo (R_s). Portanto, é essencial que os CRDs utilizados na calibração dos amostradores cubram uma ampla faixa de $\text{Log}K_{ow}$ dos analitos em estudo (BOOIJ et al., 2002).

Figura 5. Comparação entre a amostragem dos analitos e a dissipação dos CRDs. **Fonte:** Adaptado de PROKEŠ et al. (2012).



2.3.5 Taxa de amostragem (R_s)

Taxa de amostragem (R_s) é a quantidade água que passa pelo amostrador durante o tempo de amostragem. A R_s é influenciada por uma série de fatores ambientais, incluindo a velocidade do fluxo da água, temperatura e o grau de bioincrustação na superfície do amostrador (SMEDES; BOOIJ, 2012). A correção para essa variabilidade pode ser feita estimando a R_s a partir das taxas de dissipação de compostos de referência de desempenho (CRDs) adicionados ao amostrador passivo antes da exposição (HUCKINS et al., 2002). Então, as taxas de amostragem *in situ* podem ser obtidas das frações de CRDs retidas (f), de acordo com a Equação 3.

$$f = \frac{N_t}{N_o} = \exp\left(-\frac{R_s t}{K_{sr,w} m_p}\right) \quad (3)$$

Onde N_o é a quantidade inicial medida em um amostrador de referência, N_t é a quantidade no amostrador após a exposição, R_s é a taxa de amostragem de água equivalente ($L d^{-1}$), t é o tempo de exposição (d), m é a massa do amostrador (kg) e $K_{sr,w}$ ($L kg^{-1}$) é o coeficiente de partição água-amostrador.

Rusina et al (2007, 2010) demonstraram que o R_s , quando é totalmente controlado pela camada limite da água, diminuem fracamente com o aumento da massa molar (M). Neste caso as taxas de amostragem podem ser calculadas de acordo com a Equação 4:

$$R_s = B \times A \times M^{-0,47} \quad (4)$$

Onde o B é o fator de proporcionalidade (ou fator de fluxo) estimado a partir da dissipação dos CRDs, A é área da superfície do amostrador (m^2); M massa molecular do analito ($g mol^{-1}$). A constante B pode ser obtida ajustando f como uma função de $K_{sr,w} M^{-0,47}$ usando a estimativa de mínimos quadrados não linear não ponderada (BOOIJ; SMEDES, 2010). Substituindo a R_s por B na fórmula 3 podemos obter uma nova formula para calcular a fração retidas dos CRDS. Nessa nova fórmula não usamos área do amostrador, pois área é igual para todos os CRDs do mesmo período amostral, com isso ela é proporcional a B :

$$f = \frac{N_t}{N_o} = \left[\exp\left(-\frac{t B}{K_{sr,w} M^{0,47} m_p}\right) \right] \quad (5)$$

A primeira expressão da equação representa a fração dos CRDs experimentais retida no amostrador, enquanto a expressão entre colchetes é utilizada para calcular o f modelado. Esse valor é utilizado junto com o f experimental para calcular o fator de proporcionalidade. Essa abordagem

é adotada para lidar com possíveis incertezas nos valores estimados de B . A partir dos desvios residuais entre os valores f experimentais e modelados, calculamos essas incertezas.

2.3.6 Vantagens e desvantagens da amostragem passiva

A principal vantagem da amostragem passiva é sua sensibilidade e a possibilidade de medir concentrações médias no tempo, neste caso ela mede exatamente o que é necessário para a avaliação de risco, ou seja, a concentração livremente dissolvida de uma substância que é proporcional à atividade química do composto. A seguir na Tabela 3 é demonstrado mais vantagens e desvantagens da técnica.

Tabela 3. Vantagens e desvantagens da amostragem passiva. **Fonte:** Adaptado de SMEDES et al. (2010)

Vantagens	Desvantagens
Amostrar grandes volumes de água	Não distingue episódios transitórios de altas e/ou baixas concentrações em um dado período
Concentrações dos analitos são integradas ao longo do tempo de amostragem	Uma vez que o equilíbrio é atingido, podem ocorrer perdas significativas do analito para o meio
Menor custo	As variações de temperatura e de salinidade, das taxas de fluxo de água e bioincrustação influenciam a eficiência da amostragem
Processos de degradação durante o transporte e/ou armazenamento são minimizados	
Menor limite de detecção	
Os amostradores não metabolizam os contaminantes	
Os níveis de concentração dos analitos podem ser comparados em diferentes regiões	
Evita o sacrifício de organismos	

2.4 Validação de métodos analíticos e parâmetros de validação

2.4.1 Seletividade

A seletividade de um método instrumental de separação é a capacidade de avaliar, de forma inequívoca, os analitos de interesse na presença de componentes que podem interferir com a sua determinação em uma amostra complexa. A seletividade avalia o grau de interferência de espécies como outro ingrediente ativo, excipientes, impurezas e produtos de degradação, bem como outros compostos de propriedades similares que possam estar, porventura, presentes. A seletividade

garante que o pico de resposta seja exclusivamente do composto de interesse (INMETRO, 2020; SANTE, 2021; DANZER, 2007).

A seletividade é o primeiro passo no desenvolvimento e validação de um método instrumental de separação e deve ser reavaliada continuamente durante a validação e subsequente uso do método. Algumas amostras podem sofrer degradação, gerando compostos que não foram observados inicialmente, que podem coeluir com a substância de interesse (RIBANI et al., 2004).

A primeira forma de se avaliar a seletividade é comparando a matriz isenta da substância de interesse e a matriz adicionada com esta substância (padrão), sendo que, nesse caso, nenhum interferente deve eluir no tempo de retenção da substância de interesse, que deve estar bem separada dos demais compostos presentes na amostra. Uma segunda maneira é através da avaliação com detectores modernos, que comparam o espectro de massa do pico obtido na separação com o de um padrão e utiliza-se isto como uma indicação da presença do composto puro (INMETRO, 2020; SANTE, 2021).

O método de adição padrão também pode ser aplicado para os estudos de seletividade, porém este método é utilizado quando não é possível obter a matriz isenta da substância de interesse. Neste caso, é feita uma curva analítica com adição da substância de interesse na amostra e comparada com uma curva analítica sem a presença da matriz. Comparam-se então as duas curvas analíticas e, caso elas sejam paralelas, pode-se dizer que não há interferência da matriz na determinação da substância de interesse, portanto o método é seletivo. Outro procedimento para avaliar a seletividade é através da coleta do composto de interesse e realização de nova análise por outra técnica cromatográfica, ou com métodos e técnicas que são específicos para a estrutura da substância de interesse como, por exemplo, espectrometria de massas, ressonância magnética nuclear, espectroscopia no infravermelho ou bioensaios específicos (PASCHOAL et al., 2008; RIBANI et al., 2004).

2.4.2 Linearidade e faixa de aplicação

A linearidade é a capacidade do método de fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração do analito de interesse, dentro de uma faixa de aplicação específica. A relação matemática entre o sinal medido (área ou altura do pico) e a massa ou concentração da espécie a ser quantificada, geralmente, não é conhecida antecipadamente. Na maioria dos casos, essa relação deve ser determinada empiricamente a partir de sinais medidos para massas ou concentrações conhecidas da espécie de interesse (AUGUSTO et al., 2018). Essa relação matemática é frequentemente expressa por uma equação de reta obtida da curva analítica, e recomenda-se que

essa curva seja constituída por, pelo menos, cinco pontos, excluindo o ponto zero da curva, devido a possíveis erros associados (THOMPSON et al., 2002).

Matematicamente, os coeficientes de uma curva analítica podem ser estimados a partir de um conjunto de medições experimentais usando o método da regressão linear. Além dos coeficientes de regressão a e b , também é possível calcular o coeficiente de correlação R a partir dos pontos experimentais. Esse parâmetro fornece uma estimativa da qualidade da curva obtida, onde valores mais próximos de 1,0 indicam menor dispersão dos pontos experimentais e menor incerteza nos coeficientes de regressão estimados. Para verificar se a equação de regressão é estatisticamente significativa, podem ser realizados testes de ajuste do modelo linear, validade da regressão, eficiência e eficiência máxima (CHUI 2001; LYRIO et al., 2023). Um coeficiente de correlação superior a 0,999 é considerado evidência de um ajuste ideal dos dados à linha de regressão (JENKE, 2004; SHABIR, 2003). As normas brasileiras para validação de métodos, como as recomendações da ANVISA (2022), sugerem um coeficiente de correlação igual a 0,99, enquanto o INMETRO (2020) indica um valor acima de 0,90 para métodos cromatográficos.

2.4.3 Padronização interna

O método de padronização interna é uma estratégia utilizada na análise de substâncias de interesse. Consiste na preparação de soluções padrão com concentrações conhecidas da substância em questão, às quais se adiciona uma quantidade fixa de um composto denominado padrão interno. Em seguida, essas soluções são submetidas à análise e é construído um gráfico relacionando a razão de áreas (área da substância/área do padrão interno, com concentração constante) com a concentração variada da substância. Além disso, a amostra de interesse é analisada após a adição da mesma quantidade do padrão interno. Através da razão de áreas obtidas no cromatograma, é possível determinar a concentração da substância na amostra. Essa abordagem é especialmente útil em cromatografia, pois permite corrigir possíveis variações experimentais, como temperatura da coluna e tamanho da amostra, garantindo resultados mais precisos.

No método de padronização interna, é recomendado que a substância utilizada como padrão interno apresente certas características. Idealmente, essa substância deve ser semelhante às substâncias de interesse, possuir um tempo de retenção próximo a elas, não sofrer reações com as substâncias em análise nem com outros componentes da matriz. Além disso, o padrão interno não deve estar presente na amostra em estudo e, quando submetido à cromatografia, deve ser separado de todas as outras substâncias presentes na amostra. No entanto, é importante ressaltar que esse último requisito não é estritamente necessário quando a detecção é realizada por espectrometria

de massas, uma vez que cada composto produz um espectro característico. Nesse caso, a separação completa do padrão interno das demais substâncias presentes na amostra não é obrigatória (CUADROS-RODRÍGUEZ et al., 2001; KRULL; SWARTZ, 1999).

2.4.4 Precisão

A precisão é uma medida da dispersão dos resultados obtidos em ensaios independentes, repetições de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, realizados sob condições definidas. O desvio padrão absoluto (σ), Equação 6, é frequentemente utilizado para avaliar a precisão, e para isso é necessário um número significativo de medições, geralmente superior a 20. Na prática, durante a validação de métodos, o número de determinações geralmente é limitado, e o que se calcula é uma estimativa do desvio padrão absoluto (σ). Essa estimativa é obtida a partir das medições realizadas e fornece uma medida da variabilidade dos resultados.

$$(\sigma) = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (6)$$

Onde \bar{x} é a média aritmética de um pequeno número de medições, sendo uma estimativa da média verdadeira μ (média da população); x_i é o valor individual de uma medição e n é o número de medições (INMETRO, 2020).

A precisão em validação de métodos é considerada em três níveis diferentes:

- **Repetitividade:** Representa a concordância entre os resultados de medições sucessivas realizadas com o mesmo método, sob as mesmas condições de medição. Isso inclui o uso do mesmo procedimento, pelo mesmo analista, com o mesmo instrumento nas mesmas condições e no mesmo local. Essas medições repetidas são realizadas em um curto intervalo de tempo. A repetitividade é uma medida da variabilidade dos resultados dentro de um método. Recomenda-se sete ou mais repetições para o cálculo da estimativa do desvio padrão, garantindo assim que as medições sejam consistentes e confiáveis.
- **Precisão intermediária:** Refere-se às variações observadas dentro de um laboratório devido a fatores como diferentes dias, analistas ou equipamentos, ou uma combinação desses fatores. A precisão intermediária é considerada a medida mais representativa da variabilidade dos resultados dentro de um único laboratório e, portanto, é altamente recomendada. O objetivo da validação da precisão intermediária é verificar se o método fornecerá resultados consistentes no mesmo laboratório. A precisão intermediária pode ser expressa por meio do desvio padrão relativo (RSD).

- **Reprodutibilidade:** refere-se à concordância dos resultados obtidos em medições de uma mesma amostra, realizadas em condições diversas, como diferentes operadores, locais ou equipamentos. É um aspecto importante a ser considerado em estudos de colaboração entre laboratórios, especialmente na padronização de procedimentos analíticos. A reprodutibilidade proporciona uma avaliação da consistência e confiabilidade dos resultados em diferentes cenários, contribuindo para a validação e garantia da qualidade dos métodos de análise.

2.4.5 Exatidão

A exatidão é uma medida que reflete o quão próximo os resultados individuais encontrados em um determinado ensaio estão do valor de referência considerado como verdadeiro. É essencial ressaltar que um valor exato ou verdadeiro é o resultado de uma medição perfeita, porém, devido a diversas fontes de erro e incertezas inerentes (THOMPSON et al., 2002).

A exatidão é considerada dentro de limites definidos, em um determinado nível de confiança, e geralmente está associada aos valores de precisão. Esses limites podem ser estreitos em concentrações mais elevadas e mais amplos em concentrações de traços. O número de ensaios requeridos pode variar de acordo com a legislação, diretrizes adotadas e características específicas da pesquisa (CASSIANO et al., 2009). De acordo com INMETRO (2020) e SANTE (2021), é estabelecido um mínimo de nove determinações, envolvendo pelo menos três diferentes níveis de concentração, em triplicata para cada um dos três níveis de concentração. Dentre os processos mais utilizados para avaliar a exatidão de um método estão: uso de materiais de referência certificados (CRM do inglês *Certified Reference Material*), comparação de métodos, ensaios de recuperação e adição de padrão.

Para verificar a exatidão do método, os valores obtidos pelo laboratório, como a média e o desvio padrão estimado de uma série de réplicas da mesma amostra padrão, devem ser comparados com os valores certificados do material de referência. Essa comparação permite avaliar o desempenho e a concordância do método analítico em relação ao valor de referência fornecido pelo CRM (INMETRO, 2020).

- **Materiais de Referência Certificados:** São substâncias de referência que vêm acompanhadas de um certificado contendo o valor de concentração ou outra grandeza para cada parâmetro, juntamente com uma incerteza associada. Esses materiais são fornecidos por organismos reconhecidos e confiáveis, como o NIST (*National Institute of Standards & Technology*), LGC (*UK Government Chemist's Laboratory*), USP (*United States*

Pharmacopoeia), FAPAS (*UK Food Analysis Performance Assessment Scheme*), entre outros.

- **Comparação de métodos:** A comparação de métodos envolve analisar os resultados de um método em desenvolvimento e um método de referência para avaliar sua exatidão. É importante conhecer a incerteza do método de referência. As análises são feitas em replicata, usando ambos os métodos em amostras idênticas e em uma faixa de concentrações específica para validar o método em desenvolvimento. Essa comparação permite avaliar o desempenho e a confiabilidade do novo método em relação ao método de referência, fornecendo informações sobre sua precisão e exatidão.
- **Ensaio de recuperação:** Ensaio de recuperação envolve a determinação da proporção da quantidade da substância de interesse presente ou adicionada em uma amostra que pode ser extraída e quantificada. Essa informação pode ser estimada utilizando Materiais de Referência Certificados (CRM), nos quais a quantidade de substância é conhecida previamente, quando disponíveis. Alternativamente, um composto substituto pode ser usado, o qual possui comportamento químico e físico similar à substância de interesse na forma nativa. O composto substituto é adicionado à amostra e a recuperação desse composto é determinada, sendo então feita uma correção de recuperação para a substância de interesse. Esse procedimento permite avaliar a eficiência de extração e quantificação da substância de interesse na amostra.
- **Adição padrão:** Adição padrão é um método utilizado quando é difícil ou impossível preparar uma amostra na matriz sem a substância de interesse. Nesse método, quantidades conhecidas da substância de interesse são adicionadas em diferentes níveis em uma matriz da amostra, antes do procedimento de preparo da amostra que já contém quantidades desconhecidas da substância. A concentração da substância de interesse na amostra original pode ser determinada por meio de análises gráficas e matemáticas. Geralmente, para a adição padrão, uma abordagem comum é adicionar 25%, 50% e 100% da concentração esperada da substância na matriz. A amostra sem adição do padrão e cada uma das amostras com o padrão adicionado devem ser analisadas, e as quantidades medidas são relacionadas com a quantidade adicionada.

2.4.6 Limite de Detecção (LD)

O limite de detecção (LD) é o valor mínimo de concentração da substância em análise que pode ser detectado, embora não necessariamente quantificado, por meio de um procedimento

experimental específico. O LD pode ser determinado de três formas distintas: método visual, método sinal-ruído e método baseado nos parâmetros da curva analítica (INMETRO, 2020; SANTE, 2021; RIBANI et al., 2004).

- **Método visual:** É empregado para calcular o limite de detecção ao adicionar concentrações conhecidas da substância de interesse a uma matriz, permitindo a distinção entre o ruído e o sinal analítico por meio da identificação da menor concentração visível (detectável). Esse procedimento também pode ser realizado utilizando os parâmetros de detecção do instrumento, através do método de integração.
- **Método da relação sinal-ruído:** Esse método é aplicável apenas a procedimentos analíticos nos quais o ruído da linha de base é visível. Para determinar a relação sinal-ruído, são comparadas as medições dos sinais de amostras em concentrações conhecidas baixas do composto de interesse na matriz, juntamente com um branco (matriz sem o composto de interesse). Dessa forma, é estabelecida uma concentração mínima na qual a substância pode ser facilmente detectada. A relação sinal-ruído geralmente adotada como estimativa do limite de detecção é de 3:1 ou 2:1.
- **Método baseado em parâmetros da curva analítica:** O LD pode ser expresso como: $LD = 3,3 \times \frac{S}{S}$ (7), onde s representa a estimativa do desvio padrão da resposta, que pode ser obtida a partir do desvio padrão do branco, da equação da linha de regressão ou do coeficiente linear da equação. Por sua vez, S refere-se à inclinação (*slope*) ou coeficiente angular da curva analítica. Para realizar esses cálculos, é necessário criar uma curva analítica utilizando uma matriz contendo o composto de interesse em concentrações próximas ao limite de detecção. Softwares como o Microsoft Excel® ou Microcal Origin® podem ser utilizados para calcular os parâmetros da curva e a estimativa do desvio padrão relativo desses parâmetros.

2.4.7 Limite de Quantificação (LQ)

De acordo com INMETRO (2020), o limite de quantificação (LQ) corresponde à menor concentração da substância em análise que pode ser quantificada utilizando um determinado procedimento experimental. Assim como o LD, o LQ é expresso como uma concentração, e é importante registrar a precisão e exatidão das determinações. Embora esse critério seja uma boa diretriz, é crucial lembrar que a determinação do LQ representa um compromisso entre a concentração, a precisão e a exatidão necessárias. Isso significa que, à medida que a concentração

do LQ diminui, a medição se torna menos precisa. Se for necessário alcançar uma maior precisão, uma concentração mais elevada deve ser definida para o LQ. O método analítico utilizado e a sua finalidade determinam esse compromisso.

Os mesmos critérios utilizados para o LD podem ser adotados para o LQ, empregando a relação de 10:1. Em outras palavras, o LQ pode ser calculado utilizando o método visual, a relação sinal-ruído ou a relação entre a estimativa do desvio padrão da resposta (s) (que pode ser obtida a partir do desvio padrão do branco, da equação da linha de regressão ou do coeficiente linear da equação) e a inclinação da curva analítica (S), em níveis próximos ao LQ, conforme a equação:

$$LD = 10 \times \frac{s}{S} \quad (8)$$

Embora o método da relação sinal-ruído seja amplamente utilizado em técnicas analíticas em geral, é importante destacar que em técnicas analíticas de separação, como a cromatografia e a eletroforese, a medição do ruído nem sempre é trivial e, por vezes, subjetiva (já que a curva analítica é construída com base na área e não apenas no sinal do detector). Além disso, tanto o LD quanto o LQ podem ser influenciados pelas condições cromatográficas. Picos maiores aumentam a relação sinal-ruído, resultando em LD e LQ mais baixos. Além disso, a determinação cromatográfica desses parâmetros deve levar em consideração o tipo de coluna e o tempo de uso da mesma (INMETRO, 2020; SANTE, 2021). Uma abordagem mais confiável para lidar com o cálculo do LD e do LQ é utilizar o método baseado nos parâmetros da curva analítica, que possui fundamentação estatística mais sólida. A curva analítica deve conter uma concentração correspondente ao LQ, proporcionando resultados mais precisos e confiáveis (CASSIANO et al., 2009).

2.4.8 Robustez

Conforme as diretrizes do INMETRO (2020), a robustez de um método é uma medida da sua sensibilidade a pequenas variações. Um método é considerado robusto quando não é afetado por modificações deliberadas e de pequena magnitude em seus parâmetros. No contexto cromatográfico, a robustez de um método é avaliada através de alterações nos parâmetros, tais como a concentração do solvente orgânico, pH e força iônica da fase móvel em HPLC, programação da temperatura, natureza do gás de arraste em GC, além do tempo de extração e agitação, entre outros. Essas mudanças refletem as variações que podem ocorrer ao transferir o método para diferentes laboratórios, analistas ou equipamentos.

Para determinar a robustez de um método, o INMETRO recomenda o uso do teste de *Youden*. Esse teste permite não apenas avaliar a robustez do método, mas também ordenar a influência de cada uma das variações nos resultados finais, indicando o tipo de impacto de cada uma dessas variações. O teste de *Youden* consiste na realização de oito ensaios com uma combinação fatorial dos efeitos, a fim de identificar quais efeitos ou combinações de efeitos apresentam variações significativas. Esse processo auxilia na compreensão da influência de cada variável e possibilita aprimorar a robustez do método em questão.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Instrumentos

- Agitador Vortex (*WhirliMixer*);
- Balança analítica de precisão (Shimadzu);
- Banho ultrassom (Unique - USC 1800, frequência ultrassônica 40 kHz e potência ultrassônica 135 Watts RMS);
- Banho ultratermostático circulador (Quimis);
- Cromatógrafo a gás, Clarus® 680, equipado com um amostrador automático, injetor Split/Splitless, detector de espectrometria de massas do tipo quadrupolo (modelo Clarus 680 – Perkin Elmer) e coluna analítica Elite – 5MS (30 m x 0,25 mm; 0,25 µm de 5% difenil dimetilpolisiloxano (Phenomenex));
- Mesa agitadora orbital (Marconi);
- Sistema de água ultrapura (Direct-Q UV3® Millipore);
- Sistema de evaporação Syncore® (Büchi);
- Sistema gerador de nitrogênio (Parker);
- Forno Mufla SP-1200 (SP-Labor);
- Estufa Bacteriológica MA 1032/36 (Marconi).

3.2 Reagentes, solventes e padrões

- Padrão analítico de tricloreto de fenilestano (97% de pureza) (Sigma-Aldrich);
- Padrão analítico de dicloreto de difenilestano (96% de pureza) (Sigma-Aldrich);
- Padrão analítico de cloreto de trifenilestano (97% de pureza) (Sigma-Aldrich);
- Água ultrapura (Millipore Direct-Q UV3);
- Acetona grau HPLC (96% de pureza) (J.T Baker);
- Acetonitrila grau HPLC (95% de pureza) (J.T Baker);
- Ácido Acético (Merck) (95% de pureza);
- Ácido Nítrico (Vertec) (97% de pureza);
- Detergente Alcalino (Êxodo);
- Gás Hélio 4.5 (> 99,999% de pureza) (White Martins);
- Hexano grau HPLC (97% de pureza) (Macron);
- Metanol grau HPLC (97% de pureza) (J.T Baker);

- Padrão analítico de Cloreto de tributilestano (98% de pureza) (Sigma-Aldrich);
- Padrão analítico de Cloreto de tripropilestano (97% de pureza) (Merck);
- Padrão analítico de Dicloreto de dibutilestano (97% de pureza) (Sigma-Aldrich);
- Padrão analítico de Tricloreto de butilestano (97% de pureza) (Sigma-Aldrich);
- Padrão analítico MIX 5 HPAs deuterados (96% de pureza) (CPA Chem);
- Padrão analítico Pireno deuterado (95% de pureza) (Sigma-Aldrich);
- Padrão analítico P-terfenil (97% de pureza) (Cambridge Isotope Laboratories);
- Padrão analítico de Tetrabutilestano (98% de pureza) (TeBT) (Merck);
- Sílica gel (Merck);
- Sulfato de sódio (J.T Baker);
- Tetraetilborato de sódio (Sigma-Aldrich).

3.3 Preparo das soluções analíticas

Todas as concentrações das soluções de compostos organoestânicos (COEs) são expressas como Sn (ng Sn mL^{-1}). As soluções analíticas em estoque dos compostos butilestânicos (1 mg Sn mL^{-1}) e dos hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs) deuterados (1 mg mL^{-1}) foram preparadas através da diluição dos padrões em hexano ou dissolução em metanol, levando em consideração o grau de pureza dos padrões. A partir das soluções estoque, foram criadas soluções trabalho nas concentrações de 1, 100, 1.000, 10.000 e 100.000 $\mu\text{g Sn mL}^{-1}$ para COEs e HPAs. Essas soluções foram armazenadas em frascos âmbar e mantidas na geladeira.

3.4 Limpeza da vidraria

Os materiais gerais de laboratório utilizados neste estudo passaram por um processo de limpeza cuidadoso. Inicialmente, foram lavados com detergente e água da torneira. Em seguida, o material foi imerso em detergente alcalino (5% v/v) por 24 horas. Após esse período, a vidraria foi enxaguada com água corrente e submersa em uma solução de ácido nítrico (5% v/v) por mais 24 horas. Em seguida, foram realizadas lavagens adicionais com água corrente e os materiais foram secos em uma estufa com circulação de ar a 35 °C. Em seguida foram mufladas por 6h a uma temperatura de 450 °C. Quando não foi possível muflar, as vidrarias foram rinsadas três vezes com acetona e três vezes com hexano. Essas etapas adicionais foram realizadas para garantir a limpeza adequada dos materiais e remover resíduos indesejados imediatamente antes de sua utilização.

3.5 Preparo das borrachas de silicone

A borracha de silicone, que possui uma espessura de 0,3 mm e é translúcida, foi adquirida da empresa J-FLEX Rubber Products, sediada no Reino Unido, sendo fornecida em rolos de 10 metros. Essa borracha foi posteriormente cortada em retângulos medindo 5,5 x 9,0 cm. A fim de eliminar impurezas e oligômeros oriundos do silicone, que poderiam interferir nas análises cromatográficas, foram realizadas etapas de pré-limpeza nas borrachas. Inicialmente, as borrachas foram lavadas por 2h a 60°C em um ciclo de lavagem normal numa máquina de lavar roupa convencional. Em seguida, foram secas e submetidas a uma limpeza utilizando acetato de etila em um sistema Soxhlet, ao longo de um período de 100 horas. Após a remoção do Soxhlet, as borrachas foram imersas em metanol por dois períodos de 8 horas cada, visando uma completa eliminação do acetato de etila presente (SMEDES et al., 2010). Ao final desse processo de limpeza, as borrachas foram armazenadas no freezer em frascos de vidro com metanol.

3.6 Método de extração das borrachas de silicone

As condições de extração foram determinadas considerando a natureza iônica do TBT, TPhT e seus produtos de degradação em pH baixo. Em ambientes ácidos, os íons H^+ interagem com os grupos orgânicos dos COEs, resultando na perda de elétrons e na formação de cátions dos COEs (SMEDES et al., 2009). Concluindo essa abordagem, SILVA (2019) demonstrou que a condição ideal para criar uma solução ácida era 2% de ácido acético, então essa concentração foi adotada. Além disso, para a extração, foi necessário utilizar um solvente orgânico com propriedades hidrofílicas. Nesse contexto, a acetonitrila foi escolhida devido à alta hidrofobicidade das borrachas de silicone. Dado que o amostrador é altamente hidrofóbico, optar por um solvente extrator mais hidrofílico, como a acetonitrila, é vantajoso para evitar a absorção indesejada pelo amostrador (SMEDES e BOOIJ, 2012).

O método de extração foi iniciado com a fortificação das borrachas de silicone, contendo os analitos alvo e o padrão de recuperação (TPrT) (*surrogate*). A fortificação ocorreu por meio de gotejamento, onde uma solução contendo COEs e o padrão de recuperação foi gotejada cuidadosamente em várias regiões da superfície das borrachas. Para a extração dos analitos, foi adotado o protocolo fornecido por SMEDES e BOOIJ (2012), que recomenda dois métodos de extração, a frio e a quente. Para determinar o método que apresentava a melhor taxa de recuperação, três membranas de borracha de silicone foram colocadas em um balão de fundo chato (frio) e um extrator Soxhlet (quente) com 200 mL de acetonitrila fortificada com 2% de ácido

acético. Na extração a frio, a agitação da mistura foi realizada em uma mesa agitadora orbital a 250 RPM para manter constante agitação e evitar transbordamento do solvente. A temperatura foi mantida a 20 °C, e os experimentos foram realizados em uma sala protegida da luz para evitar possíveis reações de degradação dos COEs. Ao serem retiradas da sala, as amostras foram embrulhadas em papel laminado. Na extração a quente, um extrator Soxhlet foi utilizado a uma temperatura de 80 °C, e a quantidade de refluxo foi monitorada.

A extração a frio evidenciou taxas de recuperação superiores, tornando-se, portanto, a preferência metodológica. Contudo, as taxas de recuperação ainda não atingiram os padrões estabelecidos pelo INMETRO (2020). Com o intuito de avaliar a influência do tempo na recuperação, uma extração de 16 horas foi conduzida. Após essa extensão temporal, observou-se um incremento nas porcentagens de recuperação. Diante da possibilidade de perdas dos analitos em alguma etapa do processo, optou-se por realizar uma segunda extração utilizando as mesmas amostras de borracha. O objetivo principal era discernir se os compostos orgânicos de interesse estavam efetivamente presentes na borracha ou se estavam sendo perdidos devido a outros fatores. Confirmou-se a presença de quantidades de analitos na borracha. Em seguida, três novas amostras de borracha foram fortificadas e submetidas a duas extrações de 24 horas cada, utilizando 100 mL de solução extratora. Visando minimizar o uso de solvente, o volume total de 200 mL foi dividido pela metade, resultando em 100 mL para cada extração de 24 horas. Após a análise dos resultados, o método de extração foi aplicado em todas as análises de COEs.

3.7 Método analítico e instrumental para análise dos COEs

Posteriormente, foram adicionados 2 mL de acetonitrila e 1 mL de solução tampão acetato (1M, pH 4,5) aos extratos. A etapa de derivatização foi adaptada de DAVID et al. (2003) e realizada com agitação por vortex, adicionando 100 µL de uma solução aquosa de NaBEt₄ a 10%. Os extratos foram submetidos a sonicação por 10 minutos (a 30 °C), seguido por 10 minutos de repouso. Em seguida, os extratos foram submetidos à extração líquido-líquido usando 5 mL de hexano e purificados em uma coluna de sílica (2,5 g; ativada por 4 horas a 160°C) coberta com sulfato de sódio anidro (0,5 g). TBT, MBT, DBT e TPrT foram eluídos com hexano (10 mL), seguido por hexano:tolueno (10 mL, 1:1 v/v) para eluir TPhT, DPhT e MPhT. Os extratos foram evaporados até 0,9 mL usando fluxo de nitrogênio e, em seguida, enriquecidos com 100 ng Sn mL⁻¹ de TeBT (padrão interno).

Os extratos foram analisados em um cromatógrafo a gás equipado com um amostrador automático, injetor de divisão e detector de espectrometria de massa de quadrupolo (GC Clarus®

680/SQ 8T, Perkin Elmer). Uma coluna Elite-5MS (30 m x 0,25 mm; 0,25 μm ; 5% difenil/95% dimetil polissiloxano) foi utilizada para a separação. A temperatura do injetor foi mantida a 240 $^{\circ}\text{C}$, e o volume de injeção foi de 2 μL , com um fluxo constante de 1,0 mL min^{-1} de He (5.0). O programa de temperatura do forno foi configurado para começar a 80 $^{\circ}\text{C}$, com um aumento de 5 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 190 $^{\circ}\text{C}$, mantido por 2 min, e finalmente aumentado por 20 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 300 $^{\circ}\text{C}$, mantido por 1 min (tempo total de 30 min). A análise foi realizada no modo de monitoramento de íons selecionados (SIM), usando os íons monitorados listados na Tabela 4 para identificação, quantificação e confirmação dos compostos organoestênicos.

Tabela 4. Tempo de retenção (tR), íons de identificação/quantificação (Q) e íons de confirmação (C1 e C2) utilizados na determinação dos compostos organoestênicos.

Composto	tR (minutos)	Q (m/z)	C1 (m/z)	C2 (m/z)
TeBT	19,61	177	233	235, 291
TPrT	10,35	193	191	163
TBT	16,45	179	261	263, 319
DBT	12,77	151	177	261
MBT	8,67	179	177	233
TPhT	27,96	197	351	349, 347
DPhT	24,51	301	303	275, 197
MPhT	15,13	197	227	255

3.8 Avaliação dos parâmetros de desempenho instrumental e analítico

3.8.1 Limite de detecção (LD), Limite de quantificação (LQ) e linearidade

Os limites instrumentais do cromatógrafo gasoso Clarus[®] 680 (PerkinElmer) acoplado com espectrômetro de massas Clarus[®] SQ 8T (PerkinElmer) foram estimados pela relação sinal/ruído (s/n) calculada com o auxílio do software do equipamento. A curva de calibração foi preparada em hexano em concentrações de 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1; 3; 5; 10; 25; 50; 75; 100; 250 e 500 ng Sn mL^{-1} para tributilestanho (TBT), dibutilestanho (DBT), monobutilestanho (MBT), trifenilestanho (TPhT), difenilenoestano (DPhT), monofenilenoestano (MPhT) e padrão de recuperação tripropilestanho (TPrT), considerando o fator de diluição do extrato injetado no instrumento 1 mL. Foi estabelecido como limite de detecção instrumental (LD_i) a relação $s/n \geq 3$ e como limite de quantificação instrumental (LQ_i) as concentrações em que a relação $s/n \geq 10$.

A faixa linear do equipamento foi avaliada por meio da construção de curvas analíticas no solvente de trabalho em diferentes concentrações: 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1; 3; 5; 10; 25; 50; 75; 100; 250 e 500 ng Sn mL⁻¹ para os compostos TBT, MBT, DBT, TPhT, DPhT, MPhT e TPrT. O objetivo dessa avaliação foi determinar a linearidade do método. Cada ponto da curva foi injetado em triplicata e a área de cada pico foi integrada utilizando o software Turbo Mass (PerkElmer). A partir dos resultados obtidos, os parâmetros de linearidade foram avaliados com base nos coeficientes de determinação (R²).

Com base nos valores de LD_(i) e LQ_(i) os limites de detecção e quantificação do método LD_(m) e LQ_(m) foram determinados levando em conta o tempo de exposição, a taxa de amostragem de cada período amostral, área do amostrador e coeficiente de partição, sendo assim a Equação 2 pode ser modificada para Equação 9.

$$LD_{(m)} \text{ ou } LQ_{(m)} = \frac{LD_{(i)} \text{ ou } LQ_{(i)}}{K_{sr,w} m_p \left[\left(1 - \exp \left(- \frac{R_s t}{K_{sr,w} m_p} \right) \right) \right]} \quad (9)$$

Onde LD_(m) e LQ_(m) são os limites de detecção e quantificação do método, LD_(i) e LQ_(i) são os limites do instrumento. Esse cálculo é feito pois assim conseguimos estimar qual seria a menor concentração livremente dissolvida detectável e quantificável que o amostrador seria capaz de amostrar levando em consideração o coeficiente de partição (K_{sr,w}), a massa do amostrador (m_p) e grau de equilíbrio do amostrador em colchete.

3.8.2 Exatidão e Precisão

Para avaliar a precisão e a exatidão do método, fortificamos três amostras de borracha de silicone com concentrações de 5, 100 e 500 ng de Sn mL⁻¹ para os analitos-alvo, juntamente com o analito substituto (TPrT), replicados em triplicata para cada nível de concentração. A determinação das concentrações foi realizada conforme descrito na Seção 2.4.

A precisão foi avaliada em termos de repetibilidade da medição, considerando um conjunto de condições que incluía o mesmo procedimento de medição, o mesmo analista, o mesmo sistema de medição, as mesmas condições operacionais e o mesmo local. Isso foi alcançado por meio de injeções em triplicata em cada nível de concentração e expresso como o coeficiente de variação (CV), geralmente expresso em porcentagem (%), calculado usando a Equação 10.

$$CV = RSD = \left(\frac{DS}{CDM} \right) \times 100 \quad (10)$$

Onde:

- DS = Desvio Padrão;
- CDM = Concentração Média Determinada.

A exatidão foi avaliada por meio de ensaios de recuperação do analito, que pode ser estimada analisando amostras fortificadas com quantidades conhecidas do analito, calculado usando a Equação 11:

$$\text{Recuperação (100\%)} = \left(\frac{C1 - C2}{C3} \right) \times 100 \quad (11)$$

Onde:

- C1: concentração do analito na amostra fortificada.
- C2: concentração do analito na amostra não fortificada.
- C3: concentração do analito adicionado à amostra fortificada.

3.8.3 Efeito matriz (EM)

A matriz da amostra pode conter elementos que afetam a precisão e exatidão das medições, potencialmente amplificando ou reduzindo o sinal e, assim, enviesando o resultado. Isso é conhecido como efeito de matriz (EM), que também pode variar de acordo com a concentração do analito (INMETRO, 2020).

A avaliação do EM foi conduzida expondo 50 folhas de borracha de silicone às condições *in situ* no píer do Museu Oceanográfico em Rio Grande, RS, Brasil, ao longo de 45 dias, conforme descrito na seção 3.10.2. Para essa análise, três folhas de borracha de silicone foram preparadas para seis diferentes níveis de concentração, cada uma em triplicata. Posteriormente, cada conjunto de três amostras foi fortificado com um padrão interno (TeBT) e analisado de acordo com os procedimentos descritos nas seções 3.6 e 3.7. Este processo visava determinar a presença de compostos orgânicos de estanho (COEs) na região do amostrador. Após quantificar cada conjunto, as áreas de cada pico foram registradas. Em seguida, cada extrato foi fortificado com seis concentrações diferentes: 5, 10, 25, 50, 75 e 100 ng de Sn mL⁻¹ (N=3) e reinjetado. Posteriormente, as áreas da primeira injeção foram subtraídas das áreas da segunda, juntamente com as concentrações correspondentes. Uma curva analítica foi então construída na matriz e comparada com uma curva construída no solvente (N=3). A Equação 12 foi utilizada para calcular o % EM, comparando as inclinações das curvas na matriz com a curva no solvente, com base em seus respectivos coeficientes angulares. Se as inclinações não mostrarem diferenças significativas (EM ≥ -20% - ≤ 20%), indicando paralelismo entre as curvas construídas no solvente e no extrato da

matriz, o efeito de matriz é considerado negligenciável. Nos casos em que o EM é <-20 ou >20%, as curvas analíticas devem ser preparadas na matriz.

$$EM (\%) = \left(\frac{a_m}{a_s} - 1 \right) \times 100 \quad (12)$$

Onde:

a_m = Coeficiente angular da curva analítica preparada no extrato da matriz.

a_s = Coeficiente angular da curva analítica preparada no solvente (hexano).

3.9 Determinação do coeficiente de partição ($K_{sr,w}$)

O coeficiente de partição borracha-água ($K_{sr,w}$) é um parâmetro importante para medir com precisão as concentrações de analitos dissolvidos em água usando amostragem passiva. O método de cossolvente foi utilizado para obter os valores de $\text{Log}K_{sr,w}$. Este método envolve a adição de um solvente a outro para reduzir a hidrofobicidade da mistura resultante, acelerando o equilíbrio de compostos altamente hidrofóbicos e impedindo a adsorção desses compostos pelas paredes de vidro usadas no experimento (SMEDES et al., 2009).

Sete borrachas foram previamente pesadas e contaminadas, gotejando cuidadosamente 250 ng de cada analito em várias regiões da superfície da membrana e aguardando aproximadamente 2 horas para a absorção dos analitos pela borracha. Em seguida, as borrachas foram individualmente colocadas em balões Erlenmeyer de 125 mL contendo 100 mL de uma solução de metanol ultrapuro:água nas proporções de 5, 10, 20, 30, 40 e 50% de metanol (N=3). Os frascos foram mantidos sob agitação por 15 dias no escuro e a uma temperatura constante de 20 °C.

Após os experimentos, cada membrana foi analisada individualmente e o $\text{Log}K_{sr,w}$ foi determinado para cada proporção de mistura usando a Equação 13. Em seguida, uma regressão linear usando o $\text{Log}K_{sr,w}$, como uma função da fração molar de metanol, foi aplicada para estimar os coeficientes de partição borracha-água ($K_{sr,w}$) para cada analito a 0% de metanol (YATES et al., 2007). A partir dessas regressões, foram calculadas médias com os três valores de $\text{Log}K_{sr,w}$ obtidos para 5%, 10%, 20%, 30%, 40% e 50% de metanol. Esses valores médios de $\text{Log}K_{sr,w}$ foram então utilizados para gerar uma nova regressão linear, estimando o $\text{Log}K_{sr,w}$ médio para cada analito a 0% de metanol.

$$\text{Log}K_{sr,w} = \frac{C. \text{ analito amostrador}}{C. \text{ analito na mistura}} \quad (13)$$

3.10 Estudo de caso

3.10.1 Fortificação com os Compostos de Referência de Desempenho (CRDs)

Os mesmos parâmetros que afetam a captação de contaminantes pelo amostrador também influenciam a dissipação desses compostos no ambiente. Uma abordagem para estimar as taxas de amostragem é o uso prévio de Compostos de Referência de Desempenho (CRDs). A metodologia mais comumente utilizada é a de SMEDES e BOOIJ (2012), que envolve fortificar a membrana com compostos químicos deuterados e bifenilos policlorados (PCBs) antes da exposição e os CRDs escolhidos para este trabalho estão descritos na Tabela 5.

Tabela 5. Compostos usados como CRDs e seu respectivos dados de LogK_{ow} e $\text{K}_{sr,w}$. **Fonte:** SMEDES et al. (2009)

CRDs	LogK_{ow}	$\text{LogK}_{sr,w}$
Naftaleno-d8	3,33	3,02
Acenafteno-d10	3,88	3,58
Fenantreno-d10	4,53	4,06
Criseno-d12	5,82	5,21
Perileno-d12	6,20	5,49
PCB30	5,44	5,22
PCB 112	6,48	6,30
PCB 198	7,30	7,68

O processo de fortificação teve a duração de 7 dias e iniciou com a adição de uma solução de trabalho contendo os CRDs em uma concentração de $50.000 \mu\text{g mL}^{-1}$. Essa solução, juntamente com um volume de 600 mL de metanol, foi colocada em um frasco âmbar de 2,5 L, juntamente com as borrachas. O frasco âmbar foi mantido em agitação, com adições diárias de água, até que o volume de água se igualasse ao volume de metanol (Tabela 6). Durante o período amostral de 1 ano, foi utilizado o esquema apresentado na Tabela 6 para a fortificação de 600g de borracha de silicone, porém esse esquema pode ser adaptado para qualquer quantidade (BOOIJ et al., 2002). Após a etapa de fortificação, são extraídas 6 borrachas divididos em três grupos de dois borrachas para verificar se a fortificação foi homogênea.

Tabela 6. Esquema de fortificação com os CRDs para 600g de borracha. **Fonte:** BOOIJ et al., (2002)

Tempo	Volume	Volume Adicionado	Volume total	Água
(h)	MeOH (mL)	H ₂ O (mL)	H ₂ O (mL)	(% v/v)
0	600	0	0	0
24	600	74	74	11
48	600	76	150	20
72+	600	107	257	30
120+	600	143	400	40
168+	600	200	600	50

Após as exposições de campo, as quantidades de CRDs são determinadas nos amostradores para medir a fração de CRDs retidos (f). A f podem ser calculadas usando a Equação 5.

$$f = \frac{N_t}{N_o} = \left[\exp \left(- \frac{t B}{K_{sr,w} M^{0,47} m_p} \right) \right] \quad (5)$$

3.10.2 Amostragem

As borrachas de silicone (12 unidades) foram fixadas em uma estrutura fabricada em aço inoxidável 316 L (Figura 6), a qual foi instalada verticalmente a uma profundidade de 2 metros, conforme descrito por SMEDES e BOOIJ (2012), na região de São Vicente no Canal de navegação principal do Porto de Santos (Santos, SP) como demonstrado na Figura 7. As borrachas permaneceram submersas por períodos de aproximadamente 45 dias, sendo substituídas por novas borrachas após este período, totalizando 1 ano de amostragem. Esse período de 45 dias foi selecionado com base nos coeficientes de partição dos analitos. Compostos com um $K_{ow} < 5$ são liberados completamente das borrachas durante períodos de exposição de 4 - 6 semanas. Como a sua capacidade de amostragem é considerada baixa, a amostragem provavelmente alcançará o estágio de equilíbrio (RUSINA et al., 2010). Já para compostos menos hidrofóbicos, com $\text{Log}K_{ow} > 5$, o equilíbrio não é alcançado facilmente, podendo levar meses ou até mesmo anos (SMEDES et al., 2010).

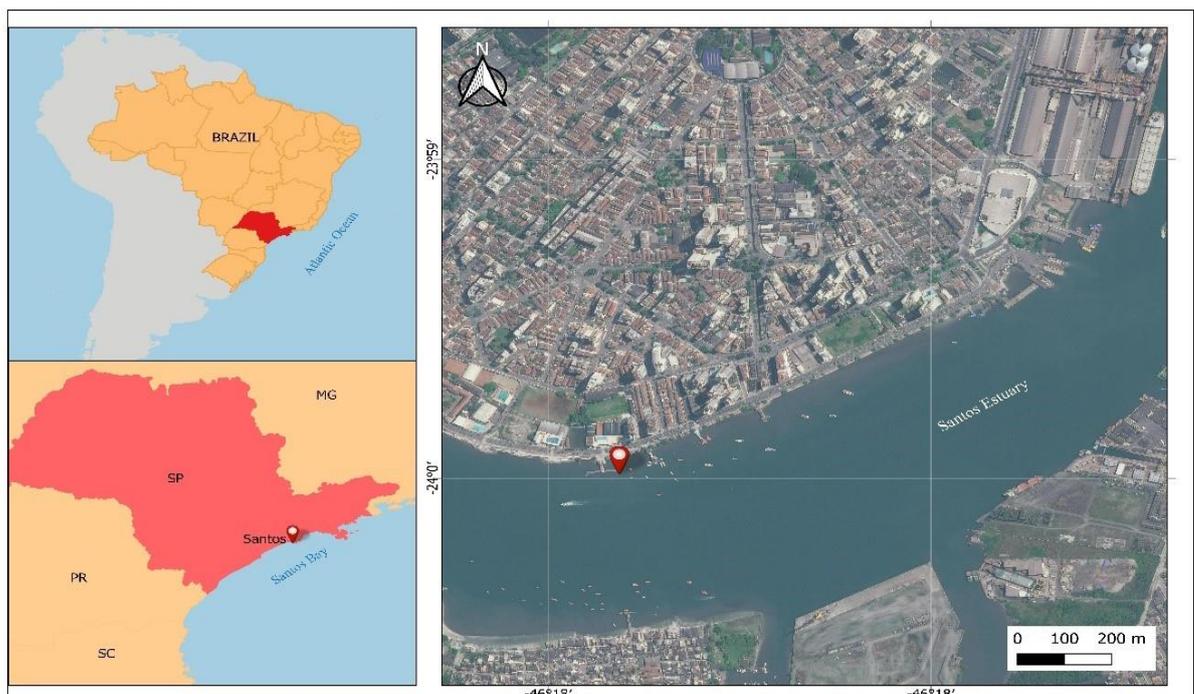
Após a retirada, as borrachas foram colocadas em bandejas contendo água do mar local e cuidadosamente limpas para remover organismos incrustados. Em seguida, as borrachas foram transferidas para frascos estéreis, armazenadas em caixas térmicas e levadas ao laboratório, onde foram mantidas a -5°C . Ao final de cada ano de amostragem, as borrachas foram enviadas ao Lab.

CONECO, onde foram analisadas conforme descrito nos itens 3.10. Parâmetros como temperatura, salinidade e pH da água local foram medidos mensalmente. Brancos de campo foram utilizados para analisar as perdas de CRDs e uma possível contaminação durante o transporte e instalação/remoção das borrachas. Os brancos correspondentes a cada período amostral ficaram expostos durante o período de instalação e remoção.

Figura 6. Estrutura de inox contendo as 12 borracha de silicone pronta para ser instalada



Figura 7. Localização da área de estudo no Porto de Santos (SP). O símbolo em vermelho indica o local da instalação dos amostradores



3.10.3 Extração e análise instrumental dos compostos de referência de desempenho (CRDs)

O procedimento de extração para borrachas contendo CRDs foi adaptado de BOOIJ et al. (2002). Em resumo, duas borrachas (n=3) foram utilizadas para confirmar a concentração de CRDs em qualquer análise envolvendo esses analitos. Inicialmente, foram adicionados 100 ng mL⁻¹ de p-terfenil (padrão de recuperação) nas borrachas. As borrachas foram colocadas em um balão de fundo chato de 250 mL e submetidas a agitação durante a noite em uma agitadora orbital, utilizando 100 mL de uma mistura de acetonitrila:metanol (2:1 v/v). Após a extração, o solvente foi evaporado até 1 mL usando um evaporador Syncore[®]. Posteriormente, os extratos foram purificados em uma coluna contendo 2,0 g de sílica ativada por 4 horas a uma temperatura de 160 °C, coberta por uma fina camada de sulfato de sódio anidro. A eluição foi realizada com 30 mL de uma mistura de acetato de etila:hexano (1:1 v/v). O eluato foi evaporado até 0,9 mL utilizando nitrogênio, adicionado com padrão interno (0,1 mL de 100 ng mL⁻¹ de Antraceno-d10 e PCB 103) e armazenado (-10 °C) até a análise.

Os extratos foram analisados em um cromatógrafo a gás equipado com um amostrador automático, injetor de divisão e detector de espectrometria de massa quadrupolar (GC Clarus[®] 680/SQ 8T, Perkin Elmer). Foi utilizado uma coluna Elite-5MS (30 m x 0,25 mm; 0,25 µm; 5% difenil/95% dimetil polissiloxano) para separação. A temperatura do injetor foi mantida a 240 °C, e o volume de injeção foi de 2 µL, com um fluxo constante de 1,0 mL min⁻¹ de He (5.0). O programa de temperatura do forno foi configurado para iniciar a 80 °C mantido por 2 min, com um aumento de 5 °C min⁻¹ até 300 °C, mantido por 4 min (tempo total de 50 min). A análise foi realizada no modo de monitoramento de íons selecionados (SIM), usando os íons monitorados listados na Tabela 7 para identificação, quantificação e confirmação dos compostos orgânicos de estanho.

Tabela 7. Tempo de retenção (tR), íons de monitoramento (íon de identificação/quantificação (Q)).

Composto	tR (min)	Q (m/z)
Naftaleno-d8	8,08	136
Acenafteno-d10	15,68	162
Fenantreno-d10	22,48	188
Criseno-d12	34,69	240
Perileno-d12	40,77	264
PCB 30	21,86	256
PCB 112	29,42	326
PCB 198	36,45	430

3.11 Segurança e tratamento dos resíduos químicos gerados

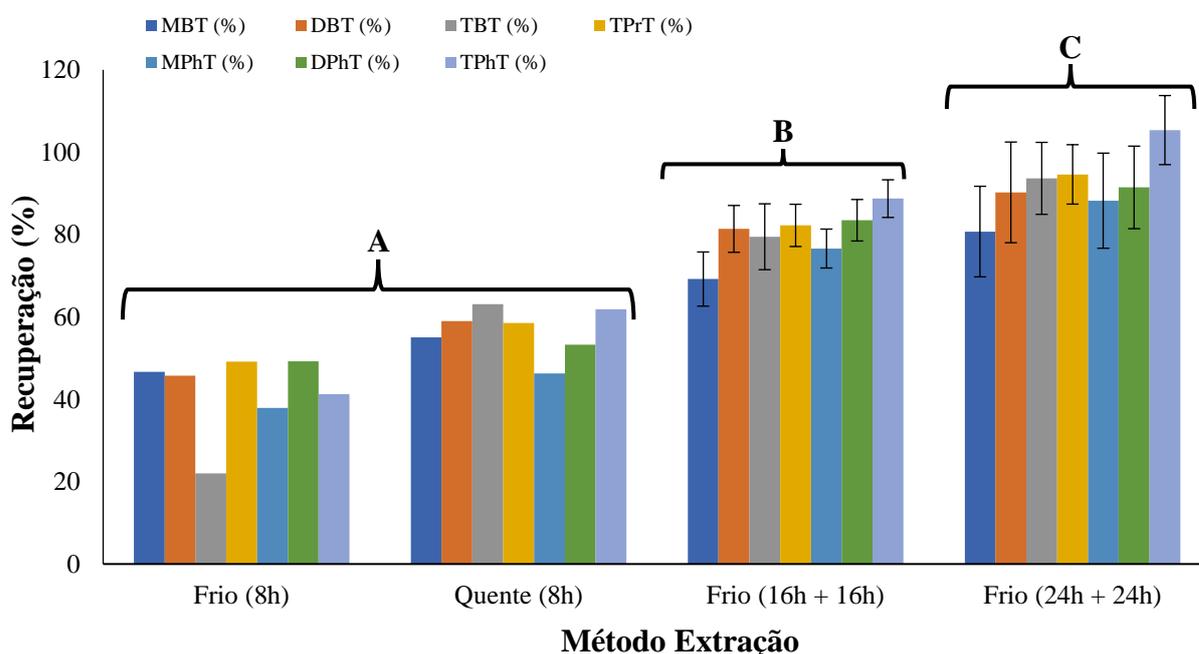
O Laboratório de Microcontaminantes Orgânicos e Ecotoxicologia Aquática – CONECO, local onde este trabalho foi realizado, possui uma estrutura completa de segurança. Durante todas as análises, foram utilizados equipamentos de proteção individual adequados. O tratamento dos resíduos gerados seguiu as normas estabelecidas pela Universidade Federal do Rio Grande (FURG), com os resíduos sendo devidamente acondicionados em frascos rotulados e armazenados para posterior tratamento por empresas contratadas pela FURG. Esse processo de gerenciamento dos resíduos garante a conformidade com as diretrizes ambientais e a segurança tanto dos colaboradores quanto do meio ambiente.

4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 Método de extração dos amostradores

Testes preliminares de extração (8 horas) revelaram taxas de recuperação dos analitos de interesse variando de 22% a 49% para extração por Soxhlet (a quente) e de 46% a 63% para extração por agitação mecânica (a frio) (N=1) (Figura 8 (A)). As taxas de recuperação média (N=3) foram maiores para o método de agitação mecânica (a frio) com tempo de extração maiores. A extração 16h+16h teve recuperações entre $69,2 \pm 6,6\%$ (MBT) e $88,7 \pm 4,6\%$ (TPhT), enquanto 24h+24h teve recuperações entre $81 \pm 11\%$ (MBT) e $105 \pm 8,4\%$ (TPhT) (N=3) (Figura 8 (B e C, respectivamente)). Embora ambos os procedimentos de 16h+16h e 24h+24h estivessem dentro da faixa aceitável de recuperação (70 a 120%, INMETRO, 2020), por razões práticas, o procedimento de 24h+24h foi adotado para as análises.

Figura 8. Recuperações de COEs utilizando Soxhlet (quente) e agitação mecânica (frio) como métodos de extração. (A) 8 h de extração (N=1), (B) 16h+16h de extração (Média \pm DP, N=3), (C) 24h+24h de extração (Média \pm DP, N=3).



SILVA (2019) obteve taxas de recuperação variando de 55% a 96% utilizando extrações por Soxhlet (16 h) e de 25% a 72% utilizando a mesa agitadora (frio) (16h) para analisar TBT, DBT e MBT em borrachas de silicone Altesil[®]. Adicionalmente, SHEIKH et al. (2020) também relataram boas taxas de recuperação (91% a 114%) para analisar estes mesmos analitos em borrachas de silicone Altesil[®], no entanto, a metodologia exata de extração utilizada pelos autores

não foi explicitamente especificada. Diante desse contraste, a escolha entre os métodos de extração depende do tipo específico de borracha, da quantidade da amostra e das condições laboratoriais nas quais as análises serão realizadas. Apesar da ausência de estudos que empreguem esses métodos na análise de compostos organoestânicos (COEs), o período prolongado de extração mostrou-se crucial. Neste sentido, a extração a Soxhlet pode exigir uma maior complexidade operacional, considerando a necessidade de cuidados mais meticulosos, como controle de temperatura e do refluxo. Por essa razão, a extração a frio (24h + 24h) foi escolhida para a borracha J-FLEX[®], oferecendo uma alternativa mais prática e eficiente.

4.2 Parâmetros de desempenho instrumental e analítico

4.2.1 Linearidade, limite de detecção e limite de quantificação

No presente estudo, os coeficientes de determinação (R^2) variaram de 0,996 a 0,999 (Tabela 8) para uma curva analítica que abrangeu de 0,1 a 500 ng Sn mL⁻¹, demonstrando linearidade adequada de acordo com o INMETRO (2020), que estabelecem um limite de $\geq 0,99$.

Tabela 8. Coeficiente de determinação (R^2) obtido a partir das curvas de calibração.

Analito de Interesse	Coefficiente de determinação ^{a)}	Equação da reta
TPrT	$R^2 = 0.999$	$y = 0.00277657x - 0.0100008$
TBT	$R^2 = 0.997$	$y = 0.00248761x - 0.00245408$
DBT	$R^2 = 0.999$	$y = 0.00396162x - 0.00682703$
MBT	$R^2 = 0.998$	$y = 0.00418632x - 0.00960298$
TPhT	$R^2 = 0.996$	$y = 0.00568365x - 0.0143498$
DPhT	$R^2 = 0.997$	$y = 0.00183137x - 0.00262760$
MPhT	$R^2 = 0.998$	$y = 0.00207911x - 0.00263347$

Os Limites de Detecção Instrumental (LD_i) e de Quantificação (LQ_i) foram estimados em 1 e 3 ng de Sn mL⁻¹, respectivamente, para todos os analitos testados. Com base nisso, e considerando cada condição específica de amostragem ambiental (tempo de exposição, taxa de amostragem e área da borracha) e os coeficientes de partição, os Limites de Detecção do Método - LD_m e de Quantificação - LQ_m foram determinados para cada um dos períodos de amostragem (estudo de caso) e variaram de 14,2 a 15,5 e 42,7 a 44,9 pg de Sn L⁻¹ para TBT, de 41,6 a 43,4 e 124,7 a 133,0 pg de Sn L⁻¹ para DBT, de 89,4 a 284,4 pg de Sn L⁻¹ para MBT, de 67,4 a 215,7 pg

de Sn L⁻¹ para MPhT, de 19,1 a 61,4 pg de Sn L⁻¹ para DPhT e de 13 a 40 pg de Sn L⁻¹ para TPhT, respectivamente (Tabela 9).

Tabela 9. LD_(m) e LQ_(m) para os COEs (pg de Sn L⁻¹) durante cada um dos períodos de amostragem.

Amostragem	TBT		DBT		MBT		MPhT		DPhT		TPhT	
	LD (pg Sn L ⁻¹)	LQ (pg Sn L ⁻¹)	LD (pg Sn L ⁻¹)	LQ (pg Sn L ⁻¹)	LD (pg Sn L ⁻¹)	LQ (pg Sn L ⁻¹)	LD (pg Sn L ⁻¹)	LQ (pg Sn L ⁻¹)	LD (pg Sn L ⁻¹)	LQ (pg Sn L ⁻¹)	LD (pg Sn L ⁻¹)	LQ (pg Sn L ⁻¹)
S1	14,3	42,9	41,6	124,7	88,9	266,6	67,4	202,2	19,1	57,2	13,0	38,9
S2	14,7	44,2	43,4	130,1	92,7	278,2	70,3	211,0	19,8	59,5	13,2	39,6
S3	14,5	43,6	42,8	128,5	91,5	274,6	69,4	208,3	19,6	58,7	13,0	38,9
S4	14,6	43,8	43,0	129,0	91,9	275,8	69,7	209,2	19,7	59,0	13,0	39,1
S5	14,2	42,7	41,8	125,5	89,4	268,3	67,8	203,5	19,1	57,4	12,8	38,4
S6	14,5	43,5	41,9	125,8	89,6	268,9	68,0	203,9	19,3	57,8	13,2	39,6
S7	15,5	46,5	44,3	133,0	94,8	284,4	71,9	215,7	20,5	61,4	14,2	42,5
S8	15,0	44,9	43,4	130,1	92,7	278,2	70,3	211,0	19,9	59,8	13,6	40,8

A obtenção de LD e LQ baixos tem um papel fundamental em análises de resíduos, pois permite a detecção e quantificação precisa de compostos em níveis extremamente baixos. SHEIKH et al. (2020), o único outro estudo com essa informação para COEs utilizando borracha de silicone, alcançou um LD de 0,5 ng de Sn L⁻¹ ao usar borrachas de silicone Altesil[®]. FØLSVIK et al. (2000), usando um dispositivo de membrana semipermeável (SPMD) para análise de COEs, alcançaram um LD de 0,5 e um LQ de 1 ng de Sn L⁻¹. Outros estudos de COEs usando amostragem convencional de água encontraram LDs e LQs mais elevados. SEGOVIA-MARTÍNEZ et al. (2010) alcançaram LDs de 25 ng L⁻¹ para TBT e DPhT, e 500 ng L⁻¹ para TPhT. BIANCHI et al. (2010) encontraram LQs de 5000 ng L⁻¹ para DPhT, 700 ng L⁻¹ para DBT, e 40 ng L⁻¹ para TBT, enquanto TOLOSA e READMAN (1996) alcançaram LDs de 600 (MBT), 900 (DBT), 1400 (TBT), 500 (MPhT), 600 (DPhT), e 500 (TPhT) ng L⁻¹.

A orientação do INMETRO (2020) recomenda que o LQ em métodos de análise de resíduos de pesticidas deva ser igual ou inferior ao limite mais restritivo estabelecido pelos padrões de qualidade ambiental/legislações para água. Nesse contexto, uma vez que a concentração mais restritiva (Classe I - Água do Mar) estabelecida pela diretiva brasileira de água (CONAMA, 2005) é de 3650 pg de Sn L⁻¹ para TBT, os limites obtidos no presente estudo são adequados para estudos ambientais. Quando comparados à Convenção para a Proteção do Meio Ambiente Marinho do

Atlântico Nordeste (OSPAR), que estabeleceu limites muito mais restritivos de $< 9,3 \text{ pg de Sn L}^{-1}$ de TBT para a Classe A e $9,3 \text{ a } 93 \text{ pg de Sn L}^{-1}$ de TBT para a Classe B (OSPAR, 2011), os LD_m e LQ_m podem ser ainda considerados adequados para a detecção/quantificação dos analitos. O método presente mostrou-se altamente sensível em comparação com outras técnicas. Neste sentido, a elevada sensibilidade proporcionada pela amostragem passiva frequentemente permite determinar o quão substancialmente abaixo dos limites normativos os analitos estão presentes no ambiente. No caso de programas de monitoramento com bancos de dados consistentes, e onde as concentrações se mostraram bem abaixo dos níveis regulatórios, há a possibilidade de reduzir a frequência de amostragem, resultando em economia de custos.

4.2.2 Precisão e exatidão

As concentrações médias (\pm desvio padrão, $N=3$), as recuperações médias (\pm desvio padrão, $N=3$) e os coeficientes de variação (CV) para cada nível de concentração de COEs fortificados nas borrachas são apresentados na Tabela 10. Os valores de precisão (CV%) variaram de 1,66 (DPhT) a 12,8% (DBT), enquanto a exatidão do método (taxas de recuperação) variou entre $70,2 \pm 7,7$ (MBT) e $107,3 \pm 5,7\%$ (TPhT) para os analitos de interesse. Tanto a precisão quanto a exatidão estão em conformidade com as diretrizes do INMETRO (2020) e SANTE (2021). SILVA (2019) e SHEIKH et al. (2020) alcançaram taxas de recuperação variando de 55 a 96% e de 91 a 114%, respectivamente, utilizando amostragem passiva com borracha de silicone Altesil[®] para avaliar a contaminação por butilestânicos (BTs) na coluna d'água.

As recuperações para TPrT (padrão de recuperação) nos ensaios específicos apresentaram variação entre $82,3 \pm 3,7$ e $114,6 \pm 0,2$, também em conformidade com as diretrizes do INMETRO (2020) e SANTE (2021). TPrT rotineiramente tem sido adotado como padrão de recuperação para a análise de COEs. CASTRO et al. (2015) validaram um método analítico para COEs em sedimentos e biota usando TPrT como padrão substituto e obtiveram taxas de recuperação variando de 75,6 a 114,6%. SILVA (2019), ao utilizar borracha de silicone Altesil[®] para analisar BTs, também empregou TPrT como padrão substituto e obteve recuperações variando de 58% a 97%

Tabela 10. Concentração nominal (ng Sn mL⁻¹), concentração quantificada (média±desvio padrão, N=3) (ng Sn mL⁻¹) (a), coeficiente de variação (%) (b) e recuperação (%) (média±desvio padrão, N=3) (c) dos COEs no ensaio de exatidão e precisão.

Compostos	Concentração nominal (ng Sn mL ⁻¹)	Concentração quantificada ^a (ng Sn mL ⁻¹)	CV ^b (%)	Rec. ^c (%)
TPrT	5	5,73±0,2	3,06	114,6±0,2
	100	82,3±3,7	4,44	82,3±3,7
	500	423,3±14,2	3,35	84,7±14,2
MBT	5	4,23±0,2	5,76	84,6±0,2
	100	77,0±5,6	7,23	77,0±5,6
	500	350,7±7,6	2,16	70,2±7,6
DBT	5	4,49±0,6	12,8	89,8±0,6
	100	75,6±2,2	2,91	75,6±2,2
	500	420,0±27,7	6,58	84,0±27,7
TBT	5	4,67±0,2	4,94	93,4±0,2
	100	97,6±2,7	2,75	97,6±2,7
	500	502,5±23,7	4,72	100,5±23,7
MPhT	5	4,03±0,5	12,4	80,6±0,5
	100	75,4±5,5	7,34	75,4±5,5
	500	448,0±15,5	3,45	89,6±15,5
DPhT	5	4,20±0,4	9,81	84,0±0,4
	100	98,7±2,8	2,84	98,7±2,8
	500	465,3±7,7	1,66	93,1±7,8
TPhT	5	5,01±0,5	9,64	100,2±0,5
	100	107,3±5,7	5,32	107,3±5,7
	500	498,2±11,7	2,34	99,6±11,7

4.2.3 Efeito matriz

Ao analisar MBT, DBT, TBT, MPhT e DPhT, juntamente com o padrão de recuperação TPrT, foi observado um efeito de matriz médio (± desvio padrão) de -16,8±6,2; -13,2±5,1; 4,5±3,5; -14,7±7,2; 11,7±5,9 e -16,2±6,6 %, respectivamente (N=3). De acordo com ECONOMOU et al. (2009) e KRUYE et al. (2008), um efeito de matriz dentro da faixa de -20% a +20% é considerado de baixa intensidade, o que não exige uma curva analítica preparada na matriz para a quantificação

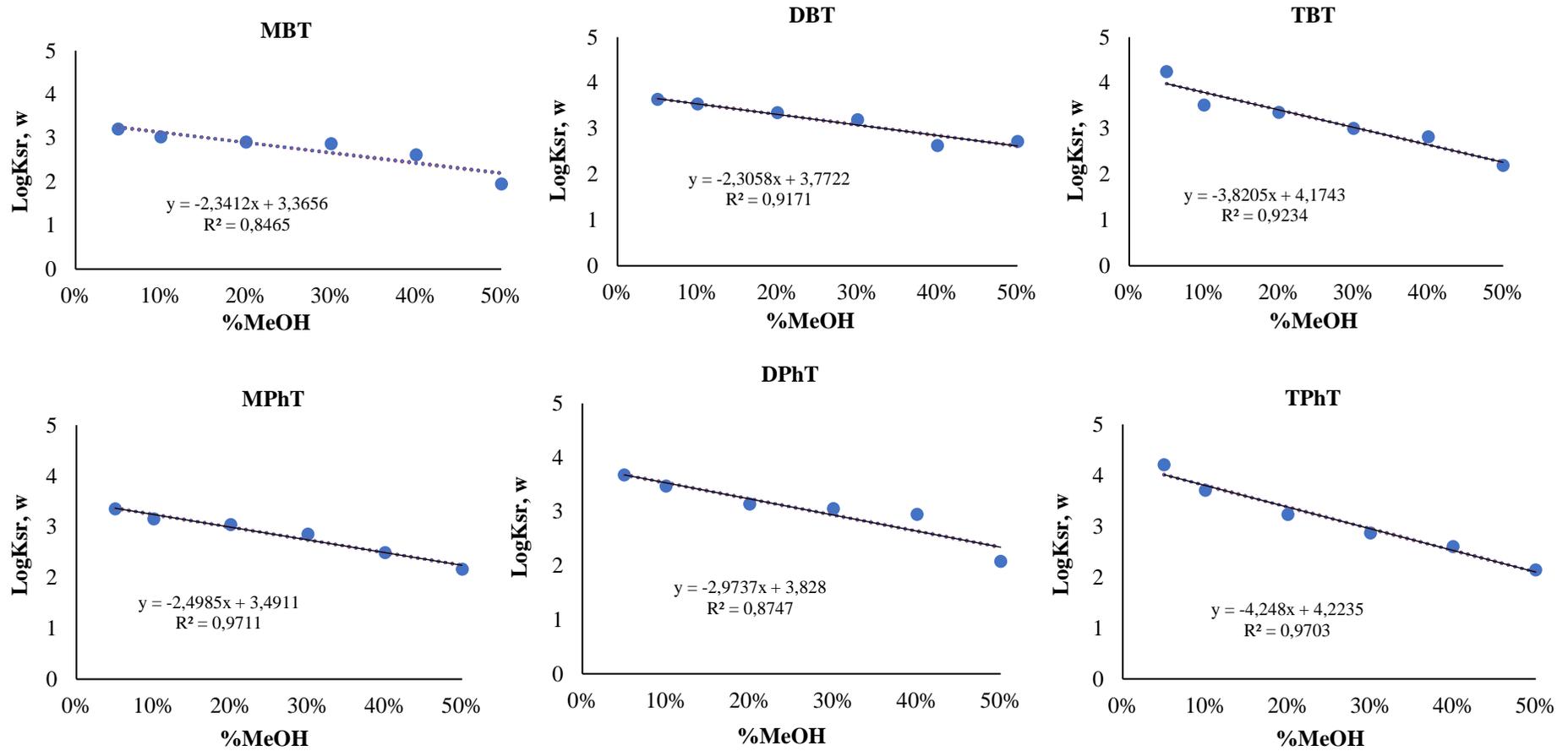
dos analitos. No entanto, um alto efeito de matriz foi detectado para o TPhT ($69,4 \pm 10,6\%$). Infelizmente, nem SILVA (2019), nem SHEIKH et al. (2020) avaliaram o efeito de matriz na análise de BTs na coluna d'água usando borracha de silicone Altesil[®], o que serviria de referência para o presente estudo.

4.3 Coeficiente de partição

Os coeficientes de partição borracha de silicone-água foram determinados pela média dos pontos resultantes da regressão linear das concentrações dos analitos obtidas através do método de co-solvente em função da fração molar de metanol. Os valores médios \pm desvio padrão de $\text{Log } K_{\text{sr,w}}$ foram calculados, fornecendo os seguintes valores: $3,37 \pm 0,1$ para MBT, $3,77 \pm 0,25$ para DBT, $4,17 \pm 0,34$ para TBT, $3,49 \pm 0,32$ para MPhT, $3,83 \pm 0,40$ para DPhT e $4,22 \pm 0,38$ para TPhT (Figura 9).

Embora não tenham sido encontrados estudos utilizando a borracha J-FLEX[®] para quantificar COEs na coluna d'água, os analitos mostraram uma maior afinidade pela J-FLEX[®] quando comparados à borracha Altesil[®]. SILVA (2019) encontrou valores de $\text{Log } K_{\text{sr,w}}$ de 3,65, 3,56 e 2,80 para TBT, DBT e MBT, respectivamente, enquanto SHEIKH et al. (2020) não forneceram os valores de $\text{Log } K_{\text{sr,w}}$. Os coeficientes de partição estimados no presente estudo revelaram relações consistentes com os valores publicados para $\text{Log } K_{\text{ow}}$, confirmando que a partição na borracha de silicone é principalmente determinada pela hidrofobicidade dos analitos. A absorção na borracha de silicone foi identificada como o principal mecanismo que governa a retenção dos analitos no polímero.

Figura 9. Coeficientes de partição borracha de silicone-água ($\text{LogK}_{\text{sr,w}}$) para os COEs em função da porcentagem em volume de metanol (% MeOH).



4.4 Estudo de Caso

4.4.1 Fatores para amostragem

Os CRDs foram analisados nas borrachas de silicone que foram instaladas no campo, revelando que o naftaleno-d8, acenafteno-d10 e fenantreno-d10 não mostraram mais concentrações detectáveis, indicando que esses compostos se dissiparam completamente após um período de implantação de 43 a 49 dias (Tabela 11). Considerando que o Log K_{ow} de TBT, TPhT e seus produtos de degradação está próximo ou abaixo da faixa de Log K_{ow} de acenafteno-d10 e fenantreno-d10, a dissipação completa desses CRDs indicou que os COEs atingiram o equilíbrio no amostrador durante o período de amostragem. O grau de equilíbrio foi confirmado pelo coeficiente de equilíbrio (DEQ), que atingiu valores de 1 para DBT, MBT, MPhT e DPhT, de 0,97 a 1,00 para TBT de 0,95 a 1 para TPhT durante os eventos de amostragem (Tabela 12).

Tabela 11. Fração experimental de CRD retida no amostrador (f) durante os respectivos períodos de amostragem. Naf-d8 – naftaleno-d8, Ace-d10 - Acenafteno-d10, Fen-d10 - Fenantreno-d10, Cri-d12 - Criseno-d12, Per-d12 - Perileno-d12, PCB30, PCB112, PCB 198.

Período Amostrador	Fração do CRD retida no amostrador (f)							
	Naf-d8	Ace-d10	Fen-d10	Cri-d12	PCB30	Per-d12	PCB 112	PCB 198
S1	0,00	0,00	0,00	0,50	0,52	0,84	1,03	1,04
S2	0,00	0,00	0,00	0,48	0,48	0,70	0,79	1,00
S3	0,00	0,00	0,00	0,43	0,48	0,50	0,96	0,97
S4	0,00	0,00	0,00	0,42	0,46	0,39	0,92	0,92
S5	0,00	0,00	0,00	0,54	0,55	0,68	0,96	0,99
S6	0,00	0,00	0,00	0,54	0,58	0,86	1,03	1,03
S7	0,00	0,00	0,00	0,57	0,63	0,81	0,98	1,08
S8	0,00	0,00	0,00	0,59	0,59	0,74	1,07	1,03

Tabela 12. Grau de equilíbrio (DEQ) dos analitos em cada período de amostragem

Amostragem	TBT	DBT	MBT	MPhT	DPhT	TPhT
S1	0,98	1,00	1,00	1,00	1,00	0,97
S2	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99
S3	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
S4	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
S5	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99
S6	0,98	1,00	1,00	1,00	1,00	0,96
S7	0,97	1,00	1,00	1,00	1,00	0,95
S8	0,98	1,00	1,00	1,00	1,00	0,96

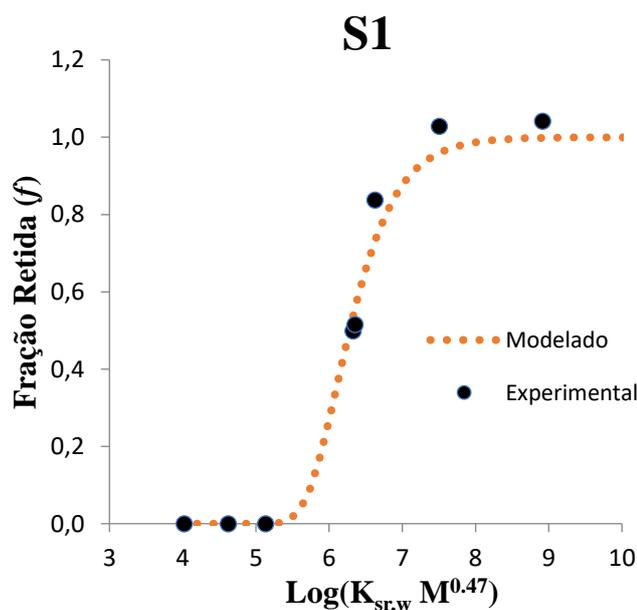
Por meio da regressão não linear de mínimos quadrados (NLS), um modelo de f pode ser ajustado aos valores experimentais usando o fator de proporcionalidade B como uma variável ajustável. Um exemplo do ajuste experimental e modelado de f é representado na Figura 10, os outros podendo ser observado na Figura S1 nos anexos, enquanto os valores experimentais de f para os períodos de amostragem são mostrados na Tabela 11. Como na prática a área superficial (A) é igual em todos os períodos amostrais para os CRDs e os compostos alvo, BA é usada como uma variável ajustável em vez de B (BOOIJ e SMEDES, 2010). A incerteza de BA ($cv(BA)$) pode ser estimada a partir das discrepâncias residuais entre os valores experimentais e modelados de f , tendo variado entre 0,14 e 0,22 (Tabela 13), o que indicou uma baixa discrepância entre os valores experimentais e modelados de f (BOOIJ e SMEDES, 2010). As taxas de amostragem variaram entre 5,0 e 11,8 L d⁻¹, com volumes amostrados variando de 243 a 529 L (Tabela 13), indicando um volume de água condizente com o sistema estuarino de Santos, que é classificado como moderadamente estratificado, com um ciclo de maré diurno (amplitude de 0,4 m na quadratura a 1,85 m na sizígia) e uma velocidade média de corrente de 50 cm/s (ROVERSI et al., 2016). Em um contexto semelhante, SILVA (2019) encontrou valores de R_s variando de 10,8 a 33,4 L d⁻¹ usando amostragem passiva à base de borracha de silicone Altesil[®] para analisar BTs em um sistema estuarino, onde TBT, DBT e MBT atingiram o equilíbrio após 56 dias (8 semanas) de implantação. Infelizmente, SHEIKH et al. (2020) não forneceram esse tipo de informação em seu estudo usando amostragem passiva à base de borracha de silicone Altesil[®] para analisar BTs. Por outro lado, VRANA et al. (2019) analisaram PAHs ($\text{Log}K_{\text{sr,w}} < 5,3$) usando amostragem passiva à base de borracha Altesil[®] em um rio na região de South Moravian, República Tcheca. Os analitos atingiram o equilíbrio após 56 dias de exposição, com R_s de 44,7 L d⁻¹. PROKEŠ et al. (2012)

também investigaram PAHs, PCBs e praguicidas organoclorados (OCPs) em um rio da República Tcheca usando amostragem passiva à base de borracha Altesil® e registraram taxas de amostragem variando de 10,5 a 14 L d⁻¹ após 28 dias de implantação.

Tabela 13. Massa do amostrador (g), fator de proporcionalidade (B) x área do amostrador (A)^a, incerteza do fator de proporcionalidade (cvBA)^b, taxa de amostragem (Rs) (L d⁻¹)^c e o volume total de água amostrada (L)^d para cada período de amostragem.

Amostragem	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
Massa Amost. (g)	4,8	4,6	4,7	4,6	4,8	4,8	4,5	4,6
^a BA	104,4	134,2	171,7	158,1	126,0	90,7	72,5	96,0
^b cvBA	0,14	0,14	0,17	0,18	0,12	0,19	0,13	0,22
^c Rs (L d ⁻¹)	7,1	9,2	11,8	10,8	8,6	6,2	5,0	6,6
^d Vol.Amost. (L)	307	423	529	498	388	286	243	283

Figura 10. Fração experimental e modelada (*f*) versus LogK_{sr,w} M^{0.47} dos CRDs durante o primeiro período de amostragem.



4.4.2 Concentração livremente dissolvida

As concentrações de TBT, DBT e MBT medidas em condições *in situ* do Sistema Estuarino de Santos e São Vicente (SSES) variaram de 126,4 e 707,7 pg Sn L⁻¹ para TBT, 387,6 e 4688,5 pg Sn L⁻¹ para DBT, e 1133,7 e 2518,7 pg Sn L⁻¹ para MBT, enquanto TPhT, DPhT e MPhT estiveram <LD em todos os períodos de amostragem (Tabela 14).

Tabela 14. Concentração livremente dissolvida de COEs (C_w) e recuperação (%) do tripropilestanho (TPrT) nos distintos períodos amostrais no Sistema Estuarino de Santos e São Vicente.

Amostragem	TBT	DBT	MBT	COEs (C_w)			TPrT (%)
				MPhT	DPhT	TPhT	
S1	126,4	387,6	1133,7	< LD	< LD	< LD	83,21
S2	153,7	609,9	1159,2	< LD	< LD	< LD	81,21
S3	141,3	497,1	1508,6	< LD	< LD	< LD	75,91
S4	126,9	494,9	1452,9	< LD	< LD	< LD	72,41
S5	187,1	635,0	1149,8	< LD	< LD	< LD	69,16
S6	174,1	539,9	1664,8	< LD	< LD	< LD	98,52
S7	345,0	4688,5	2518,7	< LD	< LD	< LD	106,25
S8	707,7	725,2	1519,6	< LD	< LD	< LD	105,25

Os valores encontrados indicam que os COEs provavelmente são provenientes de aportes antigos, uma vez que em todos os períodos de amostragem foram observados maiores valores de C_w para os produtos de degradação do que para o TBT (Índice de Degradação de Butilestânicos – IDB >1). Apesar de não terem sido analisados em água, COEs foram detectados anteriormente em sedimentos do SSES, com concentrações variando de 1,1 a 688 ng Sn g⁻¹ para TBT, 1,8 a 304 ng Sn g⁻¹ para DBT e 2,2 a 808 ng Sn g⁻¹ para MBT (ABREU et al., 2020). Além disso, os autores identificaram o fenômeno de imposex nessa área, destacando os efeitos da presença generalizada de TBT. Essa concentração dos metabolitos do TBT provavelmente é oriunda de processos de dessorção dos sedimentos da região, principal compartimento de reserva de COEs, que sofrem processos provenientes de ações naturais ou antropogênicas (dragagem) que permitem a redistribuição dos contaminantes para a coluna d'água (TORRES et al., 2009).

As amostragens se mantiveram consistentes ao longo dos intervalos de dias, exceto na amostragem S7 para TBT, DBT e MBT, e S8 para TBT, onde foram observados valores discrepantes em comparação com as outras amostragens. Os fatores ambientais não sofreram mudanças abruptas durante esse período de amostragem, portanto, essas C_w não foram afetadas por algum fator ambiental, visto que os dados de temperatura da água variaram entre 20,7 e 25,5 °C, temperatura do ar entre 18 e 31 °C e a salinidade entre 32 e 34 ao longo das amostragens (Tabela 15).

Tabela 15. Dados ambientais medidos durante a instalação e remoção dos amostradores no SSES.

Período Amostr	Data Instal./Retir.	Temp (água) °C	Temp (ar) °C	Salinidade	Nº de dias
S1	06/10/2021	23,5	23	33	0
S2	19/11/2021	20,7	22	34	43
S3	04/01/2022	25,5	25	32	46
S4	18/02/2022	25	31	33	45
S5	05/04/2022	24	25	32	46
S6	20/05/2022	23	18	32	45
S7	05/07/2022	22	19	33	46
S8	23/08/2022	22	19	33	49
	05/10/2022	22	20	33	43

Os níveis de TBT detectados na coluna d'água do SSES estavam abaixo dos limites estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 357/2005 (CONAMA, 2005), que são fixados em 3650 pg Sn L⁻¹ e 135000 pg Sn L⁻¹ para águas salinas/salgadas das classes I e II, respectivamente. No entanto, de acordo com a classificação proposta pela OSPAR (2011), o SSES pode ser enquadrado na classe C (níveis de TBT entre 93 e 1860 pg Sn L⁻¹) com base nos níveis de TBT na água. Comparando os resultados com outros estudos, os níveis de COEs foram semelhantes/maiores do que os detectados por SHEIKH et al. (2020) ao longo da costa de Zanzibar, Tanzânia (TBT - 500 a 900 pg Sn L⁻¹; DBT - <LD a 500 pg Sn L⁻¹; MBT <LD), e menores do que os relatados por FØLSVIK et al. (2000) no fiorde de Oslo, Noruega (MBT - 400 a 5300 ng Sn L⁻¹; DBT - 700 a 6100 ng Sn L⁻¹; TBT - 600 a 9900 ng Sn L⁻¹) usando amostragem convencional de água.

Estudos realizados na China por GAO *et al.*, (2013, 2017) quantificaram os níveis de BTs em matrizes aquosas, onde os metabólitos do TBT apresentaram uma maior frequência de detecção e níveis de concentração maiores. Os autores relacionaram as maiores concentrações dos metabólitos a outras fontes de contaminação, como esgoto urbano e efluentes industriais, e não necessariamente a degradação do TBT. CHAHINIAN *et al.*, (2013) também observou o predomínio de metabólitos (IDB > 1), indicando uma possível degradação do TBT de aportes recentes ou uma contaminação antiga. Entretanto, diversos estudos têm detectado níveis significativos de COEs em diversas matrizes ambientais, indicando que está problemática está longe de ser resolvida (OLIVEIRA et al., 2020). Além disso, PAZ-VILLARRAGA et al. (2022)

identificou que o TBT ainda aparece em formulações de tintas anti-incrustantes registradas para uso. Da mesma forma, UC-PERAZA et al. (2022) identificou que tintas à base de TBT continuam sendo fabricadas nos EUA pela Sea Hawk[®] e exportadas para diversos países ao longo do mundo. Além disso, sua presença em embalagens de alimentos, especialmente em recipientes multicamadas com revestimento de plástico (por exemplo, Tetra Brik[®]) poderia causar a contaminação dos alimentos e, por fim, de ambientes aquáticos (MANDRILE et al., 2020).

Conforme exposto acima, fica evidente a importância do monitoramento contínuo desse contaminante pois, em termos gerais, o Porto de Santos, o maior porto da América do Sul, está localizado no estuário homônimo e é responsável por 30% do comércio de importação do Brasil, com uma movimentação de cargas superior a 130 milhões de toneladas por ano (Porto de Santos, 2020). Nas áreas circundantes, há intensa atividade de marinas e estaleiros, que realizam a manutenção, tanto de embarcações de pesca, quanto de iates de luxo (BURUAEM et al., 2013).. Sendo assim, essa medida é significativa uma vez que reflete a quantidade do analito disponível no ecossistema aquático, proporcionando uma compreensão crucial da biodisponibilidade desses compostos, bem como do potencial impacto que podem exercer sobre a biota aquática. No entanto, essa é uma tarefa desafiadora e, em muitos casos, impraticável, especialmente quando se trata de compostos hidrofóbicos (ALLAN et al., 2016). Diante disso, a amostragem passiva é uma ótima ferramenta para análises desses contaminantes, em função da sua praticidade, custo acessível e habilidade de mensurar a C_w .

5 CONCLUSÕES

Quanto ao método otimizado de amostragem passiva à base de borracha de silicone J-FLEX[®], a validação comprovou a sua eficácia para avaliar compostos organoestânicos (COEs) na coluna d'água de ecossistemas de água salinas/salobras. A metodologia desenvolvida apresentou boa linearidade, precisão e exatidão. Os valores de LD e LQ demonstraram boa sensibilidade, possibilitando a quantificação e detecção abaixo dos níveis de referência das diretrizes de qualidade da água. Exceto para TPhT, todos os analitos apresentaram um efeito de matriz negligenciável, permitindo a quantificação usando curvas analíticas preparadas em solventes em áreas onde o uso de tintas à base de fenilestânicos ou praguicidas à base de compostos organoestânicos não é relevante. Os coeficientes de partição borracha-água estimados mostraram uma forte correlação com os K_{ow} específico de cada analito. Durante o estudo de caso, as taxas de amostragem foram suficientes para atingir o equilíbrio dos analitos na borracha em cerca de 6 semanas de implantação, permitindo a quantificação de COEs livremente dissolvidos em níveis de $\mu\text{g Sn L}^{-1}$ em uma coluna d'água estuarina. As concentrações livremente dissolvidas (C_w) encontram-se abaixo dos limites estabelecidos pela norma brasileira; no entanto, os impactos dessas concentrações na biota são incertos conforme as diretrizes internacionais.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

- Conduzir a análise de dois anos de coleta para quantificar as concentrações de Biocidas de Reforço no estuário de Santos e São Vicente (SP).
- Publicar os resultados ambientais deste estudo no estuário de Santos e São Vicente (SP), abrangendo dois anos de coleta.
- Publicar os resultados de COEs e Biocidas de Reforço na coluna de água do estuário de Rio Grande (RS).
- Publicar os resultados das concentrações de COEs e Biocidas de Reforço na coluna de água em Vitória (ES), obtidos ao longo de dois anos de coleta.

ABREU, F. E. L. et al. Are antifouling residues a matter of concern in the largest South American port? **Journal of Hazardous Materials**, v. 398, p. 122937, nov. 2020.

ALLAN, I. J. et al. Field Performance of Seven Passive Sampling Devices for Monitoring of Hydrophobic Substances. **Environmental Science & Technology**, v. 43, n. 14, p. 5383–5390, 15 jul. 2009.

ALLAN, I. J. et al. Photodegradation of PAHs in passive water samplers. **Marine Pollution Bulletin**, v. 105, n. 1, p. 249–254, abr. 2016.

ALZIEU, C. Environmental impact of TBT: the French experience. **Science of The Total Environment**, TBT Costs and Benefits- A. v. 258, n. 1, p. 99–102, 21 ago. 2000.

ANASTASIOU, T. I. et al. Imposex and organotin compounds in ports of the Mediterranean and the Atlantic: Is the story over? **Science of The Total Environment**, v. 569–570, p. 1315–1329, nov. 2016.

ARNOLD, C. G. et al. Aqueous Speciation and 1-Octanol–Water Partitioning of Tributyl- and Triphenyltin: Effect of pH and Ion Composition. **Environmental Science & Technology**, v. 31, n. 9, p. 2596–2602, 1 set. 1997.

AUGUSTO, F.; ANDRADE, J. C. D.; CUSTODIO, R. Faixa linear de uma curva de calibração. **Revista Chemkeys**, n. 3, p. 1–8, 17 set. 2018.

BIANCHI, F. et al. A Fast and Effective Routine Method Based on SPME and GC/ICP-MS for the Monitoring of Organotin Compounds in Surface and Sea Water. **Current Analytical Chemistry**, v. 6, n. 3, p. 223–227, 1 jul. 2010.

BOOIJ, K.; SMEDES, F. An Improved Method for Estimating in Situ Sampling Rates of Nonpolar Passive Samplers. **Environmental Science & Technology**, v. 44, n. 17, p. 6789–6794, 1 set. 2010.

BOOIJ, K.; SMEDES, F.; VAN WEERLEE, E. M. Spiking of performance reference compounds in low density polyethylene and silicone passive water samplers. **Chemosphere**, v. 46, n. 8, p. 1157–1161, mar. 2002.

BOOIJ, K.; VRANA, B.; HUCKINS, J. N. Chapter 7 Theory, modelling and calibration of passive samplers used in water monitoring. Em: **Comprehensive Analytical Chemistry**. [s.l.] Elsevier, v. 48p. 141–169, mar. 2007.

BURUAEM, L. M. et al. Integrated quality assessment of sediments from harbour areas in Santos-São Vicente Estuarine System, Southern Brazil. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, Pressures, Stresses, Shocks and Trends in Estuarine Ecosystems. v. 130, p. 179–189, 20 set. 2013.

CAMPILLO, N. et al. Speciation of organotin compounds in waters and marine sediments using purge-and-trap capillary gas chromatography with atomic emission detection. **Analytica Chimica Acta**, v. 525, n. 2, p. 273–280, nov. 2004.

- CASSIANO, N. M. et al. Validação em métodos cromatográficos para análises de pequenas moléculas em matrizes biológicas. **Química Nova**, v. 32, n. 4, p. 1021–1030, 2009.
- CASTRO, Í. B. et al. Environmental matrices effect in butyltin determinations by GC/MS. **Ecotoxicology and Environmental Contamination**, v. 10, n. 1, p. 47–53, 22 set. 2015.
- CASTRO, Í. B.; WESTPHAL, E.; FILLMANN, G. Tintas anti-incrustantes de terceira geração: novos biocidas no ambiente aquático. **Química Nova**, v. 34, p. 1021–1031, 2011.
- CEULEMANS, M. Speciation of organotin in environmental sediment samples. **Talanta**, v. 46, n. 3, p. 395–405, jul. 1998.
- CHAHINIAN, N. et al. Temporal and spatial variability of organotins in an intermittent Mediterranean river. **Journal of Environmental Management**, v. 128, p. 173–181, out. 2013.
- CHEN, C. et al. Organotin contamination in commercial and wild oysters from China: Increasing occurrence of triphenyltin. **Science of The Total Environment**, v. 650, p. 2527–2534, fev. 2019.
- CHUI, Q. S. H.; ZUCCHINI, R. R.; LICHTIG, J. Qualidade de medições em química analítica. Estudo de caso: determinação de cádmio por espectrofotometria de absorção atômica com chama. **Química Nova**, v. 24, n. 3, p. 374–380, jun. 2001.
- COLE, R. F. et al. Trends in the analysis and monitoring of organotins in the aquatic environment. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, v. 8, p. 1–11, nov. 2015.
- CONAMA 357, 2005. Resolução de 17 de março de 2005. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Disponível em: conama.mma.gov.br/?option=com_sisconama&task=arquivo.download&id=450 - Acesso em: 8 out. 2023
- CUADROS-RODRÍGUEZ, L. et al. Calibration in chemical measurement processes: I. A metrological approach. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 195–206, abr. 2001.
- DANZER, K. **Analytical chemistry: theoretical and metrological fundamentals**. Berlin ; New York: Springer, 2007.
- ECONOMOU, A. et al. Determination of multi-class pesticides in wines by solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, n. 31, p. 5856–5867, jul. 2009.
- FELIZZOLA, J. F. (2005). Especificação de compostos butílicos estanho em sedimentos superficiais da baía de todos os santos. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- FERNANDEZ, M. A. et al. Imposed and surface sediment speciation: A combined approach to evaluate organotin contamination in Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil. **Marine Environmental Research**, v. 59, n. 5, p. 435–452, jun. 2005.
- FØLSVIK, N.; BREVIK, E. M.; BERGE, J. A. Monitoring of organotin compounds in seawater using semipermeable membrane devices (SPMDs)—tentative results. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 2, n. 4, p. 281–284, 2000.

FROMME, H. et al. Occurrence of organotin compounds in house dust in Berlin (Germany). **Chemosphere**, v. 58, n. 10, p. 1377–1383, mar. 2005.

GADD, G. M. Microbial interactions with tributyltin compounds: detoxification, accumulation, and environmental fate. **Science of The Total Environment**, v. 258, n. 1–2, p. 119–127, ago. 2000.

GALLEGO-GALLEGOS, M. et al. A new application of imprinted polymers: Speciation of organotin compounds. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, n. 20, p. 3400–3407, maio 2010.

GAO, J.-M. et al. Occurrence of organotins in the Yangtze River and the Jialing River in the urban section of Chongqing, China. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 185, n. 5, p. 3831–3837, maio 2013.

GAO, J.-M. et al. Spatiotemporal distribution and risk assessment of organotins in the surface water of the Three Gorges Reservoir Region, China. **Chemosphere**, v. 171, p. 405–414, mar. 2017.

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

HE, H. et al. Ultrasensitive determination of organotin compounds in plastic food packaging and edible oils by sheathless capillary electrophoresis-electrospray ionization-mass spectrometry. **The Analyst**, v. 145, n. 6, p. 2286–2296, 2020.

HOCH, M. Organotin compounds in the environment — an overview. **Applied Geochemistry**, v. 16, n. 7, p. 719–743, 1 jun. 2001.

HUCKINS, J. N. et al. Development of the Permeability/Performance Reference Compound Approach for In Situ Calibration of Semipermeable Membrane Devices. **Environmental Science & Technology**, v. 36, n. 1, p. 85–91, 1 jan. 2002.

HUCKINS, J. N.; PETTY, J. D.; BOOIJ, K. **Monitors of organic chemicals in the environment: semipermeable membrane devices**. New York: Springer, 2006.

INMETRO, 2020 – Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (2020). Orientação sobre validação de métodos de ensaios químicos, DOQ-CGRE-008. <doq-cgre-8_09.pdf (inmetro.gov.br)> - Acesso em: 8 janeiro. 2022

JENKE, D. R. Guidelines for the Design, Implementation, and Interpretation of Validations for Chromatographic Methods used to Quantitate Leachables/Extractables in Pharmaceutical Solutions. **Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies**, v. 27, n. 20, p. 3141–3176, jan. 2004.

KNUTSSON, J. Passive sampling for monitoring of inorganic pollutants in water. [s.d.].

KRULL, I. S.; SWARTZ, M. Analytical Method Development and Validation for the Academic Researcher. **Analytical Letters**, v. 32, n. 6, p. 1067–1080, jan. 1999.

KRUBE, A. et al. Matrix effects in pesticide multi-residue analysis by liquid chromatography–mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1187, n. 1–2, p. 58–66, abr. 2008.

KUCHARSKI, D. et al. Fit-for-Purpose Assessment of QuEChERS LC-MS/MS Methods for Environmental Monitoring of Organotin Compounds in the Bottom Sediments of the Odra River Estuary. **Molecules**, v. 27, n. 15, p. 4847, 28 jul. 2022.

LANGSTON, W. J.; POPE, N. D. Determinants of TBT adsorption and desorption in estuarine sediments. **Marine Pollution Bulletin**, v. 31, n. 1–3, p. 32–43, jan. 1995.

LEE, C.-C. et al. Health risk assessment of the intake of butyltin and phenyltin compounds from fish and seafood in Taiwanese population. **Chemosphere**, v. 164, p. 568–575, dez. 2016.

LIU, F. et al. Organotins in fish, shrimp, and cephalopods from the Pearl River Estuary, China: Dietary exposure risk to Indo-Pacific humpback dolphin and human. **Science of The Total Environment**, v. 903, p. 166634, dez. 2023.

LYRIO, M. et al. Comparando a eficiência analítica das técnicas FTIR, UV-VIS, CLAE-DAD e ESI(+)MS no estudo de corantes alimentares. **Química Nova**, 2023.

MANDRILE, L. et al. Migration study of organotin compounds from food packaging by surface-enhanced Raman scattering. **Talanta**, v. 220, p. 121408, dez. 2020.

METCALFE, C. D. et al. Methods for the analysis of endocrine disrupting chemicals in selected environmental matrixes. **Environmental Research**, v. 206, p. 112616, abr. 2022.

MICHAUD, M.-H.; PELLETIER, É. Sources and fate of butyltins in the St. Lawrence Estuary ecosystem. **Chemosphere**, v. 64, n. 7, p. 1074–1082, ago. 2006.

NAMIEŚNIK, J. et al. Passive sampling and/or extraction techniques in environmental analysis: a review. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 381, n. 2, p. 279–301, jan. 2005.

OLIVEIRA, D. D. D.; ROJAS, E. G.; FERNANDEZ, M. A. D. S. Should TBT continue to be considered an issue in dredging port areas? A brief review of the global evidence. **Ocean & Coastal Management**, v. 197, p. 105303, nov. 2020.

OLIVEIRA, H. D. V. D. et al. Alterações nas características químicas de um Argissolo Vermelho-Amarelo irrigado com efluente de piscicultura, em ambiente protegido. **Revista agrombiente online**, v. 3, n. 1, p. 9, 19 maio 2010.

OMAE, I. Chemistry and Fate of Organotin Antifouling Biocides in the Environment. Em: KONSTANTINOU, I. K. (Ed.). **Antifouling Paint Biocides**. de livros O Manual de Química Ambiental. Berlin, Heidelberg: Springer, 2006. p. 17–50.

OSPAR, 2011. Background Document on Organic Tin Compounds, Hazards Substances Water. OSPAR Commission. Publication Number: 535/2011, ISBN 978-1-907390-76-0

PASCHOAL, J. A. R. et al. Validação de métodos cromatográficos para a determinação de resíduos de medicamentos veterinários em alimentos. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 1190–1198, 2008.

PAZ-VILLARRAGA, C. A.; CASTRO, Í. B.; FILLMANN, G. Biocides in antifouling paint formulations currently registered for use. **Environmental Science and Pollution Research International**, v. 29, n. 20, p. 30090–30101, abr. 2022.

PELLERITO, C. et al. Biological activity studies on organotin(IV) $n+$ complexes and parent compounds. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 691, n. 8, p. 1733–1747, abr. 2006.

PROKEŠ, R.; VRANA, B.; KLÁNOVÁ, J. Levels and distribution of dissolved hydrophobic organic contaminants in the Morava river in Zlín district, Czech Republic as derived from their accumulation in silicone rubber passive samplers. **Environmental Pollution**, v. 166, p. 157–166, jul. 2012.

RASTKARI, N. et al. Single-walled carbon nanotubes as solid-phase microextraction adsorbent for the determination of low-level concentrations of butyltin compounds in seawater. **Analytica Chimica Acta**, v. 662, n. 1, p. 90–96, mar. 2010.

RIBANI, M. et al. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771–780, out. 2004.

RÜDEL, H. Case study: bioavailability of tin and tin compounds. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, Special Issue on Methodologies for Assessing Exposures to Metals: Speciation, Bioaccessibility and Bioavailability in the Environment, Food and Feed. v. 56, n. 1, p. 180–189, 1 set. 2003.

RUSINA, T. P. et al. Calibration of Silicone Rubber Passive Samplers: Experimental and Modeled Relations between Sampling Rate and Compound Properties. **Environmental Science & Technology**, v. 44, n. 1, p. 362–367, 1 jan. 2010.

SADIGHARA, P. et al. The organotin contaminants in food: Sources and methods for detection: A systematic review and meta-analysis. **Food Chemistry: X**, v. 12, p. 100154, dez. 2021.

SANTE, 2021. Analytical Quality Control and Method Validation Procedures for Pesticide Residues Analysis in Food and Feed. (SANTE 11312/2021). < microsoft word - sante_11312_2021.docx (eurl-pesticides.eu) >.

SHABIR, G. A. Validation of high-performance liquid chromatography methods for pharmaceutical analysis. **Journal of Chromatography A**, v. 987, n. 1–2, p. 57–66, fev. 2003.

SHAM, R. C. et al. Occurrence and trophic magnification profile of triphenyltin compounds in marine mammals and their corresponding food webs. **Environment International**, v. 137, p. 105567, abr. 2020.

SHEIKH, M. A. et al. Potential of silicone passive sampler for Tributyltin (TBT) detection in tropical aquatic systems. **Regional Studies in Marine Science**, v. 35, p. 101171, mar. 2020.

SILVA, J. N. L. (2019). Amostradores Passivos como Ferramenta de Avaliação da Biodisponibilidade de Compostos Organoestânicos em Água. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química e Tecnologia das Atividades Agropecuárias, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, RS, Brasil

SMEDES, F. et al. Polymer–Water Partition Coefficients of Hydrophobic Compounds for Passive Sampling: Application of Cosolvent Models for Validation. **Environmental Science & Technology**, v. 43, n. 18, p. 7047–7054, 15 set. 2009.

SMEDES, F.; BAKKER, D.; DE WEERT, J. The use of passive sampling in WFD monitoring. 2010.

SMEDES, F.; BOOIJ, K. **Guidelines for passive sampling of hydrophobic contaminants in water using silicone rubber samplers**. Copenhagen: International Council for the Exploration of the Sea, 2012.

SOBOTKA, J.; SMEDES, F.; VRANA, B. Performance comparison of silicone and low-density polyethylene as passive samplers in a global monitoring network for aquatic organic contaminants. **Environmental Pollution**, v. 302, p. 119050, jun. 2022.

THOMPSON, M.; ELLISON, S. L. R.; WOOD, R. Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, n. 5, p. 835–855, 1 jan. 2002.

TOLOSA, I.; READMAN, J. W. Simultaneous analysis of the antifouling agents: tributyltin, triphenyltin and IRGAROL 1051 in marina water samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 335, n. 3, p. 267–274, dez. 1996.

UC-PERAZA, R. G.; CASTRO, Í. B.; FILLMANN, G. An absurd scenario in 2021: Banned TBT-based antifouling products still available on the market. **Science of The Total Environment**, v. 805, p. 150377, jan. 2022.

VELTMAN, K. et al. Organotin accumulation in an estuarine food chain: Comparing field measurements with model estimations. **Marine Environmental Research**, v. 61, n. 5, p. 511–530, jun. 2006.

VIANA, J. L. M.; MENEGÁRIO, A. A.; FOSTIER, A. H. Preparation of environmental samples for chemical speciation of metal/metalloids: A review of extraction techniques. **Talanta**, v. 226, p. 122119, maio 2021.

VRANA, B. et al. Field performance of the Chemcatcher passive sampler for monitoring hydrophobic organic pollutants in surface water. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 12, n. 4, p. 863, 2010.

VRANA, B. et al. Chasing equilibrium passive sampling of hydrophobic organic compounds in water. **Science of The Total Environment**, v. 664, p. 424–435, maio 2019.

VRANA, B.; SMEDES, F.; HILSCHEROVÁ, K. Passive Sampling of Waterborne Contaminants. Em: SEILER, T.-B.; BRINKMANN, M. (Eds.). **In Situ Bioavailability and Toxicity of Organic Chemicals in Aquatic Systems**. Methods in Pharmacology and Toxicology. New York, NY: Springer US, 2020. p. 29–63.

YATES, K. et al. Passive sampling: partition coefficients for a silicone rubber reference phase. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 9, n. 10, p. 1116, 2007.

ZABIEGAŁA, B. et al. Passive sampling as a tool for obtaining reliable analytical information in environmental quality monitoring. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 396, n. 1, p. 273–296, jan. 2010.

ZHANG, X. et al. Organotins Remain a Serious Threat to the Indo-Pacific Humpback Dolphins in the Pearl River Estuary. **Environmental Science & Technology**, v. 56, n. 18, p. 13046–13057, 20 set. 2022.

ZHU, S. et al. Extraction of tributyltin by magnetic molecularly imprinted polymers. **Microchimica Acta**, v. 180, n. 7–8, p. 545–553, jun. 2013.

8 ANEXOS

Figura S1. Fração retirada dos CRDs (f) experimentais e modelados de todos os períodos amostrais de S2 a S8.

