

**Caro Robson:** atendendo a sua solicitação, seguem em attach algumas informações complementares sobre os organoestânicos, conforme combinamos. Estas infos estão divididas em quatro partes:

- 1) As informações diretamente complementares ao foco da discussão sobre os valores de referência em sedimentos;
- 2) Informações complementares sobre a físico-química e as interações com as atividades bacterianas que são relevantes em condições de dragagem;
- 3) Uma proposta de ação;
- 4) Bibliografia complementar sobre os antifoulings, inclusive os novos, que também são relevantes no caso das dragagens. Esses trabalhos estarão em anexo via email.

#### **Informações complementares sobre o TBT em sedimentos para a Res. 344:**

- 1) Um primeiro critério de qualidade de sedimentos foi proposto por Waite et al, 1991:
  - a) sedimentos levemente contaminados, concentrações de TBT entre 10 e 50 ng/g as Sn;
  - b) sedimentos moderadamente contaminados, entre 60 e 200 ng/g;
  - c) sedimentos altamente contaminados, entre 300 e 1000 ng/g e
  - d) pontos onde o sedimento contém partículas de tinta, e concentrações de TBT acima de 1000 ng/g.

Neste último caso, é óbvio que este sedimento é uma fonte de contaminação onde quer que seja lançado. Essa condição de alta contaminação não é incomum junto a locais de reparo e construção de embarcações. Nos países europeus e nos EUA material com esse nível de contaminação tem tratamento de rejeito, e só pode ser descartado em terra. Existem processos de remediação sendo desenvolvidos para lidar em terra com esse material. As dúvidas, portanto, aparecem quando se lida com as categorias (b) e (c), mas o destino dos sedimentos na categoria (d) teria que ficar definido já na nova versão da Resolução, em minha opinião.

- 2) Existem alguns padrões estabelecidos por países independentemente uns dos outros sobre o máximo permissível de TBT em sedimentos, mas não um padrão internacional. Além dos estudos mencionados na correspondência, encontrei os seguintes:

*Holanda:* Concentração máxima permissível: 700 ng/g e concentração de efeito negligível (1% CMP) 7 ng/g, para um sedimento com 5% de COT. Isso dá, normalizando para C, 14 ng TBT/g COT e 0,14 ng TBT/g COT (Diez & Bayona, 2009). COT = Carbono orgânico total.

*Austrália e Nova Zelândia:* Valores críticos (trigger values) baixo e alto de 5 e 70 ng/g TBT, sem referência a COT. Valores acima de 70 ng/g indicam a possibilidade de danos à biota (Lee et al, 2006).

*Suécia*: não existe no país um padrão de qualidade de sedimentos, mas existe uma determinação das autoridades regionais da Suécia ocidental de que sedimentos contendo mais de 300 ng/g TBT não devem ser lançados ao mar (Gippert, 2009).

Até onde pude verificar, todos os valores são reportados em peso seco.  
Uma útil revisão geral sobre este assunto é fornecida por DeIvalls et al, 2004.

Reparem que esses critérios são muito mais restritivos que os de Waite et al, 1991. Isso cria um problema quando se fala na questão da disposição em terra dos rejeitos, já que o TBT é imunossupressor e desregulador endócrino também para humanos (existem já muitos artigos sobre isso na literatura), logo, esse descarte não pode ser feito num “lixão” sob pena de criarmos um problema de saúde humana imprevisível.

3) Pode ser aplicado aos sedimentos um índice de degradação do TBT: esse índice relaciona a concentração do TBT à dos produtos derivados de sua degradação, o DBT e o MBT. É preciso levar em conta que o DBT é também utilizado como estabilizador na produção de PVC, p.ex., o que poderia alterar o sinal para menos em áreas onde possa existir atividade industrial nessa linha. Esse não é o caso em muitas áreas que precisam dragagem, e essa interferência nunca foi efetivamente avaliada até onde eu sei. Pela literatura, essa falta de interesse provavelmente reflete uma importância relativamente baixa à toxicidade do DBT. O índice de degradação é expresso pela relação:

$$BDI = \frac{(MBT + DBT)}{TBT}, \text{ onde } BDI < 1 \text{ indica contaminação recente, Diez et al, 2002.}$$

4) Sobre a questão da toxicidade direta, concentrações de TBT na ordem de 700 – 800 ng/g podem exterminar populações de bivalves e concentrações na faixa entre 100 e 1000 ng/g podem prejudicar seriamente o crescimento de poliquetas (Antizar-Ladislao, 2008). Existem poucos trabalhos nessa linha, de medição direta da toxicidade, contudo. O estudo mais completo que eu encontrei com meiofauna, sem fazer uma busca exautiva foi o de Lau et al, 2007, com o poliqueto marinho *Hydroides elegans*. O estudo foi conduzido em cinco diferentes fases do ciclo de vida desta espécie.

LC<sub>50</sub>(48h): ovos, 0,18; 2 células, 0,97; trocóforos, 2,36; juvenis, 2,86 e adultos, 4,36 ug TBT/L

Sobrevivência e percentual de assentamento foram significativamente afetados a menos de 0,01 ug TBT/L em ensaio estático, t = 17 dias para ovos a juvenis.

Valores acima de 0,1 ug TBT/L prejudicam a fertilidade das fêmeas adultas, embora a sobrevivência nesse caso ocorra até 1 ug TBT/L (teste crônico de 60 dias).

O problema aqui é como modelar quimicamente a quantidade de TBT em sedimentos superficiais e sub-superficiais que equilibrada com a água na interface pudesse produzir

essas concentrações efetivas para a meio-fauna. Em nenhum estudo até agora realizado no país os Kds foram determinados, logo, esse parâmetro é prioritário para futuros estudos.

5) Em sedimentos anóxicos, a meia-vida do TBT pode atingir dezenas de anos. Isso está bem mostrado na minha tese, e essa parece ser a condição de boa parte das áreas que hoje demandam dragagens. Essa questão físico-química será mais bem discutida adiante.

6) Atualmente, a União Européia e os EUA consideram TBT um poluente complexo para ser tratado, mas ao contrário do de eu pensava, não existem critérios claramente definidos para se lidar com este material em sedimentos. Existem, até onde eu sei, critérios para tratamento e descarte das águas produzidas durante as etapas de preparação e pintura de cascos, bem como dos resíduos gerados, mas esse não é o ponto principal de vocês, eu acho. Contudo, em áreas onde as atividades de estaleiros e reparos ocorram em paralelo com as dragagens de rotina, isso se torna um problema para o TBT, para os metais associados (Cu e Zn, principalmente), bem como para alguns dos novos AFs que estão descritos nos papers anexos.

#### REFERÊNCIAS:

Antizar-Ladislao, B. Environmental Levels, Toxicity and Human Exposure to Tributyltin (TBT)-contaminated Marine Environment. A Review. **Env. Int.**, V. 34 p 292-308, 2008.

DelValls et al, 2004. **TRAC** v.23, n 10-11, p. 819-828.

Diez, S.; Abalos, M. & Bayona, J.M. **Water Research**, 36; 905-918, 2002.

Diez & Bayona, 2009. **J. of Env. Man.** (90), S25-S30.

Gippert, L., 2009. **J. of Env. Man.** 90, S86-S95.

Lee, C.C.; Hsieh, C.Y. & Tien, C.J. 2006. **Chemosphere** (65) 547-559.

Waite, M.E. ; Waldock, M.J. ; Thain, J.E. ; Smith, D.J. ; Milton, S.M. Reductions in TBT Concentrations in UK Estuaries Following Legislation in 1986 and 1987. **Mar. Env. Res.**, v. 32, p. 89-111, 1991.

## 2) Detalhamento da físico-química associada aos testes de toxicidade:

1) *Processos na coluna d'água e na interface água-atmosfera*: esses processos parecem aqui fora de escopo, mas eles são os principais responsáveis pela degradação natural dos organoestânicos. A ligação C-Sn é estável até 200 graus centígrados, mas pode ser quebrada pela ação dos raios u.v., nos centímetros superficiais da coluna d'água. Essa radiação também consegue quebrar as ligações dos ligantes orgânicos que formam complexos com o TBT e derivados, de forma que na interface ocorre ao mesmo tempo descomplexação e degradação desses compostos. Como em outros casos, essas taxas não são conhecidas aqui. O outro processo importante de degradação é a atividade microbiana, que promove a desbulilização. Apenas bactérias aeróbicas tem essa capacidade. Como se pode ver, o hidrodinamismo local e a transparência da água são parâmetros críticos. Onde a coluna d'água for estratificada, o TBT no fundo tende a persistir.

2) *Processos na coluna sedimentar e na interface água-sedimento*: esses processos são mediados apenas por bactérias. Quando a coluna sedimentar contém oxigênio, ocorrem ao mesmo tempo a descomplexação e a degradação, mas em escalas de tempo diferentes do que ocorre na coluna d'água (meses, em vez de dias, para a meia-vida dos compostos). Em sedimentos anóxicos, o TBT pode ser preservado por anos, e as bactérias anaeróbicas são apenas capazes de uma metilação defensiva, que reduz a toxicidade, mas não de degradação.

3) *Efeitos da físico-química nos testes de toxicidade*: Testes de toxicidade tem uma dependência imensa das condições dos sed: sed anóxicos são letais per se para a meiofauna, e a abordagem de oxidação dos sed para produção de elutriatos que possam ser testados implica em mudar completamente a condição do teste. Contudo, como essa é uma condição similar ao que ocorre em dragagens (remobilização, seguida de aeração, na área de descarte), essa abordagem pode ser usada dentro de condições relativamente realísticas. É preciso notar que no descarte, a fotólise não ocorre, em princípio, em função da profundidade em que o material dragado é lançado.

O que seriam essas condições realísticas:

- a) conhecimento da massa total de organoestânicos presente na região a ser dragada,
- b) da taxa de liberação deste material na coluna d'água e da sua taxa de degradação durante o transporte, bem como,
- c) da taxa de transferência deste material para a área de descarte e
- d) da sua taxa de degradação ou acumulação in situ.

Quando as primeiras taxas forem maiores que a degradação na área de descarte, ocorrerá apenas a transferência do problema. Nesse caso, independentemente das concentrações no sedimento-fonte, é melhor adotar uma abordagem de descarte e remediação em terra.

Com esses conhecimentos, se poderá prever a concentração média na coluna d'água, nos sedimentos de superfície e a taxa de sedimentação, de forma que seria possível usar nos testes concentrações realísticas. A utilização de testes de elutriação sem o conhecimento da hidrodinâmica dificilmente produzirá resultados que se possam confirmar em campo.

**3) Sugestões para futuros estudos e novas abordagens:** Como muitas interações destes compostos são pouco conhecidas em ambientes tropicais, acho que o esforço deve ser dirigido no futuro para as seguintes linhas:

A) No momento, adotar um limite provisório para o TBT na Resolução revista. Uma proposta possível seria: até 5 ng/g sedimento (peso seco em Sn), medido na fração fina mas corrigido por massa para sedimento total, ok. Entre 5 e 500 ng/g, estudos detalhados exigidos em cada projeto, e/ou um sub-limite estabelecido em função do COT. Mais COT, mais seguro, menos COT, mais perigoso. O valor holandês de 5% COT é atingido facilmente aqui nas áreas fontes, e a razão TBT/COT adotada por eles parece bem razoável. Acima de 500 ng/g descarte em terra e remediação, em aterro específico. Temos aqui mais COT nos sedimentos que a Suécia, isso me parece bem claro, e assim temos uma margem de segurança maior.

B) É urgentemente necessário conhecer melhor as taxas de cada processo. Isso não é regra de dedo, e vai depender das condições de cada operação de dragagem, o que significa um estudo bioquímico e hidrodinâmico em cada situação, como discutido anteriormente. Este estudo deveria ser financiado como compensação ambiental das atividades navais, já que essa situação é um caso típico de uso privado de recursos e serviços ambientais públicos. Nesse caso, a inclusão das atividades navais nas leis de compensações ambientais é uma posição que eu defendo já faz um tempo. Não existem quase estudos sobre o assunto, os que existem não têm qualquer tipo de sistematização e o papel de coordenação desse tipo de estudo me parece mais adequado a um GT do MMA do que a uma universidade qualquer. Já temos massa crítica no país para um estudo desse tipo, creio eu.

C) É também preciso constituir um banco de dados de espécies nativas para a toxicidade desses compostos, já que os estudos feitos em outros países tem uma interferência forte da temperatura (nossa temperatura maior representa stress maior para os organismos, por mais adaptados que estejam), nossa atividade bacteriana pode ser maior (seja, as taxas de degradação serão diferentes aqui) e nossa alta produtividade e alta taxa de decomposição significam muito mais carbono orgânico potencialmente complexante disponível.

D) Será preciso, no caso específico dos compostos antifouling, um estudo importante sobre as interações entre os diferentes biocidas, como descrito em Fernandez e Pinheiro, 2007. A lista atualizada desses compostos está mostrada em Castro et al, 2011. Conhecendo as toxicidades crônicas de cada composto, existem abordagens adequadas para o cálculo da toxicidade equivalente total.

Por fim, dois pontos se destacam sobremaneira nessa questão: é um problema de difícil solução, que exige um grande investimento em tecnologias tanto para avaliação de impactos atuais e modelagem de impactos futuros quanto para o desenvolvimento e implementação de tecnologias alternativas. Pela grande extensão das áreas atingidas pelos impactos dos antifouling, esse é um dos problemas mais sérios de poluição nas zonas costeiras atualmente. Por outro lado, pelo alto custo de trabalhar nesse campo, é preciso que o conjunto da sociedade invista na solução do problema, e não apenas o setor governamental, inclusive porque ele é um usuário menor deste tipo de composto.

Estando à disposição para maiores esclarecimentos,

Dr. Marcos Fernandez,  
Laboratório de Ecotoxicologia,  
Faculdade de Oceanografia da UERJ