

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA (PPGQUIM)

JOSÉ LUCAS MARTINS VIANA

**DISTRIBUIÇÃO DE AGENTES ANTI-INCRUSTANTES DE 3ª GERAÇÃO EM
DISTINTOS COMPARTIMENTOS AMBIENTAIS DA REGIÃO PORTUÁRIA DE
SÃO LUÍS, MARANHÃO**

São Luís

2019

JOSÉ LUCAS MARTINS VIANA

**DISTRIBUIÇÃO DE AGENTES ANTI-INCRUSTANTES DE 3ª GERAÇÃO EM
DISTINTOS COMPARTIMENTOS AMBIENTAIS DA REGIÃO PORTUÁRIA DE
SÃO LUÍS, MARANHÃO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química com área de concentração em Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Márcio Aurélio Pinheiro Almeida

São Luís

2019

Viana, José Lucas Martins.

DISTRIBUIÇÃO DE AGENTES ANTI-INCRUSTANTES DE 3ª GERAÇÃO EM DISTINTOS COMPARTIMENTOS AMBIENTAIS DA REGIÃO PORTUÁRIA DE SÃO LUÍS, MARANHÃO / José Lucas Martins Viana. - 2019. 128 f.

Orientador(a): Márcio Aurélio Pinheiro Almeida.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Química/ccet, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2019.

1. Água intersticial. 2. Anti-incrustante. 3. Sedimentos. I. Almeida, Márcio Aurélio Pinheiro. II. Título.

JOSÉ LUCAS MARTINS VIANA

**DISTRIBUIÇÃO DE AGENTES ANTI-INCRUSTANTES DE 3ª GERAÇÃO EM
DISTINTOS COMPARTIMENTOS AMBIENTAIS DA REGIÃO PORTUÁRIA DE
SÃO LUÍS, MARANHÃO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química com área de concentração em Química Analítica.

Dissertação aprovada em: ____/____/____

Banca Examinadora:

Dr. Márcio Aurélio Pinheiro Almeida (Orientador)
Universidade Federal do Maranhão (UFMA – PPGQUIM)

Dr^a. Gilvanda Silva Nunes
Universidade Federal do Maranhão (UFMA – PPGQUIM) (Membro interno)

Dra. Teresa Cristina Rodrigues dos Santos Franco
Universidade Federal do Maranhão (UFMA – PPGEA) (Membro externo)

AGRADECIMENTOS

Agradeço, em primeiro lugar à minha mãe, pelo apoio incondicional durante este projeto, me fornecendo todos os meios necessários para que eu pudesse me dedicar exclusivamente a isto.

Agradeço à professora Dra. Teresa Cristina R. dos S. Franco por tudo, não somente neste trabalho, mas por absolutamente tudo relacionado à minha vida acadêmica, por ter confiado em mim e por ter me dado todo o suporte acadêmico necessário e por sempre estar presente mesmo quando não podia.

Agradeço ao meu orientador Dr. Márcio Aurélio Pinheiro Almeida por ter aceito me orientar e por confiar em mim durante as etapas deste trabalho. Muito obrigado mesmo!

Agradeço aos meus colegas de LAEC: Virgínia, Heloana, Marta, Marisa, Sara e Igor, que me acompanharam nesses quatro anos de laboratório. Meu muito obrigado a vocês, em especial à minha irmã, que também é colega de trabalho, Sara, que foi peça fundamental na execução dos experimentos descritos neste trabalho.

Agradeço ao Laboratório de Microcontaminantes Aquáticos e Ecotoxicologia Aquática da Universidade Federal do Rio Grande (FURG), pelas análises de teor de carbono orgânico e granulometria das amostras de sedimentos utilizadas neste trabalho.

Agradeço à EMAP pela permissão de coleta nas dependências do Porto do Itaqui e Terminal da Ponta da Espera, bem como por toda ajuda logística e de segurança durante as coletas.

Agradeço à Universidade Federal do Maranhão por toda a estrutura oferecida para que eu pudesse desenvolver esta pesquisa. Agradeço também à FAPEMA pela bolsa de mestrado concedida durante esses últimos dois anos.

Agradeço aos meus amigos de vida Amanda, Charlienne, Enderson, Hanna, Raynara e Wanessa simplesmente por existirem na minha vida e serem pessoas que sempre fazem meus dias mais alegres mesmo quando pensamos que isso não seria possível.

Agradeço aos meus amigos que a UFMA me proporcionou: Elaine, Juliana, Wemerson, Carol e Manoel.

Agradeço também à Victor Soeiro pelo suporte durante a maior parte da execução deste trabalho e por sua colaboração na elaboração das ilustrações utilizadas no texto. Muito obrigado mesmo!

RESUMO

Substâncias presentes em tintas anti-incrustantes são contaminantes importantes do ambiente aquático. A Ilha de São Luís, por experimentar elevado tráfego de embarcações, está sujeita à presença desse tipo de contaminante. Então, o objetivo deste trabalho foi avaliar a presença e a distribuição dos biocidas anti-incrustantes irgarol, diuron, DCPMU (produto de degradação de diuron) e DMSA em amostras de água marinha, sedimentos e água intersticial provenientes de áreas de tráfego de embarcações nas áreas costeiras da Ilha de São Luís. As análises foram realizadas por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por espectrometria de massas com ionização por *electrospray* e analisador de massas quadrupolar simples (HPLC-ESI-SQ-MS). Os analitos foram extraídos das amostras de sedimentos por dispersão de matriz em fase sólida assistida por vórtex (VA-MSPD), em água marinha foi aplicada a extração em fase sólida (SPE) e em águas intersticiais, a metodologia utilizada foi a microextração líquido-líquido dispersiva assistida por vórtex (VA-DLLME). Os parâmetros analíticos avaliados foram adequados para análises de traços dessas substâncias nas matrizes estudadas, exceto para DMSA em água marinha. Diuron, DCPMU e irgarol foram detectados em todas as matrizes estudadas, enquanto DMSA foi detectado somente em águas intersticiais. Diuron foi o biocida predominante em sedimentos, porém foi detectado em apenas um ponto de coleta de água marinha e em três de água intersticial. DCPMU, seu produto de degradação, por outro lado, foi o analito mais detectado em amostras de águas intersticiais, apesar de ter apresentado baixa frequência de detecção nas demais matrizes. A predominância de irgarol se deu em água marinha, onde apresentou frequência de detecção de 100 %, porém seus níveis em sedimentos foram muito mais elevados. Os coeficientes de distribuição (K_d) e de partição normalizado pelo carbono orgânico (K_{oc}) entre os compartimentos água marinha/sedimento e sedimento/água intersticial e demonstraram que irgarol e diuron tem partição preferencial em sedimentos, enquanto que DCPMU e DMSA tem particionamento em águas intersticiais. Em todos os casos, o particionamento em água marinha foi baixo. As concentrações de irgarol e diuron representam risco para a biota, de acordo com limites de risco ambiental e testes ecotoxicológicos presentes na literatura.

Palavras-chave: Anti-incrustante. Água intersticial. Sedimentos.

ABSTRACT

Substances used in antifouling paints are important contaminants into the aquatic environment. Due to the high traffic of vessels, São Luís Island is subject to the presence of this type of contaminant. So, the aim of this work was to evaluate the presence and distribution of the antifouling biocides irgarol, diuron, DCPMU (diuron degradation product) and DMSA in marine water, sediment and interstitial water samples from coastal areas of São Luís, where vessel traffic take place. The analyses were performed by high-performance liquid chromatography coupled to mass spectrometry with electrospray ionization and single quadrupole mass analyzer (HPLC-ESI-SQ-MS). The analytes were extracted from sediment samples by vortex-assisted matrix solid-phase dispersion (VA-MSPD), in marine water a SPE protocol was applied and in interstitial waters, the methodology used was vortex-assisted dispersive liquid-liquid microextraction (VA-DLLME). The analytical parameters evaluated were suitable for trace analysis of these substances in the matrices studied, except for DMSA in marine water. Diuron, DCPMU and irgarol were detected in all matrices studied, while DMSA was detected only in interstitial waters. Diuron was the predominant biocide in sediments, but it was detected in only one marine water sampling site and in three interstitial water sampling sites. DCPMU, on the other hand, was the most detected analyte in interstitial water samples, despite having a low detection frequency in the other matrices studied. The predominance of irgarol was observed in marine water, where it showed a 100% detection frequency, but its levels in sediment samples were much higher. Distribution coefficients (K_d) and organic carbon/water partitioning coefficients (K_{oc}) between sea water/sediment and interstitial water/sediment showed that irgarol and diuron had preferential partitioning in sediments, whereas DCPMU and DMSA had partitioning in water interstitial. In all cases, the partitioning in marine water was low. The levels of irgarol and diuron represented a risk for marine biota, according to environmental risk limits and ecotoxicological tests present in the literature.

Keywords: Antifouling. Interstitial water. Sediments.

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1: Coeficiente de distribuição entre sedimento e água (K_d).....	25
Equação 2: Coeficiente de partição carbono orgânico/água (K_{oc}).....	25
Equação 3: Desvio-padrão relativo.....	50
Equação 4: Limite de detecção.....	50
Equação 5: Limite de quantificação.	50
Equação 6: Efeito de matriz.....	51
Equação 7: Recuperação.....	51
Equação 8: Eficiência do processo.	52
Equação 9: Cálculo do coeficiente de distribuição entre a fase sedimentada e aquosa.....	52
Equação 10: Coeficiente de partição normalizado pelo carbono orgânico.	52

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Etapas da bioincrustação, desde a formação do biofilme bacteriano até o estabelecimento de invertebrados superiores.	26
Figura 2: Organismos incrustantes em cascos de grandes embarcações.	27
Figura 3: Estrutura química de Irgarol.	31
Figura 4: Estrutura química de diuron.	32
Figura 5: Estrutura química de DCPMU.	33
Figura 6: Fórmula estrutural de diclofluanida.	34
Figura 7: Estrutura molecular de DMSA.	35
Figura 8: Cromatograma obtido a partir de uma solução mista a 0,100 µg/L de irgarol, diuron, DMSA e DCPMU em metanol.	40
Figura 9: Pontos amostrais ao longo da Ilha de São Luís.	43
Figura 10: Correlação linear observada para a fração de finos (silte +argila) e o teor de carbono orgânico (%) em amostras de sedimentos coletadas em São Luís.	55
Figura 11: Curvas analíticas de adição-padrão para cada um dos analitos em amostras de sedimentos: a) Irgarol; b) Diuron; c) DCPMU e d) DMSA.	56
Figura 12: Curvas analíticas de adição-padrão para cada um dos analitos em amostras de água marinha: a) Irgarol; b) Diuron; e c) DCPMU.	58
Figura 13: Curvas analíticas de adição-padrão para cada um dos analitos em amostras de água intersticial: a) Irgarol; b) Diuron; c) DCPMU e d) DMSA.	58
Figura 14: Curvas analíticas preparadas de adição-padrão e em solvente puro (metanol) para cada um dos analitos em amostras de sedimentos: a) Irgarol; b) Diuron; c) DCPMU e d) DMSA.	63
Figura 15: Curvas analíticas preparadas de adição-padrão e em solvente puro (metanol) para cada um dos analitos em amostras de água marinha: a) Irgarol; b) Diuron; c) DCPMU.	64
Figura 16: Curvas analíticas preparadas de adição-padrão e em solvente puro (metanol) para cada um dos analitos em amostras de água intersticial: a) Irgarol; b) Diuron; c) DCPMU e d) DMSA.	65
Figura 17: Concentrações de diuron (µg kg ⁻¹) (± desvio-padrão, N=4, exceto SP3, onde N=2) em amostras de sedimentos coletadas na Ilha de São Luís.	71
Figura 18: Distribuição (µg kg ⁻¹ dw) do biocida diuron dentro de um pequeno porto de pesca.	73
Figura 19: Concentrações médias de diuron (µg kg ⁻¹ dw) de acordo com a atividade predominante no local de coleta.	75

Figura 20: Avaliação da correlação entre o teor de finos, percentual de matéria orgânica e as concentrações de diuron nos diferentes pontos de coleta.	76
Figura 21: Concentrações de irgarol ($\mu\text{g kg}^{-1} \text{ dw}$) $\pm$ desvio-padrão (N=4; em SP3 N=2) em amostras de sedimentos coletadas na Ilha de São Luís.	78
Figura 22: Comparação entre as concentrações médias de irgarol ($\mu\text{g kg}^{-1} \text{ dw}$), considerando-se o tipo de atividade principal realizado no ponto de amostragem de sedimentos, pelo teste de Mann-Whitney (U = 96; p = 0,10).....	80
Figura 23: Dados pluviométricos de São Luís (MA) no ano de 2007, de acordo com o Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE).	82
Figura 24: Concentrações médias $\pm$ desvio-padrão (N=4) em amostras de água marinha coletadas em São Luís.	85
Figura 25: Concentrações médias de irgarol ($\mu\text{g L}^{-1}$) nos pontos de coleta dentro do Porto do Itaqui.....	86
Figura 26: Distribuição média de irgarol ($\mu\text{g L}^{-1}$) entre os pontos de coleta de acordo com o tipo de atividade predominante.....	88
Figura 27: Concentrações médias ($\mu\text{g L}^{-1}$) $\pm$ desvio-padrão (N=4; para SP8, N=2) de irgarol em amostras de água intersticial coletadas em São Luís.	91
Figura 28:Concentrações médias ($\mu\text{g L}^{-1}$) $\pm$ desvio-padrão (N=4) de diuron em amostras de água intersticial coletadas em São Luís.	93
Figura 29: Concentrações médias ($\mu\text{g L}^{-1}$) $\pm$ desvio-padrão (N=4; para SP8, N=2) de DCPMU em amostras de água intersticial coletadas em São Luís.	95
Figura 30: Concentrações médias ($\mu\text{g L}^{-1}$) $\pm$ desvio-padrão (N=4; para SP8, N=2) de DMSA em amostras de água intersticial coletadas em São Luís.	97
Figura 31: Concentrações médias de DMSA em águas intersticiais de acordo com a atividade predominante no local de coleta..	98
Figura 32: Classificações de risco para Irgarol em sedimentos.....	107
Figura 33: Classificações de risco para Irgarol em águas intersticiais.	108
Figura 34: Classificações de risco para Irgarol em água marinha.	109
Figura 35: Classificação de risco de diuron em sedimentos.....	110

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades físico-químicas do irgarol.	31
Tabela 2: Propriedades físico-químicas de diuron.	33
Tabela 3: Propriedades físico-químicas de DMSA.	35
Tabela 4: Pontos de coleta de amostras ambientais em São Luís, Maranhão.	42
Tabela 5: Gradiente de eluição utilizado para a separação de irgarol, diuron, DCPMU e DMSA.....	38
Tabela 6: Razões massa carga (m/z) observadas e voltagem do cone (V) para cada um dos analitos.....	39
Tabela 7: Teor de carbono orgânico total (%COT) e perfil granulométrico de amostras de sedimentos coletados em São Luís, MA.....	55
Tabela 8: Equações da reta e faixas lineares para irgarol, diuron, DCPMU e DMSA em amostras de sedimentos.	57
Tabela 9: Equações da reta e faixas lineares para irgarol, diuron e DCPMU em amostras de água marinha.....	57
Tabela 10: Equações da reta e faixas lineares para irgarol, diuron, DCPMU e DMSA em amostras de água intersticial.....	59
Tabela 11: Precisão intradia e precisão intermediária obtidas para os analitos em amostras de sedimentos.	60
Tabela 12: Repetibilidade e precisão intermediária obtidas para os analitos em amostras de água marinha.....	60
Tabela 13: Repetibilidade e precisão intermediária obtidas para os analitos em amostras de água marinha.....	60
Tabela 14: Limites de detecção de irgarol, diuron, DCPMU e DMSA nas três matrizes estudadas.....	61
Tabela 15: Limites de quantificação de irgarol, diuron, DCPMU e DMSA nas três matrizes estudadas.....	62
Tabela 16: Valores de eficiência de processo para Irgarol, diuron, DCPMU e DMSA nas três matrizes estudadas.	64
Tabela 17: Efeitos de matriz para irgarol, diuron, DCPMU e DMSA nas três matrizes avaliadas.	66
Tabela 18: Classificação das intensidades de efeitos de matriz, de acordo com Economou et al., 2009.	67

Tabela 19: Recuperações médias ($\pm$ desvio padrão relativo) para irgarol, diuron, DCPMU e DMSA nas diferentes matrizes estudadas.	68
Tabela 20: Concentrações dos biocidas em amostras de sedimentos coletados em abril de 2018.	69
Tabela 21: Concentrações médias ($\mu\text{g L}^{-1}$) $\pm$ desvio-padrão (N=4) dos biocidas Irgarol, diuron e DCPMU em amostras de água marinha coletadas em São Luís.	81
Tabela 22: Concentrações médias de irgarol ($\mu\text{g L}^{-1}$), diuron, DCPMU e DMSA em amostras de águas intersticiais ($\mu\text{g L}^{-1}$).	90
Tabela 23: Percentuais de carbono orgânico total suas respectivas frações correspondentes (f_{oc}) em cada ponto de coleta.	100
Tabela 24: Coeficientes de distribuição (K_d) e partição normalizado (K_{oc}) de irgarol entre sedimentos e água marinha.	101
Tabela 25: Valores de coeficientes de distribuição (K_d) e de coeficientes de partição normalizados ($\text{Log } K_{ow}$) de irgarol entre sedimentos e água marinha reportados na literatura.	102
Tabela 26: Coeficientes de distribuição (K_d) e partição normalizado (K_{oc}) de irgarol entre sedimentos e água intersticial.	102
Tabela 27: Coeficientes de distribuição (K_d) e partição normalizado (K_{oc}) de diuron entre sedimentos e água marinha.	104
Tabela 28: Valores de coeficientes de distribuição (K_d) e de coeficientes de partição normalizados ($\text{Log } K_{oc}$) de diuron entre sedimentos e água marinha reportados na literatura.	104
Tabela 29: Coeficientes de distribuição (K_d) e partição normalizado (K_{oc}) de DCPMU entre sedimentos e água marinha.	105
Tabela 30: Coeficientes de distribuição (K_d) e partição normalizado (K_{oc}) de diuron entre sedimentos e água intersticial.	105
Tabela 31: Sistema norueguês de classificação para metais e contaminantes orgânicos em água e sedimentos.	106

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APCI – Ionização química à pressão atmosférica (*Atmospheric pressure chemical ionization*)

C18 – Octadecilsilano

C_{ai} – Concentração de um contaminante em água intersticial

C_{aq} – Concentração de um contaminante na fase aquosa

CAS – *Chemical Abstracts Service*

CMMA – Costa de Maguezais Macromaré da Amazônia

C_s – Concentração de um contaminante em sedimentos

DCOIT - 4,5-Dicloro-2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona

DCPMU - 1-(3,4-diclorofenil)-3-metilureia

DMSA - N'-dimetil-N-fenil-sulfamida

EM – Efeito de matriz

EMAP – Empresa Maranhense de Administração Portuária

EP – Eficiência de processo

f_{oc} – Fração de carbono orgânico

GPS – *Global Positioning System*

HPLC – Cromatografia líquida de alta eficiência (*High pressure liquid chromatography*)

HPLC-MS - Cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas (*High pressure liquid chromatography coupled to mass spectrometry*)

HPLC-ESI-SQ-MS – Cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas com fonte de ionização em *electrospray* e analisador de massas quadrupolar simples (*High pressure liquid chromatography coupled to mass spectrometry with electospray ionization ion source and single quadrupole mass analyzer*)

IMO – Organização Marítima Internacional (*International Maritime Organization*)

INPE – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

K_d – Coeficiente de distribuição

K_h – Constante da Lei de Henry

K_{oc} – Coeficiente de partição normalizado pelo carbono orgânico

K_{ow} – Coeficiente de partição octanol/água

LOD – Limite de detecção (*Limit of detection*)

LOQ – Limite de quantificação (*Limit of quantification*)

m/z – Razão massa/carga

OTs – Organoestânicos (*Organotins*)

P.E. – Ponto de ebulição

pH – Antilogaritmo da concentração de íons hidrônio em uma solução.

pK_a – Antilogaritmo da constante de dissociação ácida de uma espécie ácida.

APP – Partícula de tinta anti-incrustante (*Antifouling paint particle*)

P.V. – Pressão de vapor

PVDF - Fluoreto de polivinilideno (*Polyvinylidene difluoride*)

TBT – Tributilestanho (*Tributyltin*)

TPPM - Terminal Portuário de Ponta da Madeira

R - Recuperação

Rpm – Rotações por minuto

S – Solubilidade

SPC – Tintas de autopolimento (*Self-polishing paints*)

SIR – *Single ion recording*

SPE – Extração em fase sólida (*Solid phase extraction*)

t_{1/2} – Tempo de meia-vida

TOC – Carbono orgânico total (*Total organic carbon*)

UPLC-QqLIT-MS/MS – Cromatografia líquida de ultra eficiência acoplada à espectrometria de massas sequencial híbrido tripo quadrupolar – captura de íons

VA-DLLME – Microextração líquido-líquido dispersiva assistida por vórtex (*Vortex-assisted dispersive liquid-liquid microextraction*)

VA-MSPD – Dispersão de matriz em fase sólida assistida por vórtex (*Vortex-assisted matrix solid phase dispersion*)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
2	REFERENCIAL TEÓRICO.....	19
2.1	Contaminação do Ambiente Aquático.....	19
2.1.1.	Água Marinha.....	20
2.1.2.	Sedimentos Marinhos	21
2.1.3.	Águas Intersticiais De Sedimentos Marinhos.....	22
2.1.4.	Avaliação Da Mobilidade E Disponibilidade De Contaminantes Orgânicos No Ambiente Aquático.....	23
2.2	Contaminação Aquática Por Substâncias Anti-incrustantes.....	25
2.2.1	O Processo De Bioincrustação	25
2.2.2	Tintas Anti-incrustantes.....	28
2.2.2.1	Tintas Anti-Incrustantes De Terceira Geração	30
2.2.2.1.1	Irgarol	31
2.2.2.1.2	Diuron/DCPMU	32
2.2.2.1.3	Diclofluanida/DMSA	34
3	OBJETIVOS	36
3.1	Objetivo geral	36
3.2	Objetivos específicos.....	36
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
4.1	Reagentes e soluções	37
4.2	Instrumentação.....	37
4.2.1	Separação Dos Analitos Por Cromatografia Líquida De Alta Eficiência (HPLC).....	38
4.2.2	Deteção Por Espectrometria De Massas (LC-ESI-SQ-MS)	38
4.3	Amostragem	41
4.3.1	Descrição Dos Pontos Amostrais	41

4.3.2 Coletas E Tratamento De Amostras De Água Marinha	45
4.3.3 Coletas E Tratamento De Amostras De Sedimentos Marinhos.....	45
4.3.3.1 Análises De Carbono Orgânico Total (TOC) E Granulometria De Sedimentos	45
4.3.4 Coletas e tratamento de amostras de águas intersticiais	46
4.4 Métodos de extração dos biocidas em matrizes ambientais	47
4.4.1 Extração Dos Biocidas Em Água Marinha.....	47
4.4.2 Extração Dos Biocidas Em Amostras De Sedimentos	47
4.4.3 Extração Dos Biocidas Em Amostras De Águas Intersticiais	48
4.4.4 Avaliação De Desempenho Dos Métodos De Extração	49
4.4.4.1 Linearidade/Faixa Linear.....	49
4.4.4.2 Precisão.....	49
4.4.4.3 Limites De Detecção (LD) E De Quantificação (LQ)	50
4.4.4.4 Exatidão	51
4.4.5 Avaliação Do Particionamento Dos Biocidas Entre Diferentes Compartimentos Ambientais.....	52
4.4.6 Tratamento de dados e análises estatísticas	53
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5.1 Granulometria e teor de carbono orgânico em sedimentos	54
5.2 Desempenho dos métodos de extração de biocidas em diferentes matrizes ambientais	56
5.2.1 Linearidade Dos Métodos.....	56
5.2.2 Precisão.....	59
5.2.3 Limite De Detecção (LOD) E De Quantificação (LOQ).....	61
5.2.4 Exatidão	63
5.2.4.1 Eficiência De Processo (EP).....	63
5.2.4.3 Efeito De Matriz	65
5.2.4.4 Recuperação (%).....	68
5.3 Avaliação da presença de biocidas anti-incrustantes em amostras de sedimentos marinhos	69

5.3.1 DMSA.....	69
5.3.2 Diuron e DCPMU.....	71
5.3.3 Irgarol	77
5.4 Avaliação da presença de biocidas em amostras de água marinha.....	81
5.4.1 Diuron e DCPMU.....	82
5.4.2 Irgarol	85
5.5 Avaliação da presença de biocidas em amostras de águas intersticiais.....	90
5.5.1 Irgarol	91
5.5.2 Diuron e DCPMU.....	93
5.5.3 DMSA.....	97
5.6 Distribuição de biocidas anti-incrustantes entre diferentes compartimentos ambientais ...	99
5.6.1 Irgarol	100
5.6.2 Diuron E DCPMU	103
5.7 Possíveis riscos ambientais associados às concentrações de biocidas detectadas	106
5.7.1 Irgarol	107
5.7.2 Diuron e DCPMU.....	110
5.7.3 DMSA.....	112
6 CONCLUSÃO.....	114
7 REFERÊNCIAS	115

1 INTRODUÇÃO

O ambiente aquático está constantemente suscetível à contaminação por substâncias orgânicas potencialmente tóxicas. Dentre as diversas atividades antrópicas causadoras de distúrbios na biota aquática, pode-se destacar a introdução de biocidas anti-incrustantes utilizados em tintas de embarcações de todos os portes a fim de se minimizar o aparecimento de organismos incrustantes.

A bioincrustação marinha pode ser descrita como a comunidade de organismos que se fixam e crescem nas superfícies externas de objetos submersos ou semi-submersos, tais como plataformas petrolíferas e cascos de navios. Esse é um processo indesejável, uma vez que provoca aumento na resistência à fricção de embarcações em movimento na água, resultando em decréscimo de velocidade, incremento no consumo de combustível e manobrabilidade mais pobre, além de desencadear processos corrosivos, comprometer estruturas, reduzir a estabilidade de embarcações e esconder defeitos estruturais (Dafforn, Lewis e Johnston, 2011; Turner, 2010; Yebra, Kiil e Dam-Johansen, 2004).

Para minimizar esse problema, o artifício mais utilizado é o revestimento dessas estruturas com tintas contendo compostos com propriedades anti-incrustantes. Porém, com o tempo essas substâncias anti-incrustantes se mostraram tóxicas a organismos não-alvo, destacando-se aquelas à base de substâncias organoestânicas, tais como tributilestanho (TBT) e trifenilestanho (TPT), que foram rapidamente difundidas devido à sua alta eficácia (Berto *et al.*, 2007; Sonak, 2009). Como consequência da sua elevada toxicidade a espécies não-alvo, organoestânicos foram banidos dos cascos dos navios pela Organização Marítima Internacional (IMO) desde 2008, o que resultou no desenvolvimento de substâncias alternativas para a proteção de cascos de navios. Tais compostos são conhecidos como biocidas de reforço de terceira geração (Castro, Westphal e Fillmann, 2011). São cerca de vinte compostos, entre metálicos e não metálicos homologados pela IMO em substituição ao TBT. Dentre os não metálicos incluem-se o diuron, o irgarol e a diclofluanida, que também são bastante difundidos em atividades agrícolas.

A determinação de biocidas anti-incrustantes é ambientalmente relevante, considerando-se suas propriedades tóxicas e o risco potencial dessas substâncias para a biota marinha (Akcha, Spagnol e Rouxel, 2012; Bao *et al.*, 2011; Jung *et al.*, 2017; Manzo, Buono e Cremisini, 2006; Wang *et al.*, 2011).

Estudos sobre as concentrações ambientais de biocidas anti-incrustante são frequentemente realizados em áreas de tráfego de embarcações (Batista-Andrade *et al.*, 2016; Gardinali *et al.*, 2002; Gatidou, Thomaidis e Zhou, 2007). Entretanto, são poucos os estudos sobre a ocorrência dessas substâncias em áreas do litoral brasileiro (Diniz *et al.*, 2014; Dominguez *et al.*, 2014). Além disso, a partição de agentes anti-incrustantes entre os diversos compartimentos ambientais é pouco explorada (Comber *et al.*, 2002; Thomas, McHugh e Waldock, 2002).

Nesse contexto, a Ilha de São Luís do Maranhão, por estar localizada em uma vasta área de manguezal (Souza Filho, 2005), pode sofrer prejuízos pelo uso de biocidas anti-incrustantes em suas áreas de tráfego de embarcações e também pela influência do Complexo Portuário do Itaqui. Assim, este trabalho visa avaliar a presença e a distribuição dos biocidas irgarol, diuron, DCPMU e DMSA em três compartimentos ambientais: água marinha, sedimento marinho e água intersticial de áreas de tráfego de embarcações em São Luís, Maranhão, Brasil.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 CONTAMINAÇÃO DO AMBIENTE AQUÁTICO

O ambiente marinho é altamente influenciado pela industrialização global, motorização, aumento da população e rápida urbanização (Tavakoly Sany *et al.*, 2014). As inúmeras fontes de produção, uso e disposição de numerosos produtos químicos comumente empregados na medicina, na indústria, na agricultura e até mesmo em conveniências domésticas comuns, levaram à disseminada ocorrência de poluentes orgânicos no ambiente (Sousa *et al.*, 2018).

A descarga indiscriminada poluentes orgânicos no ambiente, mesmo em concentrações de traços (isto é, ng L^{-1} - $\mu\text{g L}^{-1}$; como tal, denominadas micropoluentes), contribui para o seu acúmulo nos compartimentos aquáticos, com efeitos potencialmente prejudiciais aos ecossistemas aquáticos (Sousa *et al.*, 2018). Essas substâncias podem interagir no ambiente marinho com microrganismos, outros produtos químicos, ou irradiação solar, para produzir derivados menos ou mais tóxicos, frequentemente caracterizados por uma biodisponibilidade aumentada comparada a seus compostos parentais (Flora, Bagnasco e Zancacchi, 1991). Espécies aquáticas têm um grande risco de exposição a agentes individuais e/ou combinações desses compostos; no entanto, os seres humanos também dependem do destino e do comportamento dos micropoluentes nas águas superficiais e subterrâneas utilizadas para abastecer as estações de tratamento de água potável (Sousa *et al.*, 2018). Esses contaminantes estão disponíveis para organismos aquáticos por ingestão com alimentos, através de transporte facilitado por membrana (ativo) ou por difusão passiva (água dissolvida) (Eggleton e Thomas, 2004).

A avaliação da concentração de contaminantes e suas fontes e distribuição em água e sedimentos ajudam a indicar o grau de contaminação, a potencial ameaça de poluentes e a alocação de fontes de poluição (Tavakoly Sany *et al.*, 2014). Assim, conhecer o tipo de contaminante presente em uma determinada região, bem como o tipo de compartimento ambiental onde esse contaminante sofre partição preferencial é essencial para o desenvolvimento de estratégias de minimização de danos e de legislações locais.

2.1.1. Água Marinha

A água é o meio primário para a exposição da maioria dos organismos aquáticos a contaminantes, uma vez que a probabilidade de absorção dessas substâncias em água é maior do que em sedimentos (Voulvoulis, Scrimshaw e Lester, 2002). Muitos desses compostos orgânicos e inorgânicos podem causar sérias ameaças à saúde de organismos marinhos e seres humanos, podendo gerar crises ambientais em ecossistemas marinhos, como perda de biodiversidade, disseminação de espécies exóticas e invasoras, contaminação de organismos aquáticos, incluindo peixes e crustáceos, mortalidade e extinção de organismos aquáticos (Tavakoly Sany *et al.*, 2014).

Cada área costeira tem um padrão específico de características físicas e químicas. A maioria delas depende das suas condições geomorfológicas, climáticas e geoquímicas (Tavakoly Sany *et al.*, 2014). Por exemplo, quando a chuva leva a maiores vazões em um determinado curso de água, pode originar fenômenos hidrológicos como ressuspensão de sedimentos e dissolução dos compostos de outros compartimentos. Ao mesmo tempo, o aumento na concentração pode ser mascarado pelo fenômeno de diluição (Sousa *et al.*, 2018).

Todos os corpos d'água costeiros são influenciados por outras fontes de água através do ciclo hidrológico, atividades hidrodinâmicas, descarga fluvial e subterrânea; estes são direta e mutuamente conectados uns aos outros (Tavakoly Sany *et al.*, 2014). As variações de insumos, sazonalidade (condições climáticas, temperatura e tendências de consumo), propriedades físico-químicas da água, fluxo de água, biodegradação e fotodegradação (Sousa *et al.*, 2018), bem como as propriedades físico-químicas dos contaminantes, como a hidrossolubilidade, o coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}), a dissociação (pK_a) e as constantes da lei de Henry, também são fatores que governam seu potencial de lixiviação e biodisponibilidade (Vryzas, 2018).

Como meio primário de exposição, é natural que a contaminação de águas marinhas seja um tópico bastante explorado na literatura. Contaminantes das mais variadas classes químicas já foram reportados nessa matriz, como antibióticos (Gros, Rodríguez-Mozaz e Barceló, 2013; Tang *et al.*, 2018), agentes anti-incrustantes (Batista-Andrade *et al.*, 2016; Berto *et al.*, 2007; Lambropoulou, Sakkas e Albanis, 2003), agrotóxicos (Herrero-Hernández *et al.*, 2017; Rousis *et al.*, 2017; Wang, Xiang e Tang, 2012), metais pesados (Bhuyan *et al.*, 2017; Gawad, 2018), hidrocarbonetos (Pérez-Carrera *et al.*, 2007; Xiang *et al.*, 2018), entre outras substâncias (Gustavsson *et al.*, 2018; Zhang *et al.*, 2019).

O conhecimento aprofundado sobre a contaminação de águas superficiais e subterrâneas em nível global é importante para guiar os esforços necessários para prevenir a ocorrência de micropoluentes orgânicos relevantes no meio ambiente (Sousa *et al.*, 2018). Apesar da extensa lista de substâncias potencialmente perigosas detectadas em águas superficiais, há regiões com pouca ou nenhuma informação acerca dos contaminantes presentes, o que dificulta ou impossibilita legislações locais.

2.1.2. Sedimentos Marinhos

Os sedimentos de ambientes aquáticos constituem-se num compartimento de grande importância, dado o reconhecimento de que atua como ambiente não só de armazenamento e acumulação de nutrientes e contaminantes, mas também de reprocessamento dessas substâncias e de trocas de espécies químicas com a coluna d'água e com a biota aquática (Mozeto, 2006). Os ecossistemas sedimentares são governados por processos físicos, químicos e biológicos inter-relacionados, que influenciam a capacidade dos sedimentos de suportar uma população biológica funcional, ativa e diversa (Birch, 2018), assim como determinam a distribuição espacial e temporal da concentração de contaminantes em águas superficiais (Vryzas, 2018).

Os sedimentos também integram informações sobre contaminação por um longo período e apresentam potenciais fontes secundárias de contaminação para o meio aquático (Schubert *et al.*, 2012), uma vez que devido a mudanças nas condições do sistema aquático (inundações, acidificação) os poluentes sorvidos são dessorvidos e retornam à fase aquosa para representar novamente uma ameaça para os organismos aquáticos (Maletić *et al.*, 2019), assim, sedimentos e materiais suspensos também desempenham um papel importante no destino ambiental de contaminantes em corpos d'água superficiais.

A heterogeneidade do sedimento e seus diferentes parâmetros físico-químicos dificultam a correlação das concentrações de contaminantes em sedimentos com a qualidade da água, sua disponibilidade biológica e efeitos toxicológicos. Se a água acima dos sedimentos contiver contaminantes, eles são considerados mais biodisponíveis/bioacessíveis e, portanto, mais tóxicos para os organismos aquáticos do que os contaminantes nos sedimentos superficiais (Maletić *et al.*, 2019). Em geral, a variabilidade temporal da concentração de pesticidas em sedimentos é menor em comparação com amostras de água.

Além disso, a concentração de pesticidas no sedimento é menos afetada pelos eventos como chuvas e escoamento, em comparação com a água superficial (Vryzas, 2018).

A distribuição granulométrica dos sedimentos exerce um papel importante na disponibilidade e transporte de contaminantes orgânicos em sedimentos, já que os sedimentos de grãos finos tendem a acumular contaminantes devido à sua natureza de sorção e, portanto, atuam como um importante reservatório ao reduzir o potencial de toxicidade para organismos aquáticos (Eggleton e Thomas, 2004). A matéria orgânica também pode influenciar o transporte, biodisponibilidade e toxicidade de microcontaminantes orgânicos. No entanto, todos esses processos dependem da forma das moléculas, solubilidade em água, tamanho e peso molecular, além de parâmetros físico-químicos, principalmente pH e salinidade (Artifon, Zanardi-Lamardo e Fillmann, 2019).

A investigação da contaminação de sedimentos é de extrema importância na avaliação de riscos ambientais, uma vez que sedimentos têm uma tendência fortemente expressa de se ligarem a compostos tóxicos e podem, portanto, representar um reservatório de compostos tóxicos e persistentes de origem predominantemente antropogênica (Maletić *et al.*, 2019).

2.1.3. Águas Intersticiais De Sedimentos Marinhos

Água intersticial pode ser definida como a água encontrada na zona insaturada acima dos lençóis freáticos. A zona não saturada contém partículas sólidas (partículas de solo e matéria orgânica), água (água intersticial) e ar (ar intersticial) localizados nos poros entre as partículas do solo. Essa água pode conter matéria orgânica dissolvida em vários graus (Barcelo *et al.*, 2009) e agir como agentes ligantes entre os sedimentos do fundo e a coluna de água (Azcue e Rosa, 1995).

As águas intersticiais são um dos meios mais importantes pelas quais a toxicidade de um contaminante se manifesta aos organismos aquáticos, uma vez que a fração de contaminantes associados às partículas dos sedimentos não se encontra biodisponível, sendo disponível somente a fração verdadeiramente dissolvida nas águas intersticiais e livres de complexações com o carbono orgânico dissolvido (Mozeto, 2006). Como muitos compostos orgânicos podem se concentrar em sedimentos devido à sua relativa hidrofobicidade, pode-se esperar que as águas intersticiais contenham concentrações mais elevadas desses contaminantes do que a água superficial (Magnusson *et al.*, 2013). O conhecimento das

concentrações em água intersticial é útil na determinação da contaminação de sedimentos e na avaliação da contribuição destes para a poluição da coluna de água sobreposta (Bufflap e Allen, 1995).

Um processo central que governa processos ecológicos é como os contaminantes orgânicos são distribuídos entre o sedimento e a água intersticial. Enquanto os contaminantes ligados aos sedimentos geralmente não representam risco iminente, se puderem entrar na fase aquosa são considerados biodisponíveis para organismos bênticos e capazes de contaminar a água superficial (Arp, Breedveld e Cornelissen, 2009). As concentrações de contaminantes na água intersticial está mais relacionada à toxicidade do sedimento do que as concentrações na fase sólida em si. Sua avaliação pode, portanto, ajudar a determinar o potencial de toxicidade/biodisponibilidade do sedimento (Eggleton e Thomas, 2004).

Mudanças discretas na composição dos sedimentos podem causar variações significativas na qualidade das águas intersticiais e sua coleta e análise podem fornecer informações valiosas acerca das mudanças químicas que ocorreram nos sedimentos, nas reações de equilíbrio entre minerais e água, nos transportes e fluxos de contaminantes para a interface sedimento/água interfacial e água superior. Esses processos afetarão a disponibilidade de nutrientes e químicos tóxicos à biota (Azcue e Rosa, 1995).

A água intersticial dos sedimentos é um compartimento ambiental pouco explorado, mas que desempenha um papel importante na disponibilidade e toxicidade de contaminantes orgânicos e metais no ambiente aquático. Estudos de agentes anti-incrustantes de terceira geração nessa matriz são quase inexistentes, assim, as informações sobre o comportamento desses contaminantes não é totalmente conhecida no ambiente aquático como um todo. Uma limitação no uso de águas intersticiais como uma fração para testes é que não há uma técnica padrão para seu isolamento da fase sólida dos sedimentos (Ankley e Schubauer-Berigan, 1994).

2.1.4. Avaliação Da Mobilidade E Disponibilidade De Contaminantes Orgânicos No Ambiente Aquático

Águas costeiras e estuarinas recebem contaminantes via atividades antrópicas locais e através de insumos ribeirinhos. Dentro destes sistemas, os contaminantes dividem-se entre as fases aquosa (água intersticial, água superficial) e sólida (sedimentos, partículas em suspensão

e biota) (Eggleton e Thomas, 2004). Se o particionamento ocorre na água ou nos sedimentos, o biocida estará subsequentemente disponível para absorção nos níveis tróficos primários e no resto da cadeia alimentar. Os poluentes solúveis são mais móveis e disponíveis que os poluentes associados a partículas e, conseqüentemente, são mais biodisponíveis (Voulvoulis, Scrimshaw e Lester, 2002).

Biodisponibilidade é o grau em que uma substância química se torna disponível para ser absorvida por um sistema vivo através de processos ativos (biológicos) ou passivos (físicos ou químicos). Uma vez disponível, o contaminante pode bioacumular, biomagnificar ou ser bioativo (Artifon, Zanardi-Lamardo e Fillmann, 2019). A biodisponibilidade e a bioacumulação de contaminantes em um ambiente aquático dependem principalmente do comportamento de particionamento ou da força de ligação do contaminante ao sedimento (Eggleton e Thomas, 2004).

Diversos, modelos ambientais foram desenvolvidos e podem ser úteis para prever a distribuição, o transporte e a bioacumulação de microcontaminantes. Esses modelos são baseados em várias características da substância química de interesse, como solubilidade em água (S), coeficiente de partição octanol/água (K_{ow}), coeficiente de distribuição sedimento-água (K_d) e coeficiente de partição carbono orgânico/água (K_{oc}) (Artifon, Zanardi-Lamardo e Fillmann, 2019).

O K_{ow} ajuda a prever a lipofilicidade de uma substância em particular, representando a barreira lipídico-aquosa da membrana, uma vez que o octanol simula a fração lipídica dos organismos vivos devido à relação carbono/oxigênio semelhante. É calculado pela razão entre a concentração de um produto químico em n-octanol e água, em equilíbrio, e em uma temperatura específica. Contaminantes com maior K_{ow} potencialmente sofrem bioacumulação (Artifon, Zanardi-Lamardo e Fillmann, 2019). Como regra geral, os compostos com $\log K_{ow} > 5$ devem ser medidos preferencialmente em sedimentos, enquanto os compostos com $\log K_{ow} < 3$ devem preferencialmente ser medidos em água. Para compostos com um $\log K_{ow}$ entre 3 e 5, a matriz sedimentar é opcional e dependerá do grau de contaminação (Maletić *et al.*, 2019).

O coeficiente de distribuição (K_d) é uma medida da preferência de determinado contaminante pela fase sólida ou pela fase aquosa. O K_d pode ser obtido a partir do cálculo da razão da concentração de uma determinada substância na fase sólida (C_s) pela concentração na fase aquosa (C_{aq}) (Equação 1) (Comber *et al.*, 2002):

Equação 1: Coeficiente de distribuição entre sedimento e água (K_d).

$$K_d = \frac{C_s}{C_{aq}}$$

Em se tratando de substâncias orgânicas, K_d é primariamente dependente da fração de carbono orgânico presente nos sedimentos (f_{oc}) e o coeficiente de partição carbono orgânico/água (K_{oc}) oferece uma melhor indicação do particionamento (Comber *et al.*, 2002).

Equação 2: Coeficiente de partição carbono orgânico/água (K_{oc}).

$$K_{oc} = \frac{K_d}{f_{oc}}$$

O comportamento de partição e a distribuição espacial de contaminantes são altamente regulados pela hidrodinâmica, processos biogeoquímicos e condições ambientais (redox, pH, salinidade e temperatura) do sistema individual (Eggleton e Thomas, 2004). O grau de sorção é geralmente influenciado pela área superficial disponível para a ligação de contaminantes, pela presença de outros compostos orgânicos e inorgânicos competindo por esses locais de adsorção e pela estrutura e carga dos biocidas na água (Voulvoulis, Scrimshaw e Lester, 2002). O K_{oc} correlaciona-se positivamente com K_{ow} e os valores indicam a sorção de compostos orgânicos na fração orgânica associada a uma variedade de sedimentos ou solos (Artifon, Zanardi-Lamardo e Fillmann, 2019).

Atividades naturais e antropogênicas têm a capacidade de remobilizar sedimentos contaminados e liberar contaminantes da água intersticial e sedimentos para a coluna d'água. Correntes diárias de maré, energia eólica e tempestades em sistemas costeiros e estuarinos podem causar remobilização periódica de sedimentos superficiais, acelerando a dessorção, particionamento, degradação bacteriana e oxidação de contaminantes orgânicos (Eggleton e Thomas, 2004).

2.2 CONTAMINAÇÃO AQUÁTICA POR SUBSTÂNCIAS ANTI-INCRUSTANTES

2.2.1 O Processo De Bioincrustação

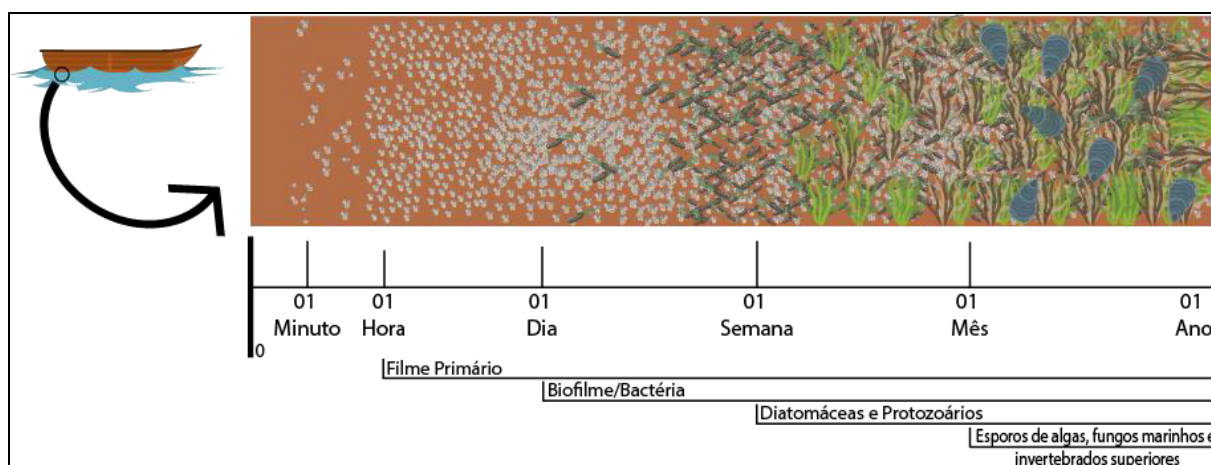
A bioincrustação marinha é vista atualmente como um processo resultante da colonização ou do crescimento de bactérias, algas e/ou invertebrados sésseis sobre superfícies

submersas, sejam elas naturais (tais como rochas, madeira, outros organismos, etc.) ou feitas pelo homem (cais, plataformas, cascos de navios, boias, cabos, etc.) (Figura 1) (Almeida, Diamantino e Sousa, 2007; Gama, Pereira e Coutinho, 2009).

Esse processo se inicia após um tempo de imersão relativamente curto e ocorrem em quatro passos (Amara *et al.*, 2018) (Figura 1):

- a) formação do filme primário: ocorre a partir da rápida adsorção de moléculas orgânicas presentes na água ao substrato, modificando as propriedades físico-químicas da superfície e promovendo a adesão bacteriana, se constituindo de fonte de nutrientes;
- b) formação do biofilme: esta etapa, por si só, compreende uma série de outras etapas. Uma vez na superfície as bactérias se fixam de forma parcial através de processos físicos e a interação com o filme primário leva à sua adesão definitiva ao substrato. Após isso, ocorre a maturação e a dispersão, que envolve a fixação e crescimento de invertebrados maiores junto com macroalgas. Esses passos ocorrem dentro de poucos dias;
- c) colonização de diatomáceas e protozoários: o estabelecimento de eucariontes unicelulares se dá dentro de alguns dias a semanas e estão sujeitas às mesmas forças físicas que as bactérias;
- d) estabelecimento de larvas invertebradas e esporos de algas: necessita de vários dias ou semanas e envolve o crescimento de invertebrados marinhos maiores.

Figura 1: Etapas da bioincrustação, desde a formação do biofilme bacteriano até o estabelecimento de invertebrados superiores.



Fonte: Autoria própria.

A ligação e o crescimento desses organismos em cascos de embarcações originam efeitos indesejáveis. Em instalações fixas, como plataformas de exploração de petróleo, piers,

docas, etc., a incrustação estimula a corrosão, aumenta a massa da instalação, além de conferir uma distorção da configuração inicial da estrutura. Em tubulações marítimas, como as de resfriamento de plataformas e usinas nucleares, a incrustação provoca entupimento e alteração do seu hidrodinamismo, provocando assim uma maximização do desgaste pela erosão (Amara *et al.*, 2018; Gama, Pereira e Coutinho, 2009).

Em embarcações (Figura 2), como navios, ocorre aumento da resistência à fricção devido à rugosidade gerada, levando a um aumento de peso e consequente redução de velocidade potencial e perda de manobrabilidade. Para compensar isso, maior consumo de combustível é necessário, provocando aumento das emissões de compostos nocivos, custos de manutenção mais elevados e maior frequência de operações de ancoragem a seco, isto é, tempo é perdido e recursos são desperdiçados quando são aplicadas medidas de reparação (Yebra, Kiil e Dam-Johansen, 2004).

Figura 2: Organismos incrustantes em cascos de grandes embarcações.



Fonte: a) Dafforn, Lewis e Johnston (2011); b) Yebra, Kiil e Dam-Johansen (2004).

Estima-se que um aumento de 10 μm (1/1000 cm) na rugosidade média do casco de um barco, resulta também em um incremento de 0,3 a 1,0 % do consumo de combustível. Além disso, pode provocar deterioração do revestimento de modo a favorecer a descoloração e a alteração da condutividade elétrica do material (Gama, Pereira e Coutinho, 2009; Sonak, 2009; Yebra, Kiil e Dam-Johansen, 2004). Além dos inconvenientes financeiros e estruturais citados anteriormente, alguns estudos demonstram que a bioincrustação é tão ou mais importante que a água de lastro enquanto vetor de introdução de espécies exóticas (Gama, Pereira e Coutinho, 2009). A gravidade local da bioincrustação depende de um grande número de parâmetros. Alguns deles são dados pelas condições da água e dependem da localização geográfica e do padrão operacional do navio (Yebra, Kiil e Dam-Johansen, 2004).

A necessidade de proteger as superfícies submersas, em especial os cascos dos navios contra as “impurezas” marinhas, é tão antiga quanto o uso que os homens fazem dos navios como meio de locomoção (Almeida, Diamantino e Sousa, 2007) e algumas das desvantagens da bioincrustação têm sido reconhecidas e combatidas há mais de 2000 anos (Yebra, Kiil e Dam-Johansen, 2004). O revestimento das superfícies submersas com algum material com características que impeçam o estabelecimento dessas comunidades sempre foi o principal meio de controlar essas “impurezas” e, conseqüentemente, uma das principais formas de contaminação do meio aquático.

2.2.2 Tintas Anti-incrustantes

Revestimentos de embarcações com finalidades anti-incrustantes são utilizados desde os tempos antigos. Segundo Yebra, Kiil e Dam-Johansen (2004), os primeiros fenícios e cartagineses teriam usado piche e, possivelmente, revestimento de cobre no fundo dos navios, enquanto cera, alcatrão, asfalto e chumbo foram usados por outras culturas antigas.

Outras combinações como arsênio e enxofre misturados com óleo (século V a.C.), também foram utilizados em tintas anti-incrustantes. Antes do século XVIII, os revestimentos de chumbo eram os mais difundidos, sendo mais tarde substituídos por revestimentos de cobre. O primeiro registro sobre o uso de cobre como um anti-incrustante está na patente britânica de William Beale em 1625, que pode ter usado uma mistura de cimento, ferro em pó e, provavelmente, um composto de cobre (sulfureto de cobre ou minério de arsênio e cobre) (Yebra, Kiil e Dam-Johansen, 2004).

A utilização de sistemas anti-incrustantes incorporados às tintas passou a ser comum, e cada vez mais frequente, na medida em que os cascos de madeira das embarcações foram substituídos por cascos metálicos, fato ocorrido em meados do século XVIII (Castro, Westphal e Fillmann, 2011). Uma variedade de tintas foi desenvolvida meados de 1800 com base na ideia de dispersar um agente tóxico em um veículo polimérico. Óxidos de cobre, arsênio e de mercúrio eram anti-incrustantes populares. Os solventes incluíam óleo de terebintina, nafta e benzeno (Almeida, Diamantino e Sousa, 2007).

Após a Segunda Guerra Mundial, mudanças importantes ocorreram na indústria, como o aparecimento de novas resinas sintéticas à base de petróleo, que apresentam características mecânicas melhoradas, e o aumento da preocupação com a segurança e a saúde (causando o

abandono de compostos organomercuriosos e organoarsênicos). Também durante este período, o surgimento de compostos organoestânicos (OTs), especialmente o tributilestano (TBT) melhorou o desempenho dessas tintas e pareceu resolver definitivamente o problema da incrustação (Yebra, Kiil e Dam-Johansen, 2004). Essas tintas, conhecidas como de segunda geração, utilizavam como princípio ativo TBT e/ou TPT (Castro, Westphal e Fillmann, 2011).

Os derivados de OTs foram largamente utilizados, ganhando notoriedade devido ao seu amplo espectro de atividade, não causando corrosão galvânica em cascos de alumínio e sendo incolores. Na década de 1980, chegaram a revestir 90% dos cascos dos navios em operação no mundo (Castro, Westphal e Fillmann, 2011; Yebra, Kiil e Dam-Johansen, 2004). No entanto, o TBT tem sido descrito como uma das substâncias mais perigosas já introduzidas no ambiente marinho, possuindo alta toxicidade sobre muitos organismos não-alvo (Amara *et al.*, 2018; Antizar-Ladislao, 2008; Bao *et al.*, 2011; Fernández-Alba *et al.*, 2002; Godoi, Favoreto e Santiago-Silva, 2003; Hoch, 2001).

As primeiras evidências de danos ambientais causados pelo TBT liberado por tintas anti-incrustantes apareceram em explorações aquícolas em Arcachon (França). Durante 1975-1982, a produção de ostras foi severamente reduzida devido à falta de reprodução e ao aparecimento de anomalias de calcificação de conchas em ostras adultas, o que resultou em elevadas perdas econômicas (Sonak, 2009). Os organoestânicos são tóxicos devido ao seu aumento de solubilidade em gordura (em comparação com o estanho inorgânico), o que lhes permite penetrar nas membranas biológicas e seu modo de ação como um potente disruptor endócrino dentro da célula (Dafforn, Lewis e Johnston, 2011).

Devido aos enormes problemas ambientais causados pelo intenso uso de tintas anti-incrustantes à base de OTs, em outubro de 2001 foi decretada, pela Organização Marítima Internacional (IMO), a proibição do uso deste tipo de biocida no fabrico de tintas anti-incrustantes a partir de 1 de janeiro de 2003 e a presença destas tintas nas superfícies dos navios a partir de 1 de janeiro de 2008 (Almeida, Diamantino e Sousa, 2007; Castro, Westphal e Fillmann, 2011). Entretanto, apesar da proibição, registros recentes de contaminação por organoestânicos foram observados em áreas de tráfego de embarcações (Batista-Andrade *et al.*, 2018; Batista, Castro e Fillmann, 2016; Egardt, Nilsson e Dahllöf, 2017; Lam *et al.*, 2017; Lee *et al.*, 2015; Lee e Lee, 2016), evidenciando o uso continuado dessas substâncias ou mesmo vestígios antigos remanescentes, já que após sua liberação no ambiente aquático, o TBT acumula-se em material particulado e afunda-se no solo como sedimento (Sonak, 2009), sendo extremamente persistente nessa matriz, com tempo de meia-vida entre meses e vários anos (Evans, Birchenough e Brancato, 2000).

Desde a proibição do TBT, o cobre voltou a ser o biocida predominante utilizado em sistemas anti-incrustantes (Dafforn, Lewis e Johnston, 2011). Assim, as empresas de tintas marinhas foram obrigadas a encontrar um substituto adequado capaz de complementar a sua ação, uma vez que esse metal mostra ineficiência contra algumas espécies de algas e diatomáceas em geral (Turner, 2010; Yebra, Kiil e Dam-Johansen, 2004). As propriedades anti-incrustantes das formulações contemporâneas são melhoradas pela adição de um ou mais co-biocidas secundários (ou de reforço) (Turner, 2010), sendo reconhecidas como uma terceira geração de tintas anti-incrustantes (Castro, Westphal e Fillmann, 2011).

2.2.2.1 Tintas Anti-Incrustantes De Terceira Geração

A maioria das tintas anti-incrustantes de cobre é fortificada com biocidas adicionais de “reforço”, frequentemente herbicidas, tendo em vista que estes provocam efeitos negativos na taxa de crescimento de organismos fotossintéticos. Entre os biocidas de reforço atualmente disponíveis e com maior relevância, pode-se citar irgarol (2-metiltio-4-terbutilamino-6-ciclopropilamino-s-triazina), diuron (3-(3,4-Diclorofenil)-1,1-dimetilureia) e diclofluanida (N-diclorofluorometiltio-N',N'-dimetil-N-fenilsulfamida) (Castro, Westphal e Fillmann, 2011; Kotrikla, 2009). Estes compostos pertencem a diferentes grupos químicos e, em alguns casos, podem ser utilizados concomitantemente em uma mesma formulação comercial (Castro, Westphal e Fillmann, 2011; Dafforn, Lewis e Johnston, 2011). Segundo Akcha, Spagnol e Rouxel (2012), o uso continuado desses “biocidas de reforço” em tintas anti-incrustantes aumenta a probabilidade de que as comunidades microbianas possam desenvolver tolerância aumentada e, portanto, reduzir a sua eficácia na prevenção de bioincrustação.

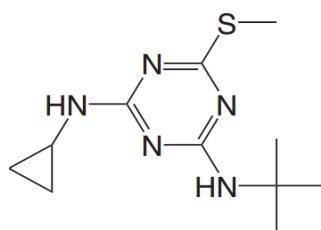
As concentrações ambientais elevadas destes produtos químicos são significativas em sistemas marinhos semifechados, tais como portos, marinas e estuários, onde o transporte e atracação de navios são importantes (Turner, 2010).

2.2.2.1.1 Irgarol

Irgarol (Figura 3) (CAS: 28159-98-0) é um herbicida fotoinibidor bastante utilizado como agente anti-incrustante. Sua eficácia em prevenir a incrustação de algas se dá por sua ação na diminuição do transporte de elétrons nos cloroplastos do fotossistema II, pela ligação à proteína D1 (Dafforn, Lewis e Johnston, 2011; Guardiola *et al.*, 2012; Yebra, Kiil e Dam-Johansen, 2004).

Irgarol é o composto mais hidrofóbico da família das triazinas devido à presença tanto do grupo terc-butil como do grupo ciclopropil. Assim, espera-se que este composto seja detectado em concentrações mais elevadas em sedimentos do que na fase aquosa (Konstantinou e Albanis, 2004).

Figura 3: Estrutura química de Irgarol.



A degradação deste biocida no ambiente aquático é bastante lenta, com tempos de meia-vida de aproximadamente 350 dias em água marinha (Thomas, McHugh e Waldock, 2002) e de cerca de 200 dias em sedimentos (Yebra, Kiil e Dam-Johansen, 2004). Em condições anaeróbicas, a degradação nos sedimentos é consideravelmente mais lenta (Thomas *et al.*, 2003). Algumas de suas propriedades físico-químicas estão dispostas na Tabela 1.

Tabela 1: Propriedades físico-químicas do irgarol. S = Solubilidade (mg L⁻¹); P.V (pressão de vapor) (Pa); P.E. (ponto de ebulição) (°C); Log K_{ow} = Logaritmo da constante de partição octanol-água; K_H = constante de Henri (Pa m³ mol⁻¹); t_{1/2} = Tempo de meia-vida (dias) em água marinha.

S	P.V.	P.E.	Log K _{ow}	K _H	t _{1/2}
7,0	1,5.10 ⁻⁵	428,0	3,95	5,1.10 ⁻⁵	350

Fonte: Castro, Westphal e Fillmann, 2011; Konstantinou e Albanis, 2004; Thomas, McHugh e Waldock, 2002; Wulfeck-Kleier *et al.*, 2010.

Existem diversos trabalhos que demonstram o caráter tóxico de irgarol para diversas espécies não-alvo, com efeitos mais pronunciados em organismos fitoplanctônicos (Ali *et al.*, 2015; Bao *et al.*, 2011, 2013; Bellas, 2006; Braithwaite e Fletcher, 2005; Buma *et al.*, 2009; Chesworth, Donkin e Brown, 2004; Fernández-Alba *et al.*, 2002; Gatidou e Thomaidis, 2007; Jung *et al.*, 2017; Kottuparambil *et al.*, 2017; Mai *et al.*, 2013; Manzo, Buono e Creminini,

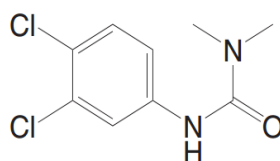
2006; Nyström *et al.*, 2002; Okamura *et al.*, 2002; Xu *et al.*, 2011; Zhang *et al.*, 2008). Devido à sua toxicidade e potencial de bioacumulação, irgarol está classificado como uma substância prioritária no âmbito da Diretiva 2013/39 da União Europeia (Sousa *et al.*, 2018). No Brasil não há legislação vigente sobre essa substância.

A presença de irgarol é recorrente em áreas de intenso tráfego de embarcações. Assim, sua ocorrência é frequentemente relacionada ao seu uso como agente anti-incrustante. As matrizes ambientais onde irgarol é mais estudado são água marinha (Ansanelli *et al.*, 2017; Batista-Andrade *et al.*, 2016; Carbery *et al.*, 2006; Diniz *et al.*, 2014; Gardinali, Plasencia e Maxey, 2004; Saleh *et al.*, 2016), sedimentos marinhos (Albanis *et al.*, 2002a; Balakrishnan, Takeda e Sakugawa, 2012; Carrasco *et al.*, 2003; Sapozhnikova *et al.*, 2013; Zhou, 2008) e tecidos de organismos aquáticos (Diniz *et al.*, 2017; Franco-Barrios *et al.*, 2014; Tsang, Lei e Lam, 2009). Não foram encontrados dados acerca da avaliação de irgarol em águas intersticiais.

2.2.2.1.2 Diuron/DCPMU

Diuron (CAS: 330-54-1) é um herbicida sistêmico pertencente à família das fenilamidas e da subclasse das fenilureias (Giacomazzi e Cochet, 2004). Além de ser um dos biocidas comumente utilizados em sistemas anti-incrustantes, possui amplo uso no controle de ervas daninhas e musgos em áreas não cultivadas e no controle seletivo de germinação de gramíneas e de ervas daninhas de folhas largas em muitas culturas, sendo absorvido pelas raízes (Pinto *et al.*, 2016). Sua atuação em microrganismos e em plantas se dá a partir da inibição da fotossíntese, prevenindo a produção de oxigênio e a transferência de elétrons no fotossistema II (Simon, Helliwell e Robards, 1998). Sua estrutura química está representada na Figura 4:

Figura 4: Estrutura química de diuron.



A taxa de hidrólise de diuron é insignificante em pH neutro, mas aumenta sob circunstâncias fortemente ácidas ou alcalinas (Castro, Westphal e Fillmann, 2011; Simon,

Helliwell e Robards, 1998). Diuron se mostra bastante persistente em água marinha (Thomas, McHugh e Waldock, 2002), sendo estável sob irradiação solar (Konstantinou e Albanis, 2004) e apresentando tempo de meia-vida de até 100 dias nessa matriz (Simon, Helliwell e Robards, 1998). Em sedimentos o tempo de meia-vida dessa substância pode chegar a 14 dias (Thomas *et al.*, 2003). Algumas propriedades físico-químicas de diuron estão descritas na Tabela 2.

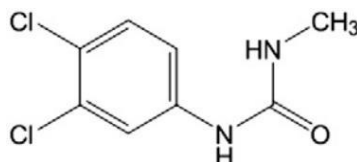
Tabela 2: Propriedades físico-químicas de diuron. S = Solubilidade em água (mg L^{-1}); P.V (pressão de vapor) (mPa); P.E. (ponto de ebulição) ($^{\circ}\text{C}$); LogK_{ow} = Logaritmo da constante de partição octanol-água (25°C); K_{H} = constante de Henri ($\text{Pa m}^3 \text{mol}^{-1}$).

S	P.V.	P.E.	Log K_{ow}	K_{H}
36,4 - 42	0,0011 - 0,53	385,2	2,6 – 2,78	$5,1 \cdot 10^{-5}$

Fonte: Castro, Westphal e Fillmann, 2011; Giacomazzi e Cochet, 2004; Pinto *et al.*, 2016.

A degradação aeróbica de diuron leva majoritariamente à formação do produto de degradação DCPMU (1-(3,4-diclorofenil)-3-metilureia) (CAS: 3567-62-2) (Figura 5) (Thomas e Brooks, 2010). A degradação anaeróbica de diuron também leva à formação de DCPMU, porém em pequena proporção, predominando o CDPU (Thomas *et al.*, 2003).

Figura 5: Estrutura química de DCPMU.



Informações sobre propriedades físico-químicas de DCPMU são escassas na literatura. Porém o tempo de meia-vida dessa substância em água marinha (50 dias) é menor do que a do composto parental (Thomas, McHugh e Waldock, 2002). Em sedimentos esse tempo é consideravelmente mais baixo, apenas 1 dia (Thomas *et al.*, 2003).

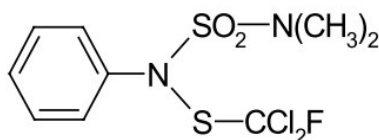
Assim como irgarol, diuron é uma das substâncias consideradas prioritárias no âmbito da diretiva 2013/39 da União Europeia (Sousa *et al.*, 2018). Sua toxicidade é bastante conhecida, afetando um amplo espectro de organismos como microcrustáceos (Shaala *et al.*, 2015), ostras (Akcha, Spagnol e Rouxel, 2012; Barranger *et al.*, 2014), peixes (Pereira *et al.*, 2015) e até mesmo mamíferos, como ratos (Paula *et al.*, 2013). DCPMU também apresenta efeitos adversos a espécies não-alvo (Boscolo *et al.*, 2018; Pereira *et al.*, 2015), assim como pode potencializar o efeito tóxico de diuron sobre algumas espécies (Gatidou e Thomaidis, 2007).

A ocorrência de diuron em áreas de tráfego de embarcações já foi estudada em muitos locais, tendo sido detectado em áreas portuárias do Brasil (Diniz *et al.*, 2014), Japão (Balakrishnan, Takeda e Sakugawa, 2012), Holanda (Lamoree *et al.*, 2002), Malásia (Ali *et al.*, 2014), Itália (Ansanelli *et al.*, 2017), Reino Unido (Gatidou, Thomaidis e Zhou, 2007), Irã (Saleh *et al.*, 2016), Panamá (Batista-Andrade *et al.*, 2016), entre outros não citados aqui. Apesar de haver poucos dados sobre a ocorrência de DCPMU no ambiente, sua presença já foi relatada por alguns autores (Gonzalez-Rey *et al.*, 2015; Lee *et al.*, 2015; Martínez e Barceló, 2001; Thomas, McHugh e Waldock, 2002).

2.2.2.1.3 Diclofluanida/DMSA

Diclofluanida (N-diclorofluorometiltio-N',N'-dimetil-N-fenilsulfamida) (Figura 6) é um fungicida utilizado na agricultura e também como agente anti-incrustante em tintas antivegetativas (Hamwijk *et al.*, 2005; Sakkas, Konstantinou e Albanis, 2001). Possui uma baixa solubilidade em água ($< 2 \text{ mg L}^{-1}$) e um alto coeficiente de partição octanol água ($\log K_{ow} = 3,7$) (Konstantinou e Albanis, 2004).

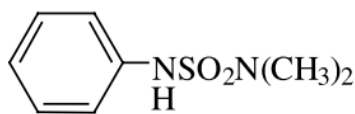
Figura 6: Fórmula estrutural de diclofluanida.



Essa substância possui uma taxa de degradação muito elevada, com meia-vida de poucas horas em água marinha (Thomas, McHugh e Waldock, 2002) e em sedimentos (Thomas *et al.*, 2003). Mesmo associado a partículas de tinta anti-incrustantes (APPs), diclofluanida mostra uma rápida degradação, com tempo de meia-vida de 1,4 dia (Thomas *et al.*, 2003).

Quando entra no ambiente aquático diclofluanida se converte rapidamente em DMSA (N'-dimetil-N-fenil-sulfamida) (CAS: 4710-17-2) (Figura 7), seu principal produto de degradação. DMSA possui estabilidade hidrolítica e é utilizado muitas vezes como um indicador da presença de diclofluanida no ambiente (Hamwijk *et al.*, 2005; Schouten *et al.*, 2005).

Figura 7: Estrutura molecular de DMSA.



A Tabela 3 traz algumas propriedades físico-químicas de DMSA, apesar de os dados sobre essa substância serem muito limitados na literatura.

Tabela 3: Propriedades físico-químicas de DMSA. S = Solubilidade em água (mg L^{-1}) (20°C); P.V (pressão de vapor) (Pa); P.E. (ponto de ebulição) ($^{\circ}\text{C}$); LogK_{ow} = Logaritmo da constante de partição octanol-água; K_{H} = constante de Henri ($\text{Pa m}^3 \text{mol}^{-1}$).

S	P.V.	P.E.	$\text{LogK}_{\text{ow}}^*$	K_{H}
1300	$2,5 \cdot 10^{-4}$	87 - 89	1,59	$3,8 \cdot 10^{-5}$

Fonte: Hamwijk *et al.* (2005).

Diclofluanida é considerado um dos biocidas anti-incrustantes menos tóxicos para espécies aquáticas, quando comparado com outras substâncias comumente utilizadas para este fim (Guardiola *et al.*, 2012) e DMSA tende a ser ainda menos tóxico do que diclofluanida (Hamwijk *et al.*, 2005). Alguns trabalhos mostram os efeitos deletérios de diclofluanida para espécies não-alvo como o bivalve *Mytilus edulis* (Bellas, 2006), a bactéria bioluminescente *Vibrio fischeri* (Fernández-Alba *et al.*, 2002), o microcrustáceo *Artemia* larvae (Jung *et al.*, 2017) e o ouriço-do-mar *Strongylocentrotus Intermedius* (Wang *et al.*, 2011). Hamwijk *et al.* (2005) mencionam dados toxicológicos de DMSA sobre algumas espécies, porém os valores são elevados e não condizem com as concentrações em níveis-traço normalmente detectadas dessa substância.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

- Investigar a ocorrência, mobilidade e distribuição de substâncias orgânicas frequentemente utilizadas em tintas anti-incrustantes em sedimentos, água marinha e água intersticial de áreas sujeitas a tráfego de embarcações em São Luís, Maranhão.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar a ocorrência dos biocidas frequentemente detectados em amostras ambientais de áreas portuárias: irgarol, diuron, DCPMU e DMSA em amostras de sedimentos, água marinha e água intersticial coletados de áreas de tráfego de embarcações em São Luís, Maranhão.
- Determinar os coeficientes de distribuição dos biocidas irgarol, diuron, DCPMU e DMSA entre os compartimentos água marinha/sedimento e sedimento/água intersticial.
- Verificar se os níveis encontrados em matrizes ambientais são suficientes para causar efeitos deletérios em espécies não-alvo por meio de comparação com dados ecotoxicológicos presentes na literatura.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 REAGENTES E SOLUÇÕES

Os solventes metanol, acetonitrila (grau HPLC) e o ácido fórmico (89-91 %) (Ensure[®]) foram adquiridos da Merck (Darmstadt, Alemanha), enquanto o triclorometano foi comprado da Honeywell International (Muskegon, MI, EUA). A água ultrapura (18,2 MΩ.cm; 25 °C) utilizada neste trabalho foi obtida a partir de um sistema de ultrapurificação Direct-Q[®]3 UV (Millipore, Milford, MA, USA).

Padrões analíticos de diuron (3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilureia), de seu produto de degradação, DCPMU (1-(3,4-diclorofenil)-3-metilureia), e dos padrões internos marcados isotopicamente atrazina-d5 (2-cloro-4-pentadeuteroetilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina) e diuron-d6 (3-(3,4- diclorofenil)-1,1-dimetilureia-d6) foram comprados da Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA). DMSA (N,N-dimetil-N-fenilsulfamida) e irgarol (2-metiltio-4-tert-butilamino-6-ciclopropilamino-s-triazina) foram adquiridos de Dr. Ehrenstorfer (Augsburg, Alemanha).

As soluções estoque dos pesticidas (1000 mg L⁻¹) foram preparadas a partir da solubilização de 0,010 g de cada um dos quatro analitos em 10 mL de metanol. Uma solução mista dos quatro analitos a 1 mg L⁻¹ foi preparada e utilizada para fortificações de amostras em ensaios de fortificação e preparação das curvas analíticas a partir da diluição de 10 µL de cada solução estoque individual (1000 mg L⁻¹) em 10 mL de metanol. Todas as soluções usadas neste trabalho foram preparadas mensalmente e guardadas sob refrigeração a 4 °C.

4.2 INSTRUMENTAÇÃO

As análises foram realizadas por cromatografia líquida de alta eficiência (bomba HPLC binária 1525µ (Waters[®])) com detecção por espectrometria de massas com fonte de ionização por *electrospray* (ESI) e analisador quadrupolar simples (SQ Detector 2 (Waters[®])) (HPLC-SQ-ESI-MS). O método escolhido é frequentemente utilizado para análise de traços

das substâncias em questão (Ansanelli *et al.*, 2017; Diniz *et al.*, 2014; Dominguez *et al.*, 2014; Lamoree *et al.*, 2002).

4.2.1 Separação Dos Analitos Por Cromatografia Líquida De Alta Eficiência (HPLC)

A separação cromatográfica foi realizada por HPLC em uma coluna analítica Kinetex[®] (Phenomenex[®], Torrance, CA, EUA), cuja fase estacionária foi octadecilsilano (C18). As dimensões da coluna foram 100 mm de comprimento e 3 mm de diâmetro interno, com partículas de 5 µm de diâmetro e 100 Å de tamanho de poro.

A separação cromatográfica deu-se no modo de eluição em gradiente, cujo programa já havia sido previamente estudado e otimizado, e é utilizado na rotina do Laboratório de Química Analítica e Ecotoxicologia (LAEC). As fases móveis constituíram-se de (A) água ultrapura acidificada com 0,1 % de ácido fórmico e (B) acetonitrila. O programa executado foi: 0 – 2 min, 90 % (A)/10 % (B); 2 – 4,5 min, 10 % (A)/90 % (B); 4,5 – 6 min 90 % (A)/10 % (B) (Tabela 4). A vazão das fases móveis foi de 0,3 mL min⁻¹, o volume de injeção foi de 5 µL e a temperatura do forno foi mantida a 30°C (±10 °C).

Tabela 4: Gradiente de eluição utilizado para a separação de irgarol, diuron, DCPMU e DMSA.

Tempo (min)	Vazão (mL min ⁻¹)	HCOOH (0,1 %) (A) (%)	Acetonitrila (B) (%)
0,0	0,30	90	10
1,0	0,30	90	10
2,0	0,30	10	90
4,0	0,30	10	90
4,5	0,30	90	10
6,0	0,30	90	10

Fonte: Autoria própria.

4.2.2 Detecção Por Espectrometria De Massas (LC-ESI-SQ-MS)

A detecção dos analitos foi realizada por um espectrômetro de massas “SQ Detector 2” (Waters[®]), que possui fonte de ionização por *electrospray* (ESI) e analisador de massas

quadrupolar simples. A determinação dos parâmetros de detecção foi realizada a partir da infusão direta de uma solução-padrão mista a 50 ng mL^{-1} na composição inicial da fase móvel utilizada na cromatografia (90 % de água ultrapura a 0,1 % HCOOH e 10 % de acetonitrila). Os processos de infusão direta e em modo combinado permitiram que fossem gerados sinais das substâncias em análise em tempo real com a modificação simultânea de algumas variáveis no método de aquisição dos dados. Com base nos sinais obtidos e com varreduras a cada modificação, foi possível determinar as condições ideais de detecção.

A partir dos testes realizados, todos os analitos foram analisados em modo de ionização positivo (ES^+). Buscando o aumento da seletividade, foram avaliadas quatro razões massa carga (m/z) representativas para cada analito em vez de apenas uma, no modo *Single Ion Recording* (SIR). As m/z para os analitos foram determinadas a partir de uma extensa revisão de literatura e também pelo uso de bibliotecas virtuais de espectros de massas e aquelas que resultaram em melhores respostas foram utilizadas neste trabalho. A relação m/z mais intensa (m/z_1) foi utilizada para a quantificação das substâncias em análise, e as três demais foram para fins de confirmação (Tabela 5). A energia (V) aplicada ao cone foi determinada para cada um dos íons separadamente.

Tabela 5: Razões massa carga (m/z) observadas e voltagem do cone (V) para cada um dos analitos.

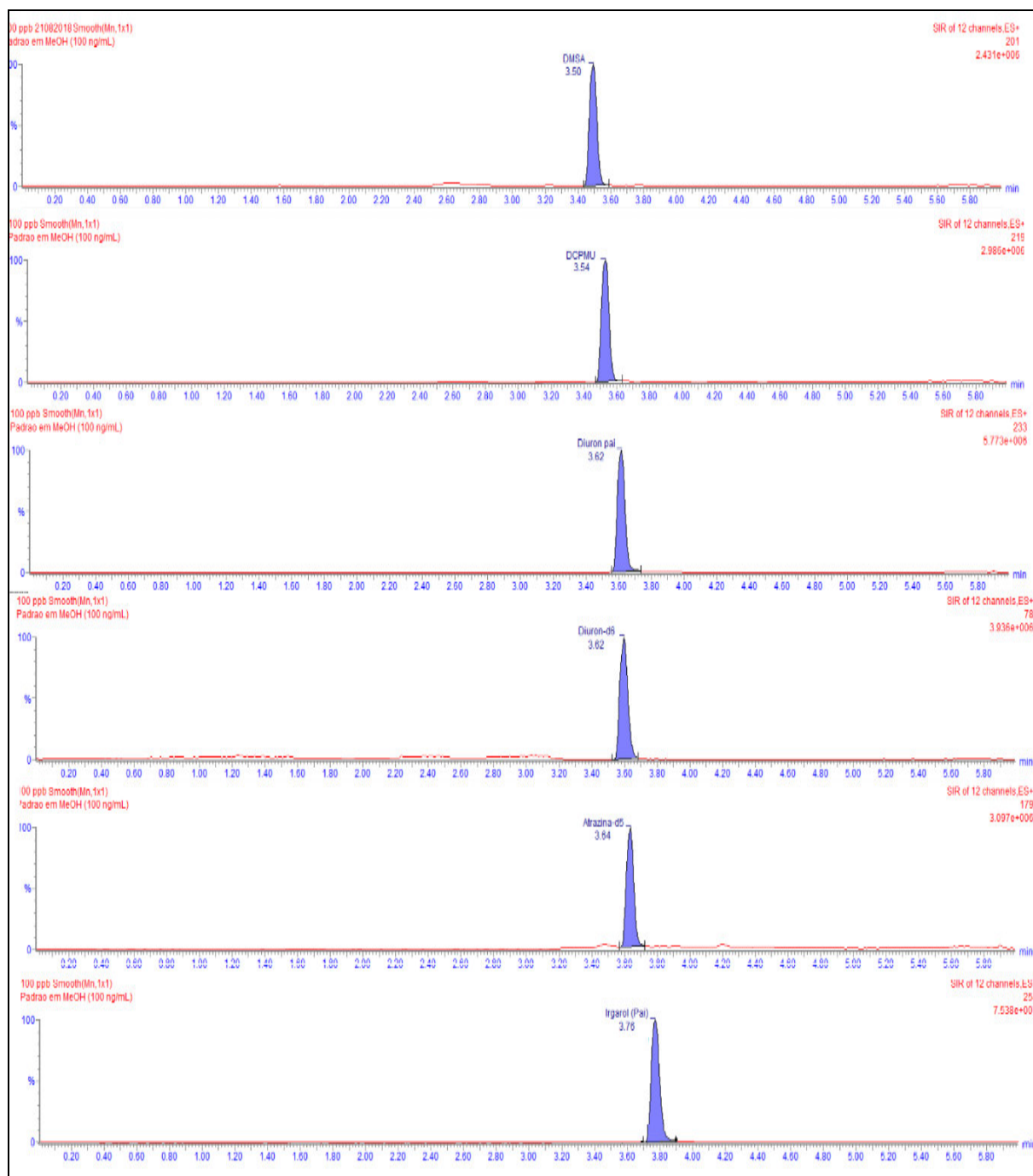
Analito	Tr (min)	m/z_1 / Voltagem do cone (V)	m/z_2 / Voltagem do cone (V)	m/z_3 / Voltagem do cone (V)	m/z_4 / Voltagem do cone (V)
Irgarol	3,78	254 / 43	198 / 64	156 / 64	108 / 70
Diuron	3,61	233 / 26	72 / 65	160 / 68	188 / 68
DCPMU	3,53	219 / 24	127 / 72	129 / 72	162 / 60
DMSA	3,48	201 / 20	137 / 82	92 / 80	65 / 82
Atrazina-d5	3,64	221 / 30	179 / 52	-	-
Diuron-d6	3,61	239 / 27	78 / 60	-	-

Fonte: Autoria própria.

Uma ampla faixa de voltagens para o capilar metálico, intimamente ligada à ionização das espécies de interesse (Cabral, 2010), foi testada, sendo o valor de 3,72 kV o que forneceu as melhores respostas observadas nos espectros de massa gerados. O gás nebulizador utilizado (N_2) foi mantido a 650 L h^{-1} e a temperatura a 500°C .

A Figura 8 representa um cromatograma obtido a partir da injeção de uma solução a $0,10 \mu\text{g/L}$ de uma solução mista dos quatro analitos no modo SIR.

Figura 8: Cromatograma obtido a partir de uma solução mista a 0,100 µg/L de irgarol, diuron, DMSA e DCPMU em metanol. As razões massa/carga visualizadas são correspondentes ao íon de quantificação.



Fonte: Autoria própria.

4.3 AMOSTRAGEM

Amostras de água marinha, sedimentos e água intersticial foram coletadas, ao todo, em 14 pontos amostrais, ao longo da costa da Ilha de São Luís, em abril de 2018. Em algumas áreas, não foi possível realizar a amostragem das três matrizes devido a problemas logísticos e de segurança. Assim, sedimentos e águas intersticiais foram coletados em 10 pontos amostrais e água marinha foi coletada em 11 pontos.

4.3.1 Descrição Dos Pontos Amostrais

A Ilha de São Luís está situada no litoral setentrional brasileiro, a 2°32'LS e 44°43'W, e possui uma área de 905 km², sendo separada do continente pelo Estreito dos Mosquitos. É constituída por terras baixas, onde está localizada a cidade de São Luís, capital do Estado do Maranhão (Rebêlo, 2001).

A Ilha de São Luís divide o Golfão Maranhense em duas partes, a primeira formada pela Baía de São Marcos (que recebe as contribuições dos rios Mearim, Pindaré e Grajaú) e a segunda formada pela Baía de São José (que recebe contribuições dos rios Itapecuru e Munim) (Sousa, 2009). O clima é o tropical semiúmido, com uma estação chuvosa, de janeiro a junho, que concentra, em média, cerca de 94 % do total anual das chuvas (Rebêlo, 2001).

Na Baía de São Marcos está situada a Área Portuária da Ilha de São Luís, que abrange o Terminal Portuário de Ponta da Madeira (TPPM), da Vale SA, o Porto do Itaqui, da EMAP – Empresa Maranhense de Administração Portuária, o Porto da ALUMAR – Consorcio de Alumínio do Maranhão e o Porto de Ponta da Espera (Sá, 2014).

Além da importância econômica, a Ilha de São Luís também é uma área de alta relevância ecológica, uma vez que está inserida numa vasta área de manguezal, denominada Costa de Manguezais de Macromaré da Amazônia – CMMA, que se estende da Baía de Marajó (PA) até a Ponta de Tubarão, Baía de São José (MA), perfazendo cerca de 650 km de litoral em linha reta (Souza Filho, 2005). Manguezais são conhecidos por fornecerem um ambiente ecológico único para fauna e flora diversificadas, abrigando cadeias alimentares complexas com relações intrincadas com os habitats vizinhos. A vegetação dos manguezais

também está envolvida na estabilização das costas e tem um papel importante na exportação de carbono e nutrientes para a zona costeira e para os oceanos (Bayen, 2012).

Os pontos de coleta (Figura 9) foram escolhidos devido à sua susceptibilidade a danos causados por atividades relacionadas ao tráfego de embarcações. Assim, todos os locais de coleta são caracterizados pela movimentação ou ancoragem de embarcações de variados portes e pelo desenvolvimento de atividades como pesca, transporte marítimo de pessoas e atividades portuárias.

Os pontos de amostragem foram classificados com base no tipo de atividade predominante no local e foram georreferenciados por GPS (*Global Positioning System*). A Tabela 6 apresenta as informações acerca dessas áreas e o tipo de atividade predominante no local.

Tabela 6: Pontos de coleta de amostras ambientais em São Luís, Maranhão.

Ponto de coleta	Amostra	Coordenadas*	Tipo de atividade	Matriz amostrada
Porto da Vovó	SP1	2°32'55.021"S / 44°18'16.909"W	Pesca	AM/S/AI
Estaleiro-Escola	SP2	2°32'28"S / 0 44°18'42"W	Pesca	AM/S/AI
Cais da P. Grande	SP3	2°31'42.0"S / 44°18'28.7"W	Transporte	AM/S/AI
Marina Aven	SP4	2°30'18.4"S / 44°18'47.8"W	Lazer	AM/S/AI
Ponta da Espera	SP5	2°32'07.7"S / 44°21'19.9"W	Transporte	AM/S/AI
Ponte J. Sarney	SP6	2°31'05.7"S / 44°18'10.0"W	Pesca	AM
Porto do Braga (Ponto 1)	SP7	2°25'17.7"S / 44°05'36.0"W	Pesca	AM/S/AI
Porto do Braga (Ponto 2)	SP8	2°25'16.1"S / 44°05'37.2"W	Pesca	S/AI
Porto do Braga (Ponto 3)	SP9	2°25'14.6"S / 44°05'38.0"W	Pesca	S/AI
Porto do Braga (Ponto 4)	SP10	2°25'13.5"S / 44°05'38.1"W	Pesca	S/AI
Porto do Itaqui (Berço 101)	SP11	2°34'55.7"S / 44°22'08.8"W	Porto comercial	AM/S/AI
Porto do Itaqui (Berço 102)	SP12	2°34'47.2"S / 44°22'10.2"W	Porto comercial	AM
Porto do Itaqui (Berço 103)	SP13	2°34'39.5"S / 44°22'12.0"W	Porto comercial	AM
Porto do Itaqui (Berço 106)	SP14	2°34'19.4"S / 44°22'29.0"W	Porto comercial	AM

Fonte: Autoria própria. *Fonte: Google Maps. AM = Água Marinha; S = Sedimentos; AI = Água Intersticial.

O ponto SP1, correspondente ao Porto da Vovó e o ponto SP2, correspondente ao Estaleiro-escola, estão localizados às margens do Rio Bacanga, distantes aproximadamente 1,1 km um do outro. Essas regiões são caracterizadas pela presença predominante de

Figura 9: Pontos amostrais ao longo da Ilha de São Luís.



Fonte: Google Maps.

pequenas embarcações de pescadores. No Porto da Vovó observa-se um extenso período de residência de embarcações, devido aos pescadores morarem na área. No Estaleiro-escola, apesar de o tempo de residência e quantidade de embarcações serem reduzidos, destaca-se a construção e manutenção de pequenas embarcações, com frequentes processos de pintura, raspagem, etc.

O Cais da Praia Grande (SP3), assim como os pontos anteriores, localiza-se às margens do Rio Bacanga e é um terminal hidroviário de onde saem lanchas, barcos, catamarãs e *ferry boats* com destino ao município de Alcântara (MA), ligando a capital a outras localidades da Baixada Maranhense, com movimentação diária estimada de 400 passageiros. No Terminal da Ponta da Espera (SP5) também é realizado o transporte de passageiros entre os municípios de São Luís e Alcântara, porém, diferente do Cais da Praia Grande, o Terminal da Ponta da Espera é de grande porte, de onde saem grandes *ferry boats* diariamente. Segundo a Empresa Maranhense de Administração Portuária (EMAP), que é responsável pelo terminal, os *ferryboats* transportaram mais de 1,8 milhão de passageiros em 2017, além de ônibus, caminhões e veículos leves. De fato, esse é um dos principais meios de integração de São Luís com a Baixada Maranhense.

A Marina Aven (SP4) está localizada no bairro da Ponta D'Areia, próxima à praia de mesmo nome e fica ao lado de um manguezal. É ponto de atracação de embarcações de lazer e, assim, períodos de residência longos são esperados.

Os pontos SP7, SP8, SP9 e SP10 foram todos coletados no Porto do Braga, localizado no município de Raposa, área metropolitana de São Luís. Nesses locais há intensa atracação de barcos pesqueiros. Também foi observado que os pescadores fazem manutenção nos barcos nessa área, aumentando o risco associado à presença de substâncias anti-incrustantes no ambiente.

Os pontos SP11, SP12, SP13 e SP14 estão localizados dentro da área do Porto do Itaqui, correspondendo aos berços 101, 102, 103 e 106. O porto do Itaqui está classificado entre os mais extensos do litoral brasileiro. Nele aportam consecutivamente inúmeros navios de grande calado (22,3 m), transportando os mais diversificados produtos industrializados, além de subprodutos extraídos do petróleo como gasolina, querosene, gás, embarcando também uma grande quantidade de minério para várias partes do mundo (Alcântara e Santos, 2005). Este é o porto brasileiro mais próximo dos mercados europeu e americano, negociando diversas matérias-primas e produtos manufaturados (Diniz *et al.*, 2014). Segundo a EMAP, a movimentação de cargas no porto no ano de 2018 foi de mais de 22 milhões de toneladas.

4.3.2 Coletas E Tratamento De Amostras De Água Marinha

Volumes de 2 L de água marinha foram coletados de uma profundidade de até 0,5 m em frascos de vidro âmbar, previamente lavados com água corrente e solução de Extran® alcalino (5 %). Os frascos também foram condicionados com a água marinha de cada um dos pontos amostrais antes da coleta. As amostras de água foram levadas ao laboratório e acondicionadas sob refrigeração até seu tratamento, que se deu em, no máximo, 24 h após a coleta. Todas as amostras foram filtradas com papel de filtro qualitativo em funil de Büchner e, em seguida, filtradas em sistema de filtração à vácuo Millipore, com membranas em PVDF (0,45 µm) (Merck Millipore, Burlington, MA, EUA) antes da extração dos analitos por extração em fase sólida (SPE).

4.3.3 Coletas E Tratamento De Amostras De Sedimentos Marinhos

Cerca de 2 kg de sedimentos foram retirados com uma draga de Van Veen e o material acondicionado em bandejas metálicas previamente calcinadas (450 °C/4 h). Os sedimentos foram retirados da draga com uma espátula metálica, de modo que a parte em contato direto com a draga não fosse amostrada.

No laboratório, as amostras foram homogeneizadas e fracionadas em dois grupos. Os sedimentos do primeiro grupo foram congelados e, após isso, liofilizados por 72 h. Uma parte dos sedimentos liofilizados foi submetida a análises granulométricas e de carbono orgânico total (TOC), e outra parte foi peneirada em malha de 88 µm para extração dos analitos por dispersão de matriz em fase sólida assistida por vórtex (VA-MSPD). As amostras do segundo grupo foram utilizadas para a extração de suas águas intersticiais.

4.3.3.1 Análises De Carbono Orgânico Total (TOC) E Granulometria De Sedimentos

Os sedimentos liofilizados foram homogeneizados e uma massa de 1,0 g de cada amostra foi pesado e colocado em dessecador sob vapor de ácido clorídrico concentrado, por

um período de 48 h. Uma vez retiradas do dessecador, as amostras foram levadas à estufa por 60°C até atingir peso constante, garantindo a completa remoção de água. Então, com o sedimento totalmente seco, deu-se a análise do teor de carbono orgânico total (TOC) de 0,05 g de amostra em um analisador TOC-L acoplado a uma unidade de combustão para amostras sólidas SSM-500A (Shimadzu).

As análises granulométricas das amostras de sedimentos foram realizadas como segue. Quantidades conhecidas de cada amostra liofilizada foram pesadas e os sais foram removidos a partir de sua solubilização em água, evitando possíveis interferências nos resultados das análises. As amostras foram secas em estufa até peso constante e, após isso, foram novamente pesadas e então passadas por um conjunto de peneiras Tyler, com aberturas de malha entre 2,0 mm e 63 µm. Cada peneiração foi realizada com agitação manual por 10 min e as frações foram recolhidas e pesadas individualmente para a determinação da composição granulométrica do sedimento.

4.3.4 Coletas e tratamento de amostras de águas intersticiais

As águas intersticiais foram extraídas a partir dos sedimentos amostrados em cada um dos pontos de coleta. Um extrator por sucção à vácuo de 20 cm (Hidrosense, SP, Brasil), que consistiu em um filtro de cerâmica em formato cilíndrico, foi utilizado para a extração das águas.

Um volume de cerca de 60 mL de água intersticial foi obtido de cada amostra, em duplicata. Todas as extrações de água intersticial foram realizadas sob refrigeração constante (4 °C), em período total de uma semana.

Nenhum outro procedimento de limpeza foi necessário para as amostras e todas foram submetidas ao processo de extração dos analitos por microextração líquido-líquido dispersiva assistida por vórtex (VA-DLLME) em, no máximo, 24 h após sua obtenção.

4.4 MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DOS BIOCIDAS EM MATRIZES AMBIENTAIS

4.4.1 Extração Dos Biocidas Em Água Marinha

A extração dos biocidas irgarol, diuron, DCPMU e DMSA em água marinha foi realizada por extração em fase sólida (SPE), a partir de pequenas modificações no método proposto por (Diniz, 2016). Os cartuchos utilizados foram Strata® C18-E (500 mg/6 mL; 55 μm , 70 Å) (Phenomenex®, Torrance, CA, EUA), com octadecilsilano (C18) como fase adsorvente.

A primeira etapa da extração em fase sólida, o condicionamento, feito a partir da passagem de duas alíquotas de 2 mL metanol pela fase adsorvente, seguido de duas alíquotas de 2 mL de água ultrapura. Em seguida, 200 mL de água marinha devidamente filtrada foram pré-concentrados nos cartuchos a uma vazão de aproximadamente 4 mL min⁻¹, seguido de uma etapa de limpeza que se constituiu pela passagem de 2 alíquotas de 2 mL de água ultrapura. Depois disso, os cartuchos foram secos sob vácuo por 20 minutos e então os analitos foram eluídos com 2 alíquotas de 1 mL de metanol.

Os extratos foram levados à secura em um sistema de concentração de amostras Syncore® Analyst (BÜCHI) e, em seguida, reconstituídos a 1,0 mL com uma mistura 90:10 v/v de água ultrapura acidificada (0,1 % de ácido fórmico) e acetonitrila. Todas as extrações em água marinha foram feitas em duplicata e injetadas em duplicata pelo sistema HPLC-MS.

4.4.2 Extração Dos Biocidas Em Amostras De Sedimentos

Irgarol, diuron, DCPMU e DMSA foram extraídos das amostras de sedimentos a partir de dispersão de matriz em fase sólida assistida por vórtex (VA-MSPD), baseando-se no método utilizado por Batista-Andrade *et al.* (2018), com modificação no solvente utilizado e no tempo de centrifugação da amostra.

Para 2,00 g de sedimentos previamente peneirados (88 μm) foram acrescentados 0,25 g de octadecilsilano (C18) (55 μm ; 70 Å), o que serviu como suporte sólido, num almofariz

de 60 mL. Essa mistura sólida foi homogeneizada por 5 min com um pistilo de porcelana, transferida para tubos de centrífuga de 15 mL com o auxílio de funis de vidro, aos quais 5 mL de metanol foram adicionados.

As amostras foram agitadas em vórtex por 1 min, centrifugadas por 10 min a 3500 rpm e então, 990 μL do sobrenadante foram recolhidos para *vials* âmbar de 2,0 mL e 10 μL de uma solução padrão a 1000 ng mL^{-1} de diuron-d6 e atrazina-d5 foram adicionados como padrões internos. As extrações por VA-MSPD foram todas realizadas e analisadas em duplicata.

4.4.3 Extração Dos Biocidas Em Amostras De Águas Intersticiais

Como os volumes de água intersticial obtidos foram geralmente baixos, para obter-se um adequado fator de concentração para uma extração em fase sólida, uma metodologia baseada em microextração líquido-líquido dispersiva assistida por vórtex (VA-DLLME) foi otimizada e aplicada para essa matriz.

Os parâmetros mais relevantes para o sucesso da extração foram estudados: solvente de dispersão, solvente de extração, volumes de solvente dispersor e extrator, uso de vórtex, uso de ultrassom, pH da amostra, tempo de agitação, tempo de centrifugação e tempo total de extração.

Uma vez ajustados os parâmetros, a extração dos biocidas a partir de águas intersticiais de sedimentos deu-se como segue: as amostras tiveram o pH ajustado para 4,0 com ácido fórmico e então 7,50 mL de água intersticial foram recolhidos em tubos de ensaio de 15 mL. Em seguida, 1,50 mL de uma mistura 1:10 de triclorometano (CHCl_3) e acetonitrila foi rapidamente injetada na amostra, formando imediatamente uma solução turva, que foi levada à agitação em vórtex por 30 s a fim de tornar mais efetiva o contato entre a amostra e a mistura de solventes adicionada. A solução resultante foi centrifugada por 2 min a 3500 rpm e a fase orgânica depositada no fundo do tubo cônico foi removida com o auxílio de uma microseringa de vidro.

Os extratos orgânicos foram transferidos para tubos do concentrador de amostras Syncore[®] Analyst, onde foram levadas à secura. As amostras foram reconstituídas a 25 μL com uma solução a 10 ng mL^{-1} da mistura dos padrões internos diuron-d6 e atrazina-d5 em metanol. As extrações de biocidas em amostras de águas intersticiais, bem como a análise de

5 µL de amostra por HPLC-MS foram realizadas em duplicata. O Apêndice B mostra o esquema simplificado do método de extração em águas intersticiais.

4.4.4 Avaliação De Desempenho Dos Métodos De Extração

Os métodos analíticos empregados na extração dos biocidas nas três matrizes estudadas foram avaliados com base nos parâmetros analíticos mais comumente relatados na literatura e de maior importância no seu desempenho: linearidade, limites de detecção e quantificação, precisão (repetibilidade e intermediária) e exatidão (eficiência do processo, recuperação e efeito de matriz).

4.4.4.1 Linearidade/Faixa Linear

A linearidade foi avaliada por meio da construção e análise de curvas analíticas de adição de padrão, onde quantidades conhecidas dos analitos foram adicionados antes do processo de extração em, no mínimo, cinco diferentes concentrações. Os valores do coeficiente de determinação (R^2), obtidos a partir do método dos mínimos quadrados, foram avaliados e as equações das retas ($y = ax + b$) foram determinadas.

4.4.4.2 Precisão

A precisão foi avaliada em termos de repetibilidade e precisão intermediária. A repetibilidade (Kruve et al., 2015) foi definida como o desvio-padrão relativo (Equação 3) obtido a partir dos sinais obtidos nas análises, em três níveis de concentração diferentes, preparadas de forma independentes no mesmo dia, pelo mesmo analista e sob exatamente as mesmas condições.

Equação 3: Desvio-padrão relativo.

$$DPR (\%) = \frac{\sqrt{\frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}}{\bar{x}} * 100 \%$$

Onde x_i é o valor do sinal analítico, $\bar{x}$ é a média amostral e n é a quantidade de medidas.

A precisão intermediária (Kruve *et al.*, 2015) foi expressa como desvio-padrão relativo obtido a partir de sinais analíticos de amostras fortificadas com quantidades conhecidas dos analitos, preparadas em dias diferentes, por diferentes analistas, de forma aleatória, em três níveis de concentração diferentes. Assim como a repetibilidade, foi expressa em termos de desvio-padrão relativo (Equação 3).

4.4.4.3 Limites De Detecção (LOD) E De Quantificação (LOQ)

O limite de detecção foi calculado segundo a Equação 4, onde s representa o desvio-padrão dos sinais obtidos a partir de amostras em branco (não-fortificadas) e b é o coeficiente angular da curva analítica de adição-padrão.

Equação 4: Limite de detecção.

$$LD = 3,3 * \frac{s}{b}$$

$$LQ = 10 * \frac{s}{b}$$

O limite de quantificação foi avaliado conforme a

Equação 5, onde s é o desvio-padrão de amostras em branco (não-fortificadas) e b é o coeficiente angular da curva analítica.

$$LQ = 10 * \frac{s}{b}$$

Equação 5: Limite de quantificação.

4.4.4.4 Exatidão

A exatidão foi avaliada em função do efeito de matriz, da recuperação e da eficiência do processo. Existem diversos métodos descritos na literatura para a determinação do efeito de matriz (González *et al.*, 2014; Kruve *et al.*, 2008; Kruve *et al.*, 2015; Kruve, Leito e Herodes, 2009; Taylor, 2005; Trufelli *et al.*, 2011).

Neste trabalho foi usada a abordagem descrita por (Economou *et al.*, 2009), que utilizou a relação entre o coeficiente angular de uma curva analítica preparada em extratos fortificados pós-extração e a curva analítica preparada em solvente. A Equação 6 foi aplicada para a obtenção do efeito de matriz:

Equação 6: Efeito de matriz.

$$EM (\%) = \left(1 - \frac{\alpha_{\text{pós-extração}}}{\alpha_{\text{solvente}}} \right) * 100\%$$

Onde $\alpha_{\text{pós-extração}}$ é o coeficiente angular da curva analítica preparada a partir de fortificação de extratos após o processo de extração e α_{solvente} é o coeficiente angular da curva analítica preparada em solvente puro.

A recuperação foi calculada a partir da relação entre os sinais analíticos obtidos a partir de extratos em branco fortificados após a extração e amostras em concentrações correspondentes fortificadas antes do processo de extração, segundo a Equação 7.

Equação 7: Recuperação.

$$R (\%) = \frac{\alpha_{\text{pré-extração}}}{\alpha_{\text{pós-extração}}} * 100\%$$

Onde $\alpha_{\text{pós-extração}}$ é o sinal analítico do extrato fortificado após a extração e $\alpha_{\text{pré-extração}}$ é o sinal analítico obtido a partir da análise de amostras fortificadas antes da extração em concentrações correspondentes.

A eficiência do processo (EP) diz respeito à eficiência global do método (Kruve *et al.*, 2015) e foi calculada a partir da razão entre os coeficientes angulares da curva analítica de adição-padrão e da curva analítica em solvente puro, multiplicado por 100 %, de acordo com a Equação 8:

Equação 8: Eficiência do processo.

$$EP (\%) = \frac{\beta_{\text{curva em matriz}}}{\beta_{\text{curva em solvente puro}}} * 100 \%$$

Onde $\beta_{\text{curva em matriz}}$ é o coeficiente angular da curva preparada em matriz e $\beta_{\text{curva em solvente puro}}$ é o coeficiente angular obtido pela curva analítica preparada em solvente puro.

4.4.5 Avaliação Do Particionamento Dos Biocidas Entre Diferentes Compartimentos Ambientais

A avaliação do particionamento ambiental dos biocidas estudados foi realizado pela determinação dos coeficientes de distribuição (K_d) entre a fase sólida e a fase aquosa e foi calculada com base na Equação 9, descrita por diversos autores (Comber et al., 2002; McGroddy e Farrington, 1995; Yu et al., 2009):

Equação 9: Cálculo do coeficiente de distribuição entre a fase sedimentada e aquosa.

$$K_d = \frac{C_s}{C_{aq}}$$

Nessa equação, C_s representa a concentração da substância em $\mu\text{g kg}^{-1}$ presente no sedimento e C_{aq} representa a concentração do mesmo analito presente na fase aquosa em $\mu\text{g L}^{-1}$, que pode ser, neste trabalho, água marinha ou água intersticial. As unidades de K_d , então, são L kg^{-1} . Naturalmente, o coeficiente de distribuição só pôde ser calculado em locais onde a presença do contaminante deu-se tanto na fase aquosa quanto no sedimento.

O coeficiente de partição normalizado pelo carbono orgânico (K_{oc}) foi calculado a partir da razão entre o coeficiente de partição (K_d) e a fração de carbono orgânico (f_{oc}) na amostra (Equação 10).

Equação 10: Coeficiente de partição normalizado pelo carbono orgânico.

$$K_{oc} = \frac{K_d}{f_{oc}}$$

A fração de carbono orgânico é correspondente à relação entre a massa de substância orgânica e a massa do solo seco (ambas na mesma unidade).

4.4.6 Tratamento de dados e análises estatísticas

O controle das condições das análises cromatográficas e da detecção por espectrometria de massas, bem como a geração e tratamento inicial de dados cromatográficos foram realizados por meio do software *MassLynxTM* versão 4.1 (Waters[®] Corporation). As análises estatísticas foram feitas no software PAST (*Paleontological Statistics*) versão 3.21 (Hammer, Harper e Ryan, 2001) e no Microsoft Excel 2016.

A normalidade dos dados e a homogeneidade das variâncias foram verificadas pelos testes de Shapiro-Wilk e Levene, respectivamente. Diferenças significativas entre três ou mais médias foram conduzidas por análises de variância (ANOVA) de fator único, no caso de dados paramétricos, e pelo teste de Kruskal-Walis, em caso de dados não-paramétricos. O Teste de Tukey foi aplicado para comparações múltiplas entre mais de duas amostras independentes quando a hipótese nula (H_0) foi rejeitada pela ANOVA. Ou seja, depois da verificação de que houve diferença significativa entre grupos de amostras, o teste de Tukey indicou quais amostras eram significativamente diferentes entre si. O teste de Dunn foi aplicado com a mesma finalidade do teste de Tukey, porém nos casos em que a hipótese nula foi rejeitada pelo teste de Kruskal-Walis.

O teste U de Mann-Whitney foi utilizado para a comparação de dois conjuntos de dados não-paramétricos. A verificação de correlações entre diferentes conjuntos de variáveis ambientais foi conduzida pelo teste não paramétrico de Spearman. Todos os testes estatísticos descritos neste trabalho foram realizados sob o nível de significância (α) de 0,05.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 GRANULOMETRIA E TEOR DE CARBONO ORGÂNICO EM SEDIMENTOS

O teor de matéria orgânica e a distribuição granulométrica dos sedimentos desempenham um papel essencial para a determinação da compartimentação e do comportamento de substâncias orgânicas e inorgânicas no ambiente aquático.

A matéria orgânica pode influenciar toda a dinâmica de microcontaminantes no ambiente, desempenhando um papel essencial nas transformações, transporte e destino de contaminantes orgânicos e inorgânicos (Artifon, Zanardi-Lamardo e Fillmann, 2019; Chen e Hur, 2015). Podendo ser constituída de 60 a 90 % por substâncias húmicas (Chen e Hur, 2015), a matéria orgânica dos sedimentos pode operar como reservatório de contaminantes no ambiente aquático através de processos de sorção e complexação dessas substâncias. A solubilidade, biodisponibilidade, mobilidade e ecotoxicidade de muitos xenobióticos também estão intimamente associados com a qualidade dos sedimentos (Chen e Hur, 2015).

Como resultado dessas características, a determinação do teor de carbono orgânico total (a medida de um dos componentes da matéria orgânica frequentemente usado como um indicador da sua presença) é parte essencial da caracterização do sedimento (Schumacher, 2002).

As amostras de sedimentos estudadas neste trabalho apresentaram percentual de carbono orgânico total (% COT) entre 0,22 % e 1,99 %. O maior % COT foi observado na amostra do ponto SP7 (Porto do Braga) e o menor valor foi obtido para a amostra do ponto SP5 (Terminal da Ponta da Espera) (Tabela 7).

Em geral, não foram observadas grandes diferenças entre os teores de carbono orgânico dos sedimentos da maioria dos pontos de coleta. Os pontos discrepantes foram SP3, SP4 e SP5, apresentando níveis inferiores a 0,75 %.

Em relação à composição granulométrica, o ponto SP11 foi o que apresentou maior teor de finos (silte + argila). Geralmente metais e compostos orgânicos são concentrados no material fino (<63 µm) (Comber *et al.*, 2002). Assim, nas amostras coletadas em locais com alta quantidade da fração silte + argila pode haver mais facilidade de adsorção dos contaminantes orgânicos estudados neste trabalho.

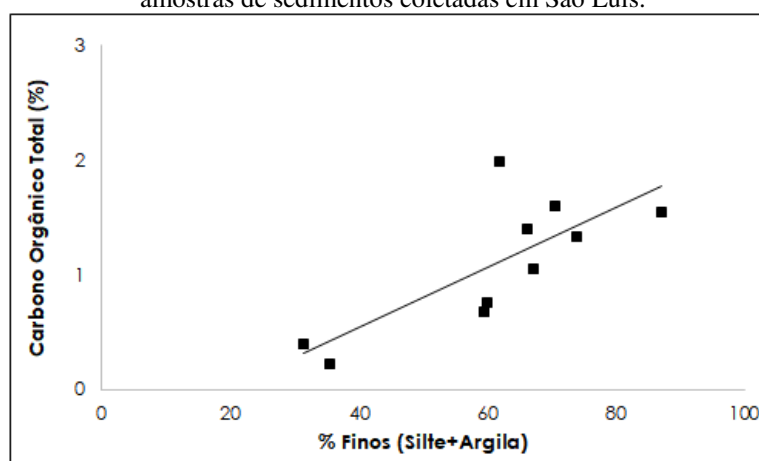
Tabela 7: Teor de carbono orgânico total (%COT) e perfil granulométrico de amostras de sedimentos coletados em São Luís, MA.

Ponto de Coleta	COT (%)	Granulometria			
		(%) Areia Grossa	(%) Areia Média	(%) Areia Fina	(%) Silte/Argila
SP1	1,60	21,15	3,98	4,14	70,52
SP2	1,40	24,66	4,30	4,49	66,23
SP3	0,68	2,82	6,98	30,54	59,44
SP4	0,39	2,13	5,60	60,68	31,51
SP5	0,22	19,22	4,14	41,12	35,49
SP7	1,99	9,37	10,60	17,92	61,93
SP8	1,33	6,30	3,79	15,65	73,94
SP9	1,05	3,59	2,55	26,41	67,16
SP10	0,76	5,14	3,18	31,40	59,90
SP11	1,55	5,93	2,55	4,26	87,21

Fonte: Autoria própria.

Em geral, observou-se que as amostras com os maiores teores de finos também foram as que apresentaram os níveis mais elevados de carbono orgânico. Segundo Froehner e Martins (2008), a predominância de partículas finas (silte e argila) está associada a uma maior área superficial do sedimento, permitindo um acúmulo de matéria orgânica. O teste de correlação de Spearman ($\alpha = 0,05$) foi aplicado para medir o grau de associação entre o teor de carbono orgânico e o teor de finos (silte + argila) das amostras de sedimentos avaliadas. Foi verificado que esses dois parâmetros estão significativamente relacionados ($r = 0,721$; $p = 0,0186$) para os sedimentos estudados. O gráfico gerado a partir da associação desses dois parâmetros está representado na Figura 10.

Figura 10: Correlação linear observada para a fração de finos (silte + argila) e o teor de carbono orgânico (%) em amostras de sedimentos coletadas em São Luís.



Fonte: Autoria própria.

Fatores físicos, como intensidade e velocidade das correntes, juntamente com a profundidade da coluna d'água, também contribuem para a composição granulométrica do sedimento (Froehner e Martins, 2008).

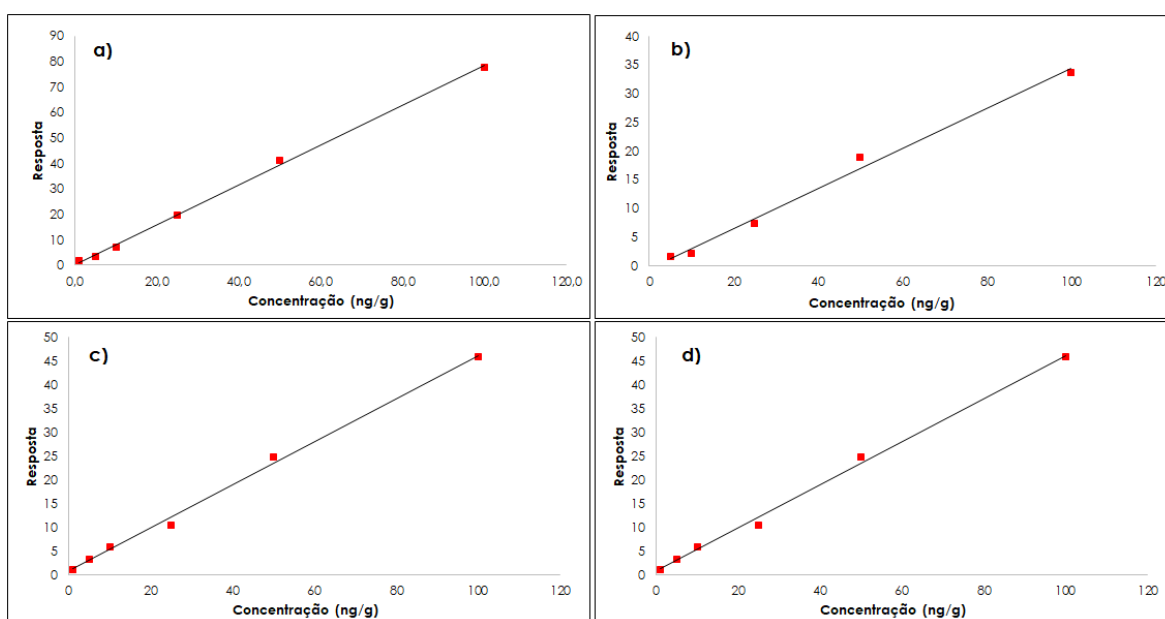
5.2 DESEMPENHO DOS MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DE BIOCIDAS EM DIFERENTES MATRIZES AMBIENTAIS

5.2.1 Linearidade Dos Métodos

A curva analítica é uma relação matemática que relaciona a resposta instrumental aos padrões de calibração em uma determinada faixa de calibração (González *et al.*, 2014). Segundo (Kruve *et al.*, 2015), a linearidade do sinal pode ter dois significados: (1) relação linear entre sinal analítico e concentração em soluções de calibração ou (2) relação linear entre sinal analítico e concentração em amostras contendo componentes da matriz.

Neste trabalho a linearidade dos métodos, bem como suas faixas lineares, foram avaliadas por meio da construção de curvas analíticas de adição-padrão, que foram preparadas a partir da fortificação das matrizes e antes do processo de extração dos analitos em concentrações conhecidas. Diuron-d6 e atrazina-d5 ($10 \mu\text{g L}^{-1}$) foram usados como padrões internos, sendo adicionados a todos os extratos depois da etapa de extração da amostra, a fim de que variações nos sinais instrumentais fossem corrigidos.

Figura 11: Curvas analíticas de adição-padrão para cada um dos analitos em amostras de sedimentos: a) Irgarol; b) Diuron; c) DCPMU e d) DMSA.



Fonte: Autoria própria.

Todas as curvas analíticas preparadas para as três matrizes estudadas neste trabalho (sedimentos, água marinha e água intersticial) apresentaram coeficientes de determinação

adequados ($R^2 > 0,990$), obtidos a partir do método dos mínimos quadrados. A Figura 11 mostra as curvas de adição-padrão em amostras de sedimentos.

A faixa linear foi de 1 a 100 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para irgarol e DCPMU, e de 5 a 100 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para os demais analitos, o que está em concordância com as concentrações normalmente detectadas para esses biocidas em sedimentos marinhos (Balakrishnan, Takeda e Sakugawa, 2012; Sapozhnikova *et al.*, 2013; Tsang, Lei e Lam, 2009).

Tabela 8: Equações da reta e faixas lineares para irgarol, diuron, DCPMU e DMSA em amostras de sedimentos.

Analito	Equação da reta (adição-padrão)	R^2	Faixa linear ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
Irgarol	$y = 0,7808x + 0,231$	0,9986	1,00 – 100,00
Diuron	$y = 0,3496 - 0,5122$	0,9918	5,00 – 100,00
DCPMU	$y = 0,4536x + 0,7029$	0,9965	1,00 – 100,00
DMSA	$y = 0,1546x + 0,1619$	0,9918	5,00 – 100,00

Fonte: Autoria própria.

As amostras de água marinha foram estudadas em termos de $\mu\text{g L}^{-1}$, o que é consistente com a maioria dos estudos sobre esses biocidas nesses tipos de amostra (Ansanelli *et al.*, 2017; Diniz *et al.*, 2014; Kaonga, Takeda e Sakugawa, 2015). As curvas de adição-padrão podem ser vistas na Figura 12 e as equações das retas e as faixas lineares obtidas, na Tabela 9.

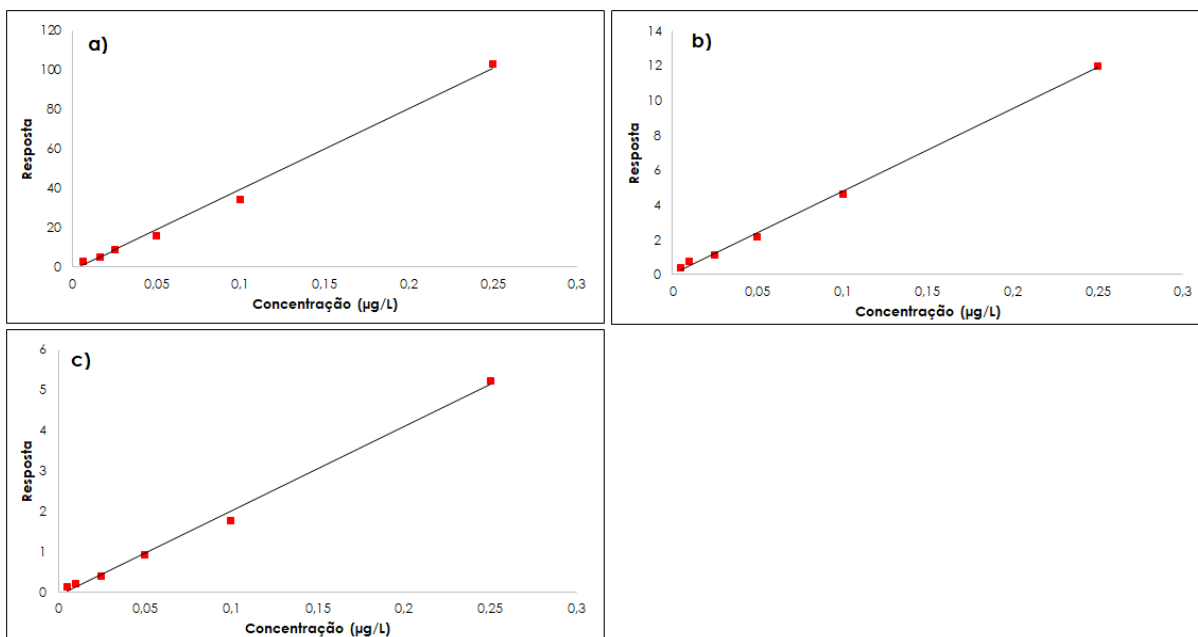
Tabela 9: Equações da reta e faixas lineares para irgarol, diuron e DCPMU em amostras de água marinha.

Analito	Equação da reta (adição-padrão)	R^2	Faixa linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Irgarol	$y = 408,23x - 1,383$	0,9915	0,005 - 0,25
Diuron	$y = 47,344x + 0,0403$	0,9984	0,005 - 0,25
DCPMU	$y = 20,912x - 0,0926$	0,9957	0,005 - 0,25

Fonte: Autoria própria.

O produto de degradação de diclofluanida, DMSA, não apresentou linearidade dentro da faixa estudada para amostras de água marinha. O método de extração proposto para não se mostrou adequado para o estudo nesse nível de concentrações. Testes deste biocida em concentrações mais elevadas não foram realizados.

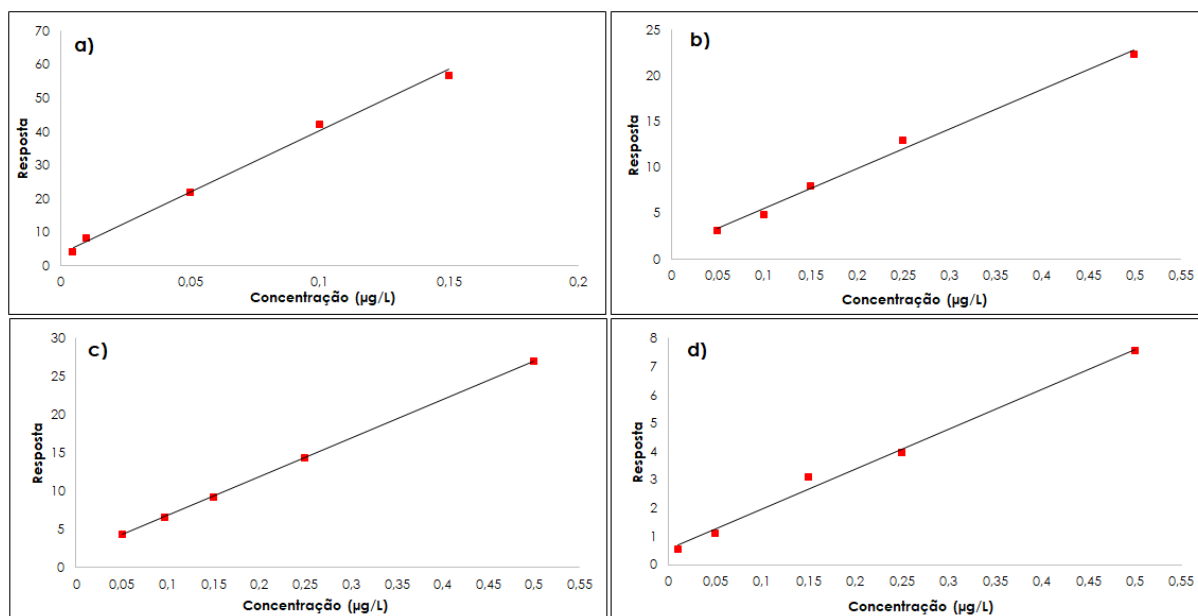
Figura 12: Curvas analíticas de adição-padrão para cada um dos analitos em amostras de água marinha: a) Irgarol; b) Diuron; e c) DCPMU.



Fonte: Autoria própria.

As amostras de águas intersticiais também foram avaliadas na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$. As faixas lineares foram similares as das amostras de água marinha, conforme observa-se na Figura 13 e Tabela 10.

Figura 13: Curvas analíticas de adição-padrão para cada um dos analitos em amostras de água intersticial: a) Irgarol; b) Diuron; c) DCPMU e d) DMSA.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 10: Equações da reta e faixas lineares para irgarol, diuron, DCPMU e DMSA em amostras de água intersticial.

Analito	Equação da reta (Matriz)	R ²	Faixa linear (µg L ⁻¹)
Irgarol	$y = 358,76x + 3,4598$	0,9972	0,005 - 0,15
Diuron	$y = 40,255x + 0,4074$	0,9919	0,05 - 0,50
DCPMU	$y = 45,66x + 0,7132$	0,9931	0,05 - 0,50
DMSA	$y = 14,126x + 0,5426$	0,992	0,01 - 0,05

Fonte: Autoria própria.

5.2.2 Precisão

A precisão está relacionada ao erro aleatório inerente às medidas analíticas e é um componente mensurável para a incerteza associada ao método (Kruve *et al.*, 2015).

A repetibilidade, também chamada de repetitividade, corresponde aos desvios nas leituras instrumentais para amostras independentes analisadas no mesmo dia, pelo mesmo operador e sob as mesmas condições gerais. A precisão intermediária está relacionada às leituras realizadas em dias diferentes sob diferentes analistas, com diferentes lotes de solventes ou com equipamentos diferentes (Kruve *et al.*, 2015).

O desvio-padrão relativo (coeficiente de variação) (%) é a medida utilizada normalmente para apresentar os dados relacionados à precisão. Neste trabalho, foram observadas as medidas em três concentrações diferentes, uma próxima à região do limite de quantificação, uma intermediária e a máxima concentração da faixa linear.

As amostras de sedimentos mostraram valores adequados para o desvio-padrão relativo, tanto para repetibilidade quanto para precisão intermediária (Tabela 11). Em geral, os maiores valores foram os associados às medidas da concentração mais baixas.

Não há critérios rígidos quanto aos valores para a precisão. Entretanto, é recomendado por alguns autores e guias de validação que o coeficiente de variação não ultrapasse 20 % na região do limite de quantificação e 15 % nas demais concentrações (González *et al.*, 2014; Kruve *et al.*, 2015), o que foi observado para as amostras de sedimentos. A maior variação (19,19 %) foi para o DMSA na concentração correspondente ao seu limite de quantificação (5 µg kg⁻¹).

Tabela 11: Precisão intradia e precisão intermediária obtidas para os analitos em amostras de sedimentos.

Analito	Repetibilidade (DPR)* (%)			Precisão intermediária (DPR)* (%)		
	5 µg kg ⁻¹	25 µg kg ⁻¹	100 µg kg ⁻¹	5 µg kg ⁻¹	25 µg kg ⁻¹	100 µg kg ⁻¹
Irgarol	3,67	4,22	5,25	9,15	6,85	3,15
Diuron	14,88	4,93	7,48	8,41	4,21	7,86
DCPMU	12,44	6,73	4,18	7,98	5,87	0,31
DMSA	19,19	9,62	5,77	8,87	7,74	5,71

Fonte: Autoria própria. *N=3.

Os desvios-padrão relativos obtidos a partir de análises de amostras de água marinha também ficaram abaixo de 20 % (Tabela 12).

Tabela 12: Repetibilidade e precisão intermediária obtidas para os analitos em amostras de água marinha.

Analito	Repetibilidade (DPR)* (%)			Precisão intermediária (DPR)* (%)		
	0,005 µg L ⁻¹	0,050 µg L ⁻¹	0,250 µg L ⁻¹	0,005 µg L ⁻¹	0,050 µg L ⁻¹	0,250 µg L ⁻¹
Irgarol	5,39	17,24	3,62	7,68	8,22	0,45
Diuron	8,96	0,40	4,70	6,45	4,11	1,11
DCPMU	2,50	3,90	0,90	9,14	3,24	6,40

*N=3

As amostras de águas intersticiais também apresentaram desvios-padrão relativos adequados em toda a faixa estudada, conforme apresentado na Tabela 13. Como os analitos apresentaram limites de quantificação muito distintos entre si nesta matriz, as concentrações avaliadas nos estudos de precisão não estão especificadas na tabela. Assim, o “Nível 1” corresponde à concentração mais baixa, “Nível 2” é uma concentração intermediária e o “Nível 3” é o ponto mais alto da curva analítica da substância em questão.

Tabela 13: Repetibilidade e precisão intermediária obtidas para os analitos em amostras de água marinha.

Analito	Repetibilidade (DPR)* (%)			Precisão intermediária (DPR)* (%)		
	Nível 1	Nível 2	Nível 3	Nível 1	Nível 2	Nível 3
Irgarol	12,11	4,81	5,55	19,29	4,69	0,13
Diuron	14,10	6,30	6,21	0,99	11,29	3,18
DCPMU	7,63	6,14	10,01	7,01	5,86	9,76
DMSA	8,54	2,45	3,52	17,48	9,39	7,60

Fonte: Autoria própria. *N=3.

5.2.3 Limite De Detecção (LOD) E De Quantificação (LOQ)

Os limites de detecção e quantificação foram calculados tendo como base as curvas analíticas de adição-padrão para cada matriz, uma vez que estas consideram as perdas tanto no processo de preparo da amostra (recuperação) quanto a eficiência de ionização (efeito de matriz).

Os valores de LOQ e LOD estão descritos na Tabela 14. Irgarol foi o analito que apresentou os menores limites de detecção dentre as quatro substâncias ($0,25 \mu\text{g kg}^{-1}$), seguido de DCPMU ($0,50 \mu\text{g kg}^{-1}$) em sedimentos. Esses dois analitos apresentaram o mesmo valor de limite de quantificação ($1,00 \mu\text{g kg}^{-1}$). Em geral observa-se que os limites de detecção e quantificação de irgarol são inferiores quando analisados em conjunto com outros biocidas comuns, como diuron e diclofluanida, por exemplo (Batista-Andrade et al., 2018; Sánchez-Rodríguez, Sosa-Ferrera e Santana-Rodríguez, 2011).

Diuron foi o analito com o maior limite de detecção calculado para sedimentos ($2,00 \mu\text{g kg}^{-1}$), enquanto DMSA mostrou um LOD de $1,00 \mu\text{g kg}^{-1}$. Os limites de quantificação de diuron e DMSA foram iguais a $5,00 \mu\text{g kg}^{-1}$ (Tabela 15).

Os valores de LOD e LOQ para os biocidas em amostras de sedimentos foram baixos o suficiente para análises de resíduos dessas substâncias e consistentes com as concentrações normalmente determinadas para esses parâmetros (Albanis *et al.*, 2002a; Batista-Andrade *et al.*, 2018; Carrasco *et al.*, 2003; Hamwijk *et al.*, 2005; Saleh *et al.*, 2016; Sánchez-Rodríguez, Sosa-Ferrera e Santana-Rodríguez, 2011).

Tabela 14: Limites de detecção de irgarol, diuron, DCPMU e DMSA nas três matrizes estudadas.

Analito	Limite de Detecção		
	Sedimentos ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Água marinha ($\mu\text{g/L}$)	Água intersticial ($\mu\text{g/L}$)
Irgarol	0,25	0,00080	0,00084
Diuron	2,00	0,0014	0,0140
DCPMU	0,50	0,0010	0,0100
DMSA	1,00	-	0,0030

Fonte: Autoria própria.

Irgarol foi o analito que apresentou os menores limites de detecção dentre as quatro substâncias ($0,25 \mu\text{g kg}^{-1}$), seguido de DCPMU ($0,50 \mu\text{g kg}^{-1}$) em sedimentos. Esses dois analitos apresentaram o mesmo valor de limite de quantificação ($1,00 \mu\text{g kg}^{-1}$). Em geral observa-se que os limites de detecção e quantificação de irgarol são inferiores quando

analisados em conjunto com outros biocidas comuns, como diuron e diclofluanida, por exemplo (Batista-Andrade *et al.*, 2018; Sánchez-Rodríguez, Sosa-Ferrera e Santana-Rodríguez, 2011).

Diuron foi o analito com o maior limite de detecção calculado para sedimentos ($2,00 \mu\text{g kg}^{-1}$), enquanto DMSA mostrou um LOD de $1,00 \mu\text{g kg}^{-1}$. Os limites de quantificação de diuron e DMSA foram iguais a $5,00 \mu\text{g kg}^{-1}$.

Tabela 15: Limites de quantificação de irgarol, diuron, DCPMU e DMSA nas três matrizes estudadas.

Analito	Limite de Quantificação		
	Sedimentos ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Água marinha ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Água intersticial ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Irgarol	1,00	0,0025	0,0028
Diuron	5,00	0,0040	0,0470
DCPMU	1,00	0,0040	0,0330
DMSA	5,00	-	0,0085

Fonte: Autoria própria.

Em água marinha, assim como em sedimentos, irgarol apresentou o menor limite de detecção ($0,00080 \mu\text{g L}^{-1}$), seguido de DCPMU ($0,0010 \mu\text{g L}^{-1}$) e diuron ($0,0014 \mu\text{g L}^{-1}$). A mesma tendência foi observada para o limite de quantificação, cujos valores foram $0,0025 \mu\text{g L}^{-1}$ para irgarol e $0,0040 \mu\text{g L}^{-1}$ para DCPMU e diuron. Os valores de LOD e LOQ obtidos neste trabalho estão em concordância com autores que investigaram a presença desses biocidas em água marinha (Ansanelli *et al.*, 2017; Batista-Andrade *et al.*, 2016; Diniz *et al.*, 2014; Knutson, Downs e Richmond, 2012; Lee e Lee, 2016; Saleh *et al.*, 2016; Zhou, 2008).

Nas amostras de água intersticiais os limites de detecção calculados foram próximos aos calculados nas amostras de água marinha. O menor LOD foi de irgarol ($0,00084 \mu\text{g L}^{-1}$), seguido por DMSA ($0,0030 \mu\text{g L}^{-1}$). Diuron e seu produto de degradação, DCPMU, apresentaram LOD de $0,014 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,010 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Os limites de quantificação nessa matriz foram $0,0028 \mu\text{g L}^{-1}$ para irgarol, $0,0470 \mu\text{g L}^{-1}$ para diuron, $0,0330 \mu\text{g L}^{-1}$ para DCPMU e $0,0085 \mu\text{g L}^{-1}$ para DMSA.

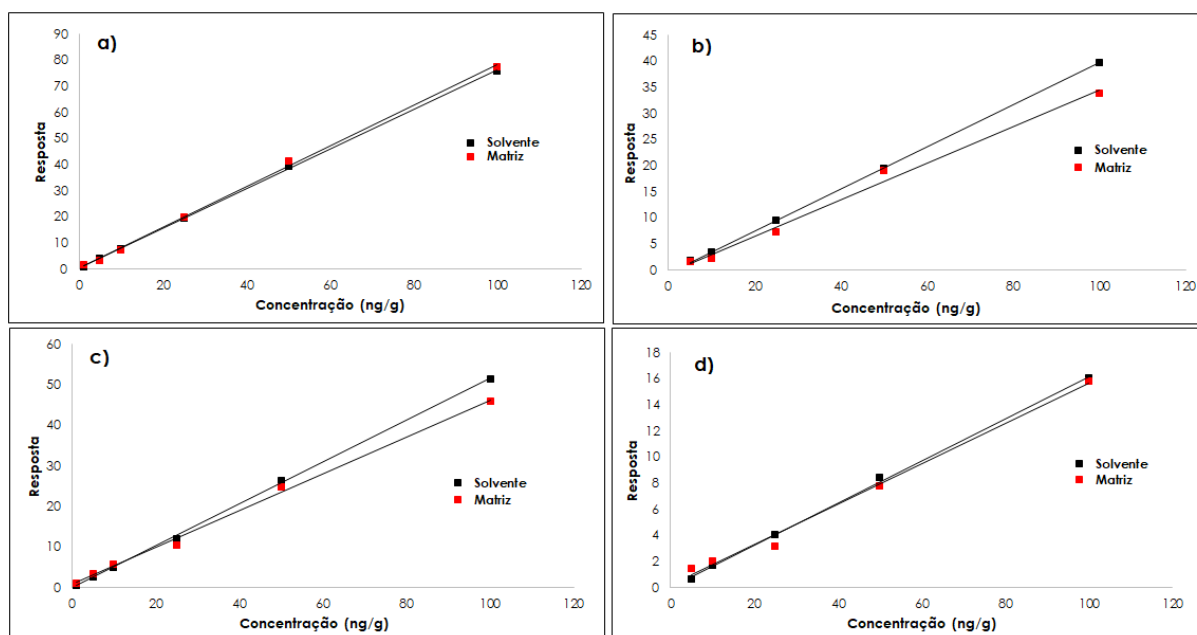
5.2.4 Exatidão

5.2.4.1 Eficiência De Processo (EP)

Segundo Krueve *et al.*, (2015), a eficiência de processo se refere aos efeitos conjuntos das perdas de analito durante o preparo da amostra (recuperação) e também de possíveis efeitos de aumento ou de supressão de sinal analítico na fonte de íons (efeito de matriz). Em alguns trabalhos, o termo recuperação é tratado como se fosse a eficiência do processo.

Esse parâmetro analítico foi calculado a partir da relação do coeficiente angular da curva de adição-padrão (preparada pela fortificação das matrizes antes da extração) com o coeficiente angular da curva preparada com os analitos dissolvidos em solvente puro, ambas plotadas com o mesmo número de pontos, dentro da faixa linear de cada analito (Figura 14).

Figura 14: Curvas analíticas preparadas de adição-padrão e em solvente puro (metanol) para cada um dos analitos em amostras de sedimentos: a) Irgarol; b) Diuron; c) DCPMU e d) DMSA.



Fonte: Autoria própria.

A Figura 14 mostra a comparação entre as curvas analíticas em solvente e em matriz fortificada (pré-extração) para as amostras de sedimentos. Em geral as curvas não apresentaram grandes discrepâncias para nenhum dos quatro analitos, o que demonstra que os valores de EP estão próximos de 100 %.

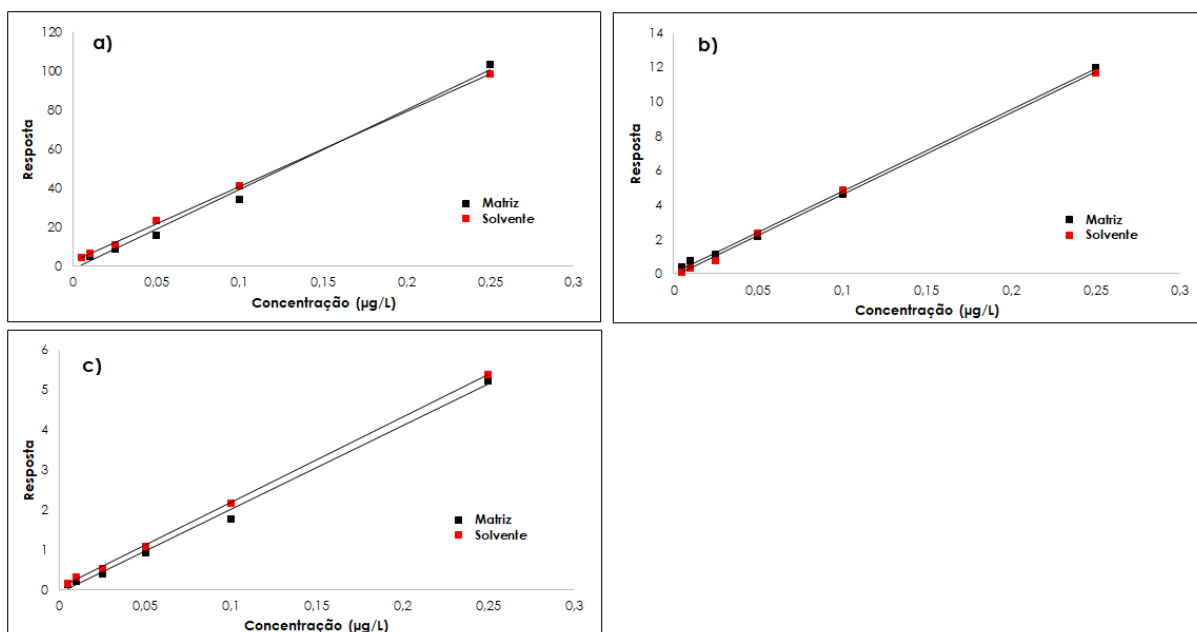
Tabela 16: Valores de eficiência de processo para Irgarol, diuron, DCPMU e DMSA nas três matrizes estudadas.

Analito	Eficiência de processo (%)		
	Sedimentos	Água marinha	Água intersticial
Irgarol	102,66	106,09	93,57
Diuron	87,33	99,58	125,21
DCPMU	87,77	98,06	117,18
DMSA	95,61	-	104,06

As eficiências de processo dos quatro analitos em amostras de sedimentos estiveram na faixa entre 87 e 102 % (Tabela 16). Irgarol apresentou a EP mais próxima de 100 %, ou seja, o maior rendimento geral dentre as substâncias analisadas, seguido por DMSA, cuja EP foi de 95,61 %. Diuron e DCPMU tiveram EPs praticamente iguais (87,33 e 87,77 %, respectivamente), o que pode ser resultado das suas estruturas muito similares.

Em amostras de água marinha a EP para irgarol foi 106,09 % e, assim como observado para amostras de sedimentos, as EPs de diuron e DCPMU foram bastante próximas, 99,58 e 98,06 %, respectivamente. A Figura 15 mostra a comparação entre curvas analíticas em solvente e em água marinha fortificada (pré-extração).

Figura 15: Curvas analíticas preparadas de adição-padrão e em solvente puro (metanol) para cada um dos analitos em amostras de água marinha: a) Irgarol; b) Diuron; c) DCPMU.

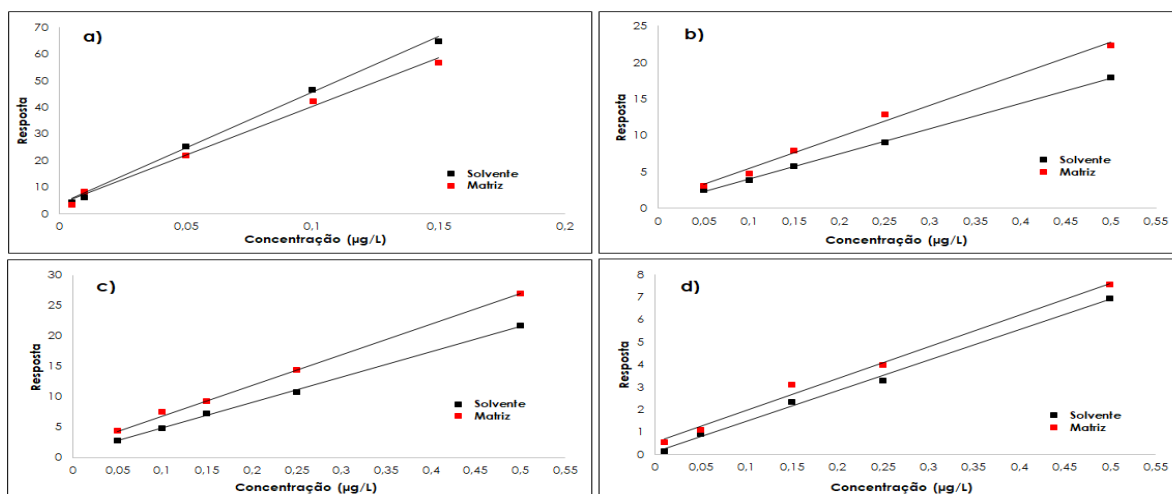


Fonte: Autoria própria.

As eficiências de processo de irgarol, diuron, DCPMU e DMSA em amostras de água intersticiais foram iguais a 93,57, 125,21, 117,18, 104,06 %, respectivamente. A Figura 16

traz o comparativo entre as curvas em solvente e em água intersticial fortificada (pré-extração).

Figura 16: Curvas analíticas preparadas de adição-padrão e em solvente puro (metanol) para cada um dos analitos em amostras de água intersticial: a) Irgarol; b) Diuron; c) DCPMU e d) DMSA.



Fonte: Autoria própria.

5.2.4.3 Efeito De Matriz

O efeito de matriz pode ser entendido como o efeito combinado de todos os componentes da matriz diferentes do analito na medida do seu sinal. Isso significa qualquer influência que a matriz pode ter num resultado analítico e é aplicado a qualquer método analítico (Kruve *et al.*, 2015). No caso específico da análise quantitativa com espectrometria de massas com fonte de ionização por *electrospray* (ESI) ou ionização química à pressão atmosférica (APCI), o sinal do analito pode ser fortemente afetado por componentes da matriz, o que causa supressão ou aumento de ionização podendo, em alguns casos, levar à completa perda do sinal analítico (Kruve *et al.*, 2015; Trufelli *et al.*, 2011). Assim, o efeito de matriz é um dos inconvenientes mais relevantes nas análises por HPLC-MS em matrizes complexas (Gosetti *et al.*, 2010).

De fato, o efeito de matriz pode ser um dos grandes fatores que dificultam as análises de substâncias orgânicas em matrizes complexas por HPLC-MS, sendo inclusive considerado por Taylor (2005) o “calcanhar de Aquiles” da técnica. Em um estudo conduzido por Gros, Rodríguez-Mozaz e Barceló (2013) o efeito de matriz chegou a suprimir mais de 90 % do sinal de antibióticos em águas residuais hospitalares e em águas residuais urbanas por UPLC-

QqLIT-MS/MS. Supressão de sinal entre 70 e 85 % foram observados na quantificação de peptídeo-C em amostras de urina por HPLC-ESI-MS/MS (Fierens *et al.*, 2000). Dominguez *et al.* (2014) relatam efeitos de matriz de 65,3 e 45,7 % para diuron em águas com salinidade 25 e 22, respectivamente.

Com base nisso, pode-se inferir que a avaliação do EM é um parâmetro analítico fundamental e, devido à sua importância, é bastante discutido em revisões bibliográficas (Evard, Kruve e Leito, 2016; Kruve *et al.*, 2015; Kruve, Leito e Herodes, 2009; Taylor, 2005; Trufelli *et al.*, 2011).

Neste trabalho, o cálculo do EM foi baseado na abordagem utilizada por Economou *et al.* (2009) que utilizou a relação entre o coeficiente angular de uma curva analítica preparada em matriz fortificada pós-extração e a curva analítica preparada em solvente. Essa abordagem elimina os erros decorrentes de possíveis perdas durante o preparo da amostra e permite avaliar somente as perdas ou aumentos de sinal decorrentes da interação dos analitos com a matriz e seus interferentes. A Tabela 17 traz os resultados dessas análises nas matrizes estudadas neste trabalho.

Tabela 17: Efeitos de matriz para irgarol, diuron, DCPMU e DMSA nas três matrizes avaliadas.

Analito	Efeito de matriz (%)		
	Sedimentos	Água marinha	Água intersticial
Irgarol	+ 14,79	+14,66	-7,18
Diuron	+ 19,81	-16,05	-16,51
DCPMU	+ 17,18	-12,01	-7,93
DMSA	+ 14,97	-	-37,16

Fonte: Autoria própria.

Em sedimentos, os valores de efeitos de matriz foram positivos e inferiores a 20 % para todos os analitos. O menor EM foi observado para irgarol (14,79 %), enquanto o maior valor foi o de diuron (19,81 %). Os valores positivos de EM mostram que os componentes da matriz influenciam de forma a causar incremento da eficiência de ionização. Diferente do que ocorre com a supressão de ionização (EM negativo), existem poucas informações acerca dos processos que levam a um aumento da eficiência de ionização (Trufelli *et al.*, 2011). Neste trabalho, como o analisador de massas é quadrupolar simples, além dos efeitos pouco conhecidos que poderiam ter causado aumento de sinal, a coeluição de uma substância de mesma m/z no mesmo tempo de retenção dos analitos também é uma hipótese bastante importante.

Segundo a classificação proposta por Economou *et al.* (2009) (Tabela 18) os valores de EM de todos os analitos em amostras de sedimentos são considerados “baixos”.

Tabela 18: Classificação das intensidades de efeitos de matriz, de acordo com Economou et al., 2009.

Faixa de efeito de matriz (%)	Nível considerado
-20 < EM < 20	Baixo
-50 < EM < -20	Médio
+20 > EM > +50	Médio
-50 > EM > +50	Alto

Fonte: Autoria própria.

Em amostras de águas intersticiais observou-se supressão de sinal para todos os analitos. O maior valor de EM observado nessa matriz foi para DMSA (-37,16 %), o que está no nível considerado “médio” por Economou *et al.* (2009). A maior diferença de resposta instrumental para DMSA pode estar relacionada à sua maior susceptibilidade aos interferentes presentes em águas intersticiais, uma vez que estas geralmente apresentam uma alta carga de material orgânico. Os demais analitos apresentaram EM considerado “baixo”.

Em água marinha foi observada a predominância de efeito de matriz negativo e irgarol foi a única substância que apresentou EM positivo (+14,66). Os efeitos de matriz em água marinha foram considerados “baixos” para todos os analitos.

O efeito de matriz negativo, que é causado por supressão de ionização do sinal do analito, é resultante de qualquer evento que possa diminuir a taxa de produção das gotículas carregadas no capilar da fonte de ionização, assim como também na formação dos íons em fase gasosa (Trufelli *et al.*, 2011). Alguns interferentes comuns são espécies iônicas (eletrólitos inorgânicos e sais), compostos polares e moléculas orgânicas como carboidratos e aminas, ureia, lipídios, peptídeos e, em geral, substâncias ou metabólitos caracterizados por uma estrutura química similar à dos analitos (Gosetti *et al.*, 2010).

A eliminação ou minimização dos efeitos de matriz é um tópico bastante discutido e várias formas de lidar com esse problema já foram propostas. Entre elas, a remoção dos interferentes por um processo mais eficiente de limpeza da amostra, mudança do instrumento, mudança nas condições cromatográficas, mudanças no modo de ionização dos analitos na fonte ESI, diluição dos extratos e uso de padrões marcados isotopicamente (Gosetti *et al.*, 2010; Gros, Rodríguez-Mozaz e Barceló, 2013; Krue *et al.*, 2008; Krue *et al.*, 2015; Krue, Leito e Herodes, 2009; Trufelli *et al.*, 2011; Villaverde *et al.*, 2016).

Assim, o uso de padrões internos marcados isotopicamente neste trabalho (diuron-d6 e atrazina-d5) teve como um dos seus principais objetivos a correção dos efeitos de matriz, uma vez que possuem fórmula estrutural muito próximas às dos analitos (irgarol, diuron e DCPMU), sofrendo efeitos de matriz muito semelhantes, sendo considerados uma das estratégias mais poderosas para a correção dos efeitos de matriz, melhorando a precisão e exatidão dos resultados analíticos (Gosetti *et al.*, 2010). Na maioria dos casos, não é possível utilizar um padrão interno marcado isotopicamente para cada um dos analitos, como aconteceu neste estudo para o DMSA, uma vez que estes representam um custo bastante elevado e, além disso, têm disponibilidade limitada.

5.2.4.4 Recuperação (%)

A recuperação foi calculada a partir da relação entre o sinal em uma amostra que foi fortificada antes de passar pelo processo de extração e o de um extrato em branco que foi fortificado após a extração. O valor obtido e multiplicado por 100 % forneceu o valor da recuperação, que foi calculada em três concentrações dentro da faixa linear para cada analito em cada matriz (Tabela 19).

Tabela 19: Recuperações médias ($\pm$ desvio padrão relativo) para irgarol, diuron, DCPMU e DMSA nas diferentes matrizes estudadas.

Analito	Recuperação média (%) $\pm$ DPR		
	Sedimentos	Água marinha	Água intersticial
Irgarol	117,71 $\pm$ 4,50	79,83 $\pm$ 6,12	91,17 $\pm$ 16,40
Diuron	104,05 $\pm$ 5,05	80,83 $\pm$ 4,16	122,68 $\pm$ 6,63
DCPMU	101,08 $\pm$ 9,80	76,17 $\pm$ 3,79	109,06 $\pm$ 9,06
DMSA	104,45 $\pm$ 17,03	-	76,86 $\pm$ 10,04

Em sedimentos se observa que todas as substâncias analisadas apresentaram valores de recuperação satisfatórios (próximos de 100 %), com variações entre 101,08 % para DCPMU e 117,71 % para irgarol. Os coeficientes abaixo de 20 % reafirmam a precisão do método empregado.

Em água marinha as recuperações de todos os analitos foram semelhantes, com variação entre 76,17 % para DCPMU e 80,83 % para diuron. Nas amostras de água intersticial as recuperações variaram entre 76,86 % para DMSA e 122,68 % para diuron. Assim como em água marinha e em sedimentos, os coeficientes de variação ficaram abaixo de 20 %.

5.3 AVALIAÇÃO DA PRESENÇA DE BIOCIDAS ANTI-INCRUSTANTES EM AMOSTRAS DE SEDIMENTOS MARINHOS

Três das quatro substâncias estudadas neste trabalho foram detectadas em, pelo menos, uma das amostras de sedimentos analisadas (Tabela 20). Diuron foi o analito mais detectado, com faixa de concentrações que variou entre $< 5,0$ e $55,20 \mu\text{g kg}^{-1}$. Em contraste, com esse resultado, DCPMU, produto de degradação de diuron, foi detectado somente em amostras de apenas um ponto de coleta, com faixa de concentrações entre $< 1,0$ e $5,32 \mu\text{g kg}^{-1}$, no ponto onde foi observada a maior concentração do composto parental. As concentrações do herbicida irgarol ficaram na faixa entre $< 1,0$ e $89,65 \mu\text{g kg}^{-1}$. DMSA, produto de degradação mais estável da diclofluanida, não foi detectado em nenhuma das amostras analisadas.

Tabela 20: Concentrações ($\mu\text{g kg}^{-1}$ dw) dos biocidas em amostras de sedimentos coletados em abril de 2018.

Ponto Amostral	Concentração $\pm$ desvio padrão* ($\mu\text{g kg}^{-1}$)			
	Irgarol	Diuron	DCPMU	DMSA
SP1	$9,71 \pm 4,74$	$19,90 \pm 0,78$	N.D.	N.D.
SP2	$3,36 \pm 0,50$	$27,55 \pm 26,81$	$2,79 \pm 1,46$	N.D.
SP3	N.D.	$6,35 \pm 1,29$	N.D.	N.D.
SP4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
SP5	$45,58 \pm 49,80$	$3,50^a \pm 4,05$	N.D.	N.D.
SP7	$1,57 \pm 1,81$	$18,27 \pm 2,05$	N.D.	N.D.
SP8	$0,83^a \pm 0,98$	$20,99 \pm 3,22$	N.D.	N.D.
SP9	$14,13 \pm 16,38$	$4,07^a \pm 4,71$	N.D.	N.D.
SP10	N.D.	$10,52 \pm 1,87$	N.D.	N.D.
SP11	N.D.	$3,61^a \pm 4,28$	N.D.	N.D.

Fonte: Autoria própria.

Valores de concentração abaixo do LQ foram considerados como zero no cálculo da média e do desvio-padrão. *N = 4, exceto para o ponto SP3, onde N=2; N.D = Não detectado em nenhuma das replicatas. ^aMédia abaixo do LOQ.

5.3.1 DMSA

O composto parental de DMSA é a diclofluanida, que possui estabilidade extremamente limitada no ambiente aquático, com tempos de meia-vida inferiores a 24 h (Dafforn, Lewis e Johnston, 2011; Hamwijk *et al.*, 2005; Sakkas, Konstantinou e Albanis, 2001; Thomas *et al.*, 2003). Por esse motivo, DMSA pode ser utilizado como indicador da presença do biocida, já que possui estabilidade adequada no ambiente (Hamwijk *et al.*, 2005).

O alto valor do logaritmo do coeficiente de partição octanol/água de diclofluanida ($\log K_{ow} = 3,70$) e sua baixa solubilidade em água ($S = 1,30 \text{ mg L}^{-1}$) sugerem que este biocida tem maior tendência em se ligar à fase sedimentada do que seu produto de degradação, DMSA ($\log K_{ow} = 1,59$; $S = 1300 \text{ mg L}^{-1}$). Entretanto, o composto diclofluanida também mostra-se altamente instável em amostras de sedimentos, sendo rapidamente convertido a DMSA, mesmo depois do processo de acidificação da matriz, conforme relatado por Hamwijk *et al.* (2005). Thomas *et al.* (2003) também demonstraram que diclofluanida possui meia-vida em sedimentos menor que 24 h e, mesmo quando associado a partículas de tinta anti-incrustantes, a meia-vida não passou de um dia, se convertendo primariamente a DMSA.

A literatura é bastante escassa quanto à detecção de DMSA em amostras de sedimentos, porém alguns autores já reportaram sua presença em regiões sujeitas à contaminação por tintas anti-incrustantes. Lee *et al.* (2015) analisaram diclofluanida e DMSA em amostras de sedimentos provenientes de áreas portuárias da costa coreana. DMSA foi amplamente detectado nessas áreas, enquanto diclofluanida não foi identificado em nenhuma das amostras analisadas. Os autores atribuíram o fato à rápida degradação de diclofluanida e à transformação em DMSA nos sedimentos. Em outro estudo, Hamwijk *et al.* (2005) avaliaram a ocorrência de DMSA como indicador da presença de diclofluanida em sedimentos de marinas gregas, uma vez que a degradação do composto parental em sedimentos tornou inviável sua avaliação direta. Os autores relataram concentrações abaixo do limite de detecção ($3 \mu\text{g kg}^{-1}$) em todos os pontos de coleta avaliados.

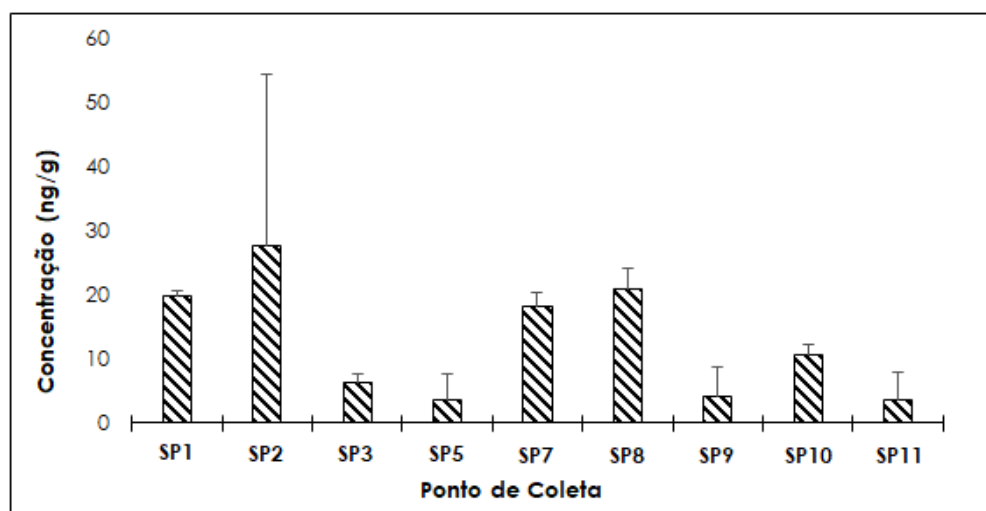
Apesar da alta taxa de degradação e dos desafios analíticos para a detecção de diclofluanida, sua presença já foi observada em amostras de sedimentos coletados em áreas de tráfego de embarcações. Voulvoulis, Scrimshaw e Lester (2000) relataram a detecção de diclofluanida na faixa entre $< 4,9$ e $688,2 \mu\text{g kg}^{-1}$ em marinas do Reino Unido, sendo o biocida de maiores concentrações no estudo, enquanto níveis mais baixos de diclofluanida foram observados na Catalunha ($11 \mu\text{g kg}^{-1}$) por Martínez e Barceló (2001).

Concentrações de diclofluanida em sedimentos provenientes de marinas gregas variaram entre < 8 e $195 \mu\text{g kg}^{-1}$, sendo detectadas em 86 % das amostras estudadas por Albanis *et al.* (2002). Esse estudo, porém, foi criticado por Hamwijk *et al.* (2005) e por Schouten *et al.* (2005), que consideraram que podiam ser falsos positivos, uma vez que as análises foram realizadas por cromatografia gasosa com detecção por captura de elétrons (GC-ECD) e não por um método mais seletivo como a cromatografia líquida com detecção por espectrometria de massas (GC-MS).

5.3.2 Diuron e DCPMU

76 % das amostras de sedimentos analisadas (29/38) apresentaram concentrações de diuron acima do limite de quantificação ($5,0 \mu\text{g kg}^{-1}$). Os níveis desse biocida variaram entre $<5,0$ e $55,2 \mu\text{g kg}^{-1}$ (Figura 17).

Figura 17: Concentrações de diuron ($\mu\text{g kg}^{-1}$) ($\pm$ desvio-padrão, N=4, exceto SP3, onde N=2) em amostras de sedimentos coletadas na Ilha de São Luís.



Fonte: Autoria própria.

A maior concentração média de diuron ($27,55 \mu\text{g kg}^{-1}$) foi detectada no ponto SP2, correspondente ao Estaleiro-escola. Neste ponto de amostragem, havia poucas embarcações, quando comparadas às outras áreas avaliadas neste trabalho e o predomínio foi de pequenos barcos artesanais pertencentes a pescadores. O alto %TOC no ponto SP2 (1,40 %) deve ser levado em consideração, uma vez que pode ter facilitado a adsorção de diuron à fase sedimentada.

Observa-se, no entanto, conforme mostra a Figura 17, um grande desvio-padrão nos níveis de diuron detectados nas amostras dessa região e essa discrepância pode estar relacionada à presença de micropartículas de tinta anti-incrustante nos sedimentos desse ponto, uma vez que o Estaleiro-escola é conhecido por ser um local de pintura e raspagem de pequenos barcos.

Partículas de tinta anti-incrustantes (APPs) são geradas a partir de processos de limpeza e raspagem de cascos de embarcações e, uma vez descartadas, são transportados para o ambiente aquático. Tais características estão presentes majoritariamente em estaleiros, marinas e docas (Parks *et al.*, 2010; Soroldoni *et al.*, 2017; Thomas, McHugh e Waldock,

2002; Tolhurst *et al.*, 2007; Turner, 2010). A dissipação dos agentes anti-incrustantes incorporados aos sedimentos como partículas de tinta costuma ser muito mais lenta do que a dos biocidas livres (Thomas, McHugh e Waldock, 2002). Assim, as APPs agem como depósitos desses contaminantes, lixiviando os biocidas ao longo do tempo e, consequentemente, aumentando sua persistência no ambiente.

Já foi demonstrado que APPs podem gerar pontos altamente contaminados, conhecidos como “*hot spots*”, sendo necessária somente uma pequena concentração dessas partículas para causar aumento significativo nas concentrações dos contaminantes (Turner, Fitzer e Glegg, 2008). Com isso, sugere-se que as altas concentrações de diuron obtidas no ponto SP2 são “*hot spots*” de contaminação gerados a partir de APPs na amostra.

Alguns estudos relacionam a alta concentração local de biocidas anti-incrustantes (ou diferenças muito discrepantes entre amostras de sedimentos em um mesmo ponto) com a presença de APPs. Na investigação da presença do biocida anti-incrustante DCOIT (4,5-Dicloro-2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona) em sedimentos de Cólón Port e Flamenco Marina, no Panamá, Batista *et al.* (2018) observaram altos desvios-padrão entre subamostras desses dois pontos ($81,6 \pm 41,8 \mu\text{g kg}^{-1}$ e $5,7 \pm 2,7 \mu\text{g kg}^{-1}$, respectivamente), que foram relacionados à presença de APPs. A avaliação da presença de APPs nessas amostras foi realizado e os autores de fato encontraram pequenas partículas em sedimentos de Cólón Port, o que corroborou os resultados obtidos.

Sánchez-Rodríguez, Sosa-Ferrera e Santana-Rodríguez (2011) associaram as concentrações de irgarol (faixa: $13,1\text{-}26,4 \mu\text{g kg}^{-1}$) em sedimentos do porto de pesca de Arguineguín (Ilhas Canárias, Espanha) com a presença de APPs uma vez que esses níveis são muito maiores do que nos demais pontos de coleta avaliados no estudo. Entretanto, observa-se que os níveis relatados de irgarol por esses autores são compatíveis com os comumente detectados em sedimentos de outras regiões (Albanis *et al.*, 2002a; Biselli *et al.*, 2000; Gatidou, Thomaidis e Zhou, 2007; Zhou, 2008).

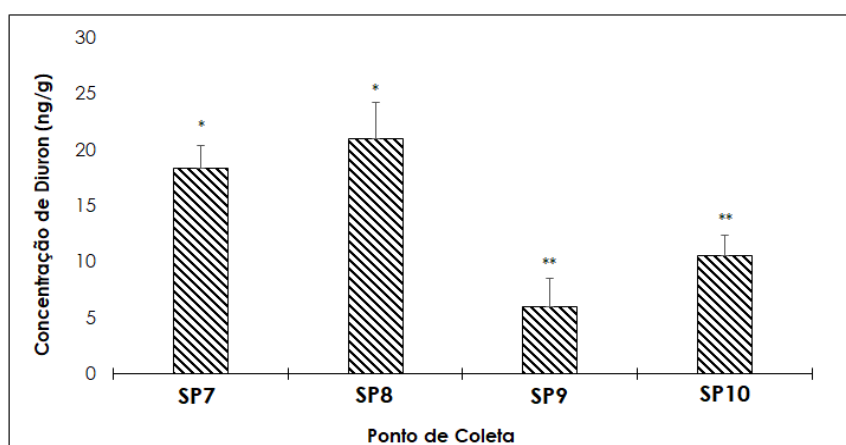
O ponto SP2 também foi o único onde o composto DCPMU, produto de degradação de diuron, foi detectado, com concentração média de $2,79 \mu\text{g kg}^{-1}$. A ocorrência deste analito está ligada à alta concentração do composto parental neste ponto de amostragem proporcionada pela presença de APPs. A degradação de diuron associado a APPs é significativamente mais lenta do que a degradação do biocida livre em sedimentos marinhos (Thomas *et al.*, 2003). Com isso, a presença de DCPMU nos sedimentos pode ser resultante da lixiviação de diuron a partir das APPs para a fase particulada, sofrendo transformação para DCPMU mais rapidamente. Como o tempo de meia-vida de DCPMU em sedimentos

marinhos é de apenas 1 dia, naturalmente a lixiviação a partir das APPs foi resultante de um processo recente, provavelmente devido à influência do revolvimento do sedimento superficial possivelmente pela chuva e pela intensa variação das marés, que deixa o sedimento exposto durante grande parte do dia (Voulvoulis, Scrimshaw e Lester, 2002).

Produtos de degradação de diuron são pouco estudados e raros trabalhos mostram sua ocorrência em amostras ambientais. Dentre os registros de ocorrência de DCPMU em sedimentos, destaca-se o trabalho de Martínez e Barceló (2001), que detectaram DCPMU em sedimentos de marinas da Catalunha, em níveis acima do LOD ($0,7 \mu\text{g kg}^{-1}$). Altas concentrações foram encontradas em Brighton Marina (< 4 e $56,5 \mu\text{g kg}^{-1}$) e Shoreham Harbor (< 4 e $122 \mu\text{g kg}^{-1}$), ambas no reino Unido (Gatidou, Thomaidis e Zhou, 2007), o que contrasta com os resultados obtidos por Thomas, Mchugh e Waldock (2002), que não detectaram DCPMU em nenhuma das amostras de sedimentos de marinas e portos do Reino Unido.

Os pontos SP7, SP8, SP9 e SP10 estão localizados dentro de um pequeno porto de pesca, sendo que cada um deles corresponde a um local de atracação e manutenção de pequenos barcos diferente. O maior nível médio de diuron neste porto foi encontrado no ponto SP8 ($20,99 \mu\text{g kg}^{-1}$), seguido por SP7 ($18,27 \mu\text{g kg}^{-1}$). Por outro lado, concentrações médias estatisticamente diferentes (Teste de Kruskal-Wallis seguido pelo Teste de Dunn ($p < 0,05$)) foram detectadas nos pontos SP9 e SP10 ($4,07 \mu\text{g kg}^{-1}$ e $10,52 \mu\text{g kg}^{-1}$, respectivamente) (Figura 18).

Figura 18: Distribuição ($\mu\text{g kg}^{-1}$ dw) do biocida diuron dentro de um pequeno porto de pesca. Asteriscos iguais representam médias estatisticamente iguais (Teste Kruskal-Wallis seguido por Teste de Dunn ($p < 0,05$)).



Fonte: Autoria própria.

Durante as coletas de amostra na região, foi observado que maior quantidade de embarcações nos dois primeiros pontos de atracação (SP7 e SP8), enquanto que nos demais,

localizados no final desse porto (SP9 e SP10), a quantidade de barcos era menor. Essa observação indica que a presença de diuron na região pode estar ligada à maior ou menor quantidade de embarcações no local de coleta. Observações semelhantes foram relatadas por Martínez e Barceló, (2001) em amostras obtidas em uma marina na Catalunha.

Diferentes fatores, em conjunto, podem ter favorecido a alta concentração de diuron, proveniente da descarga advinda do seu uso como agente anti-incrustante, nesse porto de pesca. O Porto do Braga foi o ponto de coleta com menor contato com o mar, consequentemente com a menor influência das ondas e das marés. O caráter fechado desse porto de pesca é de vital importância para a mobilidade de substâncias orgânicas. A alta atividade de embarcações e a baixa taxa de renovação da água ocasionam o aumento da concentração dos contaminantes na coluna de água, favorecendo a ligação dos biocidas às partículas de sedimento (Albanis *et al.*, 2002a). Além disso, o tempo de residência e densidade de pequenas embarcações nesse porto, juntamente com as atividades de manutenção que são desenvolvidas no local são fatores que tornam mais provável a presença de contaminantes provenientes de tintas anti-incrustantes, como o diuron (Biselli *et al.*, 2000; Konstantinou e Albanis, 2004; Lamoree *et al.*, 2002).

No ponto SP1 (Porto da Vovó), a concentração média de diuron foi de $19,90 \mu\text{g kg}^{-1}$. Nesse ponto de coleta, observou-se a presença majoritária de embarcações artesanais pertencentes a pescadores que vivem no próprio local. Assim, o tempo de residência das embarcações é bastante elevado e todo o processo de manutenção das mesmas acontece no próprio local. As características dos sedimentos (% TOC = 1,60; % Finos = 70,5) coletados também favorecem a concentração de diuron na região. Esse ponto de amostragem também está localizado numa área que não sofre alta influência de ondas nem possui um alto fluxo de embarcações pesadas, ou seja, há uma menor probabilidade de dispersão de contaminantes orgânicos entre os compartimentos ambientais.

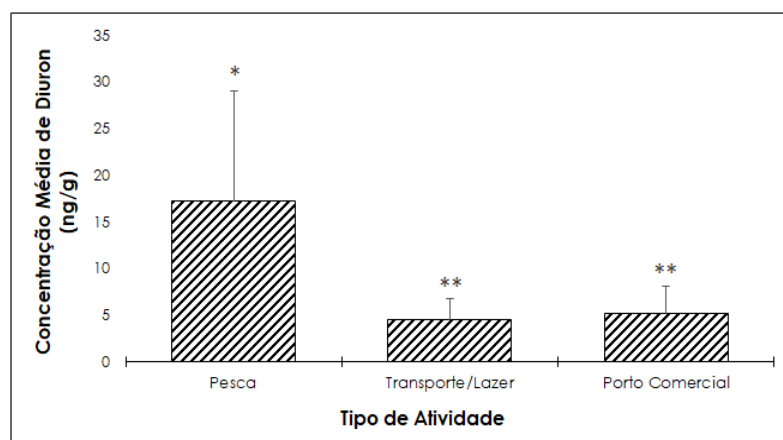
Concentrações mais baixas de diuron foram detectadas nos pontos SP3 e SP5, que correspondem ao Cais da Praia Grande e ao Terminal da Ponta da Espera, respectivamente. As concentrações médias também foram bastante semelhantes ($6,35 \mu\text{g kg}^{-1}$ no Cais da Praia Grande e $3,50 \mu\text{g kg}^{-1}$ no terminal da Ponta da Espera). Nesses dois pontos de coleta funcionam dois portos de passageiros que fazem, majoritariamente, a travessia entre os municípios de São Luís e Alcântara (MA). No Cais da Praia Grande saem diariamente barcos, catamarãs e lanchas, geralmente de pequeno e médio portes, enquanto que no Terminal da Ponta da Espera a predominância é de grandes *ferrys boats*. Ambos são locais de contato direto com o mar e que sofrem alta ação mecânica das ondas, sendo fatores que desfavorecem

a detecção de poluentes orgânicos. No terminal da Ponta da Espera o sedimento mostrou-se pobre em carbono orgânico (0,22 %) e com um teor de silte e argila baixo (35,49 %), sendo predominantemente constituído de areia fina (41,12 %). No Cais da Praia Grande, apesar da predominância da fração silte/argila (59,4 %), o teor de carbono orgânico total também foi baixo (0,68 %).

No Porto do Itaquí (SP11) foi observada concentração média de $3,61 \mu\text{g kg}^{-1}$. Neste ponto há intensa movimentação de embarcações de navios de grande calado que são responsáveis pelo grande fluxo de carga que o porto experimenta. Apesar disso, os níveis neste ponto foram baixos, quando comparados com outros pontos de coleta. Nesse ponto de amostragem, o sedimento apresentou o maior teor de finos (87,2 %) e teor de carbono orgânico total relativamente elevado (1,55 %). Entretanto, o Porto do Itaquí está em contato direto com o mar e sofre diretamente a ação das ondas e das marés, que agem lixiviando diversos contaminantes orgânicos e inorgânicos, o que pode ter dispersado o contaminante e seu produto de degradação, resultando em baixos níveis detectados.

A distribuição de diuron em relação ao tipo de atividade predominante em cada um dos pontos de coleta foi avaliada. Os pontos de coleta foram divididos em três grupos principais: a) Pesca - correspondente aos pontos SP1, SP2, SP7, SP8, SP9 e SP10; b) Transporte/Lazer – correspondente aos pontos SP3, SP4 e SP5; e c) Porto comercial – correspondente ao ponto SP11. Todas as amostras foram consideradas e concentrações abaixo do LOQ foram consideradas como zero.

Figura 19: Concentrações médias de diuron ($\mu\text{g kg}^{-1}$ dw) de acordo com a atividade predominante no local de coleta. Asteriscos iguais representam médias estatisticamente iguais (Kruskal-Wallis seguido por teste de Dunn ($p < 0,05$)).



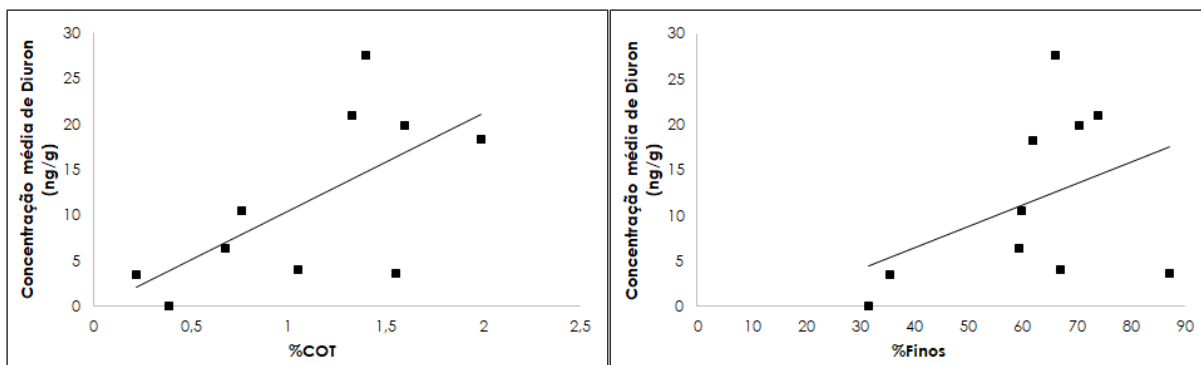
Fonte: Autoria própria.

O teste não-paramétrico de Kruskal-Wallis, seguido pelo teste de Dunn ($\alpha = 0,05$), mostrou que nos locais onde a predominância é de atividade pesqueira, a concentração média de diuron é estatisticamente superior às encontradas em áreas portuárias e de transporte de passageiros (Figura 19).

Pontos onde ocorrem atividades pesqueiras são onde há predominância de pequenas embarcações artesanais. Assim, pode-se associar a alta concentração de diuron ao manuseio incorreto ou ao excesso de pintura anti-incrustante por parte de pescadores não treinados a respeito do manuseio adequado desses materiais. Além disso, nota-se um tempo de permanência das embarcações mais elevado nesses locais, ou seja, o tempo de contato do casco do barco com a água e com os sedimentos é prolongado, favorecendo a lixiviação do contaminante a partir da superfície da embarcação para o ambiente aquático. Também se observou que os locais de pesca são os que possuem contato mais limitado com o mar e sofrem menos influência das marés e das ondas. Sendo assim, a integridade do perfil sedimentar é maior do que em outros pontos de coleta avaliados neste trabalho.

Os %TOC dos sedimentos dessas regiões também foram os mais elevados dentre os pontos estudados (1,40-1,99 %), o que é mais um fator que favorece a ligação de contaminantes orgânicos às superfícies dos sedimentos, deixando-os disponíveis. Entretanto, o teste de correlação de Spearman ($\alpha = 0,05$) mostrou que não há correlação significativa ($r = 0,612$; $p = 0,060$) entre as concentrações de diuron detectadas em amostras de sedimentos e o teor de carbono orgânico total das mesmas (Figura 20). Também não foi observada correlação significativa entre as concentrações de diuron e a fração fina (silte + argila) do sedimento ($r = 0,48$; $p = 0,16$).

Figura 20: Avaliação da correlação entre o teor de finos, percentual de matéria orgânica e as concentrações de diuron nos diferentes pontos de coleta.



Fonte: Autoria própria.

Teores de diuron semelhantes às deste trabalho foram detectados em marinas e portos do Golfo Pérsico (faixa: 13,6 a 29,1 $\mu\text{g kg}^{-1}$) (Saleh *et al.*, 2016). No entanto, os autores

relatam baixa frequência de detecção de diuron, tendo sido este composto encontrado em somente 4 dos 16 pontos amostrais. Essa mesma observação foi feita por Gatidou, Thomaidis e Zhou (2007) em sedimentos de Shoreham Harbour, onde níveis entre 59,7 e 66,4 $\mu\text{g kg}^{-1}$ foram relatados. Os autores relacionaram a baixa ocorrência de diuron à sua alta hidrofilicidade e sua presença nos pontos onde foi quantificada foi atribuída à possível presença de partículas de tinta anti-incrustante na amostra.

Assim como neste estudo, Lam *et al.* (2017) mostraram que diuron foi o biocida anti-incrustante de terceira geração com as maiores concentrações em sedimentos costeiros da Coreia (faixa: $< 0,06\text{--}144 \mu\text{g kg}^{-1}$). Esses autores detectaram maiores concentrações em zonas de tráfego de embarcações, especialmente estaleiros. Já Sánchez-Rodríguez, Sosa-Ferrera e Santana-Rodríguez (2011) reportaram baixa distribuição de diuron em sedimentos coletados nas Ilhas Canárias (Espanha). As concentrações ficaram na faixa entre $< 0,2$ e $21,3 \mu\text{g kg}^{-1}$. Foi observado também, assim como neste trabalho, que os maiores níveis de diuron em todas as campanhas de coleta foram sempre encontrados em amostras provenientes de portos de pesca (especialmente do porto de Arguineguín).

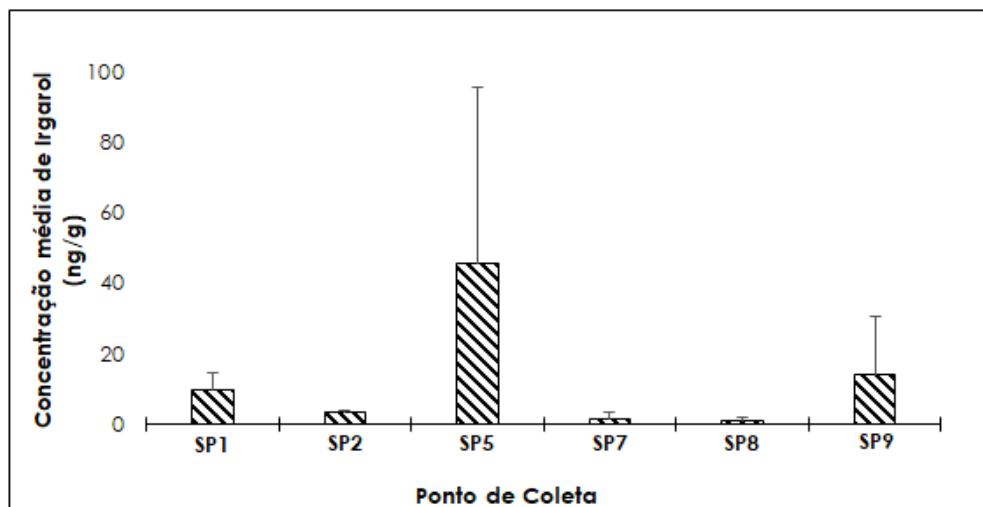
Níveis mais baixos, porém com maior distribuição, foram observados em estudo conduzido por Thomas, McHugh e Waddock (2002), onde diuron foi detectado em níveis entre 0,4 e $6,2 \mu\text{g kg}^{-1}$ em áreas costeiras do Reino Unido. Além de diuron, o produto de degradação, DCPMU, também foi avaliado, porém sua presença foi somente encontrada em águas marinhas altamente contaminadas pela substância parental. Concentrações semelhantes de diuron foram detectadas em marinas movimentadas da Califórnia ($< 0,3\text{--}4,2 \mu\text{g kg}^{-1}$) por Sapozhnikova *et al.* (2013).

Diferente de outros trabalhos, Voulvoulis, Scrimshaw e Lester (2000) não detectaram diuron em nenhum dos 15 pontos de coleta de sedimentos no estuário de Blackwater, mesmo apesar da persistência de diuron e da comprovação do seu uso como agente anti-incrustante ou mesmo seu uso em atividades agrícolas nas imediações dos pontos de amostragem.

5.3.3 Irgarol

A distribuição de irgarol dentro dos pontos de amostragem foi inferior à observada para diuron. Esse herbicida foi detectado em 18 das 38 amostras analisadas (47 %) divididas em seis pontos amostrais, conforme mostra a Figura 21.

Figura 21: Concentrações de irgarol ($\mu\text{g kg}^{-1} \text{ dw}$) $\pm$ desvio-padrão (N=4; em SP3 N=2) em amostras de sedimentos coletadas na Ilha de São Luís.



Fonte: Autoria própria.

A maior concentração média de irgarol ($45,58 \mu\text{g kg}^{-1}$) foi detectada no ponto SP5 (Terminal da Ponta da Espera). Conforme exposto anteriormente, este ponto amostral tem contato direto com o mar e sofre ação direta das ondas, possuindo um sedimento pobre em carbono orgânico (0,22 %) e com teor de silte e argila baixo (35,49 %), sendo predominantemente constituído de areia fina (41,12 %). Assim, concentrações altas de irgarol não eram esperadas em sedimentos com essas características uma vez que essa substância se liga fortemente à matéria orgânica presente ($\log K_{ow} = 3,95$) (Castro, Westphal e Fillmann, 2011).

Neste ponto de coleta, assim como observado anteriormente, para diuron no ponto SP2, houve uma grande discrepância entre as concentrações de irgarol nas diferentes subamostras analisadas, o que foi traduzido pelo alto desvio-padrão calculado nesse ponto (Figura 21). Novamente esse comportamento é atribuído à presença de micropartículas de tinta anti-incrustantes na amostra, causando um “*hot spot*” de contaminação por irgarol nessa área. Irgarol possui uma baixa tendência a sofrer degradação no ambiente aquático (Konstantinou e Albanis, 2004). Esse herbicida não apresentou sinais de degradação em sedimentos mesmo após 42 dias, conforme mostrado por Thomas *et al.* (2003). Comportamento semelhante foi observado para a associação de irgarol ao sedimento por meio de APPs. Com isso, essas partículas contendo irgarol representam um risco contínuo à biota, uma vez que a dissipação dos contaminantes a partir dessas partículas para o ambiente é muito lenta.

No Ponto SP1 a concentração média de irgarol foi de $9,71 \mu\text{g kg}^{-1}$. As mesmas observações sobre a localização geográfica do ponto de coleta e as propriedades do sedimento (% COT e % Finos) válidas para diuron se aplicam a irgarol neste ponto. No Estaleiro-escola (SP2), onde as características são muito similares às do Porto da Vovó (SP1), o nível médio de irgarol detectado foi de $3,36 \mu\text{g kg}^{-1}$.

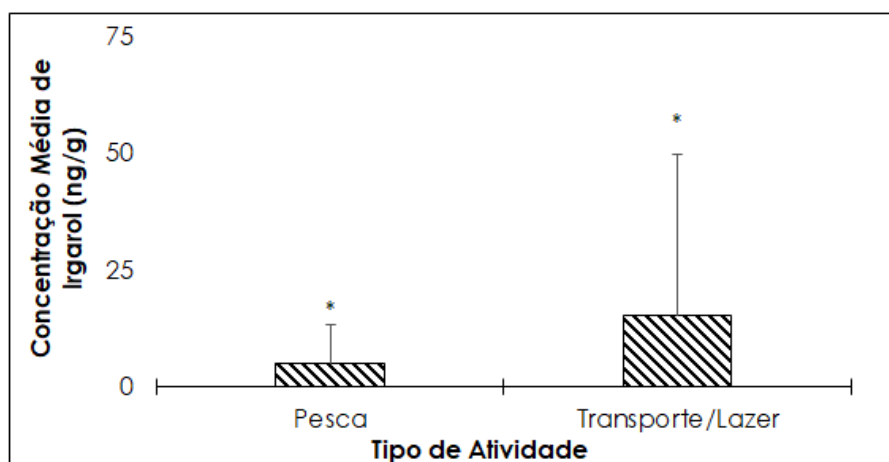
Nos pontos SP7, SP8 e SP9, localizados dentro do Porto do Braga, as concentrações médias foram de $1,57 \mu\text{g kg}^{-1}$, $0,83 \mu\text{g kg}^{-1}$ e $14,13 \mu\text{g kg}^{-1}$, respectivamente. No ponto SP10 irgarol não foi detectado. A tendência observada nessa região para diuron (concentrações mais altas em áreas de maior densidade de embarcações) não foi verdadeira para irgarol.

Irgarol não foi detectado nas amostras do Porto do Itaquí (SP11), Marina Aven (SP4) e Cais da Praia Grande (SP3). Na Marina Aven, devido à alta densidade de embarcações de passeio, eram esperados altos níveis dos biocidas anti-incrustantes, entretanto, nenhum dos avaliados neste trabalho foi detectado. Normalmente em marinas, onde localizam-se barcos de passeio, os níveis de irgarol são elevados (Albanis *et al.*, 2002a; Carbery *et al.*, 2006; Carrasco *et al.*, 2003; Knutson, Downs e Richmond, 2012).

Em pontos amostrais onde tanto irgarol quanto diuron foram detectados simultaneamente, observou-se que as concentrações de diuron são sempre superiores, exceto no ponto SP5, onde o provável efeito de partículas de tinta anti-incrustantes causou o aumento local da concentração de irgarol, e no ponto SP9. Nos demais locais de coleta, as concentrações de diuron foram até 25 vezes maiores do que as de irgarol. O teste de Spearman (0,05) mostrou que não há correlação significativa entre as concentrações desses dois biocidas em sedimentos ($r = 0,150$; $p = 0,679$). O mesmo teste mostrou que também não houve correlação significativa entre as concentrações médias de irgarol e o teor de carbono orgânico total ($r = 0,075$; $p = 0,837$) ou teor de finos (silte e argila) dos sedimentos ($r = 0,0813$; $p = 0,823$).

Como não houve detecção de irgarol em amostras portuárias, as concentrações médias de irgarol em locais de pesca (SP1, SP2, SP7, SP8 e SP9, SP10) e em áreas de transporte e de embarcações de passeio (SP3, SP4 e SP5) foram comparadas pelo teste não-paramétrico de Mann-Whitney ($\alpha = 0,05$). Os resultados mostraram que não houve diferença significativa entre as duas médias observadas ($U = 96$; $p = 0,100$) (Figura 22). Todos os pontos foram considerados para o cálculo estatístico e onde não houve presença de irgarol, os valores considerados foram zero.

Figura 22: Comparação entre as concentrações médias de irgarol ($\mu\text{g kg}^{-1} \text{ dw}$), considerando-se o tipo de atividade principal realizado no ponto de amostragem de sedimentos, pelo teste de Mann-Whitney ($U = 96$; $p = 0,10$).



Fonte: Autoria própria.

Assim, verificou-se que irgarol não mostrou um perfil de distribuição tão claro quanto diuron. A importância dos portos de pesca para as concentrações de irgarol corrobora as observações feitas anteriormente para diuron, de que essas áreas, onde pequenas embarcações de pescadores são predominantes, há presença significativa de agentes comumente utilizados em tintas anti-incrustantes, o que pode ser resultado de seu uso excessivo ou falta de técnica adequada para a aplicação de tintas. A associação entre as concentrações de irgarol e a presença de partículas anti-incrustantes no ponto SP5 pode indicar que há raspagem de *ferry boats* no Terminal da Ponta da Espera ou manutenção inadequada e com falta de observância aos riscos associados a essas atividades.

Em comparação com dados da literatura, as concentrações de irgarol detectadas neste trabalho são superiores às relatadas por Thomas, McHugh e Waldock (2002) (faixa: $0,4 - 3,5 \mu\text{g kg}^{-1}$) em amostras provenientes de áreas costeiras do Reino Unido. Também é superior ao pico de concentração de irgarol em Kwun Tong (Hong Kong) ($21,3 \mu\text{g kg}^{-1}$) (Tsang, Lei e Lam, 2009). A ausência total de irgarol em amostras de sedimentos do Havaí foi observada por Knutson, Downs, Craig A. e Richmond (2012). Outros autores também relatam baixos níveis de irgarol, mesmo em sedimentos de áreas com movimento intenso de barcos (Harino *et al.*, 2005; Lam *et al.*, 2017; Sapozhnikova *et al.*, 2013; Tóth *et al.*, 1996; Zhou, 2008). Apesar da alta frequência de detecção, níveis baixos de irgarol ($<0,08 - 2,8 \mu\text{g kg}^{-1}$) foram encontrados no Canal do Panamá (Batista-Andrade *et al.*, 2018). Em sedimentos das Ilhas Canárias (Espanha), a faixa de concentrações de irgarol foi de $<0,1$ a $26,4 \mu\text{g kg}^{-1}$ (Sánchez-Rodríguez, Sosa-Ferrera e Santana-Rodríguez, 2011).

Por outro lado, o teor mais elevado, observado no presente neste trabalho é mais de 15 vezes inferior às relatadas por Cassi, Tolosa e Mora (2008) em áreas costeiras da França ($689 \mu\text{g kg}^{-1}$). Também concentrações entre $3,3$ a $222 \mu\text{g kg}^{-1}$ foram detectadas por Voulvoulis, Scrimshaw e Lester (2000) em sedimentos do estuário Blackwater (Reino Unido). Em outro estudo com sedimentos do Reino Unido, até $110 \mu\text{g kg}^{-1}$ foram encontrados por (Albanis *et al.*, 2002b).

Portanto, os níveis de irgarol presentes em sedimentos avaliados neste trabalho podem ser considerados valores intermediários entre áreas de extrema concentração desse poluente, como marinas muito movimentadas, portos com troca limitada de água e estaleiros; e locais com concentrações mais baixas, como portos comerciais, baías e áreas com taxas de troca de água elevadas.

5.4 AVALIAÇÃO DA PRESENÇA DE BIOCIDAS EM AMOSTRAS DE ÁGUA MARINHA

Nas amostras de água marinha avaliadas, somente o analito irgarol foi detectado em níveis relevantes de contaminação, com concentrações na faixa entre $0,015$ e $0,089 \mu\text{g L}^{-1}$. Diuron foi detectado em apenas 1 dos 10 pontos amostrais. Seu produto de degradação, DCPMU, foi detectado em 2 pontos, com níveis mais elevados do que o composto parental, conforme pode ser observado na Tabela 21.

Tabela 21: Concentrações médias ($\mu\text{g L}^{-1}$) $\pm$ desvio-padrão (N=4) dos biocidas Irgarol, diuron e DCPMU em amostras de água marinha coletadas em São Luís.

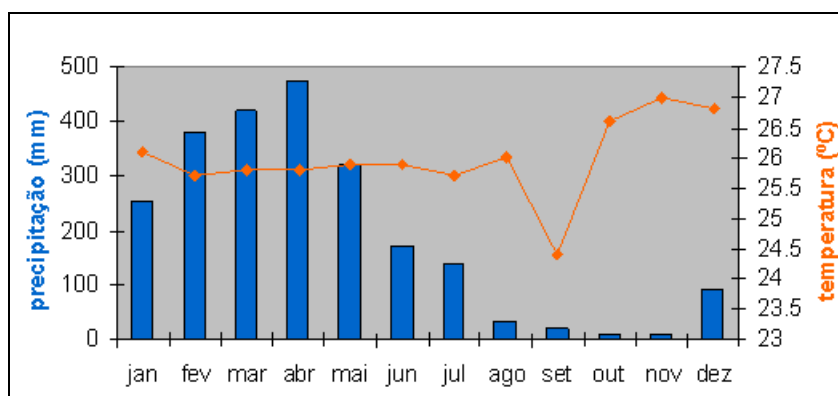
Ponto Amostrai	Concentração Média $\pm$ desvio padrão* ($\mu\text{g L}^{-1}$)		
	Irgarol	Diuron	DCPMU
SP1	$0,020 \pm 0,0026$	N.D.	$0,0055 \pm 0,0065$
SP2	$0,042 \pm 0,014$	$0,0020^a \pm 0,0042$	$0,0041^a \pm 0,0082$
SP3	$0,022 \pm 0,0042$	N.D.	N.D.
SP4	$0,020 \pm 0,0048$	N.D.	N.D.
SP5	$0,020 \pm 0,0027$	N.D.	N.D.
SP6	$0,020 \pm 0,00083$	N.D.	N.D.
SP7	$0,029 \pm 0,0107$	N.D.	N.D.
SP11	$0,018 \pm 0,0012$	N.D.	N.D.
SP12	$0,039 \pm 0,0035$	N.D.	N.D.
SP13	$0,016 \pm 0,0012$	N.D.	N.D.
SP14	$0,086 \pm 0,0053$	N.D.	N.D.

Fonte: Autoria própria.*N= 4; ^aMédia abaixo do LQ. N.D. = Não detectado.

5.4.1 Diuron e DCPMU

Diuron foi detectado em apenas um ponto de coleta de água marinha, com concentração máxima de $0,008 \mu\text{g L}^{-1}$ e concentração média de $0,002 \mu\text{g L}^{-1}$, observada no ponto SP2. A baixa ocorrência de diuron em amostras de água pode estar intrinsecamente ligada ao fato de que a temporada de coleta de amostras foi abril de 2018 que, segundo dados do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), foi o mês mais chuvoso do ano de 2018, com uma precipitação média de quase 500 mm (Figura 23).

Figura 23: Dados pluviométricos de São Luís (MA) no ano de 2007, de acordo com o Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE).



Fonte: <http://clima1.cptec.inpe.br/monitoramentobrasil/pt>.

Diuron possui solubilidade moderada em água ($35\text{-}42 \text{ mg L}^{-1}$), coeficiente de partição octanol/água igualmente considerado moderado ($\log K_{ow} = 2,60\text{-}2,85$), sendo estável à irradiação solar e não sofre hidrólise em condições de pH próximos à neutralidade. Assim, espera-se que os maiores níveis de concentração de diuron sejam encontrados na fase dissolvida, em vez da fase sólida, ou que tais níveis estejam bem distribuídos entre esses dois compartimentos (Castro, Westphal e Fillmann, 2011; Giacomazzi e Cochet, 2004; Konstantinou e Albanis, 2004).

Entretanto, observa-se neste trabalho uma tendência oposta, uma vez que diuron foi detectado na maioria das amostras de sedimentos (29/38) e em somente uma amostra de água marinha. Como apresentado anteriormente, o período de coleta foi o mais chuvoso do ano de 2018. Esse fato, aliado ao elevado movimento das marés e à mobilidade de diuron em águas marinhas proporcionada por sua solubilidade, pode ter causado a lixiviação dessa substância a partir das áreas de coleta para o mar sendo diluído e impossibilitando sua detecção nessas condições. A presença de diuron majoritariamente em sedimentos, em comparação com de sua detecção em água pode também estar ligada a descargas mais antigas do biocida nos

pontos de coleta, uma vez que a fração de contaminantes ligadas irreversivelmente aos sedimentos aumenta com o incremento do tempo de exposição (Magnusson *et al.*, 2013), consolidando sua ligação ao sedimento.

O primeiro estudo sobre a ocorrência ambiental de agentes comumente empregados em sistemas anti-incrustantes no estado do Maranhão foi realizado por Diniz *et al.* (2014), que avaliaram as águas do Porto do Itaqui durante os anos de 2010 e 2011. Concentrações extremamente elevadas ($0,05 - 7,80 \mu\text{g L}^{-1}$) e alta frequência de detecção de diuron (13/24) foram relatadas por esses autores, que também descartaram contribuições relacionadas a outras fontes de contaminação, como a agricultura. Entretanto, observa-se que os altos valores foram detectados majoritariamente durante a temporada seca, o que também pode ser um indicativo do forte efeito de diluição decorrente das chuvas.

O presente trabalho representa o primeiro estudo sobre a ocorrência ambiental de DCPMU em amostras ambientais da costa maranhense. O produto de degradação foi encontrado nos pontos de coleta SP1 e SP2, em concentrações na faixa de $0,010$ a $0,016 \mu\text{g L}^{-1}$. No ponto SP2, onde a substância parental e o produto de degradação foram detectados simultaneamente, a concentração média de DCPMU foi maior que o dobro da de diuron. Cabe salientar que, neste local, as altas concentrações de diuron podem estar relacionadas à presença de partículas de tinta anti-incrustante.

Devido à falta de estudos sobre a contaminação ambiental por DCPMU, a relação direta entre as suas concentrações e as do composto parental são difíceis de serem estabelecidas; entretanto, os produtos de degradação de diuron ocorrem normalmente em concentrações muito inferiores às concentrações de diuron (Thomas e Brooks, 2010).

A distribuição de diuron em águas marinhas em marinas e portos ao redor do mundo é bastante documentada e suas concentrações são bastante variadas, em função das características do local de coleta. O produto de degradação DCPMU, em contrapartida, tem sido pouco estudado em matrizes ambientais e sua ocorrência é bastante escassa. Gatidou, Thomaidis e Zhou (2007), por exemplo, reportaram a presença de diuron em Shoreham Harbour com concentrações entre $< 0,007$ e $0,37 \mu\text{g L}^{-1}$, entretanto os mesmos autores não detectaram DCPMU em nenhuma das amostras de água coletadas. Thomas, McHugh e Waldock (2002), por sua vez, detectaram diuron em todas as amostras de água coletadas em marinas do Reino Unido e concentrações de até $1,249 \mu\text{g L}^{-1}$ foram observadas em Hyte marina, que possui uma configuração fechada e limitadas trocas de água. Os autores observaram também que DCPMU só foi quantificado em áreas onde a concentração do composto parental foi superior a $0,15 \mu\text{g L}^{-1}$.

Níveis semelhantes de diuron (até $1,13 \mu\text{g L}^{-1}$) foram detectados em marinas holandesas por Lamoree *et al.* (2002), que também justificaram os altos níveis pelas configurações das marinas, que não permitiam trocas de água efetivas, agindo como reservatórios de contaminantes presentes em tintas anti-incrustantes. Concentrações elevadas também foram encontradas nas águas do oeste japonês (até $3,05 \mu\text{g L}^{-1}$) (Okamura *et al.*, 2003) e de estuários do Reino Unido ($< 0,004$ e $0,88 \mu\text{g L}^{-1}$) (Boxall *et al.*, 2000).

Níveis mais baixos de diuron ($< 0,0005$ e $0,285 \mu\text{g L}^{-1}$) foram relatadas por Ali *et al.* (2014) em águas da Malásia Peninsular. Essa substância foi também detectada em 25 % das amostras de água marinha do Golfo Pérsico estudadas por (Saleh *et al.*, 2016), com níveis entre $< 0,0048$ e $0,0291 \mu\text{g L}^{-1}$. Sapozhnikova *et al.* (2013), por sua vez, detectaram diuron na faixa entre $< 0,002$ e $0,068 \mu\text{g L}^{-1}$ em águas marinhas de marinas da Califórnia (EUA). No Porto de Osaka (Japão) as concentrações de diuron estiveram na faixa entre $< 0,0007$ e $1,54 \mu\text{g L}^{-1}$ (Balakrishnan, Takeda e Sakugawa, 2012). Batista-Andrade *et al.* (2016) relatam níveis máximos de $0,070 \mu\text{g L}^{-1}$ no lado do pacífico do Canal do Panamá, onde os níveis de tráfego de embarcações são extremamente altos.

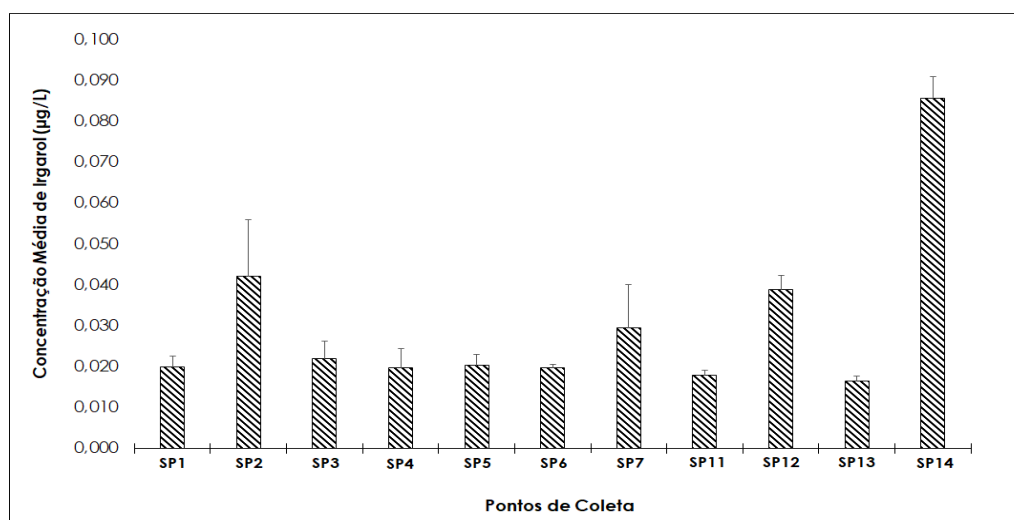
No Golfo de Nápoli (Itália), a faixa de diuron em água marinha foi de $0,0016$ a $0,0348 \mu\text{g L}^{-1}$ (Ansanelli *et al.*, 2017). Entretanto, os autores sugeriram efeito combinado de emissões a partir de tintas anti-incrustantes com usos na agricultura. Kaonga, Takeda e Sakugawa (2015) chegaram às mesmas conclusões a respeito das fontes de diuron em Higashi Hiroshima City (Japão), onde níveis de até $4,62 \mu\text{g L}^{-1}$ foram detectados. Em Seto Inland Sea, também no Japão, Balakrishnan, Takeda e Sakugawa (2012) também consideraram as emissões provenientes de atividades agrícolas ($0,01$ e $0,062 \mu\text{g L}^{-1}$). Em amostras coletadas no Estuário da Lagoa dos Patos, no Rio Grande do Sul (Brasil), as concentrações de diuron variaram entre $< 0,0013$ e $0,021 \mu\text{g L}^{-1}$. Os autores citam, além das fontes anti-incrustantes, possíveis usos na agricultura, já que os maiores níveis foram detectados no período de atividade agrícola (Dominguez *et al.*, 2014).

De fato, o uso de diuron na agricultura é bastante difundido. Neste estudo, porém, os níveis de diuron foram relacionados somente ao seu uso como agente anti-incrustante em tintas de embarcações, uma vez que não se observa cultivos de nenhuma espécie nas áreas circunvizinhas aos locais de coleta. A contribuição da lixiviação desse biocida, a partir de áreas agricultáveis mais distantes para os pontos de coleta, também foi considerada negligenciável nas avaliações e assunções realizadas neste trabalho.

5.4.2 Irgarol

Irgarol foi detectado e quantificado em 100 % (44/44) das amostras de águas marinhas avaliadas. As concentrações desse biocida variaram entre $0,015 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,089 \mu\text{g L}^{-1}$. Sua distribuição média está representada na Figura 24.

Figura 24: Concentrações médias $\pm$ desvio-padrão (N=4) em amostras de água marinha coletadas em São Luís.

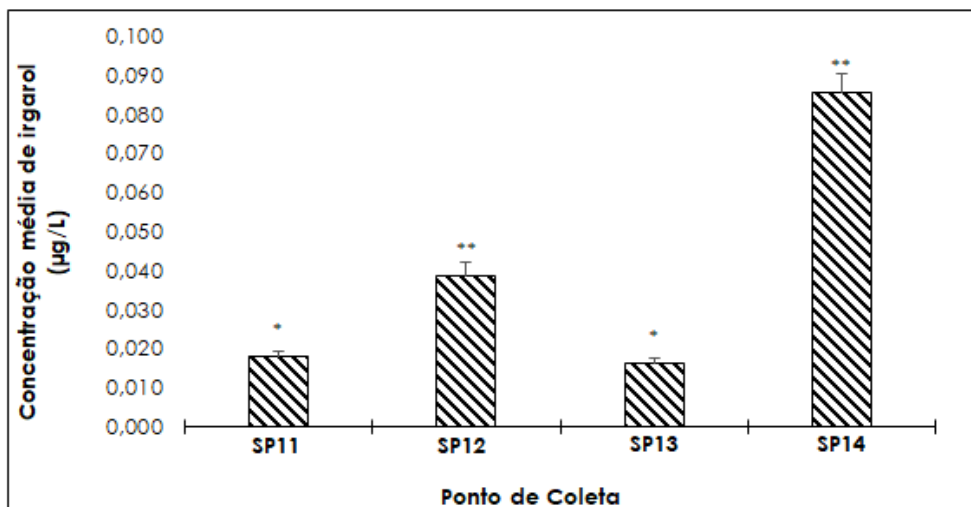


Fonte: Autoria própria.

A maior concentração média de irgarol ($0,086 \mu\text{g L}^{-1}$) foi detectada no berço 106 do Porto do Itaqui (SP14). Diferentemente dos sedimentos e, consequentemente das águas intersticiais, amostras de água marinha foram coletadas em 4 diferentes pontos do Porto do Itaqui. Nos berços 101, 102 e 103 (SP11, SP12 e SP13, respectivamente) os níveis observados foram iguais a $0,018$, $0,039$ e $0,016 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

O teste não-paramétrico de Kruskal-Wallis ($\alpha = 0,05$) mostrou que as concentrações médias de irgarol no Porto do Itaqui foram estatisticamente diferentes ($p = 0,00369$) nos diferentes berços. Pelo teste de comparações múltiplas de Dunn, pôde-se observar que o ponto SP14 apresentou valor médio estatisticamente superior do que nos pontos SP11 ($p = 0,0101$) e SP13 ($p = 0,00069$) e igual ao ponto SP12 ($p = 0,233$) (Figura 25).

Figura 25: Concentrações médias de irgarol ($\mu\text{g L}^{-1}$) nos pontos de coleta dentro do Porto do Itaqui. Asteriscos iguais significam médias estatisticamente iguais, segundo o teste de Kruskal-Wallis seguido pelo teste de Dunn a um nível de 0,05.



Fonte: Autoria própria.

Segundo dados da Empresa Maranhense de Administração Portuária (EMAP), que administra o Porto do Itaqui, a movimentação de cargas no porto no mês de abril de 2018 foi de 1.884.102 toneladas, entre grânéis sólidos, líquidos e contêineres. Essa grande movimentação de navios das mais diversas bandeiras torna o Porto do Itaqui um dos principais focos de contaminação por substâncias presentes em tintas anti-incrustantes em São Luís. Diversos autores citam a presença preferencial de contaminantes presentes em tintas anti-incrustantes em marinas com característica fechada e sem influência direta do mar em vez de portos comerciais abertos (Gardinali, Plasencia e Maxey, 2004; Lamoree *et al.*, 2002). Assim, as maiores concentrações encontradas nesse porto em relação aos demais pontos podem ser resultado da presença de navios ancorados em todos os pontos durante a coleta das amostras, pois o porto tem ligação direta com o mar e a hidrodinâmica do local é intensa e age na diluição dos analitos.

A primeira avaliação da presença de irgarol em águas do Porto do Itaqui foi conduzida por Diniz *et al.* (2014). O biocida apresentou concentração máxima de $4,80 \mu\text{g L}^{-1}$ durante a temporada seca, o que corresponde a 54 vezes a maior concentração detectada neste trabalho ($0,089 \mu\text{g L}^{-1}$). Quando se comparam os valores detectados na temporada chuvosa, os níveis relatados são de até $3,13 \mu\text{g L}^{-1}$, o que é 35 vezes superior à concentração mais elevada no Porto, apresentada neste trabalho. Entretanto, o mesmo estudo mostra níveis decrescentes de irgarol e diuron ao longo de dois anos de coletas. Portanto, os valores de irgarol no Porto do Itaqui encontrados neste trabalho mostram uma continuidade na tendência de decréscimo nos níveis desse biocida.

Nos pontos SP1, SP2, SP6 e SP7, onde as atividades de pesca e a predominância de pequenas embarcações são as principais características, observou-se concentrações médias bastante semelhantes (0,029, 0,020, 0,042 e 0,020 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente). O nível médio de irgarol no ponto SP2 foi estatisticamente superior aos observados nos pontos SP1 ($p = 0,0178$) e SP6 ($p = 0,0165$) e estatisticamente igual à do ponto SP7 ($p = 0,219$) (ANOVA fator único, seguido por Teste de Tukey ($\alpha = 0,05$)).

O ponto SP7 é o mais fechado e com as trocas de água mais limitadas dentre eles. Por isso, os níveis de irgarol nessa região podem ter influência dessa configuração que dificulta a mobilidade dos contaminantes, bem como a sua diluição proporcionada pelas trocas de água. No ponto SP2, apesar da média numericamente superior, observa-se um ambiente com mais trocas de água que o SP7 e com mais influências das marés, o que indica maior descarga de irgarol na região, apesar da menor densidade de embarcações no local em comparação com o ponto SP7.

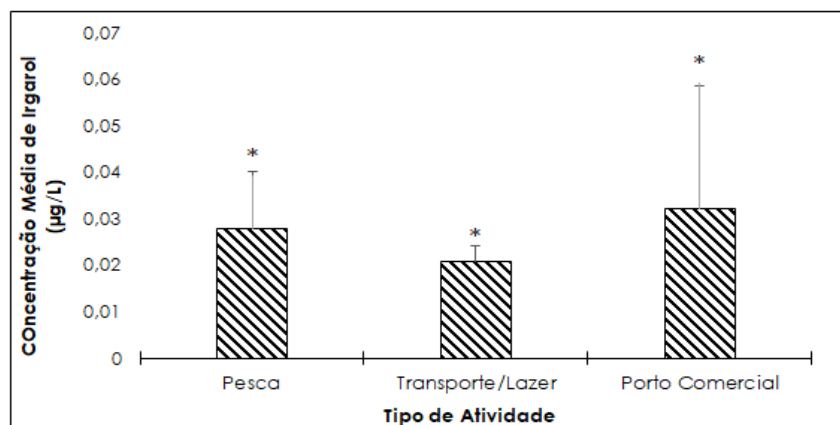
No ponto SP1 a densidade de pequenos barcos e seu grande tempo de residência podem ser as maiores fontes de irgarol. Na Ponte José Sarney (SP6), foram observados níveis mais baixos, devido à baixa quantidade de barcos que circulam naquela região. Além disso, essa área sofre influência direta das marés, sendo assim, as concentrações tendem a ser mais baixas. Como não é ponto de ancoragem de embarcações, nem possui um tempo de residência de barcos elevado, ainda há a possibilidade de o biocida ter sido transportado de outras regiões mais densamente ocupadas em direção a essa área.

Nos pontos SP3, SP4 e SP5 os níveis de irgarol foram de 0,022, 0,020 e 0,020 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Nessas regiões há presença de barcos de pequeno, médio e grande porte. Observa-se que concentrações baixas foram detectadas em água em comparação com sedimentos no ponto SP5. No ponto SP4 foi observada uma grande quantidade de embarcações de passeio. Apesar de ser uma marina relativamente aberta, esperava-se que os níveis de irgarol fossem mais elevados, uma vez que marinas com grande movimento de embarcações de passeio costumam ser pontos com concentrações bastante elevadas de irgarol; entretanto, observa-se também que a influência da pluviosidade da época de coleta pode ter tido uma influência severa sobre os valores observados. O hidrodinamismo presente no ponto SP3 parece desempenhar um papel importante na diluição dos analitos, explicando as baixas concentrações, uma vez que este ponto é uma marina aberta e com influência direta do mar.

A distribuição de irgarol nos diferentes pontos de coleta foi avaliado segundo as atividades predominantemente desenvolvidas em cada um deles. Os pontos SP1, SP2, SP6 e

SP7 foram classificados como pontos de “Pesca”; SP3, SP4 e SP5, como “Transporte/Lazer”; e SP11, SP12, SP13 e SP14 como “Porto Comercial”.

Figura 26: Distribuição média de irgarol ($\mu\text{g L}^{-1}$) entre os pontos de coleta de acordo com o tipo de atividade predominante. Asteriscos iguais representam médias significativamente iguais (Teste de Kruskal-Wallis; $p = 0,289$).



Fonte: Autoria própria.

O teste não paramétrico de Kruskal-Wallis ($\alpha = 0,05$) mostrou que as concentrações médias de irgarol não foram significativamente diferentes ($p = 0,288$) quando avaliadas quanto ao tipo de atividade predominante no ponto de coleta, ou seja, o biocida está distribuído de forma mais ou menos uniforme ao longo dos pontos amostrais, o que pode indicar seu uso em todos os tipos de atividades envolvidas ou, em alguns pontos, a lixiviação proveniente de outras áreas a partir da ação das chuvas ou das marés.

A contaminação de águas marinhas por irgarol em áreas de tráfego de embarcações é bastante conhecida, com ampla distribuição entre portos de carga, portos de pesca e marinas. Em águas marinhas coletadas de portos comerciais movimentados da Malásia, Ali *et al.* (2013) observaram concentrações de irgarol entre $< 0,001$ e $2,02 \mu\text{g L}^{-1}$. Altas concentrações também foram relatadas por Okamura *et al.* (2003), que detectaram irgarol em 84 amostras de água marinha da costa oeste japonesa, com níveis de até $0,262 \mu\text{g L}^{-1}$ em portos de pesca. Esses valores são bastante similares aos encontrados em marinas do Havaí ($< 0,017$ e $0,283 \mu\text{g L}^{-1}$) (Knutson, Downs e Richmond, 2012).

Concentrações mais baixas foram relatadas por Zhou (2008) em águas de portos do sul da Inglaterra ($< 0,0031$ - $0,089 \mu\text{g L}^{-1}$), com pico de concentração encontrada em Port Solent Marina. Nas águas marinhas do Zanzibar, níveis de irgarol entre $0,00135$ e $0,0154 \mu\text{g L}^{-1}$ foram detectados. A maior concentração foi observada num local de baixa troca de água e baixa influência das marés, nas proximidades do porto mais movimentado do Zanzibar.

Inclusive os autores relatam nível médio de $0,0033 \pm 0,00086 \mu\text{g L}^{-1}$ em regiões de recifes de corais (Sheikh *et al.*, 2016).

Na costa italiana, Ansanelli *et al.* (2017) relatam a presença de irgarol em níveis na faixa de $0,0008$ a $0,134 \mu\text{g L}^{-1}$. As altas concentrações na marina de Mergellina foram explicadas devido ao seu formato fechado e à alta densidade de embarcações no local. A importância da configuração fechada das marinas como um dos fatores primordiais para o efeito de concentrações de irgarol foi também enfatizada por Gardinali, Plasencia e Maxey (2004), que detectaram a presença desse biocida em 95 % das amostras coletadas em Biscayne Bay ($< 0,001$ - $0,182 \mu\text{g L}^{-1}$), no sul da Flórida (EUA), com a maior concentração encontrada em Key Largo Harbor ($0,182 \mu\text{g L}^{-1}$), que é uma marina com limitada circulação de água. Lamoree *et al.* (2002) também associam os altos níveis de irgarol nas marinas de Veerse Meer e Harlingen (Holanda) ($0,070$ e $0,090 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente) à sua localização geográfica e pelas limitadas trocas de água proporcionadas pelo caráter fechado da marina.

As concentrações de irgarol em águas marinhas do Golfo Pérsico são bastante semelhantes às encontradas neste trabalho (Saleh *et al.*, 2016). A frequência de detecção observada foi de 31 % e a faixa de concentrações foi de $< 0,0010 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,063 \mu\text{g L}^{-1}$ (detectada em Jalala Marina). Em contrapartida, Batista-Andrade *et al.* (2016) relataram valores muito mais baixos do que os deste trabalho para irgarol no Canal do Panamá ($< 0,0003$ - $0,0050 \mu\text{g L}^{-1}$), onde o tráfego de grandes embarcações tem sido comparativamente muito mais elevado do que nas áreas costeiras de São Luís. Os autores relacionaram os baixos níveis à hidrodinâmica da região, que favorece a diluição dos analitos.

Apesar de presente em 100 % das amostras avaliadas, os níveis de irgarol em águas marinhas de São Luís são baixos, quando comparados com os resultados reportados no único estudo conduzido nessa região (Diniz *et al.*, 2014). De fato, os níveis detectados entre 2010 e 2011 em São Luís são extremamente elevados em comparação com outros estudos em áreas similares e, por isso, foram considerados “*hot spots*” de contaminação por anti-incrustantes no Brasil por (Ansanelli *et al.*, 2017).

5.5 AVALIAÇÃO DA PRESENÇA DE BIOCIDAS EM AMOSTRAS DE ÁGUAS INTERSTICIAIS

Diferentemente do que foi observado para as amostras de sedimentos e de água marinha, os produtos de degradação DMSA e DCPMU foram os analitos mais detectados nas amostras de água intersticial analisadas. Irgarol foi detectado praticamente no mesmo número de amostras de águas intersticiais e de sedimentos. Em contrapartida, diuron foi o biocida menos detectado, o que contrasta com as observações feitas em sedimentos, onde a sua presença foi a mais elevada.

Estudos sobre a ocorrência de biocidas anti-incrustantes em amostras de águas intersticiais de sedimentos são quase inexistentes na literatura. Em geral, a investigação de contaminantes no compartimento intersticial é bastante escassa em comparação com matrizes como água e sedimentos, apesar de essa matriz ter sua importância reconhecida em diversos estudos e de ser consenso o papel que desempenha na distribuição de poluentes no sistema aquático.

A Tabela 22 mostra as concentrações médias ($\mu\text{g L}^{-1}$) e os respectivos desvios-padrão (N=4) dos biocidas em águas intersticiais.

Tabela 22: Concentrações médias de irgarol ($\mu\text{g L}^{-1}$), diuron, DCPMU e DMSA em amostras de águas intersticiais ($\mu\text{g L}^{-1}$).

Ponto Amostral	Concentração Média $\pm$ desvio padrão* ($\mu\text{g L}^{-1}$)			
	Irgarol	Diuron	DCPMU	DMSA
SP1	0,0015 ^a $\pm$ 0,0029	N.D.	0,28 $\pm$ 0,025	0,040 $\pm$ 0,019
SP2	N.D.	0,40 $\pm$ 0,054	N.D.	0,058 $\pm$ 0,0060
SP3	0,027 $\pm$ 0,019	N.D.	0,35 $\pm$ 0,092	N.D.
SP4	0,0089 $\pm$ 0,0025	N.D.	N.D.	0,058 $\pm$ 0,021
SP5	0,017 $\pm$ 0,0047	0,075 $\pm$ 0,032	0,50 $\pm$ 0,11	0,0081 ^a $\pm$ 0,0090
SP7	N.D.	N.D.	0,16 $\pm$ 0,028	0,24 $\pm$ 0,022
SP8	0,051 $\pm$ 0,044	N.D.	0,090 $\pm$ 0,035	0,022 $\pm$ 0,012
SP9	N.D.	N.D.	0,12 $\pm$ 0,026	0,14 $\pm$ 0,024
SP10	N.D.	0,064 $\pm$ 0,0054	0,64 $\pm$ 0,042	N.D.
SP11	0,031 $\pm$ 0,031	N.D.	0,23 $\pm$ 0,017	0,0030 ^a $\pm$ 0,0060

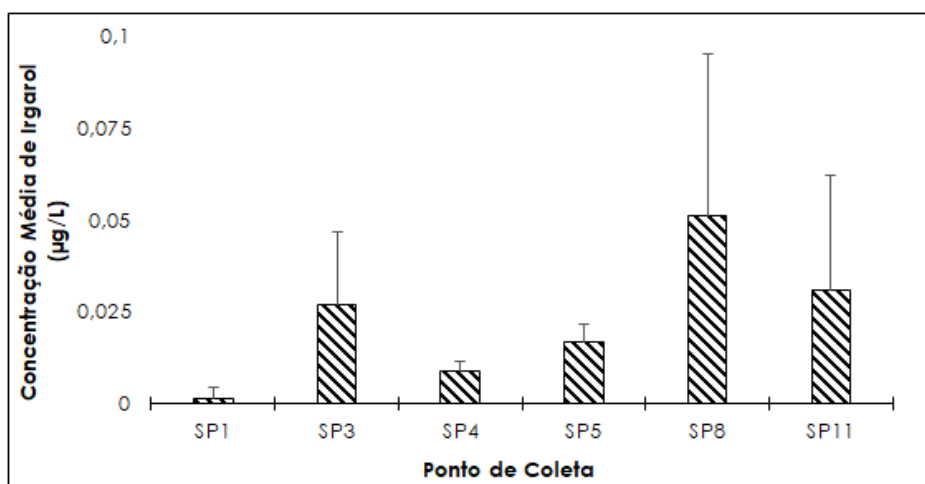
Fonte: Autoria própria.

*N=4, exceto no ponto SP8, onde N=2; ^aMédia abaixo do LOQ. N.D.: Não detectado.

5.5.1 Irgarol

Irgarol foi detectado em metade (19/38) das amostras de águas intersticiais analisadas (Figura 27). Suas concentrações nessa matriz variaram entre valores abaixo do LQ ($<0,0028 \mu\text{g L}^{-1}$) e $0,083 \mu\text{g L}^{-1}$.

Figura 27: Concentrações médias ($\mu\text{g L}^{-1}$) $\pm$ desvio-padrão (N=4; para SP8, N=2) de irgarol em amostras de água intersticial coletadas em São Luís.



Fonte: Autoria própria.

A maior concentração média de irgarol foi detectada no ponto SP8 (Porto do Braga) ($0,051 \mu\text{g L}^{-1}$). Este ponto, em contrapartida, foi o que apresentou o menor nível médio de irgarol em amostras de sedimentos ($0,83 \mu\text{g kg}^{-1}$).

Nos pontos SP3, SP4 e SP11, irgarol foi detectado apenas em água intersticial, mas não em sedimentos, o que pode ser resultado da maior capacidade de detecção de irgarol na matriz aquosa do que na fase particulada. De fato, o limite de quantificação de irgarol em sedimentos ($1,00 \mu\text{g kg}^{-1}$) é mais de 300 vezes superior ao LQ calculado para águas intersticiais ($0,0028 \mu\text{g L}^{-1}$), favorecendo a detecção de baixas concentrações nessa matriz. A ausência de irgarol em sedimentos também pode estar relacionada à descarga recente do biocida nessas áreas, havendo trocas preferenciais entre a água marinha (superficial) - onde níveis médios entre $0,013$ e $0,020 \mu\text{g L}^{-1}$ foram detectados - e a água intersticial. Assim, somente uma fração do contaminante estaria disponível para ligação e equilíbrio com o sedimento (Yu *et al.*, 2009).

Nas amostras obtidas nos pontos SP2, SP7 e SP9, situação inversa à anterior foi observada. Não houve detecção de irgarol nas águas intersticiais, somente nos sedimentos. Esse fato pode ser resultado da maior tendência de irgarol a se ligar à matéria orgânica do

sedimento ($\text{Log } K_{ow} = 3,78$), dificultando o transporte de substâncias hidrofóbicas para a fase aquosa. De fato, nesses pontos foram observados sedimentos com alto %TOC (1,05-1,99 %) então essa carga orgânica presente em sedimentos pode ter sido a maior influência da preferência de irgarol pela fase particulada (Ololade *et al.*, 2017).

Apenas nos pontos SP1, SP5 e SP8 irgarol foi detectado nessas duas matrizes simultaneamente, entretanto os níveis observados em águas intersticiais foram muito mais baixos do que os detectados em sedimentos. A preferência de contaminantes orgânicos pelo sedimento em detrimento da água intersticial já foi demonstrada em alguns estudos. A concentração total de 16 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), relatada por Yu *et al.* (2009) em sedimentos ($1415 \mu\text{g kg}^{-1}$) foi muito superior à observada em águas intersticiais ($123 \mu\text{g L}^{-1}$), e os autores relacionaram esse fato às propriedades dos sedimentos, como a alta fração de finos (silte + argila). A maior concentração em sedimentos em relação às águas intersticiais também foi observada para 15 antibióticos, entretanto em uma extensão menor devido à baixa tendência dessas substâncias a se ligarem à matéria orgânica dos sedimentos (faixa de $\text{Log } K_{ow}$: -1,39-2,75) (Xu *et al.*, 2014). Assim, devido às características dos locais de coleta, bem como as propriedades físico-químicas de irgarol, já se esperava que esse comportamento fosse o predominante.

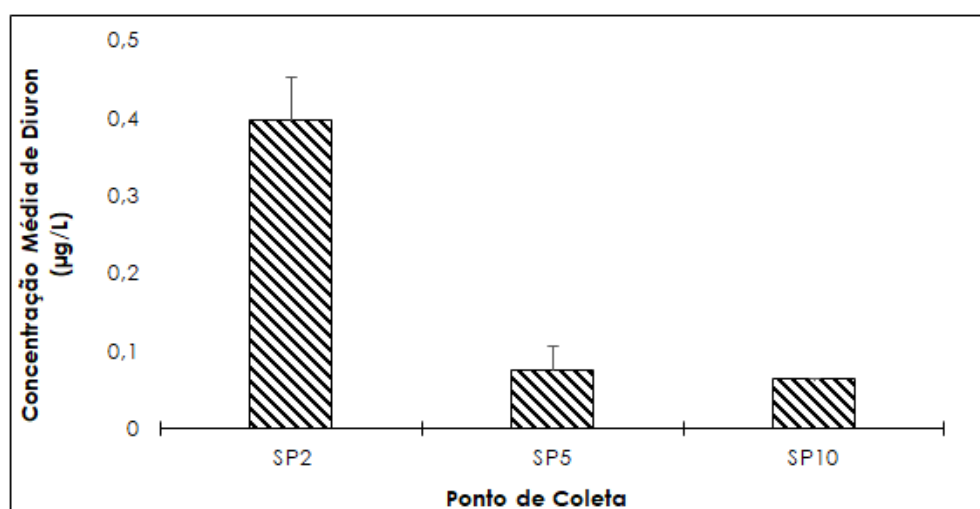
A faixa de concentrações de irgarol detectada em águas intersticiais ($0,0065$ a $0,082 \mu\text{g L}^{-1}$) foi inferior à encontrada em águas marinhas ($0,015 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,089 \mu\text{g L}^{-1}$). O mesmo pôde ser observado para a frequência de detecção, que foi de 100 % em amostras de água marinha e de 50 % em amostras de águas intersticiais. Esse fato, neste estudo, pode ser atribuído à possível descarga recente desse biocida no ambiente.

Apesar de registros de irgarol em águas intersticiais não terem sido encontrados durante a revisão bibliográfica realizada para este trabalho, outras triazinas já foram detectadas nessa matriz, como Atrazina (1-Cloro-3-etilamino-5-isopropilamino-2,4,6-triazina) e simazina (6-cloro-N,N'-dietil-1,3,5-triazina-2,4-diamina), que foram quantificadas por Magnusson *et al.* (2013) em águas intersticiais provenientes de sedimentos coletados em rios da Austrália. A concentração máxima foi de $0,0502 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,0056 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Níveis bem mais elevados de atrazina ($2,61 - 8,44 \mu\text{g L}^{-1}$) foram relatados por Panshin, Carter e Bayless (2000) em águas intersticiais coletadas em Indiana (EUA). Nesse estudo, altas concentrações de quatro produtos de degradação de atrazina também foram detectadas nessa matriz.

5.5.2 Diuron e DCPMU

Diferente do perfil observado para amostras de sedimentos, a presença de diuron em águas intersticiais foi a mais baixa dentre os quatro analitos estudados, com frequência de detecção de 34 % (13/38), sendo detectado em águas intersticiais de apenas 3 pontos de coleta, conforme pode ser visualizado na Figura 28.

Figura 28:Concentrações médias ($\mu\text{g L}^{-1}$) $\pm$ desvio-padrão (N=4) de diuron em amostras de água intersticial coletadas em São Luís.



Fonte: Autoria própria.

A ausência de diuron na maioria das amostras de água intersticial, mesmo com os altos níveis desse biocida detectados nos sedimentos correspondentes, pode estar ligada à descarga antiga desse contaminante no ambiente, uma vez que se sabe que a fração de contaminantes ligados irreversivelmente aos sedimentos aumenta com o tempo de exposição (Magnusson *et al.*, 2013). O fato do diuron ter sido detectado em somente uma amostra de água marinha também reforça tal suspeita, uma vez que descargas recentes favoreceriam a presença de diuron em água marinha, em vez de sedimentos.

Além disso, segundo Chefetz, Bilkis e Polubesova (2004), é comum que compostos orgânicos hidrofóbicos, incluindo pesticidas, tenham dessorção fortemente prejudicada ou mesmo impedida quando comparada à sua taxa de sorção. Então, a baixa dessorção de diuron a partir dos sedimentos para a água intersticial devido às propriedades do sedimento deve ser considerada na avaliação da disponibilidade substanciado biocida em águas intersticiais.

A faixa de concentrações de diuron, observada em águas intersticiais, variou entre $< 0,047 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,47 \mu\text{g L}^{-1}$, com o maior nível observado no ponto SP2 ($p < 0,05$). Nesse

ponto também foi detectada a maior concentração média de diuron em amostras de sedimentos ($27,55 \mu\text{g kg}^{-1}$) e além disso, foi o único ponto de coleta onde ocorreu detecção de diuron em água marinha.

A presença de diuron, nas três matrizes avaliadas, no ponto SP2, como explicado anteriormente, é um forte indicativo da presença de micropartículas de tinta anti-incrustante (APPs) contendo diuron, dispersas no sedimento desse local. A influência de APPs foi deduzida a partir do elevado desvio-padrão relativo observado para as subamostras de sedimentos desse ponto ($\text{RSD} = 95 \%$).

Como APPs se comportam como reservatórios de substâncias anti-incrustantes no sedimento e, uma vez que a transferência de contaminantes de sedimentos para a coluna d'água ocorre via água intersticial (Tovar-Sanchez *et al.*, 2006), a ocorrência de um fluxo de diuron a partir da água intersticial para coluna d'água pode ter disponibilizado esse contaminante para água marinha nesse ponto, possibilitando sua detecção nessa matriz. Persson *et al.* (2005) também citam o fluxo com respeito à difusão de substâncias orgânicas a partir do sedimento para a coluna d'água como explicação para as maiores concentrações de dibenzofuranos policlorados em águas intersticiais em relação às águas marinhas.

Turner (2010) afirma que APPs são fornecedoras constantes, localizadas e significativas de biocidas para o ambiente intersticial e, durante a sua ressuspensão, à coluna d'água superior. Neste caso, as partículas de tinta anti-incrustantes representam potenciais fontes de contaminação também ao ambiente intersticial, apresentando alto risco às espécies aquáticas, uma vez que a fração de contaminantes presentes nessa matriz está biodisponível para a biota (Persson *et al.*, 2005; Xu *et al.*, 2014).

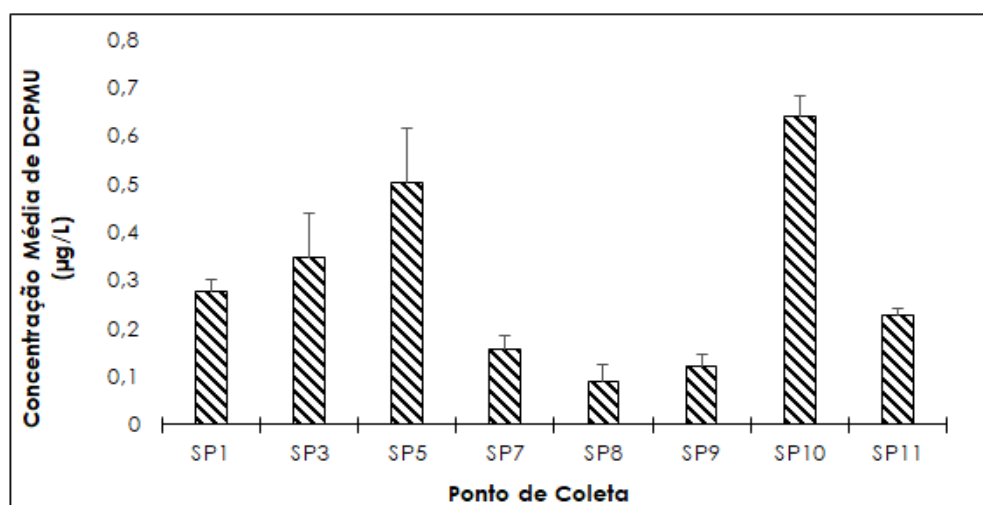
As concentrações médias de diuron nos pontos SP5 ($0,075 \mu\text{g L}^{-1}$) e SP10 ($0,064 \mu\text{g L}^{-1}$) foram estatisticamente iguais ($p = 0,949$), apesar das propriedades bastante diferentes entre os sedimentos dessas duas áreas. No ponto SP5 a fração predominante foi areia fina (41,12 %) e o teor de carbono orgânico foi o mais baixo entre todos os pontos amostrais (0,22 %). Por isso, a presença de diuron em águas intersticiais pode ter sido favorecida devido à fraca ligação do contaminante à fase sedimentada, tendo em vista que o nível médio de diuron detectado nos sedimentos desse ponto foi o mais baixo entre todos os pontos de coleta.

No ponto SP10, o teor de matéria orgânica do sedimento (1,40 %) e o alto percentual de finos (silte + argila) (66,23 %) favoreceram a ligação mais efetiva aos sedimentos, o que justifica as baixas concentrações encontradas em águas intersticiais, já que os níveis de diuron disponíveis nos sedimentos foram elevados.

A presença de diuron não costuma ser estudada em águas intersticiais, havendo poucas informações acerca da sua disponibilidade nessa matriz. Entre os raros trabalhos dentro dessa temática, destaca-se o de Magnusson *et al.* (2013), que avaliaram uma série de herbicidas em águas intersticiais de rios da Austrália. Os autores relataram concentrações de diuron na faixa de 0,0045 a 0,068 $\mu\text{g L}^{-1}$ distribuídos em quase todos os pontos de coleta, entretanto, assim como observado neste estudo, níveis superiores de contaminação por diuron foram encontrados em sedimentos (faixa: 0,3 - 11,0 $\mu\text{g kg}^{-1}$), bem como uma maior frequência de detecção, estando presente em todos os pontos de amostragem.

O produto de degradação de diuron, DCPMU, também apresentou em águas intersticiais resultados diferentes aos observados em amostras de sedimentos. Além disso, a frequência de detecção dessa substância em águas intersticiais foi a maior dentre os quatro analitos estudados, 71 % (27/38). As concentrações observadas para DCPMU também foram as mais altas (0,065 - 0,670 $\mu\text{g L}^{-1}$). A distribuição de DCPMU entre as amostras avaliadas pode ser melhor observada na Figura 29.

Figura 29: Concentrações médias ($\mu\text{g L}^{-1}$) $\pm$ desvio-padrão (N=4; para SP8, N=2) de DCPMU em amostras de água intersticial coletadas em São Luís.



Fonte: Autoria própria.

No Ponto SP2, onde as altas concentrações de diuron em águas intersticiais e em sedimentos foram atribuídas à presença de partículas de tinta anti-incrustante, DCPMU não foi detectado. Entretanto, essa substância estava presente em água marinha (0,0041 $\mu\text{g L}^{-1}$) e em sedimentos (2,79 $\mu\text{g kg}^{-1}$). A presença das APPs na parte mais superficial do sedimento pode ajudar a explicar esse fato, uma vez que isso possibilitaria a transferência da substância para a coluna d'água de forma mais efetiva.

A maior concentração média de DCPMU foi observada no ponto SP10 ($0,64 \mu\text{g L}^{-1}$). Nesse local, também foi observada a ocorrência de diuron em água intersticial; entretanto, sua concentração foi 10 vezes inferior à do seu produto de degradação ($0,064 \mu\text{g L}^{-1}$). No ponto SP5, as duas substâncias foram detectadas e o produto de degradação também foi predominante (DCPMU = $0,50 \mu\text{g L}^{-1}$; diuron = $0,075 \mu\text{g L}^{-1}$).

Níveis de DCPMU semelhantes entre si foram detectados nos pontos SP1, SP3 e SP11 ($0,28$; $0,35$ e $0,23 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente). Nos pontos SP7, SP8 e SP9, ambos localizados no Porto do Braga, as concentrações de DCPMU foram as menores observadas ($0,16$, $0,090$ e $0,12 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente). Diuron não foi detectado em águas intersticiais de nenhum dos 6 pontos.

Os dados observados neste trabalho mostram níveis de DCPMU em águas intersticiais sempre muito superiores aos do seu composto parental e, na maioria dos pontos, diuron nem sequer foi detectado. A partir dessas observações, três hipóteses principais puderam ser formuladas: 1) a conversão (degradação) de diuron para DCPMU em águas intersticiais é mais favorecida do que em águas superficiais; 2) a persistência de DCPMU é mais elevada em água intersticial do que em água superficial, favorecendo suas altas concentrações em detrimento do composto pai; e 3) ambos os processos anteriores são verdadeiros.

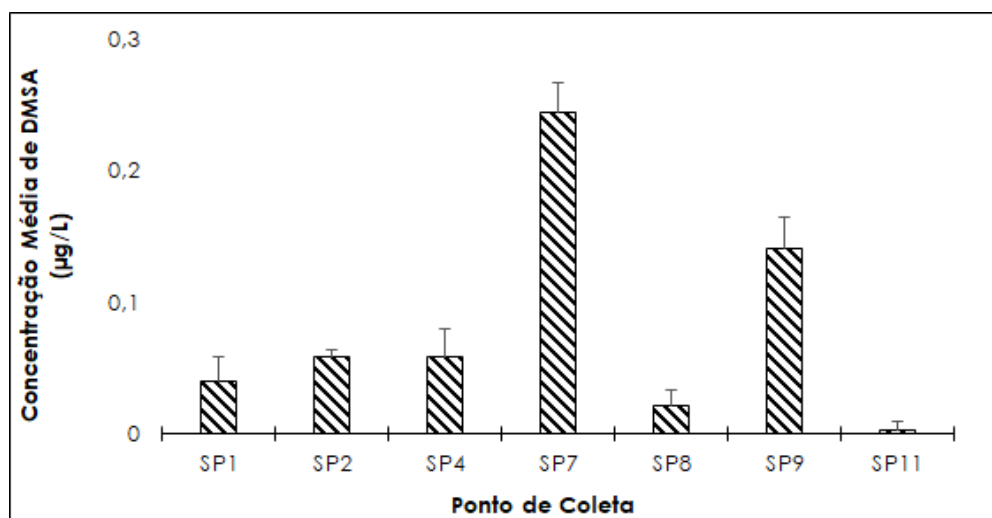
A verificação da validade dessas hipóteses exige estudos mais detalhados conduzidos em laboratório, sob condições controladas para que cada condição seja estudada isoladamente, o que está fora do escopo desta pesquisa. Entretanto, estudos de sorção para o herbicida atrazina e seus produtos de degradação, conduzidos por Panshin, Carter e Bayless (2000), mostraram que as concentrações relativas dos produtos de degradação em água intersticial não foram as mesmas das observadas na fase particulada. Esses mesmos autores relataram maior persistência dos produtos de degradação de atrazina em sedimentos do que o composto parental, semelhante à hipótese levantada para DCPMU neste trabalho.

Não há relatos na literatura acerca da ocorrência de DCPMU em amostras de águas intersticiais; logo, comparações e deduções mais precisas sobre a persistência dessa substância nessa matriz não podem ser realizadas. Com isso, ressalta-se a importância deste estudo como um dos pontos iniciais para o esclarecimento sobre processos de degradação e de transporte de diuron no ambiente intersticial e suas implicações para os demais compartimentos aquáticos.

5.5.3 DMSA

O produto de degradação de diclofluanida foi a substância com a segunda maior frequência de detecção em águas intersticiais, estando presente em níveis acima do LOQ em 25 das 38 amostras analisadas. O resultado contrasta com os observados em sedimentos, onde DMSA não foi detectado em nenhuma amostra.

Figura 30: Concentrações médias ($\mu\text{g L}^{-1}$) $\pm$ desvio-padrão (N=4; para SP8, N=2) de DMSA em amostras de água intersticial coletadas em São Luís.



Fonte: Autoria própria.

Estudos sobre a presença de DMSA em águas intersticiais são inexistentes. Ou seja, este trabalho representa os primeiros esforços para a elucidação do comportamento dessa substância no ambiente intersticial.

As concentrações de DMSA detectadas em água intersticial foram semelhantes às de diuron e irgarol. A ausência dessa substância nas demais matrizes analisadas torna difícil a formulação de hipóteses acerca do seu comportamento ambiental. Porém, DMSA, assim como observado para DCPMU, parece ter uma maior preferência pelo ambiente intersticial do que pelos sedimentos. Em parte, a preferência de DMSA pelas águas intersticiais pode ser explicada por sua baixa tendência a se ligar à fase sedimentada indicada pelo seu baixo Log K_{ow} (1,59). Cabe salientar também que essa substância não foi analisada em água marinha, não permitindo uma comparação entre essas duas matrizes.

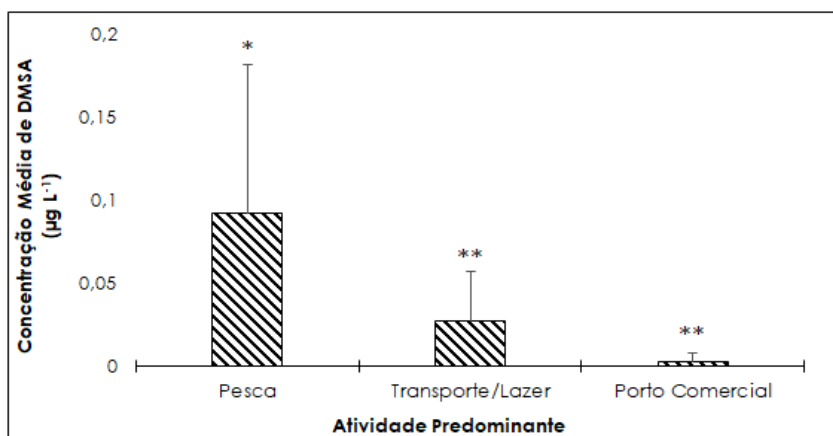
As maiores concentrações médias de DMSA em águas intersticiais foram observadas nos pontos SP7 e SP9 ($0,244 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,141 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente), onde a atividade

pesqueira é mais elevada, indicando que a presença desse biocida pode estar associada às pequenas embarcações, assim como observado para os demais analitos.

Nos pontos SP1, SP2 e SP4, os níveis médios desse biocida foram semelhantes entre si, na faixa entre 0,040 e 0,058 $\mu\text{g L}^{-1}$. Em SP11, o produto DMSA foi detectado em somente uma das subamostras de águas intersticiais, com concentração igual a 0,011 $\mu\text{g L}^{-1}$.

O teste de Kruskal-Wallis ($\alpha = 0,05$) foi aplicado para a comparação dos valores médios de DMSA observados em águas intersticiais coletadas em áreas de pesca (SP1, SP2, SP7, SP8, SP9), transporte de passageiros e lazer (SP4) e portuárias (SP11) (Figura 31). Verificou-se que havia, de fato, diferenças significativas ($p = 0,017$) entre os níveis de contaminação nesses pontos.

Figura 31: Concentrações médias de DMSA em águas intersticiais de acordo com a atividade predominante no local de coleta. Asteriscos iguais representam médias estatisticamente iguais (Kruskal-Wallis ($p = 0,017$) seguido por teste de Dunn. Valores abaixo do LOQ foram considerados como zero no cômputo da média.



Fonte: Autoria própria.

Segundo o pós-teste de Dunn, as concentrações de DMSA em áreas de pesca foram estatisticamente superiores às demais, mostrando que o uso de diclofluanida nas áreas costeiras de São Luís pode estar majoritariamente associado ao seu uso por pequenos pescadores. Nas áreas com atividades de transporte de passageiros e no Porto do Itaqui as concentrações médias foram consideradas estatisticamente iguais ($p = 0,197$).

Com isso, observa-se que DMSA, bem como os outros biocidas avaliados, encontra-se bastante difundido no ambiente aquático de São Luís. A presença desse produto de degradação pode estar diretamente relacionada ao uso do fungicida diclofluanida como agente anti-incrustante em tintas de cascos de embarcações de pequenos pescadores, uma vez que o composto parental sofre degradação rápida no ambiente, com tempo de meia-vida de 0,8 dia em água marinha e de 0,5 dia em sedimentos. A persistência de diclofluanida no ambiente

aquático é baixa, mesmo com a sua associação a partículas de tinta anti-incrustantes (Thomas *et al.*, 2003; Thomas, McHugh e Waldock, 2002), convertendo-se rapidamente em DMSA.

5.6 DISTRIBUIÇÃO DE BIOCIDAS ANTI-INCRUSTANTES ENTRE DIFERENTES COMPARTIMENTOS AMBIENTAIS

A sorção de poluentes orgânicos aos sedimentos é um processo ambientalmente importante e que afeta a biodisponibilidade, ecotoxicidade, taxa de degradação e mobilidade (Smernik e Kookana, 2015). A sorção é responsável pela redução da concentração e toxicidade de biocidas na coluna d'água e também é a principal rota para a acumulação dessas substâncias em sedimentos (Voulvoulis, Scrimshaw e Lester, 2002). Uma vez no ambiente, os contaminantes se particionam entre o sedimento e a fase aquosa dependendo das características físico-químicas do biocida e da caracterização do ambiente (Comber *et al.*, 2002).

Neste trabalho, a distribuição dos biocidas foi avaliada em termos dos coeficientes de distribuição (K_d) e de partição normalizado pelo carbono orgânico (K_{oc}). O coeficiente de distribuição K_d é a razão entre a concentração do soluto na fase sólida e na fase aquosa, em equilíbrio, e pode ser normalizado à fração de carbono orgânico da matriz para a obtenção do K_{oc} , que se correlaciona positivamente com o K_{ow} (Artifon, Zanardi-Lamardo e Fillmann, 2019).

Substâncias com baixo coeficiente de partição vão existir predominantemente na fase dissolvida. Isso significa que podem ser rapidamente dispersos e diluídos no ambiente, estando mais biodisponíveis e com ocorrência dispersa por uma área maior (Comber *et al.*, 2002). Por outro lado, substâncias com um alto coeficiente de partição estarão associadas ao material particulado e, conseqüentemente, estão menos móveis, possivelmente estando em concentrações locais mais elevadas. A situação é mais complexa pelo fato do particionamento ser influenciado pelas propriedades do material particulado (Comber *et al.*, 2002).

Essa avaliação foi realizada para sedimento/água marinha e sedimento/água intersticial pois, assim como o sedimento, a composição da água intersticial desempenha papel fundamental na disponibilidade de contaminantes orgânicos e também há alta variabilidade do material coloidal, químicos orgânicos e inorgânicos, pH, potencial redox e temperatura que

podem diferir significativamente dos observados na água superficial (Eggleton e Thomas, 2004).

Na Tabela 23 estão representados os valores das frações de carbono orgânico presentes nas amostras analisadas. Esses valores foram utilizados para a normalização do coeficiente de partição (K_{oc}).

Tabela 23: Percentuais de carbono orgânico total suas respectivas frações correspondentes (f_{oc}) em cada ponto de coleta.

Ponto de Coleta	% COT	f_{oc}
SP1	1,60	0,016
SP2	1,40	0,014
SP3	0,68	0,0068
SP4	0,39	0,0039
SP5	0,22	0,0022
SP7	1,99	0,020
SP8	1,33	0,0133
SP9	1,05	0,011
SP10	0,76	0,0076
SP11	1,55	0,016

Fonte: Autoria própria.

5.6.1 Irgarol

Os coeficientes de partição de irgarol entre o sedimento e a água marinha foram calculados para os pontos SP1, SP2, SP5 e SP7, nos quais o biocida foi detectado simultaneamente nas duas matrizes (Tabela 24).

O maior K_d foi observado no ponto SP5 (2.279,0 L kg⁻¹) devido à alta concentração média de irgarol nos sedimentos. O valor calculado é bastante próximo dos máximos relatados por Zhou (2008) (2.378 L kg⁻¹) e por Gatidou, Thomaidis e Zhou (2007) (2.886 L kg⁻¹) em marinas e portos do Reino Unido. A fração de carbono orgânico em SP5 (0,0022) também foi a mais baixa dentre as avaliadas. Consequentemente, o coeficiente de partição normalizado pelo carbono orgânico (log K_{oc}) foi de 6,01, o mais elevado dentre os pontos avaliados. Esse valor é superior aos normalmente calculados para irgarol (Comber *et al.*, 2002; Sapozhnikova *et al.*, 2013; Tolhurst *et al.*, 2007), porém, cabe destacar que nesse local a concentração média de irgarol em sedimentos pode estar superestimada devido à possível

presença de partículas de tinta antiincrustante. Assim, os valores de K_{oc} também podem ter sido superestimados nesse ponto.

O K_d para irgarol no ponto SP1 ($485,5 \text{ L kg}^{-1}$) foi substancialmente inferior ao observado no ponto SP5, mesmo com o sedimento do ponto SP1 possuindo maior área superficial e maior quantidade de sítios ativos para adsorção de biocidas, proporcionados pela predominância da fração fina (silte e argila) (Voulvoulis, Scrimshaw e Lester, 2002). O $\log K_{oc}$ de irgarol nos sedimentos do ponto SP1 foi de 4,48, que é um valor próximo ao obtido em testes conduzidos por Comber *et al.* (2002) em sedimentos do Reino Unido.

Tabela 24: Coeficientes de distribuição (K_d) e partição normalizado (K_{oc}) de irgarol entre sedimentos e água marinha.

Ponto	$C_s (\mu\text{g kg}^{-1})^*$	$C_{aq} (\mu\text{g L}^{-1})^*$	$K_d (\text{L kg}^{-1})$	$K_{oc} (\text{L kg}^{-1})$	$\log K_{oc}$
SP1	9,71	0,020	485,5	30.343,8	4,48
SP2	3,36	0,042	80,0	5.714,3	3,76
SP5	45,58	0,020	2.279,0	1.035.909,1	6,01
SP7	1,57	0,029	54,1	2.706,9	3,43

Fonte: Autoria própria.

*Concentração média de cada ponto. C_s = Concentração de irgarol em sedimentos ($\mu\text{g kg}^{-1}$); C_{aq} = Concentração de irgarol em água marinha ($\mu\text{g L}^{-1}$).

Valores semelhantes entre si foram observados para os K_d nas amostras dos pontos SP2 e SP7 ($80,0$ e $54,1 \text{ L kg}^{-1}$). Esses valores também são os menores obtidos dentre os quatro pontos de coleta avaliados, o que significa que irgarol estava mais bem distribuído entre as águas intersticiais e sedimentos desses locais de coleta. A fração de carbono orgânico presente nos sedimentos desses dois pontos também foi semelhante, portanto os valores de $\log K_{ow}$ também foram parecidos. Em SP2, o logaritmo do coeficiente de partição normalizado foi de 3,76 enquanto no ponto SP7 foi de 3,43. Os valores calculados nesses dois pontos são os que mais se assemelham aos valores usualmente reportados na literatura (Biselli *et al.*, 2000; Sapozhnikova *et al.*, 2013; Thomas, McHugh e Waldock, 2002; Tolhurst *et al.*, 2007).

A média geral observada para o K_d foi de $724,7 (\pm 1.054,9) \text{ L kg}^{-1}$ e para o $\log K_{ow}$ foi de $4,42 (\pm 1,15)$. Esses valores são comparáveis aos relatados por diversos autores, conforme pode ser observado na Tabela 25.

Tabela 25: Valores de coeficientes de distribuição (K_d) e de coeficientes de partição normalizados ($\text{Log } K_{oc}$) de irgarol entre sedimentos e água marinha reportados na literatura.

K_d (L Kg ⁻¹)	Log K_{oc}	Local de Amostragem	Referência
678 – 2.378	4,19	Reino Unido	Zhou (2008)
23 – 4.902	3-5	Shoreham Harbour, Reino Unido	Gatidou, Thomaidis e Zhou (2007)
18 – 2.886	2-5	Brighton Marina, Reino Unido	Gatidou, Thomaidis e Zhou (2007)
-	2,41- 4,89	Reino Unido	Comber <i>et al.</i> (2002)
5 - 356	3,4 ± 0,4	Califórnia, EUA	Sapozhnikova <i>et al.</i> (2013)
350 ± 126	3,3	-	Tolhurst <i>et al.</i> (2007)
537	2,25	Ulsan Bay, Coréia	Lam <i>et al.</i> (2017)
300	-	Osaka, Japão	Harino <i>et al.</i> (2005)
142 ± 199	3,3 ± 0,9	-	Thomas, McHugh e Waldock (2002)
-	3,3 ± 0,72	Mar Báltico, Alemanha	Biselli <i>et al.</i> (2000)
54,1 – 2.279,0	3,43 – 6,01	São Luís, Brasil	Este trabalho

Fonte: Autoria própria.

Em relação à distribuição de irgarol entre sedimentos e águas intersticiais, a determinação dos coeficientes só foi possível nos pontos SP1, SP5 e SP8 (Tabela 26). Neste trabalho as concentrações de biocidas determinadas em sedimentos corresponderam à combinação das concentrações presentes tanto na fase sólida quanto nas águas intersticiais (seção 4.1.3). Assim, para a determinação dos coeficientes de partição entre essas duas matrizes, a concentração presente em sedimentos foi subtraída da concentração presente em águas intersticiais apesar de esta operação não representar nenhuma mudança prática nos resultados encontrados, uma vez que as concentrações presentes na fase sólida foram até 6.400 vezes superiores às encontradas na fase aquosa.

Tabela 26: Coeficientes de distribuição (K_d) e partição normalizado (K_{oc}) de irgarol entre sedimentos e água intersticial.

Ponto	C_s (µg kg ⁻¹)*a	C_{ai} (µg L ⁻¹)*	K_d (L kg ⁻¹)	K_{oc} (L kg ⁻¹)	Log K_{oc}
SP1	9,71	0,0015	6.473,3	404.583,3	5,61
SP5	45,56	0,017	2.680,0	1.218.181,8	6,09
SP8	0,78	0,051	15,3	1.149,9	3,06

Fonte: Autoria própria.

*Concentração média de cada ponto. C_s = Concentração média de irgarol (µg kg⁻¹) em sedimentos subtraída da correspondente em água intersticial. C_{ai} = Concentração média (µg L⁻¹) de irgarol em água intersticial.

O maior coeficiente de distribuição para irgarol entre sedimentos e água intersticial foi obtido no ponto SP1 (Tabela 23). O valor de 6.473,3 L kg⁻¹ é 13 vezes superior ao observado para a distribuição de irgarol entre água marinha e sedimentos nesse mesmo ponto. O log K_{oc}

de 5,61 também foi mais elevado do que o calculado para a partição entre água marinha e sedimentos. Assim, nesse ponto de coleta se observa que irgarol tem maior facilidade de se ligar ao sedimento e até mesmo à água superficial, com apenas uma fração muito pequena disponível nas águas intersticiais.

No ponto SP5 o K_d foi de 2.680,0 L kg⁻¹, valor que é praticamente idêntico ao K_d observado para a distribuição entre sedimentos e água marinha. Isso ocorreu devido à proximidade entre as concentrações de irgarol em água marinha e em águas intersticiais (0,020 e 0,017 µg L⁻¹, respectivamente). Como consequência o log K_{oc} foi de 6,09, o que é bastante semelhante ao observado anteriormente. Ressalta-se que esse alto valor se deve à possível presença de APPs nas amostras desse ponto.

Diferente do que foi observado nos pontos SP1 e SP5, o K_d do ponto SP8 foi de 15,3 L kg⁻¹, ou seja, houve distribuição mais homogênea do irgarol entre os sedimentos e a água intersticial nesse ponto. O log K_{oc} também foi o menor (3,06).

O comportamento e a distribuição espacial de contaminantes estão intimamente ligados à hidrodinâmica, processos biogeoquímicos e condições ambientais como potencial redox, pH, salinidade e temperatura do sistema individual (Eggleton e Thomas, 2004). Assim, vários fatores precisam ser levados em consideração quando a avaliação da distribuição de contaminantes é feita no campo, sob todas as intempéries e outras condições não previstas num ensaio laboratorial. Com isso, a variabilidade dos dados observada é consequência direta das influências ambientais presentes nos locais de coleta.

Apesar da presença simultânea de irgarol em água intersticial e em sedimentos só ter se dado em três pontos de coleta, observa-se que o ambiente intersticial responde por uma parte muito limitada da concentração desse biocida, quando comparado ao sedimento e até mesmo à água superficial. Não há dados sobre presença ou distribuição de irgarol em águas intersticiais, por isso comparações mais precisas sobre o contaminante nessa matriz são inviáveis.

5.6.2 Diuron E DCPMU

O coeficiente de distribuição de diuron entre sedimentos e água marinha só pôde ser determinado no ponto SP2 (Tabela 27). O K_d calculado foi de 13.775,0 L kg⁻¹ e o log K_{oc} foi de 5,99, cujo valor se aproxima do determinado por Comber *et al.* (2002) (5,20). Porém, o log

K_{oc} de diuron é usualmente relatado na faixa de 2,0 a 3,0 (Lam *et al.*, 2017; Thomas, McHugh e Waldock, 2002). O ponto SP2 apresentou um dos maiores teores de carbono orgânico entre as amostras analisadas (1,40 %). Assim, a ligação de diuron à matéria orgânica do sedimento pode ter tido papel relevante na sua sorção à superfície do sedimento, não liberando essa substância em quantidade apreciável para a coluna d'água.

Apesar das características que favorecem a ligação de diuron aos sedimentos, justificando o alto valor de K_{oc} , no ponto SP2, os dados sobre a presença de diuron em sedimentos foram atribuídos à presença de partículas de tinta antiincrustante. Com isso, assim como foi observado para irgarol no ponto SP5, os valores das constantes de distribuição e partição normalizada, podem estar altamente desviados. Ou seja, não se pode fazer uma afirmação precisa sobre o particionamento de diuron entre sedimentos e água superficial baseados nesses dados.

Tabela 27: Coeficientes de distribuição (K_d) e partição normalizado (K_{oc}) de diuron entre sedimentos e água marinha.

Ponto	C_s ($\mu\text{g kg}^{-1}$)*	C_{aq} ($\mu\text{g L}^{-1}$)*	K_d (L kg^{-1})	K_{oc} (L kg^{-1})	Log K_{oc}
SP2	27,55	0,0020	13.775,0	983.928,6	5,99

Fonte: Autoria própria.

*Concentração média. C_s = Concentração média de diuron ($\mu\text{g kg}^{-1}$) em sedimentos. C_{aq} = Concentração média de diuron em água marinha.

Apesar dos dados serem escassos, alguns autores já investigaram a partição de diuron em alguns tipos de sedimentos. A Tabela 28 mostra a comparação dos coeficientes de distribuição e de partição normalizado pelo carbono orgânico para diuron neste trabalho com valores em outros estudos.

Tabela 28: Valores de coeficientes de distribuição (K_d) e de coeficientes de partição normalizados (Log K_{oc}) de diuron entre sedimentos e água marinha reportados na literatura.

K_d (L kg^{-1})	Log K_{oc}	Local de Amostragem	Referência
930 ± 2.574	$2,20 \pm 0,62$	Coréia	Lam <i>et al.</i> (2017)
2700	-	Japão	Harino <i>et al.</i> (2005)
4 ± 1	$2,4 \pm 0,2$	Reino Unido	Thomas, McHugh e Waldock (2002)
-	$2,28 - 5,20$	Reino Unido	Comber <i>et al.</i> (2002)
13.775,0	5,99	São Luís, Brasil	Este trabalho

Fonte: Autoria própria.

O ponto SP2 também foi o único no qual a determinação do coeficiente de distribuição de DCPMU entre sedimentos e água marinha foi possível (Tabela 29). O valor de K_d foi 68,9 L kg^{-1} e o log K_{oc} foi de 4,69. As mesmas observações feitas para diuron são válidas neste

caso. Não há dados sobre o coeficiente de distribuição de DCPMU na literatura para comparações.

Tabela 29: Coeficientes de distribuição (K_d) e partição normalizado (K_{oc}) de DCPMU entre sedimentos e água marinha.

Ponto	C_s ($\mu\text{g kg}^{-1}$)*	C_{aq} ($\mu\text{g L}^{-1}$)*	K_d	K_{oc}	Log K_{oc}
SP2	2,79	0,0041	680,5	48.606,3	4,69

Fonte: Autoria própria.

*Concentração média. C_s = Concentração média de DCPMU ($\mu\text{g kg}^{-1}$) em sedimentos. C_{aq} = Concentração média de diuron em água marinha ($\mu\text{g L}^{-1}$)

Os coeficientes de distribuição e de partição normalizado para diuron entre sedimento e água intersticial foram calculados nos pontos SP2, SP5 e SP10. O maior K_d foi observado no ponto SP10 (163,4 L kg^{-1}), seguido pelo calculado no ponto SP2 (67,9 L kg^{-1}) e SP5 (45,7 L kg^{-1}) (Tabela 30).

Tabela 30: Coeficientes de distribuição (K_d) e partição normalizado (K_{oc}) de diuron entre sedimentos e água intersticial.

Ponto	C_s ($\mu\text{g kg}^{-1}$)*	C_{ai} ($\mu\text{g L}^{-1}$)*	K_d	K_{oc}	Log K_{oc}
SP2	27,15	0,40	67,9	4.850,0	3,69
SP5	3,43	0,075	45,7	20.772,7	4,32
SP10	10,46	0,064	163,4	21.500,0	4,33

*Concentração média de cada ponto. C_s = Concentração média de diuron ($\mu\text{g kg}^{-1}$) em sedimentos subtraída da correspondente em água intersticial. C_{ai} = Concentração média ($\mu\text{g L}^{-1}$) de diuron em água intersticial.

Nos pontos SP5 e SP10 os valores de log K_{oc} foram praticamente os mesmos (4,32 e 4,33, respectivamente), mesmo com a total diferença de composição dos sedimentos. Enquanto as amostras do ponto SP5 apresentaram-se pobres em carbono orgânico e com um teor de finos muito baixo, o contrário foi observado nas amostras do ponto SP2. Essas diferenças foram corrigidas pela normalização do carbono orgânico.

Não foi possível calcular os coeficientes de distribuição de DCPMU entre os sedimentos e as águas intersticiais, pois esta substância não foi detectada simultaneamente nas duas matrizes em nenhum dos pontos de coleta.

5.7 POSSÍVEIS RISCOS AMBIENTAIS ASSOCIADOS ÀS CONCENTRAÇÕES DE BIOCIDAS DETECTADAS

As concentrações de irgarol, diuron, DCPMU e DMSA detectadas nas três matrizes avaliadas neste estudo foram comparadas com dados ecotoxicológicos publicados e também com algumas legislações e limites de risco ambiental.

Os biocidas foram comparados ao sistema norueguês de classificação para metais e contaminantes orgânicos em água e sedimentos. Essa classificação ocorre em diferentes classes, de acordo com as concentrações de cada biocida, sendo baseada em dados ecotoxicológicos e seguindo os princípios da avaliação dos riscos de contaminantes na Comunidade Europeia. A Classe I representa níveis de fundo, muito baixos para representarem riscos. A Classe II não apresenta efeitos tóxicos e seu limite superior representa a concentração acima da qual a exposição a longo prazo pode causar efeitos em um número suficiente de espécies para danificar a estrutura e a função da comunidade. O limite superior da Classe III é definido como a concentração acima da qual danos ecológicos às comunidades podem ser causados a partir de pequenos períodos de exposição. A fronteira entre as classes IV e V representa a concentração a partir da qual danos severos às comunidades podem ser induzidos a partir de um curto tempo de exposição (Bakke *et al.*, 2010).

Tabela 31: Sistema norueguês de classificação para metais e contaminantes orgânicos em água e sedimentos.

Nível	I	II	III	IV	V
Classificação	Background	Bom	Moderado	Ruim	Muito ruim
Efeitos	Níveis de fundo	Sem efeitos tóxicos	Efeitos crônicos	Efeitos agudos	Efeitos agudos severos

Fonte: Bakke *et al.* (2010).

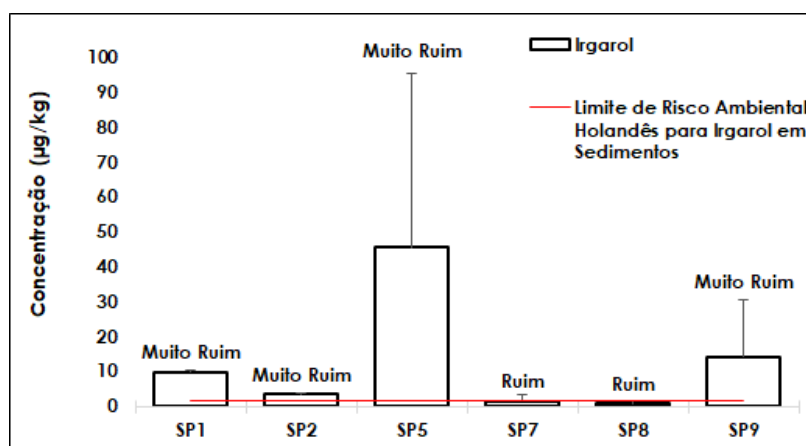
Como irgarol e diuron são consideradas substâncias prioritárias no âmbito da Diretiva 2013/39/EU, em vigor na União Europeia, sua presença foi comparada com essa diretriz - Normas de Qualidade Ambiental (NQA) - dividida entre valor médio anual (NQA-MA) e máxima concentração admissível (NQA-CMA) (Sousa *et al.*, 2018).

Especificamente para irgarol, os Limites de Risco Ambientais Holandeses (ERL) para substâncias em sedimentos e água também foram considerados (Wezel, Van e Vlaardingen, Van, 2004). Apesar de não haver recomendações sobre os níveis máximos desses contaminantes em águas intersticiais, as concentrações encontradas nessa matriz foram comparadas com as normas e diretrizes válidas para águas superficiais.

5.7.1 Irgarol

Todas as concentrações de irgarol detectadas em amostras de sedimentos analisadas neste trabalho (faixa: 1,65 – 88,70 $\mu\text{g kg}^{-1}$) foram superiores aos Limites de Risco Ambientais Holandeses (ERL) para irgarol em sedimentos, cujo valor é 1,4 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (Wezel, Van e Vlaardingen, Van, 2004) (Figura 32).

Figura 32: Classificações de risco para Irgarol em sedimentos.



Fonte: Autoria própria.

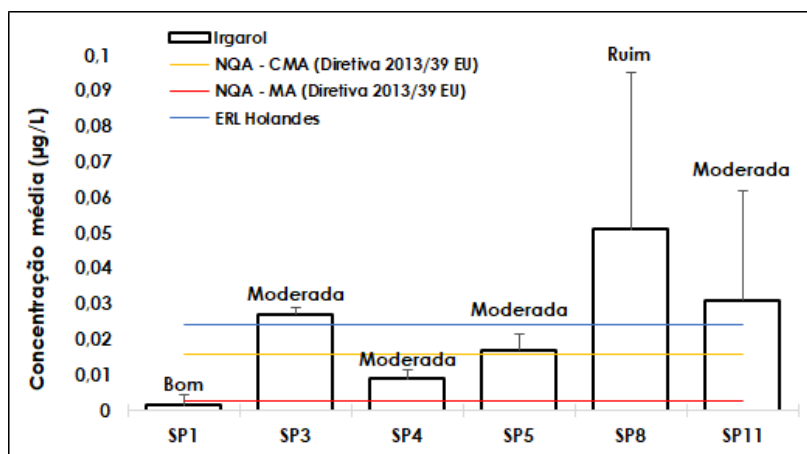
De acordo com o sistema norueguês de classificação para metais e contaminantes orgânicos em água e sedimentos, as concentrações médias de irgarol em sedimentos dos pontos SP1, SP2, SP5 e SP9 podem ser classificadas como de Classe V (muito ruim). Nos pontos SP7 e SP8 a contaminação por irgarol é classificada como de Classe IV (ruim). Nos demais pontos (SP3, SP4, SP10 e SP11) irgarol não foi detectado em nenhuma das amostras, então a classificação foi de Classe I (Bakke *et al.*, 2010) (Figura 32).

Portanto, as concentrações de irgarol presentes em sedimentos de São Luís podem representar sério risco às comunidades marinhas, mesmo em baixos tempos de exposição. O maior nível desse herbicida detectado em sedimentos (89,65 $\mu\text{g kg}^{-1}$) é mais de 35 vezes a concentração mínima da Classe V, ou seja, as comunidades aquáticas desse ponto podem estar sob severo risco de toxicidade aguda.

As Normas de Qualidade Ambiental (NQA) propostas pela União Europeia na Diretiva 2013/39/UE foram excedidas em todas as amostras de águas intersticiais contaminadas por irgarol. O maior nível encontrado neste trabalho (0,083 $\mu\text{g L}^{-1}$) é 5 vezes maior do que a máxima concentração admissível (NQA-CMA) na categoria “outras águas superficiais” (0,016 $\mu\text{g L}^{-1}$) e mais de 33 vezes superior ao valor médio anual (NQA-MA) na

mesma categoria ($0,0025 \mu\text{g L}^{-1}$). Dentre as áreas que apresentaram águas intersticiais contaminadas por irgarol, somente no ponto SP4 houve nível médio abaixo do NQA-CMA (Figura 33).

Figura 33: Classificações de risco para Irgarol em águas intersticiais.

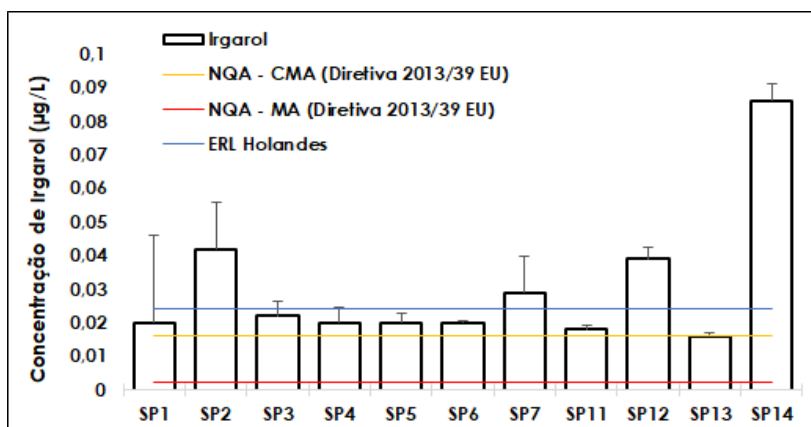


Fonte: Autoria própria.

O Limite de Risco Ambiental (ERL) holandês para irgarol em água ($0,024 \mu\text{g L}^{-1}$) foi excedido nas águas intersticiais dos pontos SP3, SP8 e SP11 (Wezel, Van e Vlaardingen, Van, 2004). Baseado no sistema norueguês de classificação para metais e contaminantes em água marinha e sedimentos, a contaminação das águas intersticiais por irgarol pode ser classificada como “moderada” (Classe III) nos pontos SP3, SP4, SP5 e SP11 e “ruim” (Classe IV) no ponto SP8 (Bakke *et al.*, 2010) (Figura 33).

Os níveis médios de irgarol em todos os pontos de amostragem de água marinha analisadas excederam as concentrações máximas admissíveis (NQA-CMA) estabelecidas pela Diretiva 2013/39/EU na categoria “outras águas superficiais” ($0,0025 \mu\text{g L}^{-1}$). A média anual (NQA-MA) ($0,016 \mu\text{g L}^{-1}$) para irgarol só não foi excedida no ponto SP3, onde a concentração detectada foi de $0,013 \mu\text{g L}^{-1}$. O Limite de Risco Ambiental (ERL) holandês para irgarol em água ($0,024 \mu\text{g L}^{-1}$) foi excedido pelas concentrações médias dos pontos SP2, SP7, SP11 e SP14 (Figura 34). Todas as concentrações de irgarol em água marinha foram consideradas “moderadas”, exceto no ponto SP14, onde a classificação foi “ruim”, de acordo com o sistema norueguês de classificação para metais e contaminantes em água marinha e sedimentos (Bakke *et al.*, 2010).

Figura 34: Classificações de risco para Irgarol em água marinha.



Fonte: Autoria própria.

A toxicidade de irgarol é discutida em vários estudos ecotoxicológicos. Seu caráter perigoso às espécies aquáticas é bastante elevado, principalmente contra organismos fotossintéticos, uma vez que se trata de um herbicida que atua diretamente na inibição do fotossistema II (Blanck *et al.*, 2009; Dupraz *et al.*, 2016).

As concentrações de irgarol detectadas em amostras aquosas neste estudo estão associadas a riscos ecotoxicológicos para diversas espécies. Nyström *et al.* (2002) estudaram sua toxicidade sobre as comunidades fitoplancônicas em diferentes pontos do Lago Léman. Os valores da menor concentração de efeito observado (LOEC) para a inibição de fotossíntese de fitoplâncton variaram entre 0,008 e 0,080 µg L⁻¹, o que está dentro da faixa de concentrações detectadas em amostras de água marinha e águas intersticiais neste trabalho.

As concentrações médias de irgarol detectadas em todos os pontos de coleta de água marinha e nas águas intersticiais dos pontos SP3, SP5, SP8 e SP11 são suficientes para causar danos na taxa de crescimento das raízes da macrófita *Apium nodiflorum*. O valor de EC₅₀ (14 dias) para esse fator foi calculado por Lambert, Thomas e Davy (2006) como 0,013 µg L⁻¹. Os mesmos autores relatam um EC₅₀ (14 dias) para a eficiência quântica do fotossistema II (Fv/Fm) de *Chara vulgaris* de apenas 0,017 µg L⁻¹, que é maior do que todos os valores médios de irgarol encontrados em água marinha, exceto no ponto SP3 e maior do que as concentrações em águas intersticiais dos pontos SP3, SP5, SP8 e SP11.

Níveis de irgarol superiores aos encontrados neste trabalho foram determinados para o EC₅₀ do rendimento quântico e taxas de crescimento das espécies fitoplancônicas *Thalassiosira weissflogii* (0,327 e 0,303 µg L⁻¹), *Emiliana huxleyi* (0,604 e 0,406 µg L⁻¹), *Tetraselmis* sp. (0,230 e 0,116 µg L⁻¹) e *Fibrocapsa japonica* (0,110 e 0,618 µg L⁻¹) (Buma *et al.*, 2009). Já no estudo conduzido por Bao *et al.* (2011), os valores de 96 h-EC₅₀ para

Skeletonema costatum ($0,57 \mu\text{g L}^{-1}$) e *Thalassiosira pseudonana* ($0,38 \mu\text{g L}^{-1}$) e foram reportados.

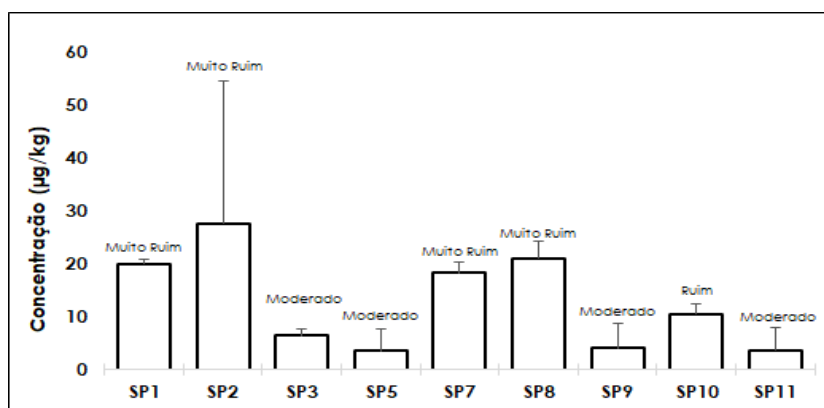
A toxicidade de irgarol frente à espécie de peixe *Lates calcarifer* foi determinada por Ali *et al.* (2015) ($96 \text{ h} - \text{LC}_{50} = 535 \mu\text{g L}^{-1}$) que também mostrou danos à composição dos ácidos graxos nesses organismos a partir de exposição subletal (21 dias). Manzo, Buono e Cremisini (2006) relataram danos embriotóxicos ($\text{EC}_{50} = 990 \mu\text{g L}^{-1}$) e espermiotóxicos ($9040 \mu\text{g L}^{-1}$) de irgarol sobre a espécie de ouriço do mar *Paracentrotus lividus*.

Assim, as concentrações de irgarol distribuídas nos diversos compartimentos ambientais de São Luís são capazes de induzir efeitos deletérios em uma gama de organismos não-alvo de diferentes níveis tróficos o que faz com que sua presença seja considerada uma preocupação ambiental nessa região, principalmente devido à grande relevância ecológica desempenhada por suas áreas costeiras, que fazem parte de grandes áreas de manguezais e servem de berçário para inúmeras espécies.

5.7.2 Diuron e DCPMU

Diuron foi o biocida mais amplamente distribuído entre os pontos de coletas de sedimentos avaliados neste trabalho. As amostras dos pontos SP1, SP2, SP7 e SP8 foram classificadas como “muito ruins” (Classe V), de acordo com a classificação norueguesa para metais e contaminantes orgânicos em água marinha e sedimentos, podendo representar risco agudo iminente à biota, enquanto o ponto SP10 foi o único a receber a classificação “ruim” (Classe IV). Nas demais regiões de amostragem onde diuron foi detectado em sedimentos, a classificação foi “moderada” (Classe III) (Bakke *et al.*, 2010) (Figura 35).

Figura 35: Classificação de risco de diuron em sedimentos.



Fonte: Autoria própria.

Somente as águas intersticiais do ponto SP2 excederam a média anual de diuron (NQA-MA) proposta pela Diretiva 2013/39/UE ($0,200 \mu\text{g L}^{-1}$), sendo classificada como de Classe III (moderado) de acordo com a classificação norueguesa para metais e contaminantes orgânicos em água marinha e sedimentos. Nos demais pontos amostrais (SP5 e SP10) as águas intersticiais foram classificadas como de Classe II (bom) (Bakke *et al.*, 2010).

Apesar de os níveis de diuron em água intersticiais não apresentarem altas classificações de risco, suas concentrações (faixa: $0,0563 - 0,472 \mu\text{g L}^{-1}$) são maiores do que a menor concentração que afeta significativamente o desenvolvimento embrio-larval de ostras ($0,050 \mu\text{g L}^{-1}$), assim como podem causar efeitos genotóxicos em espermatozoides das mesmas (Akcha, Spagnol e Rouxel, 2012). Baixos níveis de diuron ($4,3 - 5,9 \mu\text{g L}^{-1}$) podem afetar negativamente as microalgas *Skeletonema costatum*, *Thalassiosira pseudonanae* a cianobactéria *Chroococcus minor* (Bao *et al.*, 2011). Diuron também apresenta atividade antiestrogênica e antiandrogênica sob baixas concentrações, além de afetar a resposta ovulatória de *Xenopus laevis* (Orton *et al.*, 2009).

Dados sobre a toxicidade do produto de degradação de diuron, DCMU, são raros na literatura e na maioria das vezes são relacionados a efeitos conjuntos com seu composto parental. As concentrações mais altas dessa substância encontradas em águas intersticiais neste trabalho são superiores à necessária para causar a diminuição da esteroidogênese testicular e quantidade de esperma de *Oreochromis niloticus* (tilápia-do-nylo) ($0,20 \mu\text{g L}^{-1}$) quando associado a outros produtos de degradação de diuron (Pereira *et al.*, 2015). Entretanto, os níveis de DCPMU e diuron encontrados neste trabalho são menores do que os reportados por Gatidou e Thomaidis (2007) para o EC_{50} (96 h) ($345 \mu\text{g L}^{-1}$ and $5,9 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente) na taxa de crescimento de *Dunaliella tertiolecta*. Esses mesmos autores atribuem à DCPMU a maior toxicidade entre os produtos de degradação de diuron frente a *Dunaliella tertiolecta* e *Navicula forcipata*.

DCMPU apresentou maior toxicidade do que diuron sobre *Daphnia magna*, porém o EC_{50} (48 h) é cerca de 60 vezes superior à maior concentração observada nas águas intersticiais neste estudo (Fernández-Alba *et al.*, 2002). A maior toxicidade de DCPMU em relação a seu composto parental também é relatada por Tixier *et al.* (2000), que utilizou a bactéria bioluminescente *Vibrio fischeri* como organismo teste.

5.7.3 DMSA

Dados na literatura sobre possíveis efeitos ecotoxicológicos de DMSA são quase inexistentes, assim como observado para o composto parental, diclofluanida. Alguns autores relatam que diclofluanida possui menor toxicidade quando comparado a outros biocidas orgânicos utilizados em sistemas antiincrustantes (Guardiola *et al.*, 2012), entretanto é considerado moderadamente tóxico a invertebrados (Amara *et al.*, 2018). Considerando a toxicidade do composto parental, os resultados de DMSA em água intersticial são muito menores do que as concentrações de efeito normalmente reportados.

Hamwijk *et al.* (2005) mostraram dados sobre a toxicidade de DMSA sobre algumas espécies aquáticas, entretanto os valores de efeito foram extremamente elevados, chegando a mais de 100 mg L⁻¹. Os autores também afirmam que normalmente a toxicidade de DMSA é bastante reduzida quando comparada à do composto parental.

O EC₅₀ (96 h) de diclofluanida sobre a taxa de crescimento de *Nitzschia pungens*, calculado por Jung *et al.* (2016), foi 377 µg L⁻¹ e o LC₅₀ para *Artemia larvae* foi 155 µg L⁻¹, que são valores extremamente elevados quando se compara com níveis ambientalmente relevantes. A toxicidade dessa substância à bactéria bioluminescente *Vibrio fischeri* foi avaliada por Fernández-Alba *et al.* (2002), que reportaram um EC₅₀ (15 min) de 87 µg L⁻¹. Contra *Selenastrum capricornotum* o EC₅₀ (72 h) calculado foi de 50 µg L⁻¹ (Fernández-Alba *et al.*, 2002).

Bellas (2006) investigou os efeitos de diclofluanida sobre organismos marinhos, relatando EC₁₀ sobre o desenvolvimento embrionário do bivalve *Mytilus edulis* de 52 µg L⁻¹. O mesmo parâmetro para a espécie de ouriço-do-mar *Paracentrotus lividus* foi de 277 µg L⁻¹. O autor também determinou o EC₅₀ para o desenvolvimento embrionário da seringa-do-mar *Ciona intestinalis* em 282 µg L⁻¹. A avaliação do crescimento larval mostrou EC₁₀ de 206 µg L⁻¹ para *Paracentrotus lividus* e EC₅₀ de 128 µg L⁻¹ para *Ciona intestinalis*. Esse estudo mostra maiores toxicidades de diclofluanida do que de irgarol frente às três espécies estudadas. Em alguns casos, como para o EC₁₀ para o desenvolvimento embrionário de *Mytilus edulis*, a toxicidade de diclofluanida foi mais de 15 vezes superior à de irgarol.

Observações semelhantes podem ser feitas a partir do estudo conduzido por Xu *et al.* (2011), no qual o EC₅₀ para a espemiotoxicidade de diclofluanida frente à espécie de ouriço *Glyptocidaris crenularis* foi igual a 1870 µg L⁻¹, sendo mais tóxico do que irgarol e glifosato.

A ausência de literatura a respeito da toxicidade de DMSA compromete a avaliação mais precisa dos riscos associados às suas concentrações observadas em amostras de águas intersticiais analisadas neste trabalho. O seu composto parental, como exposto anteriormente, parece ter um efeito tóxico baixo sobre uma série de espécies, entretanto, efeitos superiores aos de biocidas mais amplamente estudados, como glifosato e irgarol, foram apresentados sobre algumas espécies. A rápida taxa de degradação de diclofluanida em matrizes ambientais pode ser um dos fatores relacionados à escassez de dados ecotoxicológicos.

6 CONCLUSÃO

A detecção dos biocidas anti-incrustantes irgarol, diuron, DMSA e DCPMU em amostras de água marinha, sedimentos e águas intersticiais avaliadas neste estudo evidencia que tais substâncias estão sendo largamente utilizadas e sua detecção em praticamente todos os pontos de coleta indica que sua ampla distribuição pela costa da Ilha de São Luís. Diuron foi o biocida de maior ocorrência em amostras de sedimentos e irgarol foi o mais presente em amostras de água marinha. O produto de degradação de diuron, DCPMU, apesar de presente em poucas amostras de água e sedimentos, apresentou a maior frequência de detecção em amostras de águas intersticiais, revelando uma possível preferência por essa matriz. DMSA foi somente detectado em águas intersticiais, porém com altas frequência de detecção e concentrações. Irgarol e diuron mostraram maior afinidade pela fase sólida, confirmado por seus coeficientes de partição elevados. Os padrões de contaminação observados levam a crer que áreas de tráfego de pequenas embarcações de pescadores são um dos principais focos de contaminação ambiental por anti-incrustantes na Ilha de São Luís. Processos inadequados de limpeza de embarcações também foram abordados, a partir da hipótese da presença de partículas de tinta anti-incrustantes no ambiente, tendo em vista que esses processos podem ser responsáveis por altos níveis de contaminação localizados. As concentrações dos biocidas irgarol, diuron e DCPMU são suficientes para causar efeitos deletérios em espécies não-alvo, representando risco para a biota aquática local. Este estudo corresponde aos primeiros dados acerca da distribuição de irgarol e DCPMU entre águas intersticiais e sedimentos. Também é um dos poucos registros da presença de biocidas anti-incrustantes de terceira geração na costa brasileira, contribuindo para um diagnóstico mais robusto acerca desse tipo de contaminação no Brasil.

7 REFERÊNCIAS

- AKCHA, F.; SPAGNOL, C.; ROUXEL, J. Genotoxicity of diuron and glyphosate in oyster spermatozoa and embryos. **Aquatic Toxicology**, v. 106–107, p. 104–113, 2012.
- ALBANIS, T. A. *et al.* Antifouling paint booster biocide contamination in greek marine sediments. **Chemosphere**, v. 48, n. 5, p. 475–485, 2002a.
- _____. Antifouling paint booster biocide contamination in greek marine sediments. **Chemosphere**, v. 48, n. 5, p. 475–485, set. 2002b.
- ALCÂNTARA, E. H.; SANTOS, M. C. F. V. DOS. **Mapeamento de Áreas de Sensibilidade Ambiental ao Derrame de Óleo na Região Portuária do Itaquí, São Luís, MA-Brasil**Anais XII Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto. **Anais...Goiânia, Brasil: 2005**Disponível em: <<http://marte.sid.inpe.br/col/ltid.inpe.br/sbsr/2004/10.21.15.48/doc/3605.pdf>>. Acesso em: 7 jan. 2019
- ALI, H. R. *et al.* Occurrence and distribution of antifouling biocide Irgarol-1051 in coastal waters of Peninsular Malaysia. **Marine Pollution Bulletin**, v. 70, n. 1–2, p. 253–257, 2013.
- _____. Contamination of diuron in coastal waters around Malaysian Peninsular. **Marine Pollution Bulletin**, v. 85, n. 1, p. 287–291, 2014.
- _____. Toxicological studies of Irgarol-1051 and its effects on fatty acid composition of Asian sea-bass, *Lates calcarifer*. **Regional Studies in Marine Science**, v. 2, p. 171–176, 2015.
- ALMEIDA, E.; DIAMANTINO, T. C.; SOUSA, O. DE. Marine paints: The particular case of antifouling paints. **Progress in Organic Coatings**, v. 59, n. 1, p. 2–20, 2007.
- AMARA, I. *et al.* Antifouling processes and toxicity effects of antifouling paints on marine environment. A review. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 57, p. 115–130, jan. 2018.
- ANKLEY, G. T.; SCHUBAUER-BERIGAN, M. K. Comparison of techniques for the isolation of sediment pore water for toxicity testing. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 27, n. 4, p. 507–512, 1994.
- ANSANELLI, G. *et al.* Antifouling biocides (Irgarol, Diuron and dichlofluanid) along the Italian Tyrrhenian coast: Temporal, seasonal and spatial threats. **Regional Studies in Marine Science**, v. 16, p. 254–266, 2017.
- ANTIZAR-LADISLAO, B. Environmental levels, toxicity and human exposure to tributyltin (TBT)-contaminated marine environment. A review. **Environment International**, v. 34, n. 2, p. 292–308, 2008.
- ARP, H. P. H.; BREEDVELD, G. D.; CORNELISSEN, G. Estimating the in situ sediment-porewater distribution of PAHs and chlorinated aromatic hydrocarbons in anthropogenic impacted sediments. **Environmental Science and Technology**, v. 43, n. 15, p. 5576–5585,

2009.

ARTIFON, V.; ZANARDI-LAMARDO, E.; FILLMANN, G. Aquatic organic matter: Classification and interaction with organic microcontaminants. **Science of The Total Environment**, v. 649, p. 1620–1635, fev. 2019.

AZCUE, J. M.; ROSA, F. **Review of techniques available for the isolation of sediment pore water in mining areas**Conference on Mining and Environment. **Anais...**Ontario: 1995

BAKKE, T. *et al.* Development of sediment quality criteria in Norway. **Journal of Soils and Sediments**, v. 10, n. 2, p. 172–178, 2010.

BALAKRISHNAN, S.; TAKEDA, K.; SAKUGAWA, H. Occurrence of Diuron and Irgarol in seawater, sediments and planktons of Seto Inland Sea, Japan. **Geochemical Journal**, v. 46, n. 3, p. 169–177, 2012.

BAO, V. W. W. *et al.* Acute toxicities of five commonly used antifouling booster biocides to selected subtropical and cosmopolitan marine species. **Marine Pollution Bulletin**, v. 62, n. 5, p. 1147–1151, 2011.

BAO, V. W. W. *et al.* Acute and chronic toxicities of Irgarol alone and in combination with copper to the marine copepod *Tigriopus japonicus*. **Chemosphere**, v. 90, n. 3, p. 1140–1148, jan. 2013.

BARCELO, D. *et al.* Scientific Opinion of the Panel on Plant Protection Products and their Residues on a request from EFSA on the usefulness of total concentrations and pore water concentrations of pesticides in soil as metrics for the assessment of ecotoxicological effects. **The EFSA Journal**, v. 922, p. 1–90, 2009.

BARRANGER, A. *et al.* Study of the genetic damage induced by environmentally relevant exposure of diuron in the japanese oyster: Evidence of vertical transmission of DNA damage. **Aquatic Toxicology**, v. 146, p. 93–104, 2014.

BATISTA-ANDRADE, J. A. *et al.* Antifouling booster biocides in coastal waters of Panama: First appraisal in one of the busiest shipping zones. **Marine Pollution Bulletin**, v. 112, n. 1–2, p. 415–419, 2016.

____. From TBT to booster biocides: Levels and impacts of antifouling along coastal areas of Panama. **Environmental Pollution**, v. 234, p. 243–252, 2018.

BATISTA, R. M.; CASTRO, I. B.; FILLMANN, G. Imposex and butyltin contamination still evident in Chile after TBT global ban. **Science of the Total Environment**, v. 566–567, p. 446–453, 2016.

BAYEN, S. Occurrence, bioavailability and toxic effects of trace metals and organic contaminants in mangrove ecosystems: A review. **Environment International**, v. 48, p. 84–101, nov. 2012.

BELLAS, J. Comparative toxicity of alternative antifouling biocides on embryos and larvae of marine invertebrates. **Science of the Total Environment**, v. 367, n. 2–3, p. 573–585, 2006.

BERTO, D. *et al.* Organotins (TBT and DBT) in water, sediments, and gastropods of the southern Venice lagoon (Italy). **Marine Pollution Bulletin**, v. 55, n. 10–12, p. 425–435, 2007.

BHUYAN, M. S. *et al.* Heavy metal contamination in surface water and sediment of the Meghna River, Bangladesh. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 8, p. 273–279, dez. 2017.

BIRCH, G. F. A review of chemical-based sediment quality assessment methodologies for the marine environment. **Marine Pollution Bulletin**, v. 133, p. 218–232, ago. 2018.

BISELLI, S. *et al.* Concentrations of the Antifouling Compound Irgarol 1051 and of Organotins in Water and Sediments of German North and Baltic Sea Marinas. **Marine Pollution Bulletin**, v. 40, n. 3, p. 233–243, 2000.

BLANCK, H. *et al.* A retrospective analysis of contamination and periphyton PICT patterns for the antifoulant irgarol 1051, around a small marina on the Swedish west coast. **Marine Pollution Bulletin**, v. 58, n. 2, p. 230–237, 2009.

BOSCOLO, C. N. P. *et al.* Diuron metabolites act as endocrine disruptors and alter aggressive behavior in Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*). **Chemosphere**, v. 191, p. 832–838, jan. 2018.

BOXALL, A. B. A. *et al.* Inputs, monitoring and fate modelling of antifouling biocides in UK estuaries. **Marine Pollution Bulletin**, v. 40, n. 11, p. 898–905, 2000.

BRAITHWAITE, R. A.; FLETCHER, R. L. The toxicity of Irgarol 1051 and Sea-Nine 211 to the non-target macroalga *Fucus serratus* Linnaeus, with the aid of an image capture and analysis system. **Journal of Experimental Marine Biology and Ecology**, v. 322, n. 2, p. 111–121, 2005.

BUFFLAP, S. E.; ALLEN, H. E. Sediment pore water collection methods for trace metal analysis: A review. **Water Research**, v. 29, n. 1, p. 165–177, jan. 1995.

BUMA, A. G. J. *et al.* Impact of the antifouling agent Irgarol 1051 on marine phytoplankton species. **Journal of Sea Research**, v. 61, n. 3, p. 133–139, 2009.

CABRAL, E. C. **Utilização da Técnica de Fingerprinting por Espectrometria de Massas para a Análise de Extratos de Produtos Naturais**. [s.l: s.n.].

CARBERY, K. *et al.* Contamination of Caribbean coastal waters by the antifouling herbicide Irgarol 1051. **Marine Pollution Bulletin**, v. 52, n. 6, p. 635–644, 2006.

CARRASCO, P. B. *et al.* Determination of Irgarol 1051 in Western Mediterranean sediments. Development and application of supercritical fluid extraction-immunoaffinity chromatography procedure. **Water Research**, v. 37, n. 15, p. 3658–3665, 2003.

CASSI, R.; TOLOSA, I.; MORA, S. D. A survey of antifoulants in sediments from Ports and Marinas along the French Mediterranean coast. **Marine Pollution Bulletin**, v. 56, n. 11, p. 1943–1948, 2008.

CASTRO, Í. B.; WESTPHAL, E.; FILLMANN, G. Tintas anti-incrustantes de terceira

geração: Novos biocidas no ambiente aquático. **Química Nova**, v. 34, n. 6, p. 1021–1031, 2011.

CHEFETZ, B.; BILKIS, Y. I.; POLUBESOVA, T. Sorption-desorption behavior of triazine and phenylurea herbicides in Kishon river sediments. **Water Research**, v. 38, p. 4383–4394, 2004.

CHEN, M.; HUR, J. Pre-treatments, characteristics, and biogeochemical dynamics of dissolved organic matter in sediments: A review. **Water Research**, v. 79, p. 10–25, ago. 2015.

CHESWORTH, J. C.; DONKIN, M. E.; BROWN, M. T. The interactive effects of the antifouling herbicides Irgarol 1051 and Diuron on the seagrass *Zostera marina* (L.). **Aquatic Toxicology**, v. 66, n. 3, p. 293–305, 2004.

COMBER, S. D. W. *et al.* Partitioning of marine antifoulants in the marine environment. **Science of the Total Environment**, v. 286, n. 1–3, p. 61–71, 2002.

DAFFORN, K. A.; LEWIS, J. A.; JOHNSTON, E. L. Antifouling strategies: History and regulation, ecological impacts and mitigation. **Marine Pollution Bulletin**, v. 62, n. 3, p. 453–465, 2011.

DINIZ, L. G. R. *et al.* First appraisal of water contamination by antifouling booster biocide of 3rd generation at itaquí harbor (São Luiz - Maranhão - Brazil). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 2, p. 380–388, 2014.

DINIZ, L. G. R. **Análise cromatografica de biocidas anti-incrustantes em amostras de água de mar e tecido de moluscos**. São Carlos: Universidade de São Paulo, 21 nov. 2016.

____. Analysis of Biocides in Molluscs Using Different Extraction Methods and Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry. **Current Analytical Chemistry**, v. 13, n. 5, p. 402–409, 2017.

DOMINGUEZ, L. A. E. *et al.* The influence of salinity and matrix effect in the determination of antifouling biocides in estuarine waters of Patos Lagoon (Southern Brazil). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 7, p. 1302–1310, 2014.

DUPRAZ, V. *et al.* Microalgal sensitivity varies between a diuron-resistant strain and two wild strains when exposed to diuron and irgarol, alone and in mixtures. **Chemosphere**, v. 151, p. 241–252, 2016.

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.

EGARDT, J.; NILSSON, P.; DAHLLÖF, I. Sediments indicate the continued use of banned antifouling compounds. **Marine Pollution Bulletin**, v. 125, n. 1–2, p. 282–288, 2017.

EGGLETON, J.; THOMAS, K. V. A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. **Environment International**, v. 30, n. 7, p. 973–980, set. 2004.

EVANS, S. .; BIRCHENOUGH, A. .; BRANCATO, M. . The TBT Ban: Out of the Frying Pan into the Fire? **Marine Pollution Bulletin**, v. 40, n. 3, p. 204–211, 2 mar. 2000.

EVARD, H.; KRUBE, A.; LEITO, I. Tutorial on estimating the limit of detection using LC-MS analysis, part I: Theoretical review. **Analytica Chimica Acta**, v. 942, p. 23–39, 2016.

FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. *et al.* Toxicity of single and mixed contaminants in seawater measured with acute toxicity bioassays. **Analytica Chimica Acta**, v. 2456, p. 303–312, 2002.

FIERENS, C. *et al.* Matrix effect in the quantitative analysis of urinary C-peptide by liquid chromatography tandem mass spectrometry Urinary. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v. 14, p. 936–937, 2000.

FLORA, S. DE; BAGNASCO, M.; ZANACCHI, P. Genotoxic, carcinogenic, and teratogenic hazards in the marine environment, with special reference to the Mediterranean Sea. **Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology**, v. 258, n. 3, p. 285–320, nov. 1991.

FRANCO-BARRIOS, A. *et al.* Development and application of a microwave-assisted extraction and LC/MS/MS methodology to the determination of antifouling booster biocides in sea mullets (*Mugil cephalus*) organisms. **Journal of AOAC International**, v. 97, n. 1, p. 197–204, 2014.

FROEHNER, S.; MARTINS, R. F. Avaliação da composição química de sedimentos do rio Barigüi na Região metropolitana de Curitiba. **Química Nova**, v. 31, n. 8, p. 2020–2026, 2008.

GAMA, B. A. P.; PEREIRA, R. C.; COUTINHO, R. Bioincrustação marinha. *In*: PEREIRA, R.C., SOARES-GOMES, A. (Ed.). . **Biologia Marinha**. 2. ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2009. p. 299–318.

GARDINALI, P. R. *et al.* Occurrence of IRGAROL 1051 in coastal waters from Biscayne Bay, Florida, USA. **Marine Pollution Bulletin**, v. 44, n. 8, p. 781–788, 2002.

GARDINALI, P. R.; PLASENCIA, M. D.; MAXEY, C. Occurrence and transport of Irgarol 1051 and its major metabolite in coastal waters from South Florida. **Marine Pollution Bulletin**, v. 49, n. 11–12, p. 1072–1083, 2004.

GATIDOU, G.; THOMAIDIS, N. S. Evaluation of single and joint toxic effects of two antifouling biocides, their main metabolites and copper using phytoplankton bioassays. **Aquatic Toxicology**, v. 85, n. 3, p. 184–191, 2007.

GATIDOU, G.; THOMAIDIS, N. S.; ZHOU, J. L. Fate of Irgarol 1051, diuron and their main metabolites in two UK marine systems after restrictions in antifouling paints. **Environment International**, v. 33, n. 1, p. 70–77, jan. 2007.

GAWAD, S. S. A. Concentrations of heavy metals in water, sediment and mollusk gastropod, *Lanistes carinatus* from Lake Manzala, Egypt. **The Egyptian Journal of Aquatic Research**, v. 44, n. 2, p. 77–82, jun. 2018.

GIACOMAZZI, S.; COCHET, N. Environmental impact of diuron transformation: A review. **Chemosphere**, v. 56, n. 11, p. 1021–1032, 2004.

GODOI, A. F. L.; FAVORETO, R.; SANTIAGO-SILVA, M. Contaminação ambiental por

compostos organoestânicos. **Quimica Nova**, v. 26, n. 5, p. 708–716, 2003.

GONZALEZ-REY, M. *et al.* Occurrence of pharmaceutical compounds and pesticides in aquatic systems. **Marine Pollution Bulletin**, v. 96, n. 1–2, p. 384–400, 2015.

GONZÁLEZ, O. *et al.* Bioanalytical chromatographic method validation according to current regulations, with a special focus on the non-well defined parameters limit of quantification, robustness and matrix effect. **Journal of Chromatography A**, v. 1353, p. 10–27, 2014.

GOSETTI, F. *et al.* Signal suppression/enhancement in high-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, n. 25, p. 3929–3937, 2010.

GROS, M.; RODRÍGUEZ-MOZAZ, S.; BARCELÓ, D. Rapid analysis of multiclass antibiotic residues and some of their metabolites in hospital, urban wastewater and river water by ultra-high-performance liquid chromatography coupled to quadrupole-linear ion trap tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1292, p. 173–188, maio 2013.

GUARDIOLA, F. A. *et al.* Risks of using antifouling biocides in aquaculture. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 13, n. 2, p. 1541–1560, 2012.

GUSTAVSSON, J. *et al.* Screening of organic flame retardants in Swedish river water. **Science of the Total Environment**, v. 625, p. 1046–1055, 2018.

HAMMER, Ø.; HARPER, D. A.; RYAN, P. D. PAST: PALEONTOLOGICAL STATISTICS SOFTWARE PACKAGE FOR EDUCATION AND DATA ANALYSIS. **Palaeontologia Electronica**, v. 4, n. 1, p. 9, 2001.

HAMWIJK, C. *et al.* Monitoring of the booster biocide dichlofluanid in water and marine sediment of Greek marinas. **Chemosphere**, v. 60, n. 9, p. 1316–1324, 2005.

HARINO, H. *et al.* Monitoring of antifouling booster biocides in water and sediment from the port of Osaka, Japan. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 48, n. 3, p. 303–310, 2005.

HERRERO-HERNÁNDEZ, E. *et al.* Seasonal distribution of herbicide and insecticide residues in the water resources of the vineyard region of La Rioja (Spain). **Science of the Total Environment**, v. 609, p. 161–171, 2017.

HOCH, M. Organotin compounds in the environment - An overview. **Applied Geochemistry**, v. 16, n. 7–8, p. 719–743, 2001.

JUNG, S. M. *et al.* Acute toxicity of organic antifouling biocides to phytoplankton *Nitzschia pungens* and zooplankton *Artemia* larvae. **Marine Pollution Bulletin**, v. 124, n. 2, p. 811–818, nov. 2017.

KAONGA, C. C.; TAKEDA, K.; SAKUGAWA, H. Diuron, Irgarol 1051 and Fenitrothion contamination for a river passing through an agricultural and urban area in Higashi Hiroshima City, Japan. **Science of the Total Environment**, v. 518–519, p. 450–458, 2015.

KNUTSON, S.; DOWNS, C. A.; RICHMOND, R. H. Concentrations of Irgarol in selected marinas of Oahu, Hawaii and effects on settlement of coral larval. **Ecotoxicology**, v. 21, n. 1,

p. 1–8, 11 jan. 2012.

KONSTANTINOOU, I. K.; ALBANIS, T. A. Worldwide occurrence and effects of antifouling paint booster biocides in the aquatic environment: A review. **Environment International**, v. 30, n. 2, p. 235–248, 2004.

KOTRIKLA, A. Environmental management aspects for TBT antifouling wastes from the shipyards. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. SUPPL. 1, p. 77–85, 2009.

KOTTUPARAMBIL, S. *et al.* Comparative assessment of single and joint effects of diuron and Irgarol 1051 on Arctic and temperate microalgae using chlorophyll a fluorescence imaging. **Ecological Indicators**, v. 76, p. 304–316, 2017.

KRUVE, 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, 2008.

KRUVE, A.; REBANE, R.; KIPPER, K.; OLDEKOP, M. L.; *et al.* Tutorial review on validation of liquid chromatography-mass spectrometry methods: Part II. **Analytica Chimica Acta**, v. 870, n. 1, p. 8–28, 2015.

KRUVE, A.; REBANE, R.; KIPPER, K.; OLDEKOP, M.; *et al.* Tutorial review on validation of liquid chromatography – mass spectrometry methods : Part I. **Analytica Chimica Acta**, v. 870, p. 8–28, 2015.

KRUVE, A.; LEITO, I.; HERODES, K. Combating matrix effects in LC/ESI/MS: The extrapolative dilution approach. **Analytica Chimica Acta**, v. 651, n. 1, p. 75–80, 2009.

LAM, N. H. *et al.* Organotins and new antifouling biocides in water and sediments from three Korean Special Management Sea Areas following ten years of tributyltin regulation: Contamination profiles and risk assessment. **Marine Pollution Bulletin**, v. 121, n. 1–2, p. 302–312, 2017.

LAMBERT, S. J.; THOMAS, K. V.; DAVY, A. J. Assessment of the risk posed by the antifouling booster biocides Irgarol 1051 and diuron to freshwater macrophytes. **Chemosphere**, v. 63, n. 5, p. 734–743, maio 2006.

LAMBROPOULOU, D. A.; SAKKAS, V. A.; ALBANIS, T. A. Determination of antifouling compounds in marine sediments by solid-phase microextraction coupled to gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1010, n. 1, p. 1–8, 2003.

LAMOREE, M. H. *et al.* Determination of diuron and the antifouling paint biocide Irgarol 1051 in Dutch marinas and coastal waters. **Journal of Chromatography A**, v. 970, n. 1–2, p. 183–190, 2002.

LEE, M. R. N. *et al.* Assessment of organotin and tin-free antifouling paints contamination in the Korean coastal area. **Marine Pollution Bulletin**, v. 99, n. 1–2, p. 157–165, 2015.

LEE, S.; LEE, Y. W. Determination of the concentrations of alternative antifouling agents on the Korean coast. **Marine Pollution Bulletin**, v. 113, n. 1–2, p. 253–257, 2016.

MAGNUSSON, M. *et al.* Pesticide contamination and phytotoxicity of sediment interstitial water to tropical benthic microalgae. **Water Research**, v. 47, n. 14, p. 5211–521, 2013.

MAI, H. *et al.* Environmental concentrations of irgarol, diuron and S-metolachlor induce deleterious effects on gametes and embryos of the Pacific oyster, *Crassostrea gigas*. **Marine Environmental Research**, v. 89, p. 1–8, 2013.

MALETIĆ, S. P. *et al.* State of the art and future challenges for polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments: sources, fate, bioavailability and remediation techniques. **Journal of Hazardous Materials**, v. 365, p. 467–482, mar. 2019.

MANZO, S.; BUONO, S.; CREMISINI, C. Toxic effects of Irgarol and Diuron on sea urchin *Paracentrotus lividus* early development, fertilization, and offspring quality. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 51, n. 1, p. 61–68, 2006.

MARTÍNEZ, K.; BARCELÓ, D. Determination of antifouling pesticides and their degradation products in marine sediments by means of ultrasonic extraction and HPLC-APCI-MS. **Fresenius' journal of analytical chemistry**, v. 370, n. 7, p. 940–945, 2001.

MCGRODDY, S. E.; FARRINGTON, J. W. Sediment Porewater Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Three Cores from Boston Harbor, Massachusetts. **Environmental Science and Technology**, v. 29, n. 6, p. 1542–1550, 1995.

MOZETO, A. A. Coleta de sedimentos de ambientes aquáticos continentais, extração de águas intersticiais e determinação de granulometria. In: MOZETO, A. A.; UMBUZEIRO, G. DE A.; JARDIM, W. DE F. (Eds.). . **Métodos de coleta, análises físico-químicas e ensaios biológicos e ecotoxicológicos de sedimentos de água doce**. 1. ed. São Carlos: Cubo Multimídia, 2006. p. 224.

NYSTRÖM, B. *et al.* Toxic effects of Irgarol 1051 on phytoplankton and macrophytes in Lake Geneva. **Water Research**, v. 36, n. 8, p. 2020–2028, 2002.

OKAMURA, H. *et al.* Toxicity evaluation of new antifouling compounds using suspension-cultured fish cells. **Chemosphere**, v. 46, n. 7, p. 945–951, 2002.

_____. Antifouling herbicides in the coastal waters of western Japan. **Marine Pollution Bulletin**, v. 47, n. 1–6, p. 59–67, jan. 2003.

LOLADE, I. A. *et al.* Bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and Environmental Risk (ER) Assessment: The case of the Ogbese river, Nigeria. **Regional Studies in Marine Science**, v. 9, p. 9–16, 2017.

ORTON, F. *et al.* Endocrine disrupting effects of herbicides and pentachlorophenol: In vitro and in vivo evidence. **Environmental Science and Technology**, v. 43, n. 6, p. 2144–2150, 2009.

PANSHIN, S. Y.; CARTER, D. S.; BAYLESS, E. R. Analysis of atrazine and four degradation products in the pore water of the vadose zone, central Indiana. **Environmental Science and Technology**, v. 34, n. 11, p. 2131–2137, 2000.

PARKS, R. *et al.* Antifouling biocides in discarded marine paint particles. **Marine Pollution Bulletin**, v. 60, n. 8, p. 1226–1230, 2010.

PAULA, A. *et al.* Dose–response of diuron [3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea] in the urothelial mucosa of Wistar rats. **Toxicology**, v. 312, p. 1–5, 2013.

PEREIRA, T. S. CREMIN B. *et al.* Anti-androgenic activities of diuron and its metabolites in male Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*). **Aquatic toxicology (Amsterdam, Netherlands)**, v. 164, p. 10–15, 2015.

PÉREZ-CARRERA, E. *et al.* Simultaneous determination of pesticides, polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in seawater and interstitial marine water samples, using stir bar sorptive extraction-thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1170, p. 82–90, 2007.

PERSSON, N. J. *et al.* Testing common sediment-porewater distribution models for their ability to predict dissolved concentrations of POPs in The Grenlandsfjords, Norway. **Chemosphere**, v. 59, n. 10, p. 1475–1485, 2005.

PINTO, M. I. *et al.* Priority pesticides in sediments of European coastal lagoons: A review. **Marine Pollution Bulletin**, v. 112, n. 1–2, p. 6–16, 2016.

REBÊLO, J. M. M. Frequência horária e sazonalidade de *Lutzomyia longipalpis* (Diptera: Psychodidae: Phlebotominae) na Ilha de São Luís, Maranhão, Brasil. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 17, n. 1, p. 221–227, fev. 2001.

ROUSIS, N. I. *et al.* Monitoring a large number of pesticides and transformation products in water samples from Spain and Italy. **Environmental Research**, v. 156, n. January, p. 31–38, 2017.

SÁ, J. DE M. L. DE. **Avaliação do monitoramento de águas costeiras na baía de São Marcos em São Luís, Maranhão.** [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO, 2014.

SAKKAS, V. A.; KONSTANTINOU, I. K.; ALBANIS, T. A. Photodegradation study of the antifouling booster biocide dichlofluanid in aqueous media by gas chromatographic techniques. **Journal of Chromatography A**, v. 930, n. 1–2, p. 135–144, 2001.

SALEH, A. *et al.* Antifouling paint booster biocides (Irgarol 1051 and diuron) in marinas and ports of Bushehr, Persian Gulf. **Marine Pollution Bulletin**, v. 105, n. 1, p. 367–372, 2016.

SÁNCHEZ-RODRÍGUEZ, Á.; SOSA-FERRERA, Z.; SANTANA-RODRÍGUEZ, J. J. Applicability of microwave-assisted extraction combined with LC–MS/MS in the evaluation of booster biocide levels in harbour sediments. **Chemosphere**, v. 82, n. 1, p. 96–102, jan. 2011.

SAPOZHNIKOVA, Y. *et al.* Antifouling biocides in water and sediments from California marinas. **Marine Pollution Bulletin**, v. 69, n. 1–2, p. 189–194, 2013.

SCHOUTEN, A. *et al.* Critical Aspects in the Determination of the Antifouling Compound Dichlofluanid and its Metabolite DMSA (N,N-dimethyl-N'-phenylsulfamide) in Seawater and Marine Sediments. **Chromatographia**, v. 62, n. 9–10, p. 511–517, 2005.

SCHUBERT, B. *et al.* Monitoring of contaminants in suspended particulate matter as an alternative to sediments. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 36, p. 58–70, jun. 2012.

SCHUMACHER, B. A. **Methods for the determination of total organic carbon (TOC) in soils and sediments** United States Environmental Protection Agency, 29 nov. 2002. Disponível em: <http://bcodata.who.edu/LaurentianGreatLakes_Chemistry/bs116.pdf>

SHAALA, N. M. A. *et al.* Lethal Concentration 50 (LC50) and Effects of Diuron on Morphology of Brine Shrimp *Artemia Salina* (Branchiopoda: Anostraca) Nauplii. **Procedia Environmental Sciences**, v. 30, p. 279–284, 2015.

SHEIKH, M. A. *et al.* Occurrence and distribution of antifouling biocide Irgarol-1051 in coral reef ecosystems, Zanzibar. **Marine Pollution Bulletin**, v. 109, n. 1, p. 586–590, 2016.

SIMON, D.; HELLIWELL, S.; ROBARDS, K. Analytical chemistry of chlorpyrifos and diuron in aquatic ecosystems. **Analytica Chimica Acta**, v. 360, n. 1–3, p. 1–16, mar. 1998.

SMERNIK, R. J.; KOOKANA, R. S. The effects of organic matter–mineral interactions and organic matter chemistry on diuron sorption across a diverse range of soils. **Chemosphere**, v. 119, p. 99–104, 2015.

SONAK, S. Implications of organotins in the marine environment and their prohibition. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. SUPPL. 1, p. 1–3, 2009.

SOROLDONI, S. *et al.* Are antifouling paint particles a continuous source of toxic chemicals to the marine environment? **Journal of Hazardous Materials**, v. 330, p. 76–82, 2017.

SOUSA, J. C. G. *et al.* A review on environmental monitoring of water organic pollutants identified by EU guidelines. **Journal of Hazardous Materials**, v. 344, p. 146–162, 2018.

SOUSA, J. K. C. **Avaliação de impactos ambientais causados por metais-traço em água, sedimento e material biológico na Baía de São Marcos, São Luís – Maranhão**. [s.l.] Universidade Federal da Paraíba Centro, 2009.

SOUZA FILHO, P. W. M. Costa de Manguezais de Macromaré da Amazônia: Cenários Morfológicos, Mapeamento e Quantificação de Áreas Usando Dados de Sensores Remotos. **Revista Brasileira de Geofísica**, v. 23, n. 4, p. 427–435, 2005.

TANG, J. *et al.* Predicting distribution coefficients for antibiotics in a river water-sediment using quantitative models based on their spatiotemporal variations. **Science of the Total Environment**, v. 655, p. 1301–1310, 2018.

TAVAKOLY SANY, S. B. *et al.* A review of strategies to monitor water and sediment quality for a sustainability assessment of marine environment. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 2, p. 813–833, 19 jan. 2014.

TAYLOR, P. J. Matrix effects: The Achilles heel of quantitative high-performance liquid chromatography-electrospray-tandem mass spectrometry. **Clinical Biochemistry**, v. 38, n. 4, p. 328–334, 2005.

THOMAS, K. V. *et al.* Increased persistence of antifouling paint biocides when associated with paint particles. **Environmental Pollution**, v. 123, n. 1, p. 153–161, 2003.

THOMAS, K. V.; BROOKS, S. The environmental fate and effects of antifouling paint biocides. **Biofouling**, v. 26, n. 1, p. 73–88, 2010.

THOMAS, K. V.; MCHUGH, M.; WALDOCK, M. Antifouling paint booster biocides in UK coastal waters: inputs, occurrence and environmental fate. **Science of The Total Environment**, v. 293, n. 1–3, p. 117–127, jul. 2002.

TIXIER, C. *et al.* Fungal biodegradation of a phenylurea herbicide, diuron: Structure and toxicity of metabolites. **Pest Management Science**, v. 56, n. 5, p. 455–462, 2000.

TOLHURST, L. E. *et al.* The effect of resuspending sediment contaminated with antifouling paint particles containing Irgarol 1051 on the marine macrophyte *Ulva intestinalis*. **Chemosphere**, v. 68, n. 8, p. 1519–1524, 2007.

TÓTH, S. *et al.* Irgarol 1051, an Antifouling Compound in Freshwater, Sediment, and Biota of Lake Geneva. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 57, n. 3, p. 426–433, 1 set. 1996.

TOVAR-SANCHEZ, A. *et al.* Metal contamination in interstitial waters of Doñana Park. **Journal of Environmental Management**, v. 78, n. 3, p. 286–293, 2006.

TRUFELLI, H. *et al.* An overview of matrix effects in liquid chromatography-mass spectrometry. **Mass Spectrometry Reviews**, v. 30, n. 3, p. 491–509, 2011.

TSANG, V. W. H.; LEI, N. Y.; LAM, M. H. W. Determination of Irgarol-1051 and its related s-triazine species in coastal sediments and mussel tissues by HPLC-ESI-MS/MS. **Marine Pollution Bulletin**, v. 58, n. 10, p. 1462–1471, 2009.

TURNER, A. Marine pollution from antifouling paint particles. **Marine Pollution Bulletin**, v. 60, n. 2, p. 159–171, 2010.

TURNER, A.; FITZER, S.; GLEGG, G. A. Impacts of boat paint chips on the distribution and availability of copper in an English ria. **Environmental Pollution**, v. 151, n. 1, p. 176–181, 2008.

VILLAYERDE, J. J. *et al.* Trends in analysis of pesticide residues to fulfil the European Regulation (EC) No . 1107 / 2009. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 80, p. 568–580, 2016.

VOULVOULIS, N.; SCRIMSHAW, M. D.; LESTER, J. N. Occurrence of four biocides utilized in antifouling paints, as alternatives to organotin compounds, in waters and sediments of a commercial estuary in the UK. **Marine Pollution Bulletin**, v. 40, n. 11, p. 938–946, nov. 2000.

VOULVOULIS, N.; SCRIMSHAW, M. D.; LESTER, J. N. Partitioning of selected antifouling biocides in the aquatic environment. **Marine Environmental Research**, v. 53, n. 1, p. 1–16, 2002.

VRYZAS, Z. Pesticide fate in soil-sediment-water environment in relation to contamination preventing actions. **Current Opinion in Environmental Science & Health**, v. 4, p. 5–9, ago. 2018.

WANG, H. *et al.* Toxicity evaluation of single and mixed antifouling biocides using the *Strongylocentrotus intermedius* sea urchin embryo test. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 30, n. 3, p. 692–703, mar. 2011.

WANG, S.; XIANG, B.; TANG, Q. Trace determination of dichlorvos in environmental samples by room temperature ionic liquid-based dispersive liquid-phase microextraction combined with HPLC. **Journal of Chromatographic Science**, v. 50, n. 8, p. 702–708, 2012.

WEZEL, A. P. VAN; VLAARDINGEN, P. VAN. Environmental risk limits for antifouling substances. **Aquatic Toxicology**, v. 66, n. 4, p. 427–444, 2004.

WULFECK-KLEIER, K. A. *et al.* Factors affecting atrazine concentration and quantitative determination in chlorinated water. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, n. 5, p. 676–682, 2010.

XIANG, N. *et al.* Occurrence and distribution of Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in seawater, sediments and corals from Hainan Island, China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 152, p. 8–15, 2018.

XU, J. *et al.* Distribution, sources and composition of antibiotics in sediment, overlying water and pore water from Taihu Lake, China. **Science of the Total Environment**, v. 497–498, p. 267–273, 2014.

XU, X. *et al.* Acute toxicity and synergism of binary mixtures of antifouling biocides with heavy metals to embryos of sea urchin *Glyptocidaris crenularis*. **Human and Experimental Toxicology**, v. 30, n. 8, p. 1009–1021, 2011.

YEBRA, D. M.; KIIL, S.; DAM-JOHANSEN, K. Antifouling technology - Past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 50, n. 2, p. 75–104, 2004.

YU, Y. *et al.* Sediment-porewater partition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from Lanzhou Reach of Yellow River, China. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, n. 1–3, p. 494–500, 2009.

ZHANG, A. Q. *et al.* Toxicities of antifouling biocide Irgarol 1051 and its major degraded product to marine primary producers. **Marine Pollution Bulletin**, v. 57, n. 6–12, p. 575–586, 2008.

ZHANG, H. *et al.* Occurrence and exposure assessment of bisphenol analogues in source water and drinking water in China. **Science of the Total Environment**, v. 655, p. 607–613, 2019.

ZHOU, J. L. Occurrence and persistence of antifouling biocide Irgarol 1051 and its main metabolite in the coastal waters of Southern England. **Science of the Total Environment**, v. 406, n. 1–2, p. 239–246, 2008.