



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Deloar Duda de Oliveira

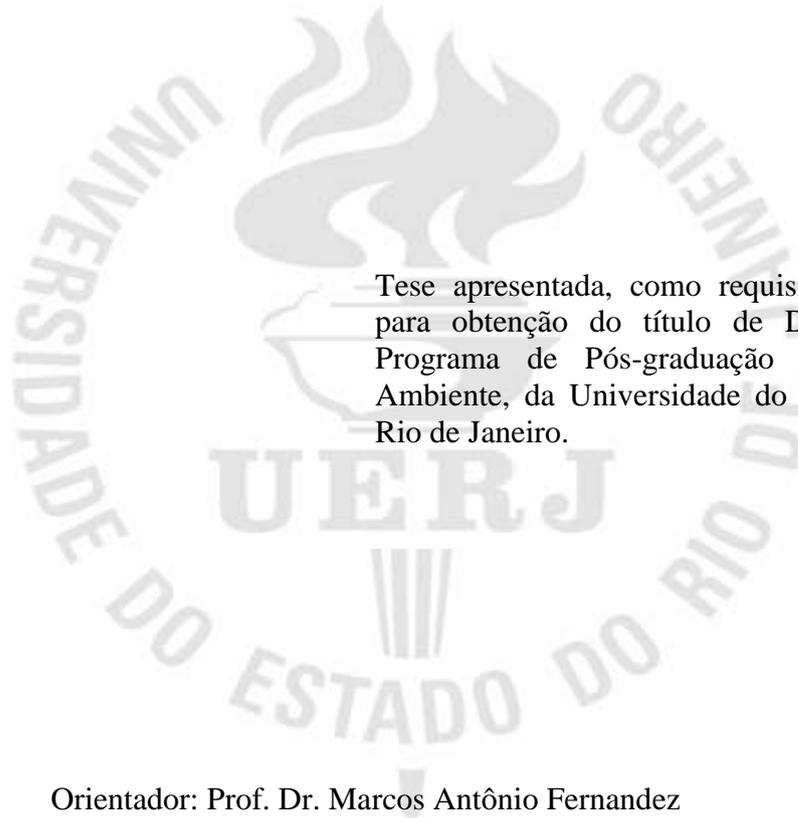
**O CONAMA e os poluentes emergentes: um estudo de caso sobre a
resolução 357 e os anti-incrustantes marinhos**

Rio de Janeiro

2019

Deloar Duda de Oliveira

O CONAMA e os poluentes emergentes: um estudo de caso sobre a resolução 357 e os anti-incrustantes marinhos



Tese apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-graduação em Meio Ambiente, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Antônio Fernandez

Rio de Janeiro

2019

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC-A

O48	<p>Oliveira, Deloar Duda de. O CONAMA e os poluentes emergentes: um estudo de caso sobre a resolução 357 e os anti-incrustantes marinhos / Deloar Duda de Oliveira – 2019. 186 f. : il.</p> <p>Orientador: Marcos Antônio dos Santos Fernandez. Tese (Doutorado em Meio Ambiente) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro.</p> <p>1. Meio ambiente - Contaminação - Teses. 2. Contaminantes emergentes na água – Teses. 3. Bactericidas – Teses. 4. Conselho Nacional do Meio Ambiente (Brasil) – Resoluções – Teses. I. Fernandez, Marcos Antonio dos Santos. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. III. Título.</p> <p>CDU 504.05</p>
-----	--

Patricia Bello Meijinhos CRB-7/ 5217- Bibliotecária responsável pela elaboração da ficha catalográfica

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese, desde que citada a fonte

Assinatura

Data

Deloar Duda de Oliveira

O CONAMA e os poluentes emergentes: um estudo de caso sobre a resolução 357 e os anti-incrustantes marinhos

Tese apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-graduação em Meio Ambiente, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Aprovada em 30 de maio de 2019.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Aricelso Maia Limaverde
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Prof. Dr. João Paulo Machado Torres
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Bernardo Antônio Perez da Gama
Universidade Federal Fluminense

Prof. Dr. Luis Felipe Skinner
Faculdade de Ecologia - UERJ

Rio de Janeiro

2019

DEDICATÓRIA

Dedico, esta tese à minha família que sempre acreditou em mim. Desde muito nova fui incentivada a ir em busca daquilo que acredito, não foi fácil abdicar de tantas coisas ao longo desta jornada. Serei o primeiro membro da minha família a concluir o ciclo acadêmico e sei que todos torcem por mim.

AGRADECIMENTOS

Bom, a jornada não foi fácil, foram 5 anos e alguns meses de muito aprendizado em todos os âmbitos da vida.

Agradeço à Deus, pois em muitos momentos só ele para me conceder paciência para vencer esta jornada.

Agradeço também a minha família (pais Graciete e Orlando, irmãos Desirré e Orlando Jr., vovó Maria, primas e tios), que lá do meu amado Recife torceu muito por mim e que sempre me incentivou.

Preciso mencionar aqui que os meus amigos de doutorado, a turma de 2014 do PPGMA, vocês são incríveis! A Ana, a Mariana, a Erika, o Marciel, o Hudson, o Felipe, a Alessandra, o Deivisson e o Daniel, meu muito obrigado!!!! Aprendi e aprendo muito com cada um de vocês. Vocês tornaram o processo mais leve, afinal, tem horas que apenas um doutorando entende o outro.

Serei eternamente grata a Cristina e ao Jorge que me acolheram em sua casa com muito carinho, amor e respeito durante tantos anos. Meu muito obrigada à vocês dois. Sei que torcerão por mim onde quer que eu esteja.

Gostaria de agradecer a Dona Hélia, que foi uma amiga de ouro durante todos estes anos.

Obrigada também ao Diego, que me ajudou muito durante a jornada e mesmo não participando ativamente dos últimos passos, foi muito importante desde o início.

Aos meus amigos Wlad, André, Catarina, Anne, Débora, Cinara, Carol, Priscilla, Michelle, Guta, Carol, Dani e Kátia, muito obrigada por me aturarem! Aos amigos pós-graduandos espalhados pelo mundo pelas palavras de carinho e incentivo.

Por fim, meu eterno agradecimento ao meu orientador, Marcos Fernandez que acreditou em mim desde a primeira conversa via Skype. Aprendi demais, construímos juntos um novo modelo de pensar e fazer ciência e no final, os cinco anos de discussão fizeram total sentido.

We must make our science meaningful and communicate it to non-scientists.

Peter M. Chapman

RESUMO

OLIVEIRA, Deloar Duda de. **O CONAMA e os poluentes emergentes: um estudo de caso sobre a resolução 357 e os anti-incrustantes marinhos.** 2019. 186f. Tese (Doutorado em Meio Ambiente), Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

O transporte marítimo é o método mais eficiente em termos de custos de transporte internacional para a maioria das mercadorias, é confiável, facilita o comércio e ajuda a criar prosperidade entre povos e nações. A frota mundial de navios fornece não apenas conectividade de transporte para o comércio global, mas também os meios de subsistência para aqueles que trabalham nas empresas marítimas tanto em países desenvolvidos quanto nos países em desenvolvimento. Contudo, apesar de toda a tecnologia que cerca a atividade naval, existe um problema que continua sem uma solução tanto ambientalmente quanto economicamente, a bioincrustação. Os custos econômicos ocasionados pela bioincrustação no casco das embarcações foram a força motriz por trás do desenvolvimento das tecnologias utilizadas como anti-incrustantes. Esta indústria global movimentou um mercado de bilhões de dólares todos os anos. O tributestanho (TBT) foi a substância mais eficiente na proteção dos cascos das embarcações, no entanto a liberação desse composto começou a causar efeitos deletérios a espécies não alvo. O TBT foi então sendo substituído por outros anti-incrustantes que teoricamente não deveriam ocasionar efeitos negativos à biota não alvo. O banimento do TBT foi decidido pela IMO em 2001, tendo entrado em vigor em setembro de 2008. Diante desta problemática ambiental, o presente estudo teve como objetivo estudar a legislação ambiental brasileira, no caso a Resolução CONAMA 357, frente aos anti-incrustantes navais nas águas salinas e salobras, tanto considerando compostos isolados, quanto considerando misturas em cinco cenários pré-estabelecidos de acordo com o tipo de atividade marítima. Muitos são os dados disponíveis acerca da toxicidade dos anti-incrustantes, de forma que a abordagem metodológica proposta neste trabalho buscou utilizar dados já publicados em periódicos indexados para a realização da avaliação proposta. As Concentrações de Efeito das espécies mais sensíveis e a concentração média de cada anti-incrustante mensurado na água do mar, foram utilizadas para o cálculo das unidades toxicológicas (UT) em cada um dos cenários. Os resultados obtidos mostraram que a proibição do uso do TBT foi uma decisão acertada da IMO, pois todas as misturas em que o TBT esteve presente foram consideradas tóxicas ou altamente tóxicas em todos os cenários onde foi possível realizar a simulação das misturas (binárias, ternárias e quaternárias possíveis). Os compostos substitutos ao TBT também apresentaram toxicidade, mesmo sendo esta sendo inferior em relação a toxicidade demonstrada pelo TBT, e são uma opção menos nociva as espécies aquáticas. Sendo o mais tóxico o Irgarol 1051, seguido pelo Seanine e sendo o Clorotalonil a substância com menor toxicidade avaliadas isoladamente. Todas as misturas em que o Irgarol esteve presente foram consideradas tóxicas ou altamente tóxicas. A resolução 357 do CONAMA encontra-se defasada de acordo com os dados de toxicidade e não contempla os demais biocidas utilizados na fabricação das tintas anti-incrustantes.

Palavras-chave: TBT. CONAMA 357. Anti-incrustantes. Misturas. Unidades Toxicológicas.

ABSTRACT

OLIVEIRA, Deloar Duda de. **CONAMA and emerging pollutants: a case study on resolution n° 357 and marine antifoulings**. 2019. 186f. Tese (Doutorado em Meio Ambiente), Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

Shipping is the most cost-efficient method of international transport for most goods, is reliable, and the low cost facilitates trade and helps create prosperity between peoples and nations. The global fleet of ships provides not only transport connectivity for global trade but also means of subsistence for those working in maritime enterprises in both developed and developing countries. However, despite all the technology surrounding naval activity, there is a problem that continues without a solution both environmentally and economically, biofouling. The economic costs caused by biofouling in the hulls of vessels was the driving force behind the development of technologies used as antifoulings. This is a global industry that drives a billion dollars market every year. Tributyltin (TBT) was the most effective substance in protecting ship's hulls, however, the release of this compound began to cause deleterious damage to non-target species. TBT was then replaced by other antifoulings which should not have any effect on the non-target biota. The banning on the use of TBT was decided by the IMO in 2001, and enforced by September 2008. Faced with this environmental problem, this study aimed to evaluate the Brazilian environmental legislation, in this case, the CONAMA Resolution 357, against marine antifouling in saline and brackish waters, considering both isolated compounds and considering mixtures in five pre-established scenarios according to the type of maritime activity. There is much available data on antifouling toxicity so that the methodological approach proposed in this paper sought to use data already published in indexed journals to perform the proposed evaluation. Effect Concentrations of the most sensitive species and the average concentration of each antifouling measured in seawater were used to calculate the toxicological units (TU) in each scenario. The results showed that the ban on the use of TBT was a wise decision by IMO since all mixtures in which TBT was present were considered toxic or highly toxic in all scenarios where it was possible to simulate mixtures (binary, ternary and possible quaternary). Substitute compounds to TBT also showed toxicity, although this is lower than the toxicity demonstrated by TBT, and are a less harmful option for aquatic species. Irgarol 1051 being the most toxic, followed by Seanine and Chlorothalonil being the least toxic substance. All mixtures in which Irgarol was present were considered toxic or highly toxic. CONAMA resolution 357 is outdated according to toxicity data and does not include other biocides used in antifouling paints.

Keywords: TBT. CONAMA 357. Antifouling. Mixtures. Toxic Units.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fases do processo de bioincrustação em superfícies submersas.	21
Figura 2 - Mapa mundial do risco de incrustação.	24
Figura 3 - Rota mundial do tráfego de embarcações.	26
Figura 4 - Fórmula química do Tributestanho (TBT).	35
Figura 5 - Efeitos ocasionados pela exposição ao TBT. Imposex no aparelho reprodutivo do molusco gastrópodo <i>Thais clavigera</i>	37
Figura 6 - Mapa do imposex ocasionado aos moluscos gastrópodes ao longo da costa brasileira.	38
Figura 7 - Fórmula da composição química do Irgarol 1051.	41
Figura 8 - Fórmula da composição química do Diuron.	43
Figura 9 - Fórmula da composição química do DCOIT (seanine 211).	45
Figura 10 - Fórmula da composição química do Clorotalonil.	46
Figura 11 - Fórmula química do Diclofluanida.	47
Figura 12 - Fórmula da composição química do Tiram.	48
Figura 13 - Fórmula química do TCMTB (Busan).	49
Figura 14 - Fórmula da composição química do TCMS Piridina (Densil).	50
Figura 15 - Fórmula da composição química do Trifenilborano Piridina.	50
Figura 16 - Fórmula da composição química do Zinco Piritiona.	51
Figura 17 - Fórmula química do Cobre Piritiona.	52
Figura 18 - Fórmula química estrutural do Ziram.	52
Figura 19 - Fórmula química do Maneb.	53
Figura 20 - Concentração de CE50 e CL50 do TBT para as microalgas.	72
Figura 21 - Concentração da CE50 do TBT para a macroalga <i>H. Banksii</i>	73
Figura 22 - Concentração da CL50 do TBT para os anelídeos.	74
Figura 23 - Concentração de Efeito Observado (CEO) médio do TBT para os moluscos.	75
Figura 24 - Concentração média da CE50 do TBT para os moluscos.	76
Figura 25 - Concentração média da CL50 do TBT para os moluscos.	76
Figura 26 - Concentração média da CL50 do TBT para os crustáceos.	78
Figura 27 - Concentração média da CL50 do TBT para os crustáceos.	78
Figura 28 - Concentração média da CL50 do TBT para os chordata.	79
Figura 29 - Concentração média da CE50 do Irgarol para as microalgas.	81
Figura 30 - Concentração média da CE50 do Irgarol para as macroalgas.	82
Figura 31 - Concentração média de efeito do Diuron para as microalgas.	85
Figura 32 - Concentração média da CE50 do seanine para as macroalgas.	88
Figura 33 - Concentração média da CE50 e da CE10 do seanine para os Echinodermata.	89
Figura 34 - Concentração de efeito média da CL50 e CE50 do Seanine para os Chordata.	90
Figura 35 - Concentração média da CE50 do Clorotalonil para os moluscos.	92
Figura 36 - Concentração média de efeito da CL50 do Clorotalonil para os Chordata.	93
Figura 37 - Menor concentração de CE50 reportada para o TBT.	101
Figura 38 - Menor Concentração de Efeito CE50 para o Irgarol 1051.	103
Figura 39 - Menor Concentração de Efeito CE50 para o Diuron.	104
Figura 40 - Menor Concentração de Efeito CE50 para o Seanine 211.	105
Figura 41 - Menor Concentração de Efeito CE50 para o Clorotalonil.	106
Figura 42 - Toxicidade dos anti-incrustantes em áreas portuárias.	109

Figura 43 - Toxicidade dos anti-incrustantes em áreas de estaleiro.	110
Figura 44 - Toxicidade dos anti-incrustantes em áreas de marina.	111
Figura 45 - Toxicidade dos anti-incrustantes em áreas costeiras.	111
Figura 46 - Toxicidade EQS para os anti-incrustantes em áreas portuárias.	112
Figura 47 - Toxicidade das misturas binárias entre o TBT e demais anti-incrustantes em áreas portuárias.	114
Figura 48 - Toxicidade das misturas binárias entre o TBT e demais anti-incrustantes em áreas de marina.	115
Figura 49 - Toxicidade das misturas binárias entre o TBT e demais anti-incrustantes em áreas costeiras.	115
Figura 50 - Toxicidade das misturas binárias entre os anti-incrustantes pós-TBT em áreas portuárias.	116
Figura 51 - Toxicidade das misturas binárias entre os anti-incrustantes pós TBT em áreas de marina.	117
Figura 52 - Toxicidade das misturas binárias entre os anti-incrustantes pós TBT para o EQS.	118
Figura 53 - Toxicidade das misturas ternárias entre o TBT e demais anti-incrustantes em áreas portuárias.	119
Figura 54 - Toxicidade das misturas ternárias entre o TBT e demais anti-incrustantes em áreas de marina.	120
Figura 55 - Toxicidade das misturas ternárias entre os anti-incrustantes pós TBT em áreas portuárias.	121
Figura 56 - Toxicidade das misturas ternárias entre o TBT e demais anti-incrustantes em áreas portuárias.	121
Figura 57 - Toxicidade das misturas ternárias entre os eqss dos anti-incrustantes pós TBT.	122
Figura 58 - Toxicidade das misturas quaternárias árias entre o TBT e demais anti-incrustantes em áreas portuárias.	123
Figura 59 - Toxicidade das misturas quaternárias entre o TBT e demais anti-incrustantes em áreas de marina.	124
Figura 60 - Cálculo de uts para as concentrações TBT estabelecidos na resolução CONAMA 357	125

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Lista das substâncias anti-incrustantes consideradas no presente estudo.....	40
Tabela 2 - Lista de palavras-chave utilizados para a busca bibliográfica, nas principais bases de dados indexadas no Periódicos das CAPES.....	59
Tabela 3 - Apanhado dos resultados de toxicidade obtidos para o TBT.....	80
Tabela 4 - Apanhado dos resultados obtidos para a toxicidade reportada ao Irgarol 1051.	84
Tabela 5 - Resumo dos dados sobre a toxicidade do Diuron.....	87
Tabela 6 - Resultados ecotoxicológicos do Seanine 211 nos táxons estudados.....	91
Tabela 7 - Concentrações de efeito para o Clorotalonil entre os táxons estudados.....	94
Tabela 8 - Concentrações de EQS sugeridas por Martins <i>et al.</i> , (2017) para os anti-incrustantes de terceira geração. E os valores médios para água do mar observados no presente estudo.	97
Tabela 9 - Concentrações mínima, média e máxima dos anti-incrustantes nos cinco cenários estabelecidos.....	102
Tabela 10 - Escala de efeitos das UTs de acordo com o potencial tóxico estabelecida por Ronco <i>et al.</i> , (2005).	108
Tabela 11 - UTs calculadas a partir da concentração média dos anti-incrustantes presentes na água do mar.....	109
Tabela 12 - Misturas binárias nos cinco cenários pré-estabelecidos.	114
Tabela 13 - Misturas binárias entre os anti-incrustantes de terceira geração em cinco cenários pré-estabelecidos.	116
Tabela 14 - Misturas ternárias entre o TBT e os anti-incrustantes de terceira geração em cinco cenários pré-estabelecidos.	119
Tabela 15 - Mistura ternária para os anti-incrustantes de terceira geração em cinco cenários pré-estabelecidos.	120
Tabela 16 - Misturas quaternárias com o TBT e demais substâncias anti-incrustantes de terceira geração.....	123
Tabela 17 - Dados ecotoxicológicos para o TBT em nM nos táxons estudados.....	163
Tabela 18 - Dados ecotoxicológicos em nM para o Irgarol 1051 nos táxons estudados.	165
Tabela 19 - Dados ecotoxicológicos para o Diuron em nM nos táxons estudados.	167
Tabela 20 - Dados ecotoxicológicos para o Seanine em nM nos táxons estudados.....	169
Tabela 21 - Dados ecotoxicológicos para o Clorotalonil em nM nos táxons estudados.	170
Tabela 22 - Dados ecotoxicológicos para o Zinco Piritiona.....	171
Tabela 23 - Dados da concentração dos anti-incrustantes na água do mar.	172

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIS	<i>Automatic Identification System</i>
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CE10	Concentração de Efeito 10%
CE50	Concentração de Efeito 50%
CEO	Concentração de Efeito Observado
CENO	Concentração de Efeito Não Observado
CL50	Concentração Letal 50%
COEs	Compostos Organoestânicos
DBT	Dibutilestanho
ECHA	<i>Environmental Chemical Agency</i>
EQC	<i>Environment Quality Criteria</i>
ERA	<i>Ecological Risk Assessment</i>
ERL	<i>Effect Range Low</i>
ERM	<i>Effect Range Medium</i>
FDC	Função de Distribuição Cumulativa
FPA	Fração Potencialmente Afetada
GPS	Sistema de Posicionamento Global
IMO	<i>International Maritime Organization</i>
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
LOEC	<i>Lowest Observed Effect Concentration</i>
MBT	Monobutilestanho
nM	Nano Molar
NOEC	<i>No Observerd Effect Concentration</i>
OECD	<i>Organization for Economic Co-operation and Development</i>
PEC	<i>Predicted Effect Concentration</i>
PEL	<i>Probable Effect Level</i>
PENC	<i>Predicted No Effect Concentration</i>
PVC	Policloreto de Vinila
QSAR	<i>Quantitative Structure-Activity Relationships</i>
SPC	Self-polishing Copolymer
SSD	<i>Species Sensitivity Distribution</i>
TBT	Tributilestanho
TEL	<i>Threshold Effect Level</i>
TPT	Trifelinestanho
UNCTAD	<i>United Nations Conference on Trade and Development</i>
USEPA	Agencia de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
UT	Unidade Toxicológica
ΣUT	Somatório de Unidades Toxicológicas

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO GERAL.....	17
1	ANTI-INCRUSTANTES NAVAIS: PASSADO, PRESENTE E FUTURO.....	28
1.1	Passado, presente e futuro: uma caracterização mais detalhada das primeiras abordagens até o dia de hoje, com foco nos biocidas empregados e nas tecnologias que estão em desenvolvimento.....	18
1.1.1	<u>Passado</u>	31
1.1.1.1	O Cobre.....	32
1.1.1.2	O Tributilestanho (TBT).....	34
1.1.2	<u>Presente</u>	39
1.1.2.1	Irgarol 1051.....	41
1.1.2.2	Diuron.....	43
1.1.2.3	DCOIT (Seanine 211)	44
1.1.2.4	Clorotalonil.....	46
1.1.2.5	Diclofluanida.....	47
1.1.2.6	Tiram.....	48
1.1.2.7	TCMTB (Busan).....	49
1.1.2.8	TCMS Piridina (Densil).....	50
1.1.2.9	Trifelinborano Piridina (TPBP).....	51
1.1.2.10	Zinco Piritiona (ZnPt).....	52
1.1.2.11	Cobre Piritiona.....	52
1.1.2.12	Ziram.....	53
1.1.2.13	Maneb.....	54
1.1.2.14	Tiocianato de Cobre, Óxido Cuproso e Naftenato de Cobre.....	54
1.1.3	<u>Futuro</u>	55
2	AQUISIÇÃO, ORGANIZAÇÃO E TRATAMENTO DOS DADOS...	57
2.1	Abordagem Metodológica.....	59
2.1.1	<u>Obtenção dos Dados</u>	59
2.1.2	<u>Compilação dos Dados</u>	62

2.1.3	Tratamento dos Dados.....	64
2.2	Caracterização dos Cenários.....	69
3	Efeitos Deletérios à Biota.....	72
3.1	Resultados.....	73
3.1.1	<u>Toxicidade do TBT.....</u>	73
3.1.1.1	Microalgas.....	73
3.1.1.2	Macroalgas.....	74
3.1.1.3	Annelida.....	75
3.1.1.4	Mollusca.....	76
3.1.1.5	Crustacea.....	78
3.1.1.6	Chordata.....	80
3.1.2	<u>Toxicidade do Irgarol 1051.....</u>	81
3.1.2.1	Microalgas.....	81
3.1.2.2	Macroalgas.....	82
3.1.2.3	Cnidaria.....	83
3.1.2.4	Crustacea.....	84
3.1.2.5	Echinodermata.....	84
3.1.3	<u>Toxicidade do Diuron.....</u>	85
3.1.3.1	Microalgas.....	85
3.1.3.2	Macroalgas.....	86
3.1.3.3	Cnidaria.....	86
3.1.3.4	Crustacea.....	87
3.1.3.5	Echinodermata.....	87
3.1.4	<u>Toxicidade do DCOIT (Seanine 211).....</u>	88
3.1.4.1	Macroalga.....	88
3.1.4.2	Mollusca.....	89
3.1.4.3	Crustacea.....	89
3.1.4.4	Echinodermata.....	90
3.1.4.5	Chordata.....	91
3.1.5	<u>Toxicidade do Clorotalonil.....</u>	92
3.1.5.1	Microalga.....	92
3.1.5.2	Mollusca.....	93
3.1.5.3	Crustacea.....	93

3.1.5.4	Chordata.....	94
3.1.6	<u>Toxicidade do Zinco Piritiona</u>	95
3.1.6.1	Macroalgas.....	95
3.2	Considerações	96
4	ESTUDO DE CASO: TOXICIDADE DAS MISTURAS EM CINCO CENÁRIOS AMBIENTAIS DIFERENTES	99
4.1	Toxicidade das Misturas	101
4.2	Toxicidade por biocida em cenários distintos	101
4.3	Toxicidade das misturas nos cenários	109
4.3.1	<u>Unidades Toxicológicas por Substância</u>	109
4.3.2	<u>Misturas binárias</u>	114
4.3.3	<u>Misturas ternárias</u>	119
4.3.4	<u>Misturas quaternárias</u>	124
4.4	Avaliando a resolução CONAMA 357	125
4.5	Considerações Gerais sobre o estudo dos cenários	126
	CONSIDERAÇÕES FINAIS	132
	REFERÊNCIAS	135
	ANEXO A - Dados Brutos Toxicidade	164
	ANEXO B - Concentração de anti-incrustantes na água do mar	173
	APÊNDICE - Referência dos dados utilizados para gerar as unidades toxicológicas	177

INTRODUÇÃO GERAL

Revisão da literatura: o problema dos anti-incrustantes navais

O transporte marítimo é o método mais eficiente em termos de custos de transporte internacional para a maioria das mercadorias, é confiável, facilita o comércio e ajuda a criar prosperidade entre povos e nações (IMO, 2016). O volume de carga transportada que era de 8 bilhões de toneladas por milha em 1968 passou a ser de 32 bilhões de toneladas por milha em 2008 (ICS&ISF,2009). Dados recentes da Clarkson Research Services (2014) reportam que para o ano de 2013 o transporte marítimo foi de cerca de 50 bilhões de toneladas por milha. Já em 2016 foram transportados 55.057 bilhões de toneladas por milha (UNCTAD, 2017).

A frota global de navios (embarcações mercantes auto propulsadas acima de 99 toneladas brutas), totalizou 103.392 mil embarcações com um volume de 1,39 bilhões de toneladas em 2011. Após cinco anos de queda, o número de embarcações da frota global em janeiro de 2018 era de 94.171 e 1,92 bilhões de toneladas. O número de embarcações diminuiu, no entanto navios cada vez maiores são contruídos (Fang *et al.*, 2013; UNCTAD, 2018). Estes consistem principalmente de graneleiros, navios-tanque e navios porta-contêineres, são as artérias vitais do comércio internacional e, portanto, fundamentais para a compreensão das tendências marítimas globais. Os graneleiros transportam matérias-primas como minério de ferro; petroleiros transportam petróleo bruto e gás natural liquefeito e navios porta-containers que transportam produtos manufaturados para países consumidores (Fang *et al.*, 2013).

Reconhecendo que esta atividade tem função estratégica frente ao comercio mundial, o quadro de políticas globais no âmbito da Agenda de Addis Abeba e da Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável ratifica o papel do comércio marítimo como motor para um crescimento e desenvolvimento sustentável inclusivo (UNCTAD, 2017). Estima-se que hoje o comercio marítimo seja responsável por escoar 90% das transações comerciais internacionais (Fang *et al.*, 2013).

Segundo o anuário da UNCTAD (2017), a frota mundial de navios fornece não apenas conectividade de transporte para o comércio global, mas também meios de subsistência para aqueles que trabalham nas empresas marítimas tanto em países

desenvolvidos, quanto nos de países em desenvolvimento. No início de 2017, o valor comercial da frota mundial chegou a US\$ 829 bilhões, com diferentes países se beneficiando da construção, propriedade, sinalização, operação e sucateamento de navios. Ainda de acordo com a referida publicação, as taxas de crescimento em 2015, 2016 e 2017 foram as mais baixas registradas pela indústria no período de 2000 a 2016, com exceção de 2009. Ao mesmo tempo, os portos mundiais de contêineres devem realizar melhorias contínuas para receber navios cada vez maiores, embarcações das principais rotas comerciais para rotas secundárias, para o crescimento do transporte marítimo, para aumento da consolidação desta atividade, para o rearranjo das alianças de transporte marítimo e para lidar com as crescentes ameaças à segurança cibernética. Os ataques cibernéticos ocorrem através de hackers, malware, *phishing*¹, cavalos de tróia, vírus, negações de serviço, entre outros, podem se originar de hackers e criminosos em qualquer parte do mundo (UNCTAD, 2017).¹

Com relação às ameaças de segurança cibernética que afetam os navios e a segurança da navegação, descobertas úteis foram feitas com relação aos Sistemas de Identificação Automática (AIS), sistemas globais que usam coordenadas do Sistema de Posicionamento Global (GPS) e trocam informações atualizadas sobre as posições, nomes, cargas, velocidades e posições de navios com outros navios e autoridades marítimas através de transmissões via rádio. O AIS é frequentemente utilizado pelas autoridades portuárias para avisar os navios sobre vários perigos no mar. Em mar aberto, eles também são usados para sinalizar e localizar pessoas que podem ter caído ao mar. O AIS é uma ferramenta útil para navegação, monitoramento de tráfego, prevenção de colisões, operações de busca e resgate, investigação de acidentes e prevenção de pirataria, fornecendo segurança adicional ao tráfego marítimo (UNCTAD, 2017).

O ranking dos países com maior frota de embarcações em termos de capacidade de carga (dwt) são a Grécia, o Japão, a China, a Alemanha e Cingapura; juntos, esses cinco países têm uma participação de mercado de 49,5% do dwt. O Brasil é o único país da América Latina que faz parte da lista com 35 países com maior frota, ocupando a 27ª posição. As cinco maiores bandeiras de registro são Panamá, Libéria, Ilhas Marshall, Hong Kong (China) e Cingapura; juntos eles têm uma quota de mercado de 57,8%. A República da Coreia, a China e o Japão foram responsáveis pela construção 91,8% da arqueação bruta mundial em 2016, sendo a República da Coreia responsável por 38,1%

¹phishing: é o termo que designa as tentativas de obtenção de informação pessoalmente identificável através de uma suplantação de identidade por parte de criminosos em contextos informáticos.

do total supracitado. Já Índia, Bangladesh, Paquistão e China, juntos detiveram 94,9% da demolição de navios em 2016. Os dados apresentados pelo *review* da UNCTAD confirmam uma tendência contínua de consolidação da indústria marítima, onde os países se especializam em diferentes subsetores desta indústria (UNCTAD, 2017).

Devido à elevada pressão competitiva sobre os portos, é essencial melhorar os níveis de desempenho que vão além da otimização das operações, redução de custos, eficiência de tempo e promoção comercial dos objetivos. Espera-se cada vez mais que os portos conheçam outros critérios de desempenho, garantindo o melhor serviço e que atendam as normas relativas à qualidade, proteção, segurança, sustentabilidade financeira, conservação de recursos, proteção ambiental e inclusão social (UNCTAD, 2017).

Contudo, apesar de toda a tecnologia que cerca a atividade naval, existe um problema que continua sem uma solução tanto ambientalmente quanto economicamente, a bioincrustação. Esta é caracterizada por ocorrer naturalmente no ambiente e que pode ser definida como o acúmulo indesejável de microorganismos, macroalgas e animais em estruturas submersas na água. O fenômeno também pode ocorrer nas superfícies de organismos marinhos vivos (epibiose) e acarretar problemas na aquicultura de algas e moluscos. A bioincrustação é dividida em *microfouling* (biofilmes bacterianos e microalgas) e *macrofouling* (por exemplo, macroalgas, cracas, mexilhões, bryozoos) que vivem todos juntos formando uma comunidade de incrustação (Hellio & Yebra, 2006).

Os organismos marinhos bioincrustantes, portanto são aqueles que se estabelecem nas superfícies submersas ou semi-submersas, sejam estes naturais ou artificiais. O *biofouling* é generalizado, pois os organismos marinhos produzem esporos ou larvas, que asseguram a sua sobrevivência em qualquer tipo de substrato seja ele intermareal ou subtidal. Os ambientes aquáticos oferecem condições ideais para o seu crescimento, como hidratação dos organismos e movimento da água que traz um constante fornecimento de nutrientes e transporta resíduos metabólicos (Crisp, 1973).

De acordo com a WHOI (1952), aproximadamente 2000 espécies foram identificadas em estruturas incrustadas na década de 1950. Posteriormente Andersen & Hunter (2000) realizaram um estudo no qual o número de espécies incrustantes passara para mais de 4000, número este também confirmado por Yebra et al., (2004). No entanto, uma proporção muito pequena das espécies marinhas conhecidas faz parte desse total apresentado pelos autores. Isto deve-se principalmente ao fato de que somente organismos com a capacidade de se adaptar às novas situações criadas pelo homem

podem aderir com resistência suficiente nas superfícies. Os navios são um exemplo de um ambiente especializado. Apenas organismos que toleraram grandes flutuações nas condições ambientais, tais como temperatura, correnteza e salinidade, podem dominar (Ghiya, 1987).

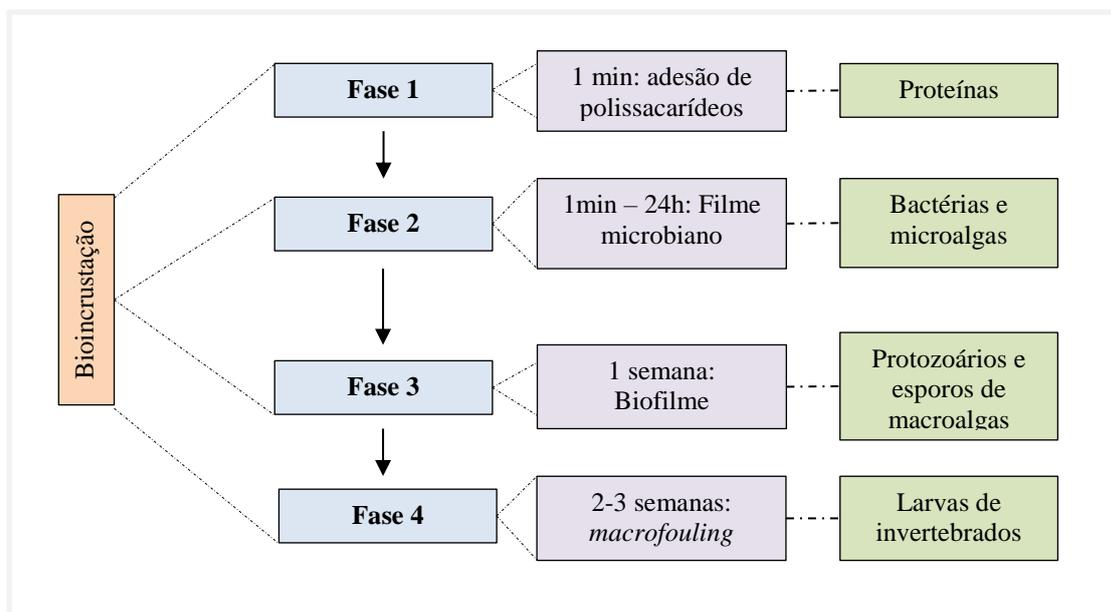
Tradicionalmente, o processo de bioincrustação ocorre em quatro etapas gerais. O primeiro estágio, o processo de adesão nas superfícies submersas, tem início com a adesão de moléculas orgânicas como polissacarídeos que se acumulam rapidamente no substrato, formando o que denominamos de filme (Callow & Fletcher, 1994; Abarzua & Jakubowsky, 1995). Este processo ocorre devido à interação eletrostática e à interação de Van der Waals. Após o estabelecimento do biofilme, o segundo estágio consiste na adesão de bactérias e diatomáceas unicelulares que começam a se estabelecer nesta superfície e formam o *microfouling*. É o *microfouling* que permite a consolidação dos primeiros esporos de macroalgas e cracas. A transição para o *macrofouling* envolve a fixação e o crescimento de grandes invertebrados marinhos em paralelo ao crescimento das macroalgas (Abarzua & Jakubowsky, 1995; Clare *et al.*, 1992).

A transição do biofilme microbiano para uma comunidade mais complexa que inclui produtores primários e consumidores consiste no terceiro estágio da bioincrustação. A quarta e última etapa é caracterizada pela fixação e crescimento de invertebrados marinhos maiores junto com as macroalgas (Davies, 1995). De acordo com Beech *et al.*, (2002), é amplamente difundido que a presença de diferentes moléculas no biofilme influencia a colonização dos organismos subsequentes (Figura 1).

Segundo Shan *et al.* (2011), as reações físicas que ocorrem durante o período de formação do biofilme são geralmente reversíveis, enquanto que as reações bioquímicas são efetivamente irreversíveis. De acordo com os autores, seria mais fácil prevenir a incrustação biológica durante as reações físicas do que as reações bioquímicas. A inibição das reações físicas restringiria a etapa posterior, que consiste nas reações bioquímicas.

Tal fenômeno é comum e inerente ao ambiente marinho e um grande problema para a indústria naval. Do ponto de vista econômico a bioincrustação é tida como um grande entrave, especialmente com os custos de combustível de grandes embarcações, resultando em redução da velocidade do navio e da resistência de fricção extra criada pelos organismos aderidos no casco (Anon, 1952; Houghton, 1970; Ralph and Goodman, 1979; Townsin *et al.* 1980, Terry e Edyvean, 1981). A incrustação marinha é onipresente em todo o mundo e é a maior preocupação em portos e águas costeiras (Gray, 1978; Heaf, 1979; Hamilton e Sanders, 1986).

Figura 1 - Fases do processo de bioincrustação em superfícies submersas.



Legenda: Fonte: Almeida, 2007.

Os efeitos adversos provocados pela incrustação nas embarcações são: aumento da resistência friccional que aumenta com a área de contato superficial, aumento do consumo de combustível em até 40%, podendo o aumento no custo total da viagem chegar a 77%, enquanto menor o intervalo entre docagens faz com seja maior a quantidade de lixo toxico produzido, e aumente a corrosão provocada pela deterioração da tinta (Yebra *et al.*, 2004).

Os custos econômicos da bioincrustação no casco das embarcações foram a força motriz por trás do desenvolvimento das tecnologias anti-incrustantes, uma indústria global que movimenta anualmente por volta de quarto bilhões de dólares (Abbott *et al.*, 2000; ICS & ISF, 2009; Wriugh, 2009). Segundo Dafforn *et al.*, 2011, a expansão do transporte marítimo como modal de transporte de carga e de pessoas pode ser associada a necessidade do desenvolvimento de tecnologias anti-incrustantes.

Desde o início da navegação, o crescimento dos organismos aquáticos na parte submersa dos navios foi considerada como um problema sério que atrapalhava o crescimento e progresso da atividade. Desde as primeiras culturas mediterrâneas, os Vikings, os impérios europeus trans-oceânicos da era moderna e até mesmo as corridas comerciais e de guerra contemporâneas, ninguém encontrou uma solução totalmente satisfatória para solucionar este problema (Yebra *et al.*, 2004).

Plutarco (45–125 d.c.) mencionou a raspagem do casco do navio como forma de fazê-los se locomover mais facilmente. Alguns séculos mais tarde, os Vikings (10 d.c.) relatam ter usado gordura de foca e alcatrão ocasionalmente. Do século XIII ao XV, o piche foi amplamente utilizado para proteger os navios, às vezes misturados com óleo, resina ou sebo. Os navios de Colombo podem ter sido cobertos com uma mistura composta de piche e gordura. O revestimento de madeira foi outro material usado no século XIV. O revestimento de madeira recebia uma camada de pelos de animais e alcatrão e era um procedimento usual no início do século 16. O revestimento de chumbo também era amplamente difundido naquela época, como pode ser visto a partir da sua adoção oficial pela Espanha, França e Inglaterra (WHOI, 1952).

Segundo WHOI (1952), o revestimento de chumbo foi possivelmente o sistema anti-incrustante mais testado para proteger os cascos dos navios antes do século XVIII. Em 1500, Leonardo da Vinci inventou um laminador para fabricação de chapas de chumbo. O revestimento de chumbo foi usado para proteger barcos de madeira (Anon, 1952). Apesar dos documentos da época relatarem pouca eficiência do material, acredita-se que o revestimento de chumbo tenha sido suficiente para proteger os cascos de madeira dos teredos². No entanto, como este tipo de revestimento provocava corrosão de componentes de ferro dos navios (por exemplo, os suportes dos lemes), o revestimento de chumbo foi então alternado com revestimento de madeira. O último foi tipicamente revestido com várias misturas, como: alcatrão, graxa, enxofre e piche.

Uma das primeiras referências ao uso subaquático do cobre foi em 1618, durante o reinado do rei dinamarquês Christian IV (Lunn, 1974). O primeiro registro sobre o uso do cobre como substância anti-incrustante está na patente do britânico William Beale que data do ano de 1625. Beale propôs uma fórmula letal que combinava arsênio, cobre e goma em pó. A utilização de compostos químicos incorporados às tintas passou a ser comum em meados do século XVII, e tornou-se praticamente universal à medida que as embarcações de madeira foram substituídas por embarcações com casco de metal, a partir da segunda metade do século XIX. Desde então, os aportes destes compostos nos ambientes aquáticos são cada vez maiores (Yebra et.al., 2004).

O primeiro uso autenticado de revestimento de cobre como anti-incrustante foi relatado no HMS Alarm em 1758, tendo o seu sucesso incentivado o uso do cobre em

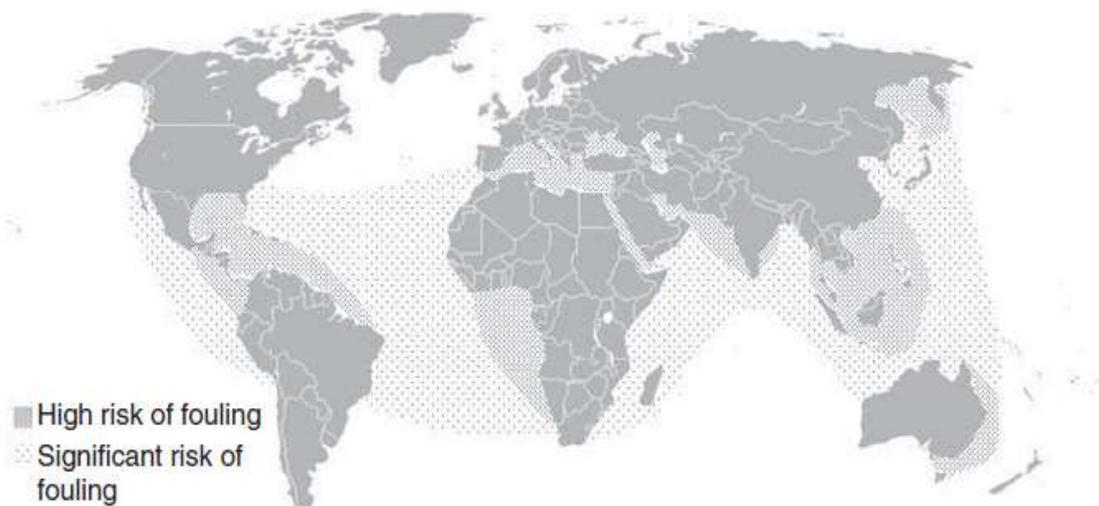
² Tereido: O teredo ou taredo, popularmente conhecido como gusano, busano, turu ou cupim-do-mar, é um molusco xilofágico, pertencente à família *Teredinidae*. Como os demais membros da família, ataca as madeiras submersas.

alguns outros navios. Por volta de 1780, o cobre era amplamente utilizado em toda a frota da Marinha britânica. No entanto, foi somente na virada do século 19 que Sir Humphrey Davy, estudando o processo de corrosão do cobre, comprovou que a incrustação era inibida pela dissolução do cobre na água do mar (WHOI, 1952; Lunn, 1974).

Após a introdução dos navios de casco metálico no final do século XIX, várias substâncias foram testadas para proteger as obras vivas como: revestimentos de zinco, chumbo, níquel, arsênico, ferro galvanizado e ligas de antimônio, zinco e estanho (Callow, 1990). Também foram sugeridos revestimentos não metálicos como feltro, lona, borracha, ebonite, cortiça, papel, vidro. Para isolar o revestimento de cobre do casco de ferro, era utilizado alcatrão, cortiça, borracha e papel marrom comum. O revestimento de madeira, compatível com revestimento de cobre, sobre o casco de metal também foi testado em 1862, mas foi descartado devido ao seu alto custo (WHOI, 1952). A substituição de navios com casco de madeira, por navios de casco metálico resultou na mudança de tecnologia empregada nas substâncias utilizadas como anti-incrustantes levando ao desenvolvimento dos sistemas anti-incrustantes modernos (Yebra *et al.*, 2004).

A bioincrustação não é uniforme, em função dos processos complexos que dão origem a esse fenômeno. A incrustação mais intensa é observada em regiões subtropicais e tropicais devido a condições físicas e químicas preferenciais em comparação com as regiões temperada, fria e polar (Figura 2). Geralmente, os mesmos grandes grupos de organismos são responsáveis pela incrustação em todo o mundo, mas as espécies dominantes individuais tendem a variar (por exemplo, cracas, *Balanus amphitrite* é a espécie dominante no Mar Mediterrâneo, enquanto o *Semibalanus balanoides* está no norte da França e do Sul do Reino Unido) (Hellio & Yebra, 2006).

Figura 2 - Mapa mundial do risco de incrustação.



Fonte: Hellio & Yebra, 2006.

A partir do século XX, os primeiros biocidas modernos a serem utilizados regularmente em tintas *antifouling*s foram os óxidos de cobre e de zinco, constituindo uma primeira geração de produtos comerciais desse tipo (Godoi *et. al.*, 2006; Fernandez & Pinheiro, 2007). No entanto, a durabilidade das tintas da primeira geração se restringia a no máximo de um ano de duração após sua aplicação. Devido a necessidade de ter uma tinta com maior eficiência, em 1961 foi desenvolvida uma segunda geração de tintas, a primeira com compostos organoestânicos (COEs) em sua composição (Fent, 2003). Segundo Fernandez & Pinheiro (2007), essas tintas utilizavam como princípio ativo os compostos tributilestanho (TBT) e/ou trifenilestanho (TPT).

As tintas de segunda geração foram amplamente difundidas e na década de 80 chegaram a proteger cerca de 100% da frota de embarcações japonesas (Fernandez & Pinheiro, 2007) e a revestir 90% das embarcações em operação no mundo. A preferência por estes compostos organoestânicos ocorreu devido à sua eficiência e durabilidade, o que diminuía significativamente os custos com a manutenção (Almeida *et al.*, 2007).

Apesar da grande eficiência das tintas de segunda geração, diversos problemas ambientais começaram a surgir ainda na década de 1970. Os primeiros relatos de toxicidade à biota foram registrados na França na baía de Arcachon por produtores de ostras, estes reportaram redução no número de indivíduos, anomalias no desenvolvimento

larval e má formação da concha afetando entre 80-100% dos indivíduos (Alzieu *et al.*, 1986). Estes efeitos adversos estavam relacionados à toxicidade tanto do TBT quanto do TPT.

Após os problemas reportados em Arcachon, uma baía costeira de aproximadamente 150km² de formato aproximado triangular e cercada de marinas e instalações de maricultura de ostras, o uso do TBT foi proibido em embarcações <25m na França, atingindo as embarcações de recreação que ficavam ancoradas nas marinas por um período considerado longo (Alzieu *et al.*, 1986). As restrições ao TBT em pequenas embarcações também foram estabelecidas no Reino Unido (1987), EUA (1988), Canadá (1989), Austrália (1989) e na Europa (1989) devido à alta circulação (Champ, 2000).

Devido a sua elevada toxicidade sobre espécies não alvo, a utilização de COEs (compostos orgânicos de estanho) nas tintas anti-incrustantes foi banida pela *International Maritime Organization - IMO* (Almeida *et al.*, 2007). A IMO é a agência da Organização das Nações Unidas (ONU) responsável por garantir a segurança da navegação e a prevenção da poluição marinha ocasionada pelas embarcações. Devido ao banimento do uso do TBT como substância anti-incrustante, o mercado de tintas precisou buscar alternativas a esse composto. As soluções de composições alternativas encontradas foram denominadas de tintas de terceira geração (Fernandez & Pinheiro, 2007). Estas precisavam apresentar eficiência de proteção semelhante ao do tributestanho, efeitos deletérios reduzidos e durabilidade entre docagens compatível com a substância anteriormente utilizada.

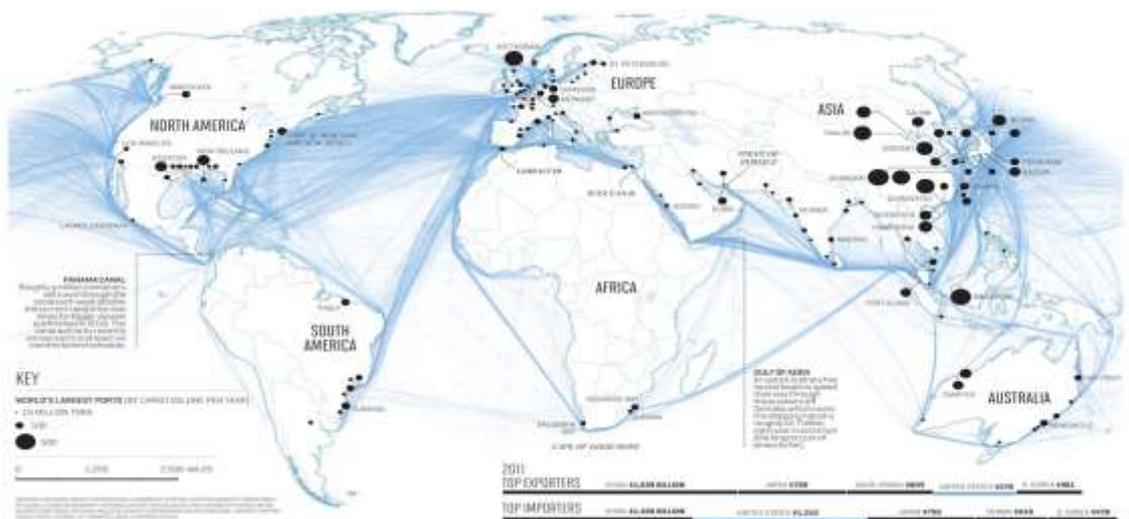
A IMO tem como finalidade a criação de um quadro regulamentar para o setor marítimo e que este seja justo e eficaz, sendo adotado e implementado universalmente. As suas diretrizes contemplam todos os aspectos do transporte marítimo internacional - incluindo design das embarcações, construção, equipamento, capacidade, operação e descarte de resíduos - para garantir que este setor vital continue, ambientalmente correto, eficiente e seguro (IMO, 2018). Cada país possui sua própria regulamentação ambiental no que tange aos anti-incrustantes navais. De acordo com a IMO (2018), atualmente, cerca de 93,35% dos países são signatários a convenção internacional sobre anti-incrustantes navais.

Até o momento, as regulamentações e políticas internacionais, como o Código Internacional de Proteção de Navios e Instalações Portuárias da IMO e outras medidas, abordaram principalmente os aspectos físicos da segurança marítima, e a regulamentação da segurança cibernética nas operações marítimas tem sido em grande parte voluntária.

Desenvolvimentos recentes incluem a adoção pela IMO de diretrizes sobre gerenciamento de riscos de segurança cibernética marítima, que fornecem recomendações de alto nível em relação à proteção contra ameaças atuais e emergentes de segurança cibernética e vulnerabilidades para todos os participantes no transporte marítimo internacional. (IMO, 2017).

De acordo com o diretor da Lloyd's Tom Bordley (2013), o comércio mundial depende dos navios e dos insumos que suas cargas transportam, e das indústrias de serviços que os apoiam esta atividade bem como a segurança fornecida pelas marinhas. Sem os navios e rotas marítimas navegáveis não haveria globalização. O comércio marítimo será mais necessário do que nunca se quisermos prosperar e dividir melhor os frutos desse progresso. Este valioso relatório fornece informações úteis sobre o futuro do transporte marítimo e da energia produzida no mar. As principais rotas de navegação, portos e dados sobre as importações e exportações no de 2011 estão exemplificadas na Figura 3.

Figura 3 - Rota mundial do tráfego de embarcações.



Fonte: Rapp, 2011.

É preciso também considerar que a atividade naval está diretamente relacionada às zonas costeiras pela necessidade de utilização de portos e terminais comerciais, causando impacto direto e indireto nas atividades de pesca e maricultura, bem como no turismo nas zonas costeiras, pela degradação ambiental causada pela poluição e pela perda

de habitats e biodiversidade. Zonas costeiras essas que já sofrem grandes pressões devido à localização dos grandes centros urbanos e os problemas ocasionados pela falta de planejamento urbano.

O GMT 2030 (2013), reconhece como sendo quatro os fatores globais que interferem diretamente no transporte comercial, são eles: a demografia, a economia, os recursos e o meio ambiente. Ainda de acordo com este estudo, a economia foi considerada como o maior impacto mensurável no setor comercial, e usamos isso para caracterizar nossa compreensão dos requisitos futuros de comércio e remessa. A economia nacional é considerada o reflexo dos níveis de produtividade e tecnologia de um país, que por sua vez se reflete no grau de urbanização e industrialização do mesmo. O aumento do padrão de consumo das economias emergentes gera o crescimento da demanda por recursos naturais, bens de consumo e serviços. O custo é uma competição intensa por um suprimento limitado de recursos e pela degradação ambiental.

De acordo com o anuário da UNCTAD (2018), o transporte marítimo é o modal do comércio mundial e é considerado de caráter insubstituível. Nos próximos 20 anos a indústria naval passará por novas regulações referentes a emissões de carbono, proteção ambiental, tratamento da água de lastro, reciclagem de embarcações e emissão de ruídos nos oceanos.

Nesse cenário, o objetivo principal desse trabalho é avaliar se a Resolução CONAMA 357, que hoje estabelece os padrões de qualidade de água no nosso país é efetivamente capaz de proteger adequadamente os nossos ambientes costeiros e marinhos da poluição por antiincrustantes navais.

Uma descrição abrangente desse problema é feita no Capítulo 2, enquanto o capítulo 3 detalha os processos de aquisição e tratamento dos dados, a metodologia empregada para a abordagem por Unidades Toxicológicas e os cenários estudados no trabalho. No capítulo 4 são apresentadas as informações sobre a toxicidade de cada biocida para o conjunto de táxons para os quais foi possível obter esses dados, enquanto o capítulo 5 aplica esses dados em cenários realistas propostos em função de cada tipo de atividade marítima. Com base nesse conjunto de informações, é discutida a nossa legislação atual no que diz respeito ao problema dos antiincrustantes navais, que é o objetivo fundamental do trabalho.

1 ANTI-INCRUSTANTES NAVAIS: PASSADO, PRESENTE E FUTURO

Até a última parte do século XVII, o único método efetivo de controlar as incrustações era docar regularmente os navios para remoção manual dos organismos aderidos ao casco. O primeiro tratamento de proteção do casco foi a aplicação de cobre à fragata HMS Alarm em 1758. Esse procedimento foi um sucesso e, em 1780, o cobre foi usado nas embarcações pela Marinha Britânica (Laidlaw, 1952). No entanto, com a introdução de navios de casco de ferro no início do século XIX, uma nova solução foi necessária devido à ação corrosiva do cobre sobre o ferro. De fato, o uso de ferro como material de construção para navios foi quase que inexistente até o século XIX devido aos problemas associados à oxidação e incrustação, particularmente superados com o uso do aço.

As tintas anti-incrustantes são classificadas de acordo com o processo de liberação do biocida na coluna d'água. De acordo com Kjaer (1992), são quatro os tipos de tintas anti-incrustantes: matriz solúvel, matriz insolúvel, anti-incrustante *self-polishing* e matriz ablativa. As convencionais ou de associação livre têm partículas de biocida fisicamente dispersas através da matriz da tinta ou de um ligante. Quando a superfície pintada é submersa, a água do mar penetra no filme de tinta e entra em contato com o biocida, que se dissolve e migra para a superfície do revestimento por difusão simples. Os revestimentos convencionais podem ser de dois tipos: matriz solúvel e lixiviação de contato (Lewis, 1998).

Nos anti-incrustantes de matriz solúvel, o aglutinante é solúvel na água do mar e o biocida é liberado à medida que o aglutinante se dissolve. O principal componente formador de filme dos anti-incrustantes convencionais livres de estanho é a resina rosina³, um produto natural obtido das árvores coníferas e pinus, seu componente principal é o ácido abiético. A colofônia é pouco solúvel na água do mar e funciona como aglutinante solúvel em tintas de matriz solúvel. No entanto, também é frágil e instável à oxidação e os anti-incrustantes à base de resina de colofônia podem degradar-se fisicamente se sofrerem exposição prolongada à atmosfera, como durante a construção de navios,

³Rosina: é a resina resultante da destilação da terebentina para se extrair a essência ou aguarrás. À temperatura ambiente apresenta-se como um sólido amorfo, com coloração amarelada e com um odor de pinho devido a terebentina ainda presente. A sua composição é, em grande parte, de ácidos resínicos (cerca de 80 a 95%), sendo o ácido abiético, o que está em maior percentual.

docagens ou ao longo da linha de vento e água dos navios (Hunter & Cain, 1996; Lewis, 1998).

Uma variedade de tintas foi desenvolvida no século 19 com dispersão através de uma matriz polimérica. Os anti-incrustantes mais populares neste período eram óxido de cobre, arsênico, e óxido de mercúrio. Os solventes incluíam óleo de terebentina, nafta e benzeno, já os ligantes eram compostos por óleo de linhaça, verniz de casca, alcatrão e vários outros tipos de resina (WHOI, 1952; Callow, 1990).

Durante a década de 1940-1950, a disponibilidade dos novos polímeros, como a borracha clorada e as resinas vinílicas, resultou no desenvolvimento dos anti-incrustantes da matriz insolúvel. A maior resistência mecânica obtida com esses polímeros permite a aplicação de sistemas mais espessos. Isto, associado com uma carga mais elevada de biocidas, proporcionava uma proteção eficaz por um período de 18 a 30 meses. O aglutinante não é mais solúvel na água do mar como no caso dos anti-incrustantes convencionais. Os biocidas e outros componentes solúveis dissolvem-se das camadas superficiais e os componentes solúveis subjacentes, incluindo os biocidas, são expostos. Uma taxa de liberação exponencial é observada e cada vez menos biocidas estão disponíveis. A principal desvantagem com este tipo de tinta é que o filme de tinta permanece na superfície do casco e contribui para o desenvolvimento progressivo da rugosidade do casco (Kjaer, 1992).

Apesar de uma busca contínua por biocidas eficazes, poucos foram encontrados. No início da década de 1950, compostos contendo mercúrio e arsênico foram considerados, juntamente com o cobre, como agentes primários anti-incrustantes, mas estes foram subseqüentemente banidos devido aos riscos à saúde, segurança e pelos aspectos ambientais (Fisher *et al.*, 1984). Então, no meio dos anos 1950, os compostos organoestânicos foram descobertos e apresentaram propriedades biocidas de amplo espectro. No início dos anos 1960, suas excelentes propriedades anti-incrustantes passaram a ser comercializadas (Evans, 1987; Gitlitz, 1981). O primeiro tipo de anti-incrustante com composto organoestânico foram as tintas de associação livre, tendo em sua composição óxido de tributilestanho, fluoreto de tributilestanho ou, mais recentemente, fluoreto de trifenilestanho (Evans, 1987).

Um outro avanço significativo na tecnologia anti-incrustante ocorreu em meados da década de 1970, com o desenvolvimento de tintas de copolímeros organoestânicos. Neste copolímero, estão tanto o biocida quanto o aglutinante acrílico para a tinta. Em tintas anti-incrustantes de copolímero de TBT, o metacrilato de

tributilestanho é geralmente copolimerizado com metacrilato de metila (Hunter & Cain, 1992; Anderson, 1993). Quando submersa, a reação entre a água do mar e o TBT presente na tinta ocorre rapidamente. Este processo ocorre a poucos nanômetros da camada superficial devido à natureza hidrofóbica da camada de tinta e às características químicas do TBT e do copolímero.

A remoção do TBT provoca um aumento na temperatura do copolímero possibilitando que a substância se torne solúvel. A solubilização permite que a cadeia de copolímeros seja removida da superfície, favorecendo tanto a ação de auto-polimento quanto o fornecimento de biocida (Lewis, 1998). Uma característica importante dos revestimentos com copolímero é a taxa de liberação de biocida presente no revestimento. Em tintas de associação livre, a taxa de liberação do biocida cai exponencialmente com o tempo. Inicialmente, a taxa cai rapidamente em direção a um ponto em que o biocida liberado é insuficiente, não evitando a fixação dos organismos incrustantes.

Qualquer tentativa de estender a vida útil da tinta geralmente envolverá a incorporação de níveis mais altos de biocidas, o que, por sua vez, resulta em uma liberação mais alta e mais excessiva dos mesmos na coluna d'água. Ao contrário das tintas com matriz composta por copolímero, essas tintas de livre associação apresentam um período inicial de liberação elevada do biocida, enquanto no tipo copolímero a taxa de liberação de organoestanho pode ser considerada linear, e permanece assim enquanto houver tinta remanescente. Estima-se que as formulações de organoestanho de associação livre liberem aproximadamente cinco vezes mais TBT que os copolímeros durante as primeiras seis semanas de imersão (Dalley, 1988). Hoje, o padrão do mercado é o tipo copolímero, inclusive para as tintas de terceira geração.

As vantagens deste tipo de revestimento foram: uma vida útil de cinco ou mais anos com TBT como biocida, proporcional à espessura aplicada nas obras-vivas; taxa de liberação de biocida controlável; capacidade de sobreposição sem perda de atividade; nenhum revestimento esgotado para remover antes de repintar; uso eficiente de biocida; substituição contínua da superfície ativa; e uma ação de auto-alisamento ou polimento que resulta de picos de rugosidade que se erodem mais rápido do que em áreas adjacentes. Em 1986, a Marinha dos Estados Unidos estimou que o uso de compostos orgânicos de estanho reduziu o consumo anual de combustível em 1,8 milhão de barris e evitou 110 milhões de dólares em custos de combustível (USNaval, 1986).

A Convenção para o controle de sistemas anti-incrustantes danosos em navios (*Convention on the control of harmful antifouling system on ships*) foi adotada pela IMO

em 2001 em caráter emergencial. Em 2003 o processo de banimento foi iniciado, sendo a data limite para o uso de TBT setembro de 2008. A IMO foi o órgão responsável pela regulação e banimento do TBT ao redor do mundo. No Brasil, coube inicialmente a NORMAM 23 (portaria N°76/DPC, de 30 de julho de 2007) o papel de fiscalizar o não uso do TBT em território nacional (Marinha do Brasil, 2007). De acordo com este documento, apenas obras vivas de embarcações brasileiras e embarcações estrangeiras docadas em estaleiros sob jurisdição nacional precisam seguir as normas estabelecidas pela NORMAN. Em 2014, o decreto federal de número 8.345 promulgou o texto da Convenção sobre o controle de sistemas anti-incrustantes de 2001.

As tintas anti-incrustantes foram divididas em três diferentes gerações por Fernandez & Pinheiro (2007), os autores atribuíram as tintas com cobre a primeira geração, o TBT como tintas de segunda geração e a tintas que vieram substituir o TBT como a terceira geração de anti-incrustantes.

1.1 Passado, presente e futuro: uma caracterização mais detalhada das primeiras abordagens até o dia de hoje, com foco nos biocidas empregados e nas tecnologias que estão em desenvolvimento.

1.1.1 Passado

O controle da bioincrustação remonta ao início da civilização quando o homem construiu barcos e começou suas viagens oceânicas. O mais antigo registro documentado data das civilizações grega e romana quando cobre ou chumbo eram usados nas embarcações para proteger os barcos de madeira. O primeiro registro do uso de sistemas anti-incrustantes tem mais de 2 mil anos atrás, quando os cascos de madeira das embarcações foram revestidos com chumbo e uma mistura de óleo de baleia, enxofre e arsênio. Os grandes navegadores da antiguidade, tais como fenícios e cartagineses utilizavam peças revestidas com cobre e piche como anti-incrustante (Young, 1867).

Gregos e romanos se utilizavam de peças de chumbo em seus cascos, pregos de cobre para sua fixação e coberturas de betume. Povos mais antigos empregavam materiais como ceras, alcatrão, asfaltos, zinco, porcelana, cimento romano, couro, estanho,

borracha da Índia, vidro, latão, papel de linho entre outros para o mesmo fim (Yebra *et al.*, 2004). No século III a.c., os gregos usavam como anti-incrustante alcatrão, cera e até mesmo revestimento de chumbo. Tanto os romanos quanto os gregos fixavam o revestimento de chumbo com garras de cobre (WHOI, 1952; Callow, 1990).

Os fenícios e cartagineses podem ter usado revestimento de cobre nos fundos dos navios, enquanto a cera, o alcatrão e o asfalto foram usados por outras culturas antigas (WHOI, 1952; Callow, 1990). No século 5 a.c., os historiadores relatam que os revestimentos de arsênico e de enxofre misturados com óleo foram usados para combater os teredos (moluscos que perfuravam os cascos das embarcações) (WHOI, 1952).

1.1.1.1 O cobre

O cobre é um elemento que ocorre naturalmente na crosta terrestre, com concentrações que podem variar de 55 a 70 mg/Kg (Nriagu, 1979). Este elemento ocupa o 14º lugar em abundância relativa entre todos os elementos e é encontrado combinado com outros minerais na forma de óxidos, carbonatos e sulfitos (CDA 2003; Chemicool 2012). O cobre é comumente encontrado em sistemas aquáticos como resultado de fontes antropogênicas (Nriagu, 1979). As fontes naturais de cobre para os sistemas aquáticos incluem os depósitos geológicos, o intemperismo e a erosão de rochas e solos e a atividade vulcânica (Kious & Tilling, 1996). Estima-se que, em média, aproximadamente 68% do cobre liberado nas águas superficiais sejam oriundos dessas fontes (ATSDR, 1990). Concentrações de cobre consideradas naturais na água do mar superficial foram reportadas por Bowen (1985) e podem variar entre 0,03 e 0,23 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

Nos Estados Unidos o cobre é amplamente difundido como pesticida e concentrações elevadas de cobre no ambiente podem ser atribuídas ao uso de pesticidas registrados. O primeiro registro do cobre como pesticida foi emitido em 1956. Atualmente, existem 19 compostos de cobre dos quais 12 possuem registro para usos agrícolas e 7 para usos antimicrobianos e que estão sujeitos a reavaliação de tolerância e revisão de registro. A substância é utilizado como um bactericida de amplo espectro, fungicida, antimicrobiano, herbicida, algicida e moluscicida para uma variedade de produtos agrícolas, comerciais e urbanos (US EPA, 2010a).

Em águas estuarinas e marinhas, e em menor medida em ambientes de água doce, as tintas e revestimentos anti-incrustantes com cobre são usadas para proteger cascos dos navios, superfícies subaquáticas, bóias e barcaças, enquanto madeiras impregnadas com cromo e cobre são usadas para os deques e estacas de docas de barcos e estruturas marinhas.

O cobre utilizado em revestimentos anti-incrustantes aparece nas formulações como: cobre metálico, óxidos, tiocianatos ou sulfetos. O óxido de cobre (II) mais comumente usado, é um pigmento vermelho, outras cores são obtidas usando CuSCN (branco) ou Cu_2S (preto) (Lidner, 1984). A forma mais comum de cobre usada em tintas e revestimentos anti-incrustantes é o óxido cuproso. Na maioria dos anti-incrustantes marinhos as tintas contêm 40 a 70% de óxido cuproso em peso. Como o óxido cuproso é composto por 89% de cobre por peso, tintas anti-incrustantes navais de óxido de cobre apresentam em sua composição de 36 a 62% de cobre por peso (TDC Environmental, 2004).

O hidróxido de cobre também é usado como biocida em tintas e revestimentos anti-incrustantes. Tiocianato de cobre tem a vantagem de ser compatível com o alumínio. A contribuição do cobre para as águas receptoras do tiocianato de cobre e do hidróxido de cobre pode ser considerada pequena em relação aos biocidas contendo óxido cuproso (TDC Environmental, 2004). Tintas anti-incrustantes e revestimentos aplicados a cascos de embarcações representam um das fontes comumente identificadas de cobre em marinas. Vários estudos foram realizados para estimar a dispersão de cobre presentes nestas tintas e revestimentos. A EPA estima que a dispersão do cobre presente nos biocidas na baía de Lower Newport, na Califórnia que abriga aproximadamente 10.000 barcos tenha contribuído com mais de 62.000 lbs de cobre anualmente através da lixiviação passiva e limpeza subaquática dos cascos das embarcações (US EPA, 2002). Este lançamento pode representar até 80 por cento da entrada de cobre na baía de Lower Newport.

Segundo Lewis, (1998) o cobre foi um biocida amplamente difundido, entretanto a sua eficiência foi considerada relativamente pequena, pois os navios necessitavam de docagem a cada 18 meses para limpeza e reaplicação da tinta em suas obras-vivas. O cobre é um elemento traço essencial para todos os organismos vivos, e em concentrações mais altas pode causar efeitos deletérios para muitos organismos marinhos, incluindo os peixes (Gittens *et al.*, 2013). Revisões sobre os riscos apresentados pelo cobre no ambiente marinho incluem relatórios de instituições governamentais

(Holmstrom & Kjelleberg, 1994; Laidlow, 1952; Hare, 1993) e revisões científicas (Fisher *et al.*, 1984; Ferry & Ketchum, 1952).

O cobre foi considerado tóxico para a bactérias *Vibrio fisheri*, para a microalga *Ceramium tunicorne* e para o copepodo harpacticóide *Nitocra spinipes* (Yetreberg *et al.*, 2010). Em estudo realizado por Manzo *et al.*, (2008), embriões do ouriço *Paracentrotus lividus* foram expostos ao cobre e as larvas apresentaram desenvolvimento anormal (CE50 0,049 mg.L⁻¹).

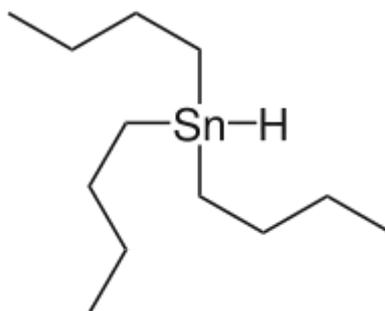
1.1.1.2 Tributilestanho (TBT)

Compostos orgânicos de estanho (organotins) são formados por um a quatro componentes orgânicos ligados a um átomo de estanho através de ligações covalentes. Quando há menos de quatro ligações carbono-estanho, as valências livres podem combinar com ânions como acetato, carbonato, cloreto, fluoreto, hidróxido, óxido ou sulfeto. Assim, uma espécie como o TBT é um cátion cuja fórmula é (C₄H₉)₃Sn⁺ (Figura 4) (Laughlin *et al.*, 1986a).

A solubilidade do TBT na água é influenciada por fatores como a redução do potencial de oxidação, pH, temperatura, força iônica, concentração e composição da matéria orgânica dissolvida (Clark *et al.* 1988; Corbin, 1976). A solubilidade do óxido de tributilestanho na água foi de 750 µg.L⁻¹ para o pH de 6,6, 31.000 µg.L⁻¹ para o pH de 8,1 e 30.000 µg.L⁻¹ para o pH 2,6 (Maguire *et al.* 1983). A ligação covalente de estanho e carbono não hidrolisa em água (Maguire *et al.*, 1983,1984), e a meia-vida para fotólise é superior a 89 dias (Maguire *et al.*, 1985; Seligman *et al.*, 1986). A biodegradação é a principal rota de quebra da molécula do TBT na água e nos sedimentos com meias-vidas de vários dias a semanas e de vários dias a meses ou mais de um ano respectivamente (Clark *et al.* 1988; de Mora *et al.*, 1989; Lee *et al.*, 1987; Maguire, 2000; Maguire & Tkacz, 1985; Seligman *et al.*, 1986, 1988, 1989; Stang & Seligman 1986; Stang *et al.*, 1992). Os produtos de degradação incluem dibutilestanho (DBT), monobutilestanho (MBT) e estanho com alguns radicais metil detectados quando condições redutoras de sulfato estavam presentes (Yonezawa *et al.*, 1994). Sedimentos com característica porosa com condições aeróbicas diminuem o tempo de degradação do composto (Watanabe *et al.*, 1995; Dawson, 1992).

O principal uso dos compostos organoestânicos é como estabilizador na fabricação de produtos plásticos, exemplo, como agente para preservar os plásticos transparentes e como catalisador de produtos de Cloreto de Polivinila (PVC, em inglês) (Piver, 1973). Outro uso menos extensivo dos compostos organoestânicos é como um biocida (fungicida, bactericida, inseticida) e como conservante para madeira, têxteis, papel, couro e equipamentos elétricos. O total da produção mundial de compostos organoestânicos é estimada em 50.000 toneladas por ano, com 20% da produção usada nos compostos biologicamente ativos (Bennett, 1996; Borge, 1997).

Figura 4 - Fórmula química do Tributiestanho (TBT).



Fonte: Sigma Aldrich.

O TBT foi inicialmente utilizado em água doce para erradicar moluscos e o anelídeo da classe *trematódea*, o verme parasita *Schistosoma mansoni* (Lewis, 1998). A primeira menção sobre a possibilidade no uso do TBT como substância anti-incrustante foi em meados da década de 1950 por Van de Kerk e colaboradores (Gitlitz, 1981).

As primeiras tintas contendo esta substância foram as tintas de livre associação. Estas apresentavam uma suspensão “livre” de TBT na matriz, o que ocasionava altas concentrações de TBT no ambiente aquático. A substância era lixiviada quando a aplicação de tinta era recente. Num refinamento posterior, surgiu a tinta com matriz ablativa, onde a camada externa quando em contato com a água a substância era liberada, mas a uma taxa mais lenta do que a tinta com livre associação. O desenvolvimento posterior das tintas anti-incrustantes organometálicas foi a produção de tintas contendo copolímero de auto-polimento (*self-polishing copolymer*, SPC). Este tipo de matriz

controla a liberação dos compostos organoestânicos e resulta em uma vida útil mais longa da tinta como anti-incrustante com menos liberação de biocida (Bennett, 1996; Champ & Seligman 1996; Kirk-Othmer, 1981). O TBT foi *considerado* a substância anti-incrustante com maior eficiência no combate a adesão de cracas e outros organismos incrustantes (US EPA, 2003; Lewis, 1998).

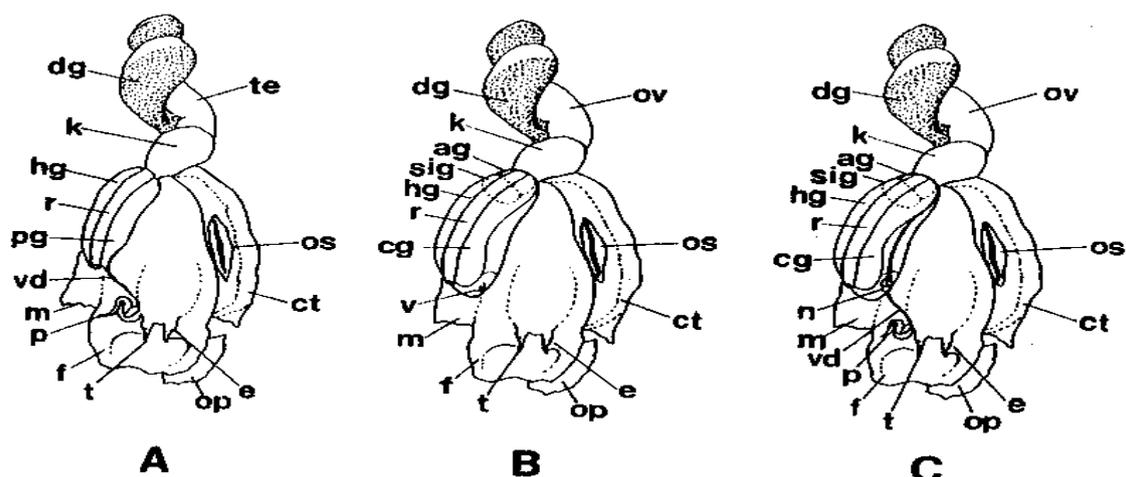
Após os primeiros anos do uso do TBT como principal componente anti-incrustante, Blader (1970) observou que as fêmeas do molusco gastrópode *Nucella lapillus* (Linnaeus, 1758) desenvolveram um pequeno pênis, por conseguinte, foi observado declínio nas populações que foram afetadas (Bryan *et al.*, 1986, 1987). Em 1974 foram reportados os primeiros efeitos adversos em ostras da espécie *Crassostrea gigas*, mais conhecida como ostra do pacífico. Estas apresentaram problemas no crescimento da concha ao longo da costa da Inglaterra. Na década de 1980 na baía de Arcachon, França, começaram a aparecer problemas relacionados ao uso do TBT em ostras da mesma espécie. A produção de ostras nas fazendas desta região declinou drasticamente, foram observadas anomalias no desenvolvimento larval e na má formação das conchas, o que afetou algo entorno de 80 – 100% das ostras (Alzieu *et al.*, 1986).

Então, ainda na década de 1980 pesquisadores na França e no Reino Unido começaram a sugerir que o uso do TBT como substância anti-incrustante poderia causar efeitos adversos em espécies marinhas não-alvo, inclusive algumas com grande importância e relevância econômica, como a ostra *Crassostrea gigas* (Waldock, 1986; Waldock *et al.*, 1987a, b; Thain *et al.*, 1987; Alzieu, 1991; His, 1996).

Um dos mecanismos de fácil observação dos efeitos da contaminação ocasionada pela exposição ao TBT é o imposex, termo utilizado pela primeira vez por Smith (1971). Este, ocorre através da disrupção endócrina nas fêmeas dos moluscos gastrópodes que desenvolvem características sexuais masculinas (Canal deferente, pré-penis e/ou pênis). Essa condição pode causar esterilização as fêmeas ou não, sendo que a sensibilidade e desenvolvimento são diferenciados entre espécies, até no mesmo gênero (Stroben *et al.*, 1995; Huet *et al.*, 1996a, 1996b; Quintela *et al.*, 2002). Em 1981, Smith correlacionou a ocorrência dessa síndrome com a presença de TBT na água (Smith, 1981), e esse fenômeno já foi descrito em muitos países e identificado em numerosas espécies em todo o mundo. Das 311 espécies de gastrópodos testados para esse fenômeno até 2011, 268 mostraram apresentar essa resposta quando expostos aos COEs, principalmente ao TBT (Shi *et al.*, 2005; Titley O’Neal *et al.*, 2011).

Em águas contaminadas com TBT, as fêmeas apresentam além dos seus órgãos sexuais femininos caracteres sexuais masculinos, como pênis ou pré-pênis, e/ou um vaso deferente (Toste *et al.*, 2013 para a descrição mais recente desses caracteres, Gibbs & Bryan, 1994; Stroben *et al.*, 1995, para uma descrição geral clássica da síndrome). Em algumas espécies, como *Nucella lapillus* e *Stramonita haemastoma*, o imposex pode levar a esterilização e a morte dos organismos afetados e consequente extinção local de populações, por perda do recrutamento (Fernandez *et al.*, 2005; Gibbs & Bryan, 1994). Abaixo desenho esquemático que mostra o imposex no molusco gastrópodo *Thais clavigera* (Figura 5).

Figura 5 - Efeitos ocasionados pela exposição ao TBT. Imposex no aparelho reprodutivo do molusco gastrópodo *Thais clavigera*.

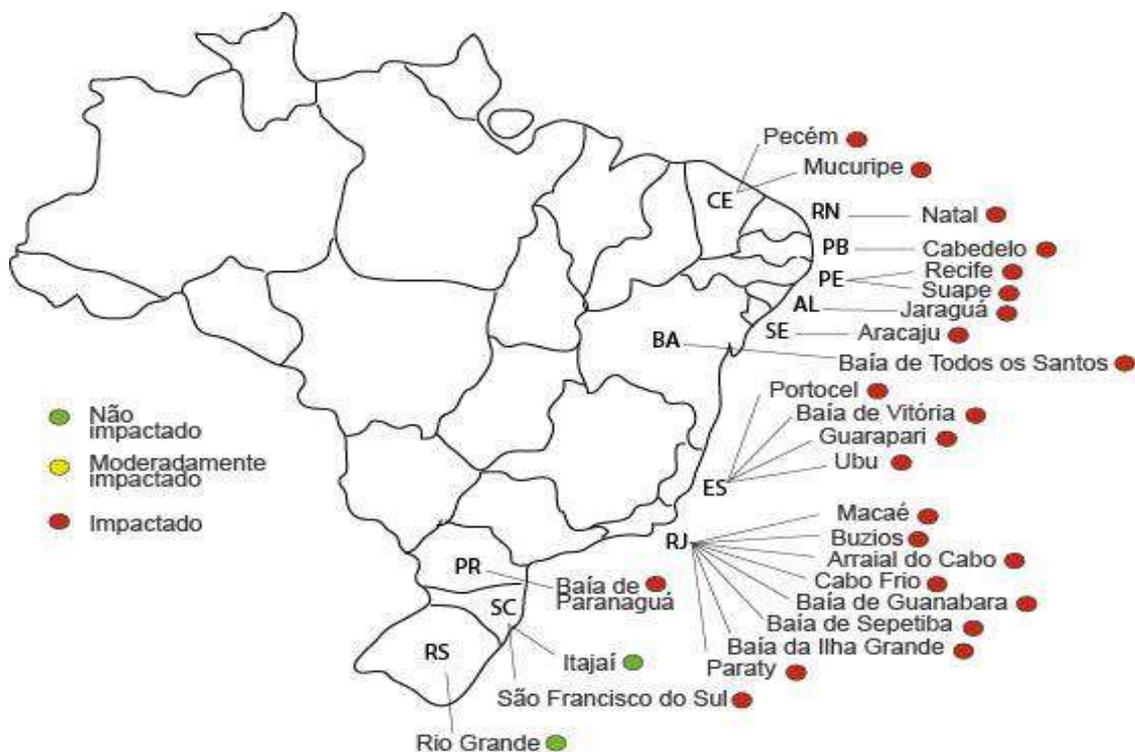


(A) Macho, (B) Fêmea, (C) Imposex grau III/IV. Ag: glândula de albúmen; cg: glândula de cápsulas; ct: ctenidíum; dg: glândula digestiva; e: olho; f: pé; hg: glândula hipobraquial; k: fígado; m: manto; n: nódulo; op: opérculo; os: osphradium; ov: ovário; p: pênis; pg: glândula prostática; r: reto; sig: glândula ingestora de esperma; t: tentáculo; te: testículo; v: vulva; vd: vas deferens.

Fonte

Diversos estudos sobre os efeitos do TBT já foram realizados no Brasil (Figura 6), entre eles análises químicas de sedimentos e animais, bioensaios e estudos com biomonitoramentos. O *imposex* nas fêmeas do molusco *Stramonita haemastoma* foi detectado no Brasil em Santos – São Paulo por Magalhães *et al.*, (1997), na Baía de Guanabara – Rio de Janeiro por Fernandez *et al.*, (1998) e no Ceará por Castro *et al.*, (2000).

Figura 6 - Mapa do imposex ocasionado aos moluscos gastrópodes ao longo da costa brasileira.



Fonte: Pessoa, 2012

A primeira medida regulatória quanto ao uso do TBT ocorreu na França, onde foi proibido o uso da substância em embarcações menores que 25 m de comprimento na linha d'água (Alzieu *et al.*, 1986). Restrições quanto ao uso do TBT em navios pequeno porte no Reino Unido (1987), EUA (1988), Canadá (1989), Austrália (1989) e a UE (1989) também ocorreram (Champ, 2000). Em 2001, o banimento global da substância foi proposto através da convenção *International Convention on the Control of Harmful Anti-fouling Systems on Ships – AFS/2001* da IMO, que entrou em vigor globalmente em setembro de 2008. No Brasil o uso do TBT foi restrito pela NORMAM-23/DPC.

1.1.2 Presente

As chamadas substâncias anti-incrustantes de terceira geração são compostas por substâncias biocidas metálicos e não-metálicos que foram incorporadas as tintas para proteção contra a bioincrustação. Segundo a diretiva de biocidas (98/8/EC) (EPC, 1998), os biocidas são substâncias ativas que tem a função de destruir, dissuadir, e exercer o controle ou prevenção química ou biológica. Estes são classificados em 23 tipos de produtos diferentes. Os biocidas foram incorporados as tintas anti-incrustantes por ter um potencial para atingir uma gama abrangente de organismos e por ser relativamente fácil de aplicar no casco das embarcações (La Carbona *et al.*, 2010). Atualmente, o número de biocidas utilizados neste mercado soma 19 substâncias: Irgarol 1051, Diuron, Seanine 211 (DCOIT), Clorotalonil, Diclofluanida, Tiram, TCMTB, TCMs Piridina, Trifenilborano Piridina, Cobre Piritiona, Zinco Piritiona, Ziram, Maneb, Óxido Cuproso, Tiocianato de cobre e Naftenato de cobre (Tabela 1).

Tabela 1 - Lista das substâncias anti-incrustantes consideradas no presente estudo.

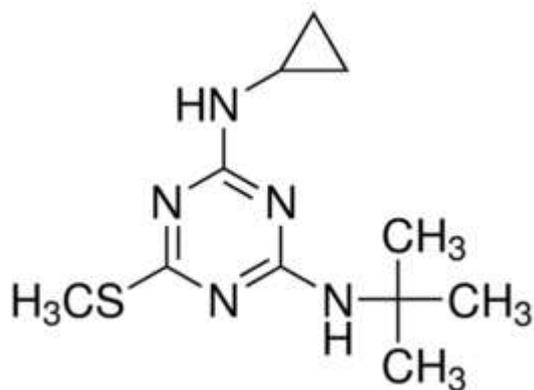
Substância	CAS Number	Fórmula	log K _{OW}	Sinônimo	Registro ANVISA
TBT	688-73-3	C ₁₂ H ₂₈ Sn		-	-
Irgarol	28159-98-0	C ₁₁ H ₁₉ N ₅ S	3,95	<i>Cybutryne</i>	-
Diuron	330-54-1	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O	2,82	DCMU	D25
Seanine 211	64359-81-5	C ₁₁ H ₁₇ Cl ₂ NOS	2,85	DCOIT, Kathon 287, Kathon 930, Duracide I	
Clorotalonil	1897-45-6	C ₈ Cl ₄ N ₂	2,6 – 4,4	<i>Tetrachloroisophthalodinitrile</i>	C18
Diclofluanid	1085-98-9	C ₉ H ₁₁ Cl ₂ FN ₂ O ₂ S ₂	2,8 – 3,7	-	
Tiram	137-26-8	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄	1,7	<i>Tetramethylthiuram disulfide</i>	
Busan	21564-17-0	C ₉ H ₆ N ₂ S ₃		<i>Tolcide 2230, Benthiazole, Superdavloxan, TCMTB</i>	
TCMS piridina	13108-52-6	C ₆ H ₃ Cl ₄ NO ₂ S		-	
Trifenilborano					
Piridina	971-66-4	C ₂₃ H ₂₀ BN		-	
Cobre piritiona	14915-37-8	C ₁₀ H ₈ N ₂ O ₂ S ₂ Cu	2,84	CuPT; Bis(1-hydroxy-1H-pyridine-2-thionato-O,S)copper	
Zinco piritiona	13463-41-7	C ₁₀ H ₈ N ₂ O ₂ S ₂ Zn	0,9	-	
Ziram	137-30-4	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Zn		-	
Maneb	12427-38-2	C ₄ H ₆ MnN ₂ S ₄		-	
Óxido cuproso	1317-39-1	Cu ₂ O		-	
Tiocianato de cobre	1111-67-7	CuSCN		-	
Naftenato de cobre	1338-02-9	C ₂₂ H ₁₄ CuO ₄		CNC;CUNAPSOL(R);CUPRIC NAPHTHENATE;CUPRINOL(R);C URAP 20(R);COPPER NAPHTHENATE;COPPER NAPHTHENATES;COPPER (II) NAPHTHENATE	

Fonte: Castro et al., 2011; Dafforn et al., 2011, Liu et al., 2016.

1.1.2.1 Irgarol 1051

O Irgarol 1051 (2-metiltio-4-*terc*-butilamino-6-ciclopropilamino-*s*-triazina), também conhecido como Cybutryne é uma substância que pertence ao grupo das triazinas e utilizada na agricultura como agrotóxico com o nome de atrazina (Figura 7). Apresenta solubilidade em água (7mg.L^{-1}), $\log K_{ow}$ 3,95 e baixa taxa de degradação na água. De acordo com Yebra e colaboradores (2004), compostos com baixo coeficiente de partição são rapidamente dispersos e diluídos no ambiente aquático, embora esta característica possa significar uma alta biodisponibilidade e, uma maior contaminação. Todavia, substâncias com alto coeficiente de partição levarão a altas concentrações no sedimento (Comber *et al.*, 2002). De acordo com Voulvoulis & Scrimshaw (2002), é provável que o Irgarol seja encontrado em concentrações significativas tanto na coluna de água como no sedimento.

Figura 7 - Fórmula da composição química do Irgarol 1051.



Fonte: Sigma Aldrich <https://www.sigmaaldrich.com>

A substância permanece intacta por até 36 dias em amostras de água e apresenta maior afinidade de partição nos sedimentos (Okamura & Sugiyama 2004). O tempo de degradação do Irgarol pode variar entre 100 dias para águas salobras e 200 dias para águas doces e sedimentos, sendo que em condições anaeróbicas estas taxas podem ser ainda mais lentas (Lam *et al.*, 2006; Tóth *et al.*, 1996). Já nos sedimentos, não é considerado um contaminante persistente (Ranke

& Jastorff, 2000). Entretanto, em condições anaeróbicas, a degradação nos sedimentos é considerada lenta. Em um estudo realizado com base no manual da OECD 301 para testar a degradação da substância, o Irgarol foi considerado um composto que não sofre degradação rapidamente (Thomas, 2001; Tóth *et al.*, 1996; Liu *et al.*, 1999).

Segundo Readman (2006), o Irgarol 1051 foi como anti-incrustante o biocida mais utilizado no mundo. Seu uso foi reportado pela primeira vez em 1993, na França, na região de Côte 'd Azur. A presença do Irgarol em amostras de água do mar esta relacionada com o fluxo de embarcações, sobre tudo em regiões pesqueiras e marinas. Em áreas onde a atividade naval é apenas portuária as concentrações reportadas foram proporcionalmente inferiores (Gough *et al.*, 1994).

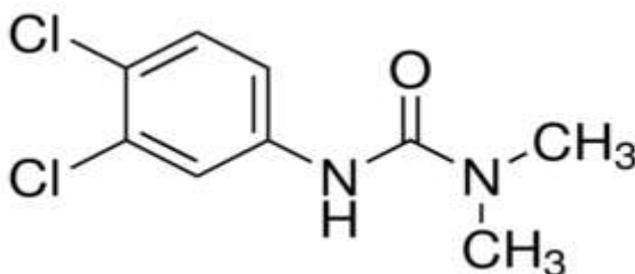
O Irgarol já foi detectado em diversos estuários ao redor do mundo em locais considerados como *hot spots* de contaminação, sempre relacionados a presença da atividade naval. (Carbery *et al.*, 2006; Konstantinou & Albanis, 2004; Readman *et al.*, 1993; Sargent *et al.*, 2000). Liu *et al.*, (2006) reportaram que o Irgarol é capaz de ocasionar efeitos deletérios a espécies não-alvo de algas marinhas, estas causando inibição de crescimento quando expostas a uma concentração de 50 ng.L⁻¹. Em baixas concentrações o Irgarol causa danos a comunidades tanto de microalgas, quanto de macroalgas, corais simbioses, fanerógamas marinhas e indiretamente, a mamíferos herbívoros, como os dugongos (Evans *et al.*, 2000, Scarlett *et al.*, 1999).

O uso do Irgarol como substância anti-incrustante já foi regulado em alguns países da Europa, devido a sua alta toxicidade em baixas concentrações e sua persistência no meio ambiente (Thomas, 2009). Vários estudos científicos já mostraram que este composto causa potenciais efeitos adversos a organismos não-alvo. Os estudos ecotoxicológicos concluíram que a substância é altamente tóxica para as espécies aquáticas sejam elas de água doce ou água salgada. Foi com base nestes estudos que em novembro de 2017 a IMO elaborou um documento com considerações sobre o *Cybutrine* ou Irgarol 1051, Irgarol 1071 and *Irgaguard* D1071. O compilado em questão é uma proposta de emenda a Convenção AFs 2001. O extenso documento traz em seu conteúdo uma vasta relação de efeitos deletérios causados pela substância. Este, sugere que assim como ocorreu anteriormente com o TBT, o Irgarol seja regulado.

1.1.2.2 Diuron

O Diuron (3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea) também conhecido como DCMU (Figura 8), é um herbicida que pertence ao grupo das feniluréias, utilizado na agricultura desde a década de 1950 (Yebra *et al.*, 2004). De acordo com Ferrer (1997), este herbicida vem sendo utilizado como substância anti-incrustante desde a década de 1980. Trata-se de um composto não-iônico e com moderada solubilidade em água ($36,4 \text{ mg.L}^{-1}$) e $\log K_{ow}$ (2,82). Esta substância é estável à reação de oxidação e assim como o Irgarol, também inibe a fotossíntese (Harino & Langston, 2009). Sua meia vida no ambiente aquático de acordo com Thomas & Langford (2009) varia ente 14 a 27 dias.

Figura 8 - Fórmula da composição química do Diuron.



Fonte: Sigma Aldrich www.sigmaaldrich.com

Este herbicida é um composto que está registrado em muitos países, incluindo os Estados Unidos da América. No Brasil, substância esta regulada pela ANVISA sob o número D25. O Diuron é seletivo para ervas daninhas de folhas largas e algumas gramíneas anuais. Pertence ao grupo dos herbicidas ureia e é prontamente absorvido através do sistema radicular das plantas e menos facilmente através das folhas e caules. É usado em muitas situações agrícolas, controle geral de plantas daninhas em valas e drenos de irrigação e em áreas não agrícolas (áreas de passagem de trens, comerciais e industriais) e frequentemente usado em combinação com outros herbicidas como bromacil e hexazinone (Australian Government, 2011).

Na Europa, o cancelamento do registro do Diuron pela União Europeia entrou m discussão (Jornal Oficial da União Europeia de 2007). O seu uso foi restrito na Suécia, com uso

em aterros ferroviários banidos após 1994 (Torstensson *et al.* 2002). Tal medida foi adotada após um incidente no qual a água de irrigação foi contaminada por pesticidas utilizados para conter as ervas daninhas nas ferrovias. As Ferrovias Alemãs suspenderam o uso do Diuron para controle de plantas daninhas em linhas ferroviárias em 1996 (documento Escopo APVMA). O parlamento federal alemão subseqüentemente impôs uma proibição legal do uso de Diuron nas ferrovias, devido aos altos níveis de diuron nas águas subterrâneas (Australian Government, 2011).

Diuron também é usado como substância anti-incrustante, altas concentrações na água reportadas na Europa foram associadas as embarcações de lazer (Lamore *et al.*, 2002). Segundo estudos publicados por Voulvoulis *et al.*, (1999) e por Thomas (2001), o Diuron é um composto que não tende a bioacumular, apesar de ter sido detectado em elevadas concentrações na água devido ao processo de sua degradação da água do mar ocorrer de modo lento (Voulvoulis & Scrimshaw, 2002; Evans *et al.*, 2000; Callow & Willingham, 1996).

Os produtos de degradação do Diuron são 1- (3,4-diclorofenil) -3-metilureia e 1- (3,4-diclorofenil) ureia quando em condições aeróbicas, e 1-(3- clorofenil) -3,1-dimetilureia é formado em condições anaeróbicas (Thomas, 2001).

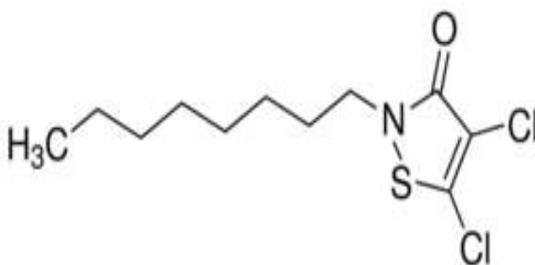
A literatura disponível acerca da toxicidade aguda do Diuron aos organismos marinhos pode ser considerada pequena (Amara *et al.*, 2018). Os efeitos deletérios estudados para a referida substância química foram reportados para a diatomácea *Chaetoceros gracilis* (Koustaftis & Ayoama, 2006), para a macroalga *Hormosira banksii* (Ma *et al.*, 2002). Efeitos deletérios também foram reportados para a ostra *Crassostrea virginica*, para o ouriço *Paracentrotus lividus*, para o copépodo harpaticoida *Nitocra spinipes* e para a *Artemia salina* (Mayer, 1987; Manzo *et al.*, 2006; Karlsson *et al.*, 2006; Koustaftis & Ayoama, 2007).

1.1.2.3 DCOIT (Seanine 211)

O Seanine 211 (Figura 9) é uma mistura de 30% de 4,5-Dicloro-2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona (DCOIT) diluído em xileno. Este biocida, utilizado como fungicida pertence à classe dos isotiazóis e foi inicialmente sintetizado pela *Rohm and Haas*, em 1992. Esse composto foi homologado para ser utilizado como anti-incrustante pela IMO e recebeu registro da Agencia de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) em 1994 (Jacobson & Willingham, 2000).

Por causa da sua baixa persistência no ambiente e baixa toxicidade para os seres humanos quando comparado ao TBT, a Rohm and Haas recebeu o prêmio *Presidential Green Chemical Award* na categoria design de produto químico seguro (Ranke & Jastorff, 2000). O DCOIT apresenta baixa solubilidade em água ($6,5 \mu\text{g.L}^{-1}$), $\log K_{ow}$ (2,85).

Figura 9 - Fórmula da composição química do DCOIT (SeaNine 211).



Fonte: www.sigmaaldrich.com

A degradação da substância na água do mar e nos sedimentos ocorre através da ação dos micro-organismos, sendo pouco significativa a fotólise e a hidrólise durante o processo. Devido ao seu baixo tempo de permanência e alta degradação no ambiente, o DCOIT foi considerado o agente anti-incrustante que ocasionava menores danos ambientais (Jacobson & Willingham, 2000).

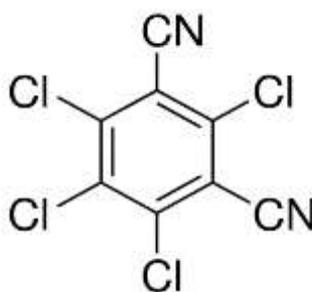
Alguns estudos acerca da toxicidade do Seanine 211 aos organismos marinhos foram observados efeitos deletérios em crustáceos (Willemsen *et al.*, 1998; Jacobson & Willingham, 2000), moluscos (USEPA, 2000; Bellas, 2006), equinodermos (Kobayashi & Okamura, 2002), tunicados (Bellas, 2006) e em teleósteos (USEPA, 2000; Cima *et al.*, 2008b).

1.1.2.4 Clorotalonil

O Clorotalonil (2,4,5,6-tetracloroisofталонitrila) (Figura 10) é um organoclorado que pertence ao grupo das isofталонitrilas, que é utilizado como fungicida a mais de 30 anos na indústria mundial (Voulvoulis, 1999). De acordo com o documento da USEPA (1999), este

pesticida pode ser biodisponibilizado as águas superficiais através da lixiviação do solo provocados pela chuva, pelo seu uso pulverizado ou através da deposição atmosférica, e por consequência, impactando a biota aquática. Esta substância é utilizada como um booster em tintas anti-incrustantes, como alternativa ao uso do TBT, resultando num grande potencial de contaminação em água e sedimentos marinhos (Voulvoulis *et al.*, 2000; Voulvoulis *et al.*, 2002).

Figura 10 - Fórmula da composição química do Clorotalonil.



Fonte: www.sigmaaldrich.com

O fungicida em questão apresenta baixa solubilidade em água ($0,9 \text{ mg.L}^{-1}$), fotodegradável, com $\log K_{ow}$ entre 2,64 - 4,28 (Caux *et al.*, 1996), sua meia vida na água do mar é de até 4 semanas, já nos sedimentos a persistência do composto pode ser de até 3 meses (Walker & Jurado-Exposito, 1998). Poucos são os estudos que relacionam a presença do Clorotalonil no ambiente a utilização de tintas anti-incrustantes. No Brasil o produto é regulado pela ANVISA o seu número é o C18.

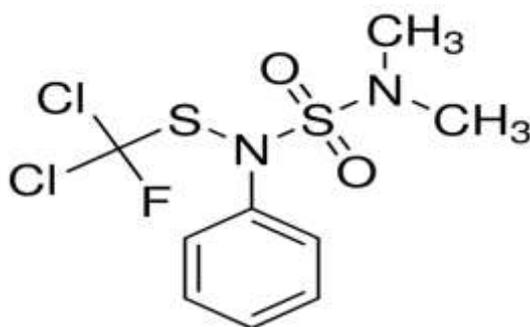
O clorotalonil é uma substância que pode ser extremamente tóxica a $CL_{50_{96h}}$ para peixes variou de $8,2-76 \mu\text{.L}^{-1}$, dependendo da espécie e das condições de exposição (Ernst *et al.*, 1991; Davies *et al.*, 1994). Este, também pode bioacumular no tecido do peixe como reportado por (Tsuda *et al.*, 1992). Existem alguns estudos da ecotoxicidade do clorotalonil para alguns organismos marinhos, como microalgas (Castro *et al.*, 2011), crustáceos (Armstrong *et al.*, 1976; USEPA, 2000), moluscos (Mayer *et al.*, 1987; Ernst *et al.*, 1991), tunicados (Bellás, 2006) e teleósteos (Mayer *et al.*, 1987; USEPA, 2000; Yokohama *et al.*, 1988; Davies *et al.*, 1994; Cima *et al.*, 2008; Castro *et al.*, 2011).

1.1.2.5 Diclofluanida

A Diclofluanida (N,N-Dimetil-N-fenil-N-(diclorofluorometilthio) sulfamida) é um composto organoclorado, possui baixa solubilidade em água ($0,006 \text{ mg.L}^{-1}$) e $\log K_{ow}$ (3,7) (Figura 11). Apresenta uma alta taxa de degradação na água, sofrendo rapidamente hidrólise para N0-dimetil-N-fenil-sulfamida (DMSA) (Hamwijk *et al.*, 2005). Sua meia vida na água do mar é inferior a 20 h (Callow & Finlay, 1995; Thomas *et al.*, 2002). Segundo Voulvoulis *et al.*, (2000), quanto a sua presença nos sedimentos, poucos dados estão disponíveis, talvez devido à rápida transformação da diclofluanida em DMSA, embora alguns estudos já tenham detectado a presença desta substância em sedimentos marinhos. Estando adsorvido aos sedimentos marinhos a meia vida do diclofluanida é inferior a 10h (Thomas *et al.*, 2010).

Quando associados a partículas de tintas, a degradação da substância também ocorre de modo rápido ($t=1/2 = 1,4$ dia) (Thomas *et al.*, 2003). A diclofluanida degrada-se em DMSA, diclorofluorometano, n-diclorofluorometiltionanilina e por fim anilina (Thomas *et al.* 2002, 2003). Comparados com outras substâncias utilizadas como alternativa anti-incrustante o TBT, a diclofluanida tem toxicidade inferior, no entanto, alguns estudos reportaram efeitos adversos à biota (Wang *et al.*, 2011; Lee *et al.*, 2011). O desenvolvimento embrio-larval do ouriço *Glyptocidaris crenularis* foi afetado quando exposto ao contaminante (Xu *et al.*, 2011).

Figura 11 - Fórmula química do Diclofluanida.

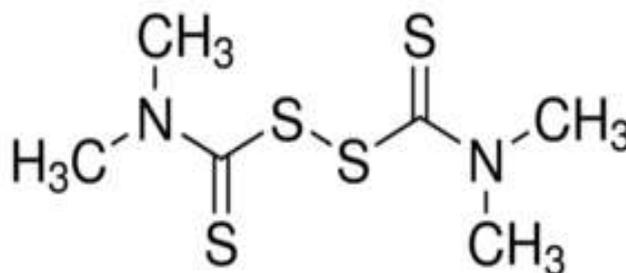


Fonte: www.sigmaaldrich.com

1.1.2.6 Tiram

O Tiram (Tetrametiltiuramdissulfida) (Figura 12) pertence ao grupo dos ditiocarbamatos e é um fungicida utilizado na agricultura, no tratamento de folhas e sementes. Também pode ser utilizado na indústria da borracha, como agente de vulcanização e encontrado no ambiente através de processos de oxidação de outros dois compostos, o Ziram e o Derbam (Cereser *et al.*, 2001). A solubilidade em água é considerada moderada (30 mg.L^{-1}) e \log de K_{ow} (1,7), sua persistência no ambiente é influenciada pelo pH e sua degradação ocorre através de hidrólise e fotólise (Cereser *et al.*, 2001). Sua meia vida no ambiente depende do pH, inferior a 24h com pH 9 e de 77 dias com o pH de 5. No que tange à fotodegradação, a meia vida da substância é de 8,8 h com o pH de 5,5, ou seja, quando exposto a irradiação solar o Tiram diminui significativamente sua persistência no ambiente aquático (Sakkas *et al.*, 2006). Quanto a sua toxicidade a organismos aquáticos, apenas organismos de água doce foram reportados a literatura até o momento, desde invertebrados a vertebrados.

Figura 12 - Fórmula da composição química do Tiram.



Fonte: www.sigmaaldrich.com

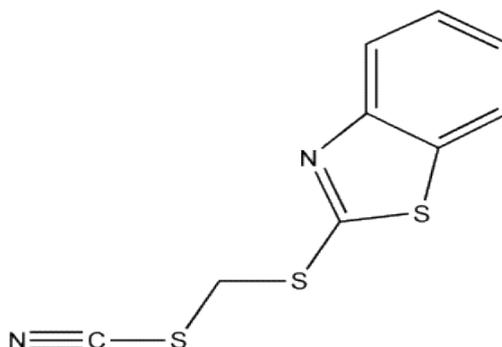
1.1.2.7 TCMTB (BUSAN)

O TCMTB (Figura 13), também conhecido como Busan (2-(tiocianometiltio)benzotiazol) pertence ao grupo dos tiazóis, que além do seu uso como anti-

incrustante é amplamente difundido como herbicida na agricultura. Pode ser encontrado também como fungicida na preservação da madeira e na indústria do couro (Okamura & Mieno, 2006). Esta substância apresenta moderada solubilidade em água (45 mg.L^{-1}) e $\log K_{ow}$ (3,3). Sua degradação na água ocorre através da fotólise (1,5 a 3,9h), o que contribui para uma baixa persistência em ambientes aquáticos.

No que se refere a toxicidade do composto para os organismos aquáticos, em estudo realizado por Fernandez-Alba *et al.*, (2002), o TCMTB atua na inibição do transporte de elétrons a nível mitocondrial. Neste mesmo estudo, efeitos deletérios foram reportados para a fotobactéria *Vibrio fisheri*.

Figura 13 - Fórmula química do TCMTB (Busan).



Fonte: <http://www.pesticideinfo.org>

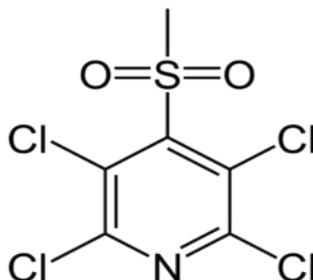
1.1.2.8 TCMS Piridina (Densil)

O TCMS Piridina ((2,3,5,6-tetracloro-4metilsulfonil) piridina) (Figura 14) é um fungicida que passou a ser utilizado na indústria de anti-incrustantes há pouco tempo, mas é amplamente difundido na indústria têxtil e de couro. Trata-se de uma substância pouco explorada pela ciência, mas sabe-se que esta apresenta baixa solubilidade na água ($2,5 \mu\text{g.L}^{-1}$). É uma substância que foi caracterizada como um potente inibidor da cadeia respiratória, capaz de bloquear a produção de ATP (Adenosina Trifosfato) a nível mitocondrial, ocasionando morte celular (Bragadin *et al.*, 2007).

Os efeitos deletérios do TCMS já foram reportados por (Konstatinou & Albanis, 2004; Huh *et al.*, 2001; Voulvoulis *et al.*, 2002), e alguns estudos realizados em laboratório (Karlsson

& Eklund, 2004; Sabev *et al.*, 2004). A substância causa efeitos em colônias de ascídias em concentrações superiores a 10µM (Menin *et al.*, 2008a; Menin *et al.*, 2008b).

Figura 14 - Fórmula da composição química do TCMS Piridina (Densil).

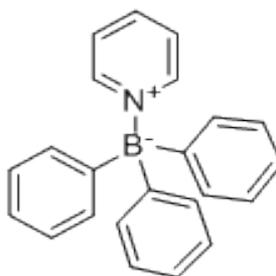


Fonte: <https://www.sigmaaldrich.com/>

1.1.2.9 Trifelinborano Piridina (TPBP)

O Trifenilborano Piridina (Figura 15) é uma substância conhecida desde 1960 e é utilizada em produtos com potencial bactericida e antifúngica. Esta, é utilizada como anti-incrustante desde 1993 no Japão. Sua solubilidade na água é considerada baixa (cerca de 1 mg/L), sua degradação ocorre através de hidrólise e fotólise e a meia vida na água é inferior a 34 dias (Sakkas *et al.*, 2001). Poucos estudos sobre a toxicidade desta substância estão disponíveis, a CL50_{72h} média do TPBP para a *Artemia salina* sendo de acordo com estudo realizado por Okamura *et al.*, (2009).

Figura 15 - Fórmula da composição química do Trifenilborano Piridina.

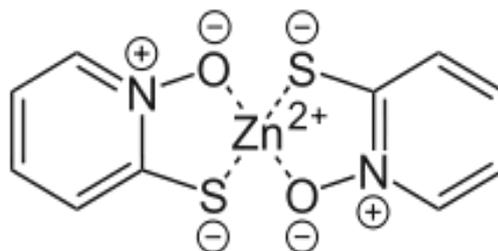


Fonte: https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_US_CB3322806.aspx

1.1.2.10 Zinco Piritiona (ZnPt)

O Zinco Piritiona (Zinco, bis-(hidroxi-2(H)-piridinationato-O, S)) (Figura 16) é utilizado como biocida a mais de 50 anos, na agricultura é utilizado como bactericida e fungicida, e também pode ser encontrado na indústria de cosméticos (presentes em produtos de combate a dermatite seborréica) (Doose *et al.*, 2004). A solubilidade em água é de 6mg.L^{-1} e sua degradação ocorre através da fotólise, hidrólise ou atividade microbiana, o que torna a meia vida desta substância no meio ambiente curta sendo de aproximadamente 15 minutos (Sakaas *et al.*, 2006). Quando associado ao cobre, ferro ou manganês pode sofrer transformação química, dependendo da concentração presente no ambiente, podendo converte-se em Cobre Piritiona (Harino *et al.*, 2009).

Figura 16 - Fórmula da composição química do Zinco Piritiona.

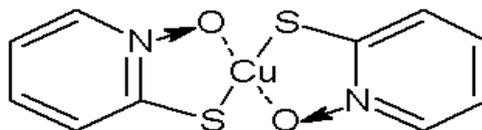


Fonte: <http://qnint.s bq.org.br>

1.1.2.11 Cobre Piritiona

O Cobre Piritiona (Cobre, bis (1, hidroxi-2(1H)-piridinationato-O,S)) (Figura 17), assim como o Zinco Piritiona é utilizado como biocida a mais de 50 anos e possui aplicações como bactericida e fungicida (Doose *et al.*, 2004). A sua solubilidade em água é inferior a 1mg.L^{-1} e a degradação ocorre através da fotólise, da hidrólise e pela atividade microbiana. A substância pode ser facilmente encontrada em sedimentos, como observado em áreas portuária na costa Norte do Vietnã (Harino *et al.*, 2006). No que se refere a sua toxicidade, Castro *et al.*, (2011) atribuíram a escassez de dados sobre a toxicidade da substância a sua degradação no ambiente.

Figura 17 - Fórmula química do Cobre Piritiona.

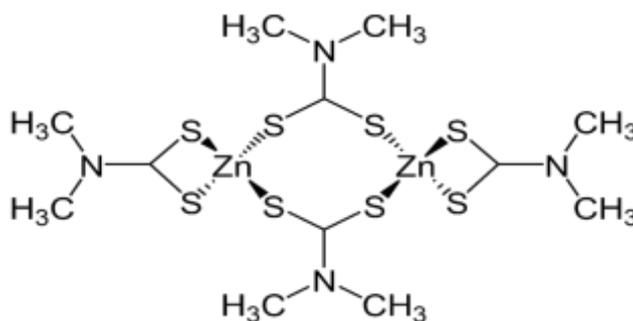


Fonte: <http://www.regenchem.com/>

1.1.2.12 Ziram

O Ziram (Zinco dimetilditiocarbamato) (Figura 18) é uma substância que pertence ao grupo dos carbamatos é utilizado como fungicida para a proteção de frutos e sementes e na indústria da borracha. Sua solubilidade em água é considerada moderada (17 mg.L^{-1}) com $\log K_{ow}$ (1,23). Trata-se de uma substância extremamente suscetível a fotólise, hidrólise e biodegradação, seu tempo de permanência no ambiente é de até 18 dias (van Wezel & van Vlaardingen, 2004).

Figura 18 - Fórmula química estrutural do Ziram.

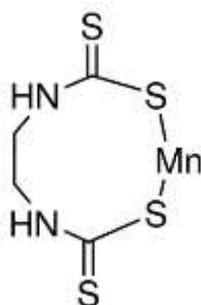


Fonte: www.wikidata.org/wiki/Q205562

1.1.2.13 Maneb

O Maneb ([etileno-bis-(ditiocarbamato) manganês] polimérico) (Figura 19) é um composto que pertence à classe dos ditiocarbamatos poliméricos, além de seu uso como tinta anti-incrustante, também é utilizado na agricultura como fungicida. Sua solubilidade em água é considerada moderada (6 mg.L^{-1}) (Agarwal *et al.*, 2005). Esta substância é degradada através de fotólise e hidrólise, podendo permanecer no ambiente por aproximadamente 10,5 horas (Okamura & Mieno, 2006).

Figura 19 - Fórmula química do Maneb.



Fonte: www.sigmaaldrich.com

1.1.2.14 Tiocianato de Cobre, Óxido Cuproso e Naftenato de Cobre

Os Compostos cúpricos tais como Tiocianato de cobre, Oxido Cuproso e Naftenato de cobre foram homologados pela IMO para utilização como substâncias anti-incrustantes (Okamura & Mieno 2006). O uso dessas substâncias foi impulsionado pelo banimento dos compostos organoestânicos como anti-incrustantes. A maioria dos produtos que se encontram no mercado mundial atualmente utilizam o cobre associado a um ou mais biocidas, potencializando os efeitos dos biocidas utilizados. As propriedades toxicológicas, bem como seus possíveis efeitos deletérios à biota, já foram citadas anteriormente.

1.1.3 Futuro

Assim como o TBT, os biocidas mencionados acima causam efeitos adversos a biota. Vários estudos já foram realizados por diversos grupos de pesquisa em todo o mundo. É inegável que há evidências de que os biocidas agora utilizados como anti-incrustantes também são nocivos a biota. O mercado das tintas anti-incrustantes com o banimento do TBT precisou caminhar para minimizar os impactos, e começar a trilhar o caminho para desenvolver novos anti-incrustantes, e que estes não sejam nocivos a biota. Trata-se de uma tarefa muito complicada, pois o TBT foi o sistema mais eficiente já utilizado até hoje.

Os atuais anti-incrustantes comercializados sem biocidas sofrem de uma série de inconvenientes e representam apenas uma pequena porção do mercado de tintas navais (Finnie & Williams, 2010). Num futuro próximo, é provável que a quarta geração de anti-incrustantes sejam baseados em biocidas “ecologicamente corretos” (biocidas com baixa toxicidade e meia-vida curta no ambiente (Thomas & Brooks, 2010). De acordo com Callow & Callow (2011), as pesquisas estão sendo direcionadas para a descoberta ou aprimoramento de novos revestimentos não tóxicos, como alternativas aos usados atualmente.

O maior desafio no mercado das tintas anti-incrustantes é desenvolver um revestimento que seja resistente a um maior número de organismos, e que esses possam ser facilmente retirados da superfície hidrodinamicamente. Neste sentido, os revestimentos sintéticos com estruturas anfifílicas demonstraram um potencial significativo em muitos estudos recentes. Foi sugerido que os revestimentos anfifílicos resistem à fixação dos primeiros organismos que aderem a estrutura para posterior fixação permanente (Krishnan, Ayothei *et al.*, 2006; Weinman *et al.*, 2009; Callow & Callow, 2011).

Tecnologias anti-incrustantes que não apresentem toxicidade para os organismos precisam ser desenvolvidas. Em 1972 pesquisadores americanos foram os primeiros a patentear um anti-incrustante com base de silicone (Chaudhari & Muralidhar, 2017). Neste sentido as tintas com base de silicone têm sido testadas como anti-incrustante para os organismos macro-incrustantes, quando as condições hidrodinâmicas são favoráveis (Yebra *et al.*, 2004; Holland *et al.*, 2004). O revestimento anti-incrustante de silicone não impediu a incrustação, mas pode ajudar na redução da adesão dos organismos na superfície. No entanto, quando combinado com silício e flúor, o desempenho do silicone melhorou substancialmente. De acordo com estudo desenvolvido por Chen *et al.*, (2010), a resina acrílica modificada tendo como base silicone e

monômeros de flúor orgânicos apresentou melhores resultados quanto suas propriedades anti-incrustantes.

Alguns pesquisadores tentam desenvolver substâncias anti-incrustantes com base em propriedades naturais observados nos organismos, como é o caso de algumas enzimas e metabólitos que são secretados e apresentam baixa toxicidade. Estas propriedades foram observadas em fungos, esponjas e algumas bactérias (Tsoukatou *et al.*, 2007; Xiong *et al.*, 2009; Limna *et al.*, 2009). De acordo com Chaudhari & Muralidhar (2017), as funções do uso das enzimas com finalidade anti-incrustantes podem ser divididas nas seguintes categorias: as que degradam o estabelecimento adesivo, as que prejudicam a formação do biofilme, as que geram biocidas e por fim as que interferem na comunicação intra-celular.

As proteases são enzimas que dificultam o estabelecimento dos organismos no biofilme, estas podem hidrolisar ligações peptídicas em locais diferentes. Esta propriedade foi observada na inibição do estabelecimento de organismos macro-incrustantes como: os esporos da *Ulva*, cracas e briozoários (Dobretsov *et al.*, 2007; Chiovitti *et al.*, 2003). Quanto ao estabelecimento do biofilme, o método anti-incrustante proposto para romper a matriz do biofilme é de natureza complexa e foi considerado inviável (Chaudhari & Muralidhar 2017).

Já as enzimas capazes de gerar metabolitos que podem ser utilizados como biocidas, presentes em alguns organismos marinhos não deveriam ser classificados como toxinas e sim como inibidores. Por fim, existem enzimas que atuam em interações intra-celulares dificultando o estabelecimento de bactérias para a fixação do biofilme e posterior estabelecimento dos macro-incrustantes (Krug, 2006). Anti-incrustantes com base em enzimas naturais enfrentam alguns entraves para sua utilização em larga escala, sendo o primeiro deles a produção em larga escala destes produtos, que teria custos elevados. Segundo é preciso encontrar condições de temperatura e salinidade que sejam consideradas ótima para que o método seja efetivo e terceiro é imprescindível ter uma matriz que seja compatível com as enzimas, para que estas sejam efetivas (Chaudhari & Muralidhar, 2017).

Nesse cenário extremamente complexo, como avaliar no presente e no futuro o risco ecológico dessas diversas abordagens diferentes? Certamente, será preciso um imenso esforço de pesquisa bibliográfica, de organização e de tratamento dos dados. Este será o tema do próximo capítulo.

2 AQUISIÇÃO, ORGANIZAÇÃO E TRATAMENTO DOS DADOS

Teorias acerca da recuperação da informação se originaram muito antes dos problemas desencadeados pela explosão do acesso, após a segunda-guerra. Otlet (1934) e Bush (1945), já explanavam suas inquietações diante do crescimento exponencial da massa de documentos e traçaram propostas que possibilitariam solucionar este problema no futuro. Este fenômeno acabou por gerar muita informação e estas não tinham como serem acessadas num outro momento. Diante desta situação a dificuldade que antes estava na pouca disponibilidade das informações, passou a ser o acesso a essa enorme gama de informações produzidas (Miranda & Simeão, 2002; Oliveira, 2005).

O processo de avaliação da ciência não é algo recente. A pesquisa bibliográfica tem papel fundamental disseminação das informações entre os pesquisadores (Sayers *et al.*, 1990; Butkovich, 1996). Esta permite identificar, conhecer e acompanhar o desenvolvimento de pesquisas, bem como as suas novas perspectivas (Noronha & Ferreira, 2000). Os periódicos são um dos canais mais utilizados para a comunicação de resultados de pesquisa, através deles, o pesquisador publica sua pesquisa em formato de artigo para expor ideias, garantir a propriedade científica e ser avaliado pelos pares (Targino & Garcia, 2000). Segundo Rousseau (1998), são premissas para usar periódicos como veículo de progresso na ciência: projetos inovadores, publicação dos resultados destes projetos, avaliação através dos pares, número de citações.

Historicamente, as premissas do conceito de bibliometria remontam ao início do século XIX, evoluindo em termos de fundamentos, técnicas e aplicações dos métodos bibliométricos. Tague-Sutcliffe (1994) cita, entre eles White e McCain (1989), por limitar o alcance do conceito de bibliometria ao estudo quantitativo da literatura, conforme esta se reflita nas referências bibliográficas, e Brookes (1990) por concebê-la mais relacionada com os estudos da atividade bibliotecária. Por sua vez, Rostaing (1996) relembra dois postulados implícitos em qualquer método de análise bibliométrica:

“Primeiro postulado - um escrito científico é produto objetivo da atividade de um pensamento, o que significa no contexto científico que a publicação é uma representação da atividade de pesquisa de seu autor. Nesse sentido, o esforço maior do autor é de persuadir os outros cientistas de que suas descobertas, seus métodos e técnicas são particularmente pertinentes e o modo de comunicação escrita fornecerá todos os elementos técnicos, conceituais, sociais e econômicos que o autor procura afirmar ao longo de sua argumentação.

Segundo postulado - a atividade de publicação científica é uma perpétua confrontação entre as próprias reflexões do autor e seus conhecimentos, adquiridos pela leitura dos trabalhos emanados de outros autores. Consequentemente, a publicação científica torna-se o fruto de

uma comunicação de pensamentos individuais e coletivos. Os pesquisadores, para consolidar sua argumentação, fazem frequentemente referência aos trabalhos de outros pesquisadores que são objeto de consenso na comunidade científica. Portanto, seja essa relação direta ou indireta, reconhecida ou dissimulada, consciente ou inconsciente, concordante ou discordante, existe uma relação entre todos os trabalhos científicos publicados. (Rostaing, 1996, p.16).”

A análise bibliométrica antecede o advento do *Institute for Scientific Information* (ISI) – antes *Thomson Scientific* e atualmente *Thomson Reuters*. No entanto, de acordo com Jacobs (2010) o acesso eletrônico online a essas bases de dados (*Science Citation Index*, *Social Sciences Citation Index*) e seus indicadores de impacto (JIF) teve um efeito catalisador sobre a popularidade, alcance e pretensão das pesquisas bibliométricas para além da comunidade informacional. Esses aspectos já haviam sido sinalizados por pesquisadores canadenses em um relatório sobre a utilização da análise bibliométrica nas ciências humanas e sociais:

[...] a bibliometria tem sido amplamente utilizada até a chegada das ferramentas desenvolvidas pelo Instituto para Informação Científica (Thomson ISI agora) e a investigação de seu fundador, Eugene Garfield. As bases de dados da Thomson ISI, por meio de seu arquivamento sistemático de artigos de periódicos selecionados entre os mais citados ou de maior prestígio, reduziu significativamente o esforço necessário para realizar análises bibliométricas. (Archambault & Vignola Gagné, 2004, p.1).

Segundo Jacobs (2010), a cientometria é considerada como o estudo dos aspectos quantitativos da ciência como disciplina ou atividade econômica. Faz parte da Sociologia da Ciência e tem aplicação na formulação de políticas científicas. Envolve estudos quantitativos das atividades científicas, incluindo entre outros, a publicação, e em certa medida pode se sobrepor a bibliometria.

No entanto, frente ao enorme volume de dados disponibilizados atualmente no mundo da ciência, Ball (2006) questionou sobre quem no ambiente científico é capaz e está disposto a fornecer dados bibliométricos como um serviço para os gestores de ciência de forma interdisciplinar e independente de seus próprios interesses científicos. Na argumentação proposta pelo autor, os profissionais da informação se encontram em uma posição favorável para lidar com estes volumes de dados e filtrar informações confiáveis a partir deles. Butler (2010) comenta que o uso de ferramentas de pesquisa quantitativa de avaliação, muitas das quais podem ser caracterizadas como “bibliometria”, está se tornando cada vez mais generalizada no ensino superior – rankings de universidade, fatores de impacto dos periódicos, para citar apenas alguns.

Com base no levantamento bibliográfico preliminar, constatamos que existe um vasto número acerca dos anti-incrustantes, no entanto, os dados já publicados precisavam ser observados sob uma nova perspectiva de análise. A proposta consistiu em concatenar o maior número de dados que fossem possíveis de extrair de cada publicação utilizada como referência para o desenvolvimento do trabalho. A análise conjunta dos dados já publicados, nos permitirá observar de modo mais amplo e geral como a toxicidade dos anti-incrustantes nos mais diferentes táxons se comporta.

2.1 Abordagem Metodológica

2.1.1 Obtenção dos dados

A metodologia proposta para a execução da tese consistiu na realização de três etapas: Levantamento bibliográfico, Compilação e organização e Análise dos dados. A etapa inicial deste trabalho, tida como primordial, foi realização do levantamento bibliográfico. Um dos critérios estabelecidos para a composição da base de dados foi utilizar apenas revistas de editoras indexadas no portal de periódicos da CAPES, tais como Science Direct[®], Springer[©], SciELO. Estas bases de dados somadas hoje totalizam 5.646 periódicos, sendo 4.039 *journals* do Science Direct[®], 322 do Springer[©] e 1.285 do SciELO. Não foi utilizado nenhum dado pertencente a literatura cinza e ou qualquer outro tipo de base de dados, uma vez que, o nosso alvo era a literatura mais qualificada disponível acerca do tema.

A pesquisa bibliográfica teve seu início em junho de 2014 e foi encerrada em dezembro de 2016, totalizando 30 meses de buscas. Foi necessário realizarmos uma delimitação no tempo de obtenção dos artigos a serem consultados para que as análises pertinentes pudessem ser processadas. Afinal, diariamente novas publicações tornam-se disponíveis e precisávamos delimitar o tempo de obtenção do material a ser triado neste primeiro momento. Para que fosse possível haver tempo hábil para completar as outras fases propostas no trabalho. Visto isso, para a realização da busca bibliográfica, foram utilizadas palavras-chave como forma de facilitar a triagem dos artigos disponíveis. Estas, foram baseadas nos nomes comerciais e químicos de cada uma das substâncias utilizadas como anti-incrustante seguidos da palavra em inglês *toxicity* (exemplo Irgarol *toxicity* e Irgarol *effects*). Toda busca utilizando termos chaves

foi realizada em inglês, por essa ser a língua universal no meio de publicações científicas. Abaixo temos uma tabela com o número de artigos em cada uma das bases de buscas supracitadas. Apenas artigos com dados ecotoxicológicos para matrizes salinas e salobras foram utilizadas no presente estudo (Tabela 2).

Tabela 2 - Lista de palavras-chave utilizados para a busca bibliográfica, nas principais bases de dados indexadas no Periódicos das CAPES.

Palavra-chave	<i>Science Direct</i>	<i>Springer Link</i>	Scielo
<i>Anti-foulings</i>	25.681	1.967	13
<i>Anti-foulings toxicity</i>	9.727	649	0
<i>Anti-foulings biocides</i>	1.717	1.773	0
TBT	10.354	14.909	45
TBT <i>toxicity</i>	3.955	1.352	1
TBT <i>effects</i>	6.712	5.224	10
Irgarol	638	294	3
Irgarol <i>toxicity</i>	511	231	0
Irgarol <i>effects</i>	531	279	1
Diuron	5.445	3.445	201
Diuron <i>toxicity</i>	43	1.449	16
Diuron <i>effects</i>	4.105	2.874	33
<i>Seanine</i>	33	17	0
<i>Seanine toxicity</i>	28	13	0
<i>Seanine effects</i>	27	16	0
DCOIT	114	47	0
DCOIT <i>toxicity</i>	77	21	0
DCOIT <i>effects</i>	90	35	0
<i>Chlorotalonil</i>	47	27	12
<i>Chlorotalonil toxicity</i>	35	9	0
<i>Chlorotalonil effects</i>	25	24	6
<i>Dichlofuanid</i>	25	9	0
<i>Dichlofuanid toxicity</i>	12	4	0
<i>Dichlofuanid effects</i>	21	7	0
<i>Tiram</i>	153	104	28
<i>Tiram toxicity</i>	39	13	0
<i>Tiram effects</i>	67	64	6
<i>Busan</i>	20.062	14.551	3
<i>Busan toxicity</i>	2.828	1.093	0
<i>Busan effects</i>	9.951	9.913	0

<i>TCMS pyridine</i>	900	50	0
<i>Triphenylborane pyridine</i>	132	53	0
<i>Triphenylborane pyridine toxicity</i>	43	17	0
<i>Triphenylborane pyridine effects</i>	90	46	0
<i>Copper pyritione</i>	1	0	0
<i>Copper pyritione toxicity</i>	1	0	0
<i>Copper pyritione effects</i>	1	0	0
<i>Zinc pyritione</i>	2	1	0
<i>Zinc pyritione toxicity</i>	2	0	0
<i>Zinc pyritione effects</i>	2	1	0
<i>Ziram</i>	925	653	8
<i>Ziram toxicity</i>	656	314	1
<i>Ziram effects</i>	700	495	1
<i>Maneb</i>	1.719	1.478	7
<i>Maneb toxicity</i>	1.257	671	0
<i>Maneb effects</i>	1.421	1.171	1
<i>Copper Oxide</i>	380.979	122.829	140
<i>Copper Oxide toxicity</i>	100.035	21.695	6
<i>Copper Oxide effects</i>	230.125	104.308	14
<i>Thyocyanate Copper</i>	9.819	9	0
<i>Thyocyanate Copper toxicity</i>	3.253	2	0
<i>Thyocyanate Copper effects</i>	6.143	8	0
<i>Copper Naphtanate</i>	19	2	0
<i>Copper Naphtanate toxicity</i>	3	1	0
<i>Copper Naphtenate effects</i>	19	2	0

Após a separação bibliográfica, foi realizado um controle de qualidade acerca das informações contidas nas publicações, apenas artigos com: ensaios realizados em condições de laboratório adequadas, exposição aos contaminantes isoladamente, parâmetros de efeitos e tempo de exposição discriminados e matriz ambiental salina ou salobra. Critérios semelhantes a estes foram propostos por Martins *et al.*, (2017). Todas as informações contidas em cada um dos artigos utilizados foram extraídas a fim de utilizar ao máximo todos os resultados disponíveis. Artigos considerando as interações ecotoxicológicas entre as misturas serão utilizados como parâmetro de referência para avaliarmos o nosso modelo proposto. Pois são poucas as publicações que abordam os efeitos das substâncias combinadas. No entanto, com os

dados obtidos por nós realizaremos algumas simulações de como essas misturas poderiam interagir na natureza.

Os parâmetros ecotoxicológicos analisados aqui foram a toxicidade crônica e a toxicidade aguda envolvendo várias espécies em fases distintas de seu ciclo de vida. Segundo Chapman (2000) geralmente a primeira rota de exposição a toxicidade é a fase aquosa, por isso rotineiramente os testes de toxicidade são baseados em concentrações de efeito presentes na água ou nos sedimentos.

Durante o período de triagem do material para a construção da base de dados, diversos foram os problemas detectados na bibliografia consultada, inclusive em revistas de elevado fator de impacto. No total, foram selecionados para extração dos dados 261 artigos dentro dos critérios acima mencionados.

2.1.2 Compilação dos dados

A segunda etapa consistiu na organização dos dados extraídos de cada um dos artigos selecionados numa planilha do programa *Microsoft Excel*[®], denominada de Efeitos Ecotoxicológicos (EE) foi organizada do seguinte modo:

- 1 – Coluna de referência com o anti-incrustante estudado;
- 2 – Táxon do organismo teste, este baseado no critério ecológico adotado em estudo anterior realizado na Baía de Ilha Grande em Angra dos Reis - RJ (Creed *et al.*, 2007) e ampliada para esse estudo, pois em ecotoxicologia todos os táxons são estudados. Os táxons utilizados no presente estudo foram (*Schizomicophyta, Cyanophyta, Microalgae, Macroalgae, Porifera, Cnidaria, Annelida, Mollusca, Crustacea, Echinodermata e Chordata*). A importância da ecologia no estudo da avaliação dos impactos ambientais também foi amplamente discutida por Chapman (2002). Ainda de acordo com o autor os organismos-teste são escolhidos com base em sua importância econômica e ecológica. Para obtenção de previsões mais realistas e para avaliações locais mais acuradas, é recomendado realizar testes com espécies-chave. A espécie escolhida para o estudo deve ser definida com base nos estudos de comunidade. Atualmente utilizamos organismos-teste que possam ser facilmente encontrados, no entanto não deveríamos hesitar em testar outros organismos, mesmo que seja necessário um maior esforço (Chapman 2002).

Callow (1996), observou que “o estado de algumas espécies nas comunidades pode ser mais importante do que efeitos em um grande número de espécies para a estrutura e função da comunidade.” Duas características que não são comumente consideradas para teste de toxicidade, mas que deveriam ser, são a possibilidade do organismo-teste de ser testado com outras espécies e que os parâmetros avaliados sejam ecologicamente e toxicologicamente relevantes. Devemos concentrar os esforços na realização dos testes no laboratório ou campo, conforme apropriado. Curvas dose-resposta podem ser a exceção e não a regra (Chapman, 1998, 2000b); não devemos nos afastar dessa realidade (Chapman, 2002). As condições estabelecidas no experimento em laboratório não podem reproduzir e nunca reproduzirão perfeitamente as condições de campo. Os testes de laboratório tanto podem ser pouco ou muito protetivos (Chapman, 2000).

- 3 – Espécie utilizada no estudo;
- 4 – Efeito observado no teste;
- 5 – Duração do teste e fase do ciclo de vida;
- 6 – Período de Amostragem (início e fim);
- 7 – Local, país e coordenadas geográficas;
- 8 – *Imposex* (número de fêmea analisadas, percentual mínimo, médio e máximo e percentual de fêmeas estéreis);
- 9 – Unidade de medida utilizada;
- 10 – Concentração nos tecidos (mínimo, médio e máximo);
- 11 – Órgão analisado;
- 12 - Concentrações de efeitos ecotoxicológicos (CENO, LOEC, CEO, CE50, C10, CL50);
- 13 – Referência bibliográfica de cada dado reportado;
- 14 – Conversão dos dados reportados para unidade nM.

A planilha tem um total de 30 colunas e cerca 740 linhas foram inseridas para análise. Aqui serão apresentados dados de ecotoxicidade. Os demais dados de *Imposex* e concentrações reportadas nos tecidos serão posteriormente avaliadas.

Já as Planilhas de Concentrações na água e Concentrações nos sedimentos apresentaram o seguinte modo de organização:

- 1- Anti-incrustante;
- 2- Localização, país e coordenadas geográficas;

- 3- Unidade de medida;
- 4- Concentração mínima, média e máxima;
- 5- Referências;
- 6- Concentrações convertidas para unidades molares.

Os dados para sedimentos não foram mencionados no presente estudo pois não fazem parte do objetivo principal do estudo, no entanto, julgamos importante padronizá-los para estudos futuros.

2.1.3 Tratamento dos dados

A terceira e última etapa da metodologia consistiu na realização da padronização dos resultados obtidos realizada quando necessário. Os dados passaram por conversão em unidades molares, usando as fórmulas de cada composto segundo o seu número CAS (Chemical Abstracts Service). Essa conversão é necessária para que possamos observar de modo adequado as respostas encontradas e se nessas respostas existem gradientes de sensibilidade e respostas dos organismos.

Feita a padronização também de algumas metodologias para a discussão dos resultados, que foram previamente estudadas. As abordagens mais utilizadas em Ecotoxicologia são a SSD (*Species Sensitivity Distribution*) e os cálculos de PEC e PNEC (*Predicted Effect Concentration e Predicted No Effect Concentration*). Os dados de toxicidade teóricamente nos fornecem as informações básicas sobre as comunidades a serem protegidas.

O SSD é uma distribuição estatística que descreve a variação da toxicidade entre um conjunto de espécies quando expostas a um determinado composto ou mistura. O conjunto de espécies pode ser um determinado *taxon*, um *conjunto de espécies* selecionadas ou uma *comunidade natural*. Uma vez que não sabemos a verdadeira distribuição dos pontos extremos da toxicidade, o SSD é estimado a partir de uma amostra dos dados de toxicidade e expressos como uma Função de Distribuição Cumulativa (FDC). O número de dados para construir SSDs varia amplamente, entre nenhum dado (para muitos compostos) a mais de 50 ou 100 valores de sensibilidade (para alguns compostos). É evidente que o número de dados é altamente importante para o derivação do SSD, e para conclusões baseadas neles (Posthuma *et al.*, 2001).

O percentil 5 de uma toxicidade crônica (CE) tem sido escolhida como uma concentração que é considerada protetora para a maioria das espécies em uma comunidade, mas o valor do percentual é uma decisão mais política do que científica. No uso popular do método, o valor complementar do percentil tornou-se conhecido como o 95%, (100-percentil) critério de proteção. A avaliação de risco ecológico, requer a estimativa da concentração ambiental de um composto num local contaminado ou a concentração prevista para resultar de um uso proposto. A Fração Potencialmente Afetada (FPA) das espécies presentes nessa concentração pode então ser estimada usando o SSD. Se um limite para risco significativo foi identificado (por exemplo, efeitos em mais de 5% das espécies são inaceitáveis), qualquer valor superior ao percentil 5 pode ser considerado um risco significativo. Se a variância ou incerteza é estimada, o risco pode ser definido como a probabilidade de prejudicar mais de 5% das espécies. O tipo de dano é definido pelo parâmetro ecotoxicológico escolhido para construir o SSD. Esses conceitos básicos podem ser reconhecidos em todas as formas de uso de SSDs atuais, embora a terminologia, os detalhes estatísticos variem. O método SSD requer três etapas: (1) seleção de dados de toxicidade, (2) análise estatística desses dados e (3) interpretação do resultado (Posthuma *et al.*, 2001).

A variação na sensibilidade entre as espécies utilizadas nos testes de toxicidade e a média são usados para calcular uma concentração que se espera ser segura para a maioria das espécies de interesse, que pode ser usado para definir um *Environment Quality Criteria* (EQC). A mais recente aplicação é o uso de SSDs no *Ecological Risk Assessment* (ERA). Desde que os SSDs foram originalmente propostos para derivar EQCs no final da década de 1970 e 1980 nos Estados Unidos e Europa, respectivamente, sua importância na avaliação ecotoxicológica cresceu substancialmente. Intensas discussões ocorreram a respeito dos princípios, estatísticas, suposições, limitações de dados e aplicações dessa técnica (por exemplo, Hopkin, 1993; Forbes & Forbes, 1993; Smith & Cairns, 1993; Chapman *et al.*, 1998).

A abordagem proposta pelo SSD contempla a proteção de muitas espécies que não foram testadas devido a restrições experimentais, éticas ou financeiras. No entanto, em função do uso da estatística de extrapolação num conjunto de dados relativamente pequeno, a aplicação do SSDs e suas técnicas de extrapolação associadas podem gerar muitas suposições e armadilhas (U.S. EPA, 1985a; Van Straalen & Denneman, 1989). Diversos questionamentos pertinentes a cerca das técnicas de extrapolação baseadas em SSD foram expressas pouco depois da recomendação do uso destes pela OCDE (OCDE, 1992) e as críticas continuam até hoje (Power & McCarty, 1997; Chapman *et al.*, 1998). As críticas estão baseadas numa série de questões, desde questões estatísticas, questões ecotoxicológicas, e questões ecológicas, para

questões relacionadas com a critérios de qualidade e avaliação do risco ecológico (Posthuma *et al.*, 2001).

Os fatores de extrapolação segundo (Mineau *et al.*, 1996; 2001; Luttik & Aldenberg, 1997) corresponde a multiplicação de um fator à média geométrica apresentada pelos dados de toxicidade que não foram transformados em log. Estes fatores de extrapolação dependem do tamanho da amostra, do intervalo de confiança e do desvio padrão (log) do SSD. Uma limitação no uso de fatores de aplicação consiste numa possível redução do desvio padrão do SSD. Estes podem não ser fáceis de determinar quando vários grupos taxonômicos estão envolvidos. É difícil imaginar que fatores de aplicação funcionem mesmo que genericamente para múltiplos grupos taxonômicos, pois existem diferenças fisiológicas entre os organismos. Estas diferenças foram reportadas inclusive em espécies de moluscos que pertencem ao mesmo gênero (Stroben *et al.*, 1995; Costa *et al.*, 2014).

Em Ecotoxicologia nós geramos as hipóteses baseadas em dados de toxicidade, entre os quais estão as Concentrações Letais (efeitos agudos, letalidade), as Concentrações de Efeito (efeitos crônicos, subletalidade, desenvolvimento), os *Lowest Observed Effect Concentration* (LOEC) que também é um parâmetro crônico e por fim a Concentração de Efeito Não Observado (CENO) (concentração onde não ocorre nenhum dano ao organismo testado. A aplicação dos parâmetros CENO e do LOEC tem sido criticada por diversos autores desde os anos 90 (Hoekstra & Van Ewijk, 1993; Nopper *et al.*, 1994; Chapman *et al.*, 1996; OECD, 1998). Segundo Warne & Van Dam (2008), o termo CENO é enganoso. Seria apropriado para leigos, *stakeholders* e reguladores que não têm amplo conhecimento em ecotoxicologia, para supor que o CENO é de fato uma concentração que não causa qualquer efeito de toxicidade. Por definição, o CENO é a concentração mais alta usada em um teste de toxicidade que não causa efeito tóxico, sendo esse estabelecido num nível de significância de $p \leq 0,05$ como diferente do controle. A magnitude dos efeitos biológicos causados pelo CENO, contudo, geralmente apresenta uma variabilidade entre 10 – 30% conforme se testam novos organismos (USEPA 1991; Hoekstra & Van Ewijk 1993; Moore & Caux, 1997).

De acordo com Jager (2012), uma resolução da *International Organization for Standardization* (ISO) sugere que o CENO deveria ser eliminado completamente. O autor ainda afirma que este parâmetro é um fraco indicador de não efeito e apresenta uma alta variabilidade entre os testes. Segundo esse autor, os cientistas não deveriam continuar utilizando o NOEC em estudos de efeitos para produtos químicos e, surpreendentemente, organizações como a ISO, Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD) e a European Chemicals Agency (ECHA), apresentam uma postura muito mais crítica que a própria comunidade

científica em relação a este tema. Ainda segundo o autor supracitado, utilizar CENO da literatura ou de bases de dados para *Quantitative Structure-Activity Relationships* (QSARs) e SSD é limitar o seu valor científico. E que nós deveríamos banir as derivações e o uso de CENOs da pesquisa científica, dos journals e das análises de risco.

Uma outra razão para desencorajar o uso do CENO e LOEC foi apresentada por Laskowski (1995). O autor afirmou que os conceitos desses dois parâmetros são contrários a uma propriedade básica da vida – a variabilidade. A frequência das respostas dos organismos vivos a fatores ambientais é normalmente distribuída por sua natureza ou pode ser facilmente aproximado da distribuição normal após uma transformação utilizando o log normal, o que é frequentemente observado em estudos ecotoxicológicos. Além disso, é natural que na distribuição gaussiana não exista um valor limiar acima/abaixo do qual nenhum nível de efeito possa ser encontrado. Existe sempre alguma fração de uma população (mesmo que seja pequena) que é afetado por qualquer nível de um fator ambiental específico.

Como alternativa viável ao não uso do CENO como parâmetro Warne & Van Dam (2008), propuseram o uso das EC_x (50, 20, 10) que seriam as concentrações de efeito que afetariam 50%, 20% e 10% do organismo teste estudado derivadas através da curva de distribuição dos bioensaios. Segundo Jager (2011), mesmo que o conceito de EC_x não compartilhe as características da CENO (por exemplo, a dependência de concentrações testadas), ainda é limitada como uma medida de toxicidade. Talvez o principal obstáculo à substituição do CENO e do LOEC por dados tipo EC_x é que, apesar do número elevado de publicações acerca do tema e do debate ao longo dos anos 90, não houve uma regulamentação definitiva por qualquer autoridade sobre qual percentual de efeito deve ser relatado nos testes de toxicidade (Warne & Van Dam, 2008).

Van der Hoeven (1997) afirma, corretamente, que não existe um método objetivo para selecionar qual o valor mais adequado para EC_x . No entanto, ele fornece algumas orientações: “(i) o x deve ser pequeno porque um (quase) nenhum nível de efeito é pretendido; (ii) x não deve ser muito pequeno por causa de problemas de precisão e dependência de modelo; e (iii) x deve ser um número redondo”. Sendo assim, o autor concluiu que um CE5 ou CE10 deve ser usado. Nossa observação da literatura é que quando valores de EC de baixo efeito foram reportados, é o CE10. Contudo, dentre os trabalhos pesquisados para a toxicidade dos anti-incrustantes, dos 160 artigos utilizados apenas um apresentou CE10, o que corresponde a 1,6% do total analisado.

A exposição ambiental as substâncias químicas despertaram na sociedade e na comunidade científica a necessidade de estabelecer concentrações ambientais “seguras” tanto

para proteger os ecossistemas quanto para avaliar os potenciais riscos à biota. Contudo, esta demanda solicitada pela sociedade é difícil de responder devido a dificuldade na estimativa de efeitos em diversas espécies nos mais diversos ecossistemas (Posthuma *et al.*, 2001). De acordo com o *International Council of Chemistry Associations – ICCA*, (2017), até o momento, 145.000 substâncias foram pré-registadas para uso na União Européia. Já Strempele *et al.*, (2012), mostraram que para cerca de 95.000 compostos químicos, apenas 2000 destes tinham dados sobre a toxicidade aguda na água, 1.100 apresentavam fatores de bioconcentração e apenas 220 tinham informações sobre sua meia vida no ambiente.

Diante do exposto, nós optamos por realizar uma análise de dados com o mínimo de manipulação possível, uma vez que, só utilizamos dados já publicados e que são em sua imensa maioria valores médios. Utilizaremos então as respostas ecotoxicológicas expressas em CE e CL para 50% dos organismos testados, preferencialmente as CEs, e sem utilizar fatores de conversão para extrapolar possíveis respostas. São valores que representam respostas claramente definidas, estatisticamente significativas e que correspondem aos parâmetros de toxicidade mais utilizados na literatura pesquisada.

O conceito de Unidade Toxicológica (UT) foi descrito por Sprague (1970) como a taxa de concentração mensurada c_i de um determinado composto i , pela sua Concentração de Efeito, podendo ser agudo ou crônico. A Fórmula é a seguinte:

$$UT_i = \frac{c_i}{EC50_i}$$

De acordo com Ginebreda *et al.*, (2014), quando mais de um valor de CE50 encontra-se disponível, o menor deles deve ser considerado. Para avaliar a toxicidade das misturas utilizando as UTs, os autores sugerem a aplicação a seguinte fórmula:

$$\text{sum } UT = \sum_{i=1}^n UT_i$$

Logo, o cálculo do somatório de Unidades Toxicológicas (ΣUT), que é amplamente difundido em ecotoxicologia foi realizado, sendo utilizado o valor de UT correspondente a

menor concentração de efeito para cada anti-incrustante. No presente estudo, as menores concentrações de efeito (CE ou CL) reportadas serão consideradas como as concentrações limitantes para cada um dos anti-incrustantes avaliados. Esses dados serão utilizados na caracterização dos efeitos ecotoxicológicos em cenários realistas, propostos através dos dados de concentração dos anti-incrustantes medidos na água.

Os resultados do ΣUTs podem ser interpretados da seguinte maneira: i) o efeito de cada substância testada é considerado aditivo ao de cada uma das outras; ii) a soma das UTs de todos os constituintes pode ser igual, menor ou maior que a unidade. iii) Quando o somatório das UTs for >1 , o efeito combinado dos toxicantes é considerado capaz de causar efeitos deletérios aos organismos. Quando o ΣUTs é <1 então a mistura de toxicantes é considerada segura.

Fernandez-Alba *et al.*, (2002), recomendam, no que se refere à toxicidade de misturas de biocidas, que sejam utilizadas concentrações equimolares, a fim de obter uma igual probabilidade teórica de competição dos vários biocidas para os sítios de ligação de moléculas-alvo. No nosso caso, optamos por essa abordagem, ao invés da utilização de misturas equitóxicas, que também vem sendo utilizada na literatura.

2.2 Caracterização dos cenários

Na tentativa de simular em condições ambientais a interação entre os anti-incrustantes estudados, compilamos os dados acerca das concentrações reportadas destas substâncias na água. As concentrações que foram reportadas na água foram tabuladas em planilha do Excel e devidamente padronizados para unidades nM.

A partir da base de dados das concentrações na água foi possível realizar uma divisão dos dados utilizando um critério de separação por áreas de diferentes níveis de exposição e vulnerabilidade aos efeitos adversos dos anti-incrustantes. Este tipo de caracterização de cenário também foi proposto por Laranjeiros *et al.*, (2017), realizado um monitoramento dos níveis de TBT ao longo da Costa Portuguesa. Os autores propuseram que os cenários a serem avaliados fossem: Portos comerciais, Estaleiros, Marinas e Portos Pesqueiros. Os cenários propostos pelo nosso estudo se assemelham aos apresentados por Laranjeiros *et al.*, (2017), sendo categorizados em função da atividade marítima definida nos artigos consultados para a obtenção dos dados. As áreas foram segmentadas em: Estaleiros, Portos, Marinas, Zona

Costeira e Áreas de Proteção Ambiental, uma discriminação que consideramos mais abrangente. Essa discriminação é baseada em dois aspectos principais: o tipo de atividade marítima desenvolvida em cada cenário, e a questão do tempo da residência da água em cada cenário.

O cenário mais crítico para os anti-incrustantes navais são os estaleiros, onde a manutenção e o reparo de embarcações pode produzir ambientes com altas concentrações de partículas de tintas raspadas dos cascos, depositando-se nos sedimentos de fundo (Soroldoni *et al.*, 2018; 2017; Turner, 2013; Turner, 2010; Turner *et al.*, 2008, 2014). Isso se aplica tanto ao reparo de grandes embarcações quanto ao de pequenas, e esse problema tem sido objeto de estudos até hoje. Sedimentos contaminados podem ser fontes de poluentes para a coluna d'água mesmo após o seu controle e banimento de aplicação (Egardt, 2017; Lam, 2017; Cassi *et al.*, 2008; Dafforn, 2011, 2008). Em ordem decrescente de criticidade, temos os portos e as marinas. Ambas as atividades são caracterizadas por um grande número de embarcações, de maior ou menor porte, concentradas num espaço relativamente restrito em termos de circulação de água, já que essas atividades precisam de locais protegidos. Nesse caso, o tempo de residência dos poluentes nessas águas tende a ser maior, e as concentrações de poluentes nelas introduzidos aumentam proporcionalmente (Voepel, 2013; Arai *et al.*, 2009). Bem menos críticas são as áreas costeiras adjacentes, nas quais apenas a circulação de embarcações ocorre, já que os fatores de diluição são consideravelmente mais elevados, reduzindo as concentrações de poluentes e a exposição da biota local. Por fim, incluímos nos nossos cenários as áreas consideradas protegidas pelos autores dos trabalhos consultados, já que em princípio, deveriam estar seguras.

Os cenários são muito importantes nesse trabalho, pois nos permitirão simular a toxicidade das misturas de anti-incrustantes com valores que foram mensurados em amostras ambientais, ainda que em estudos diferentes e empregando métodos analíticos distintos. Contudo, cabe aqui ressaltar dois pontos importantes: primeiro, todos os dados foram obtidos a partir do nosso critério original de busca bibliográfica por artigos que foram submetidos a *peer review*, de forma que cada parte do conjunto pudesse ser considerada como sendo analiticamente robusta; segundo, a grande maioria dos trabalhos disponíveis está ligada a apenas um composto específico, ou um pequeno conjunto de compostos. Isso não quer dizer que os outros compostos não estejam presentes em cada local, mas apenas que eles não foram medidos por não ser o foco do estudo. Sendo assim, essa abordagem por cenários pode ser uma maior aproximação do mundo real, em relação aos estudos teóricos com os EQS.

Esta abordagem poderá nos permitir comparar os resultados obtidos nestes cenários, com os estudos pontuais sobre toxicidade das misturas. Bao *et al.*, (2008) fez uso das UTs para avaliar a toxicidade da mistura entre ZnPt e Cu, Fernandez-Alba *et al.*, (2002), fizeram um estudo pioneiro, avaliando a toxicidade entre misturas binárias, ternárias e quaternárias dos compostos TBT, Irgarol 1051, Diuron, Clorotalonil, Seanine 211 e TCMTB. Esses resultados serão utilizados, dentro do possível, em comparação com os obtidos com o nosso método na etapa final do trabalho.

Os trabalhos nos quais estudos comparativos foram disponibilizados tiveram os dados dos compostos individuais integrados na base de dados principal. Já os resultados das interações foram incluídos numa outra base de dados, específica, e discriminados em misturas binárias, ternárias e quaternárias, apenas. Nessa base de dados as foram organizadas todas as combinações possíveis e existentes na literatura no momento da conclusão da aquisição dos dados.

3 EFEITOS DELETÉRIOS À BIOTA

A Ecotoxicologia é a área da ciência que estuda os efeitos tóxicos das substâncias químicas em diferentes compartimentos ambientais. Trata-se de um campo do conhecimento de característica multidisciplinar que integra a toxicologia e a ecologia e que estuda os efeitos das substâncias químicas na natureza e na vida humana. O seu principal objetivo é compreender e projetar possíveis efeitos das substâncias químicas em comunidades naturais, através de bioensaios em laboratório com condições próximas as encontradas no ambiente. Geralmente, toxicologistas ambientais realizam testes com apenas uma espécie. Testar várias espécies num mesmo experimento pode resultar numa redução da toxicidade, quando comparada à toxicidade apresentada quando utilizamos apenas uma espécie (Chapman, 2002).

Testes de ecotoxicidade envolvem repostas agudas ou crônicas em diferentes espécies nos mais variados parâmetros ambientais, tais como temperatura ou salinidade, ou exposição a um determinado poluente ou ainda, à uma mistura de poluentes, que pode ser conhecida ou não, como no caso típico dos testes de efluentes ou água de produção (Zagatto & Bertolotti, 2006). Os bioensaios são utilizados como forma de avaliação do potencial tóxico das substâncias químicas aos organismos aquáticos (Chapman, 2002).

Utilizar a espécie “mais sensível” nos testes de toxicidade não garante a proteção da maioria das espécies (Chapman, 1998; Chapman, 2000). É impossível extrapolar o resultado obtido num ensaio para a totalidade das espécies existentes, pois cada organismo tem uma fisiologia própria. Os mecanismos de ação de cada contaminante atuam em sítios fisiológicos específicos, a sensibilidade entre os táxons é que será variável. Da mesma forma que não existe um parâmetro pior, agudo (mortalidade) que culmina em efeitos sobre a fecundidade, por exemplo, ou um efeito considerado menos pior, crônico (afetando o desenvolvimento do organismo, por exemplo). Se um organismo morre ele não pode se reproduzir ou se desenvolver, e se o organismo não é capaz de desempenhar nenhuma dessas duas funções, a sua população não tem como se sustentar no ambiente ao longo do tempo (Chapman, 2002).

De acordo com Zagatto (2006), com o desenvolvimento dos testes de toxicidade crônicos e o uso de metodologias mais eficientes, foi possível substituir os fatores de aplicação e obter critério de qualidade de água mais seguros para o ambiente. O que permitiu a integração dos parâmetros ecotoxicológicos e os resultados dos efeitos crônicos.

Como mencionado no capítulo três (Metodologia), apresentaremos a seguir os resultados obtidos através da pesquisa bibliográfica realizada ao longo de 30 meses.

3.1 Resultados

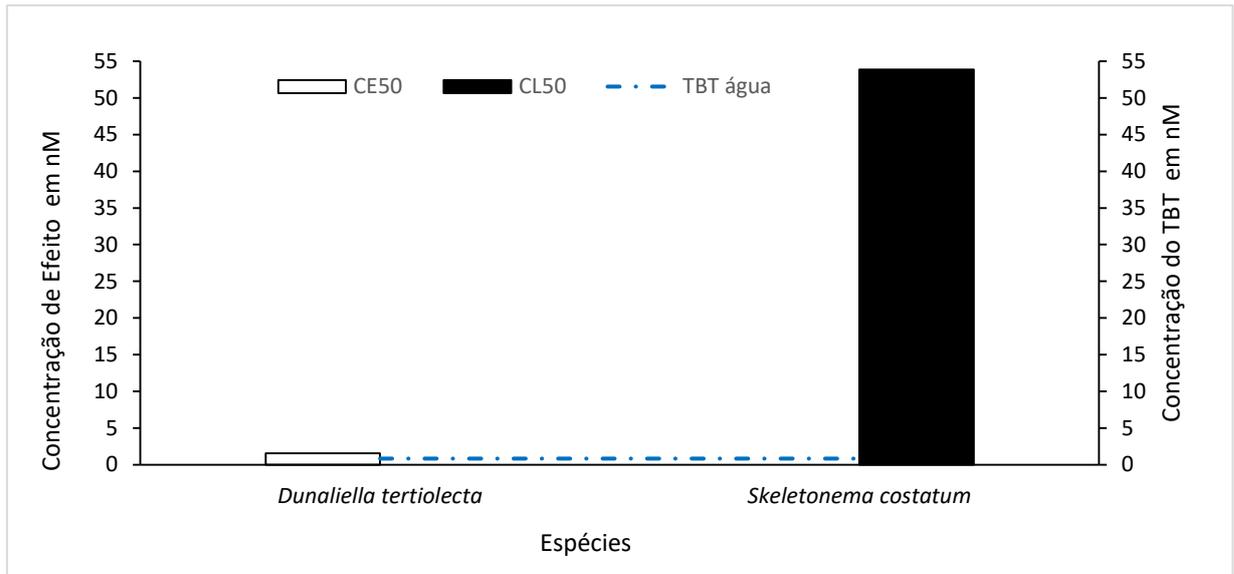
3.1.1 Toxicidade do TBT

As concentrações de efeito reportadas para o TBT foram utilizadas como medida de referência para todos os grupos taxonômicos nos quais foram reportados os efeitos dos novos anti-incrustantes. O levantamento ecotoxicológico para os efeitos deletérios ocasionados por esta substância totalizaram 97 artigos avaliados, destes um total de 183 espécies de organismos foram reportados como sensíveis a substância. A média geral calculada a partir de todos os trabalhos que reportaram concentrações de TBT na água é usada como referência em cada grupo taxonômico. É preciso lembrar que esse valor pode mudar muito para mais em áreas poluídas, ou ficar num nível mais reduzido nas áreas preservadas. Essa discussão será aprofundada nos estudos de cenários no capítulo cinco.

3.1.1.1 Microalgas

Para as microalgas a menor concentração de efeito foi observado para a espécie *Dunaliella tertioleta*, onde a CE50 foi de 1,58 nM (Cheung et al., 2003). A menor CL50 foi observada para a espécie *Skeletonema costatum* foi de 58,38 nM (Walsh, 1986). Já o valor médio de TBT mensurado na água de acordo com os estudos levantados foi de 0,85 nM (Figura 20).

Figura 20 - Concentração de CE50 e CL50 do TBT para as microalgas.

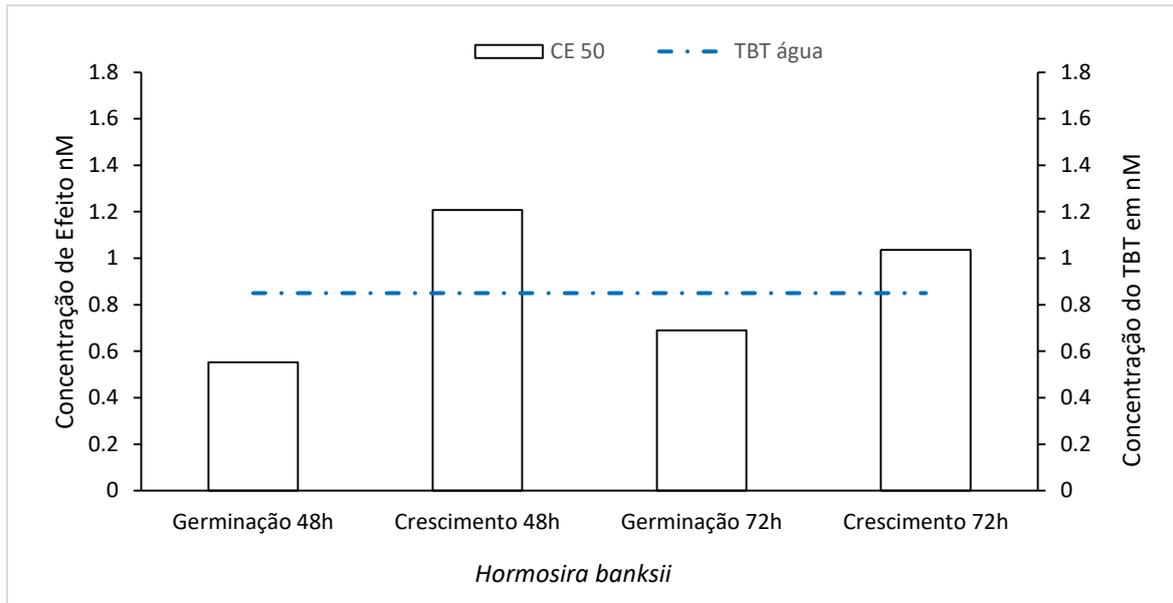


Legenda: A linha tracejada em azul, corresponde a concentração média do TBT mensurada na água do mar.

3.1.1.2 Macroalgas

As concentrações de TBT reportadas na literatura por nós consultada encontramos valores de médios de CE50_{48h} e CE50_{72h} para a espécie *Hormosira banksii* (Myers et al., 2006) em dois parâmetros distintos (Figura 21).

Figura 21 - Concentração da CE50 do TBT para a macroalga *H. banksii*.



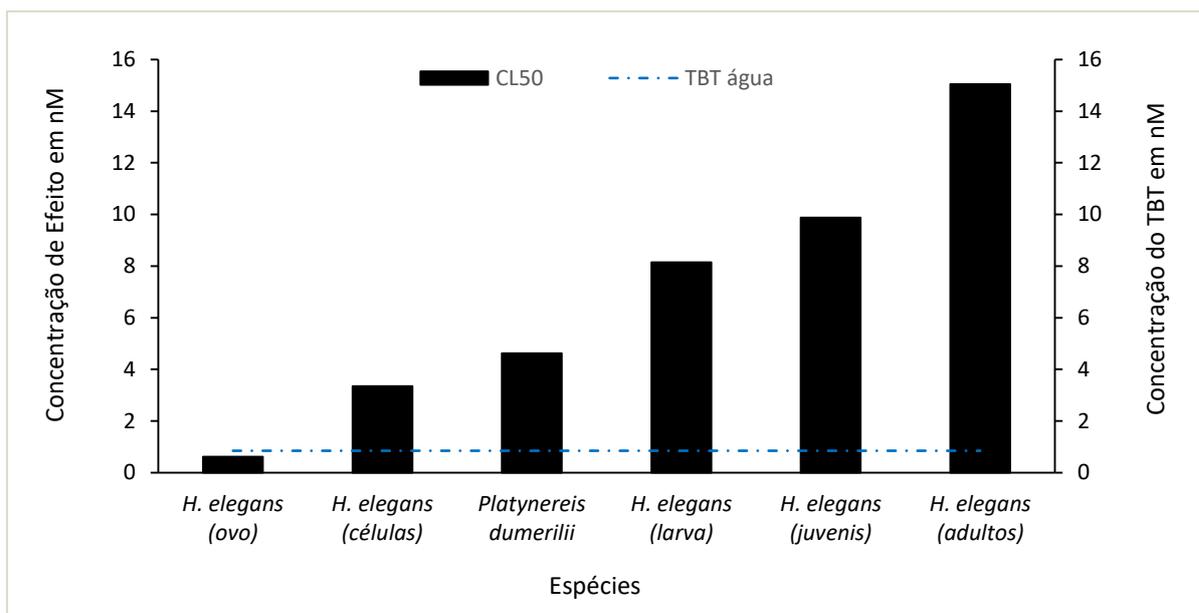
Legenda: A linha tracejada em azul, corresponde a concentração média do TBT mensurada na água do mar.

A menor concentração de efeito reportada para este organismo foi na germinação em 48h, correspondendo a 0,55 nM de TBT. A concentração mensurada na água foi 0,85nM, sendo esta superior as concentrações reportadas para germinação em 48 e 72h. Haveria efeito deletério a espécie *H. banksii* nestes dois parâmetros analisados.

3.1.1.3 Annelida

No que se refere ao táxon *Annelida*, o nosso levantamento encontrou apenas duas espécies utilizadas como organismo teste, *Hydroides elegans* e *Playnereis dumerilii*. O parâmetro observado foi a CL50_{48h} para ambas as espécies. A menor concentração de TBT que causa efeito foi reportada para o ovo de *H. elegans*, 0,62 nM (Lau et al., 2007). Quando comparado com a concentração média reportada para a água do mar (0,85 nM), apenas a espécie acima citada sofreria com os efeitos deletérios ocasionados pela substância (Figura, 22).

Figura 22 - Concentração da CL50 do TBT para os anelídeos.



Legenda: A linha tracejada em azul, corresponde a concentração média do TBT mensurada na água do mar.

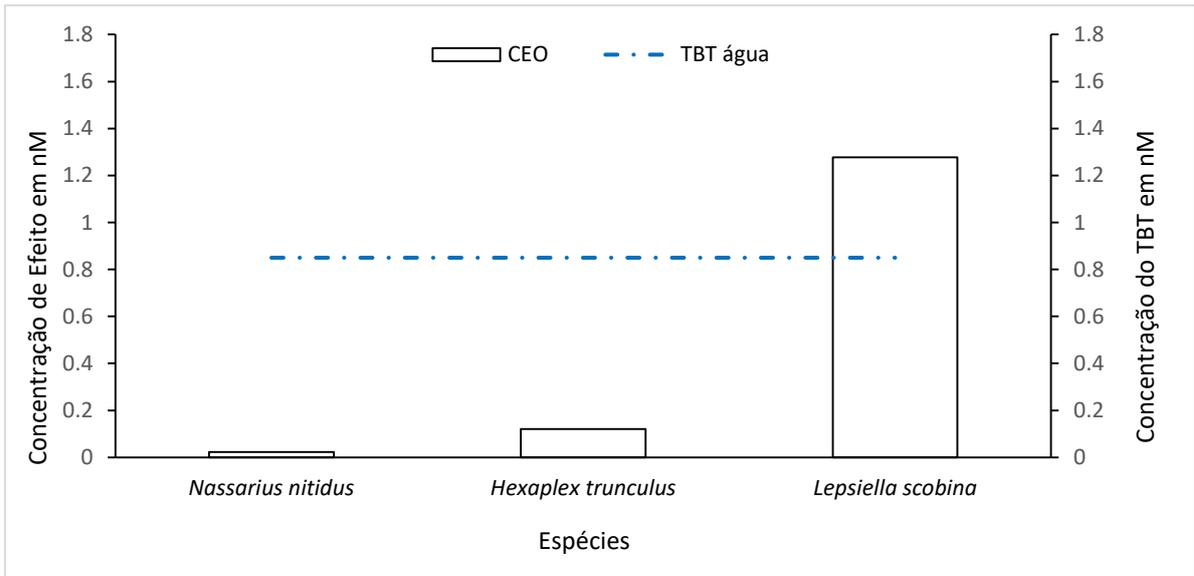
3.1.1.4 Mollusca

Este táxon é o que apresenta o maior número de espécies observadas, pela análise do imposex. Contudo, o número de bioensaios convencionais é inferior. As concentrações de efeitos reportados nos estudos foram: CEO, CE50 e CL50. O menor valor médio reportado para a CEO foi observado para *Nassarius nitidus*, 0,02nM (Anastasiou et al., 2016). A concentração média mensurada na água do mar só seria segura para a espécie *Lepsiella scobina* (Figura 23).

Quando analisamos as concentrações médias observadas para CE50, o menor valor reportado foi 0,02nM para o molusco bivalve *Mytillus edullis* (Thain, 1983). Os demais valores reportados para este parâmetro foram inferiores a concentração média observada na água do mar, logo a concentração média presente na água (0,85 nM) traria efeitos para todas as espécies testadas para este parâmetro de observação (Figura 24).

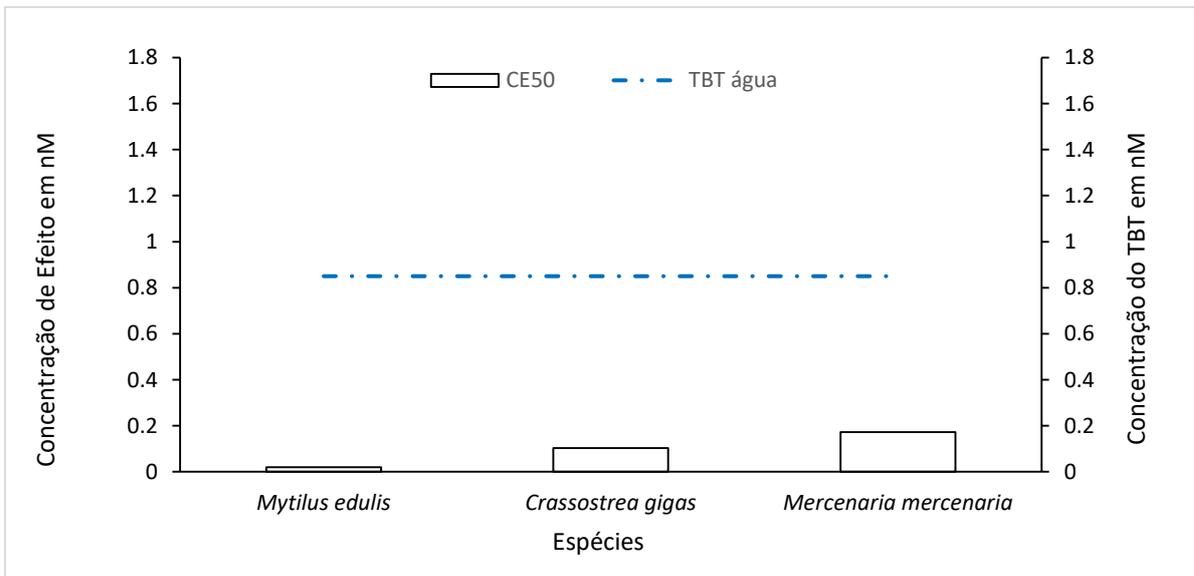
Por fim, o menor valor encontrado para a CL50 foi apresentado pelo molusco bivalve *Mercenaria mercenaria*, 3,48 nM (Roberts, 1987). A concentração de TBT mensurada na água não afetaria de modo agudo, nenhuma das espécies estudadas para este parâmetro, pois foi inferior a menor concentração efetiva encontrada nos bioensaios (Figura 25).

Figura 23 - Concentração de Efeito Observado (CEO) médio do TBT para os moluscos.



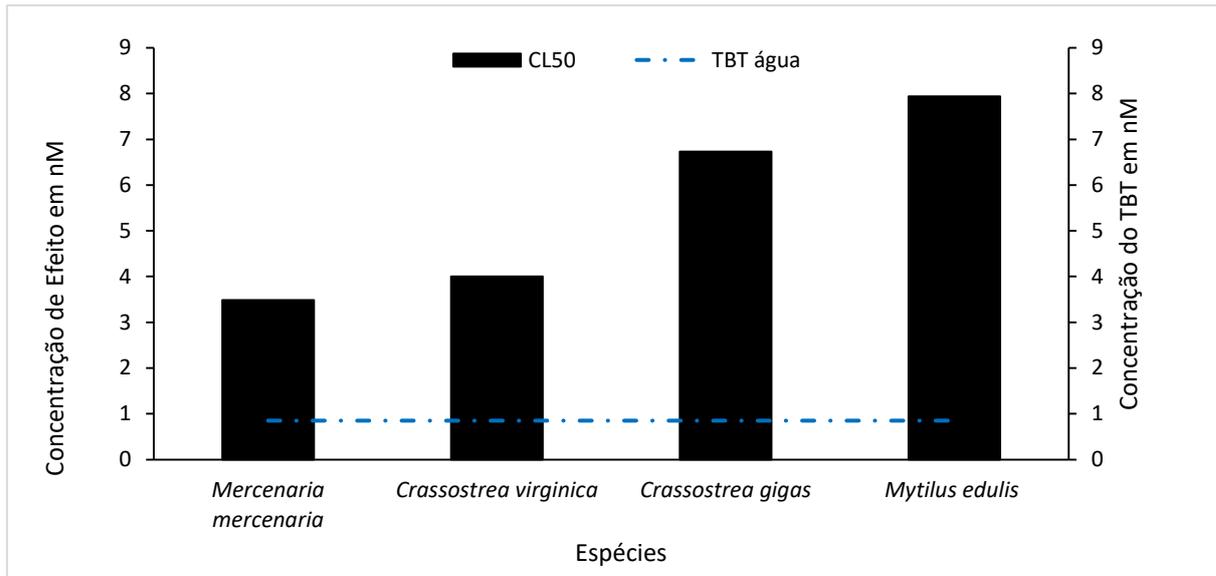
Legenda: A linha tracejada em azul, corresponde a concentração média do TBT mensurada na água do mar.

Figura 24 - Concentração média da CE50 do TBT para os moluscos.



Legenda: A linha tracejada em azul, corresponde a concentração de TBT medida na água do mar.

Figura 25 - Concentração média da CL50 do TBT para os moluscos.



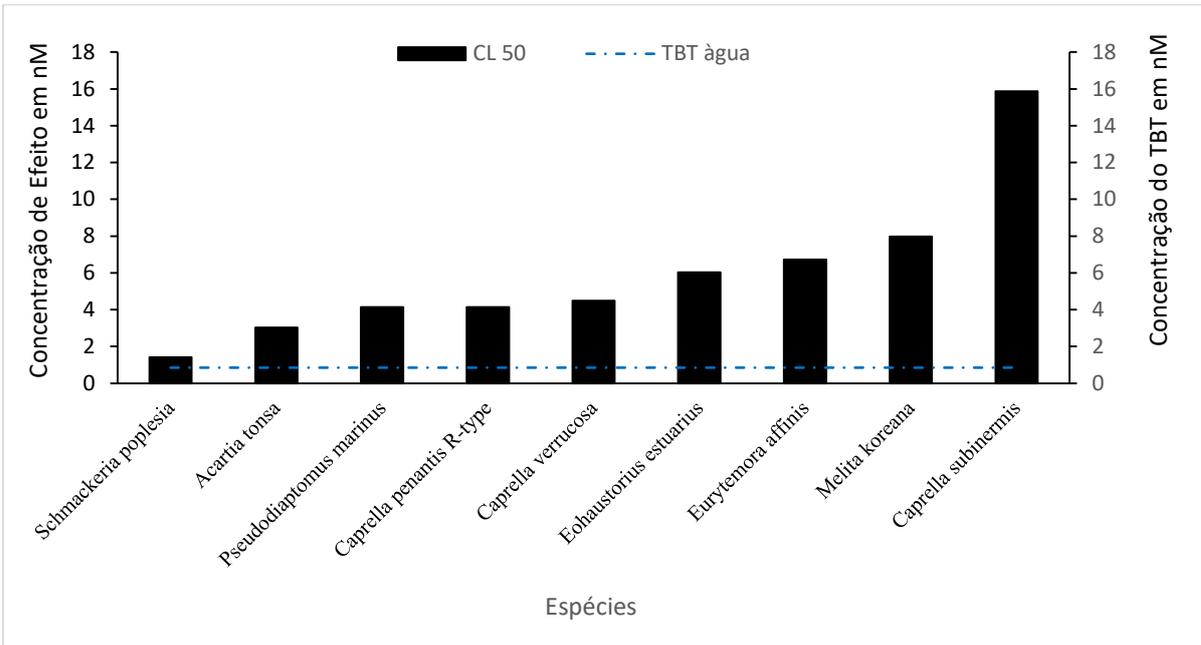
Legenda: A linha tracejada em azul, corresponde a concentração média de TBT medida na água do mar.

3.1.1.5 Crustacea

No que se refere aos crustáceos, parte da bibliografia consultada foram de ensaios de toxicidade com resposta aguda, testes foram realizados com espécies padronizadas internacionalmente. A figura foi segmentada, a fim de, observarmos melhor as concentrações de efeito. Nas figuras 26 e 27, podemos observar que nenhuma das espécies seria afetada quando comparamos com a concentração mensurada de TBT na água do mar, 0,85nM.

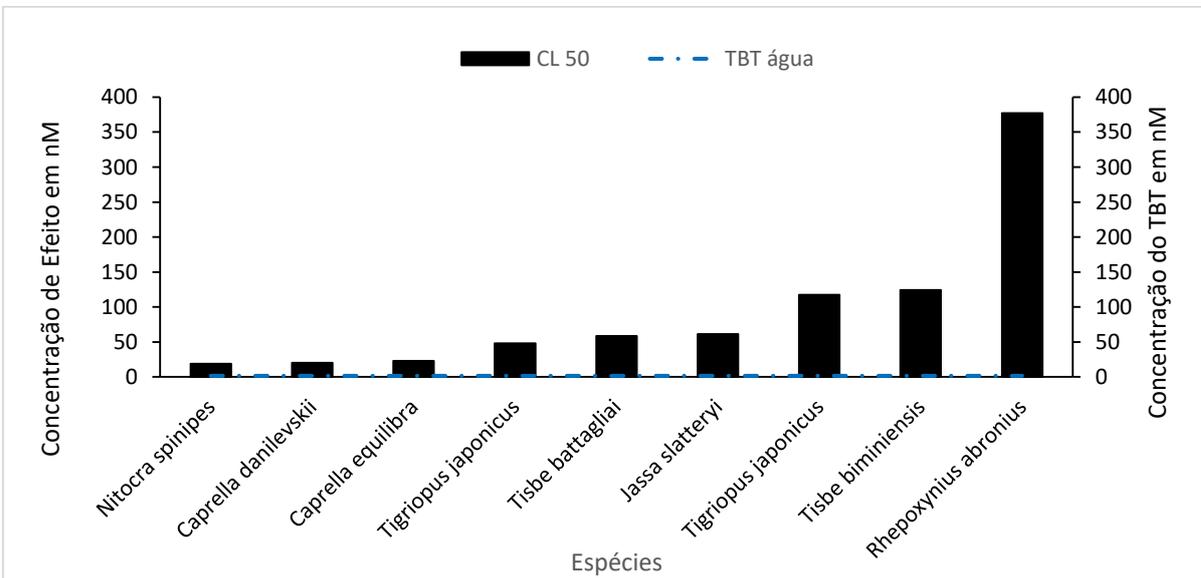
No entanto, dentre todas as espécies estudadas, o copépodo *calanoidea Schmackeria poplesia* foi a espécie que apresentou a menor concentração média de CL50 1,41 nM (Huang et al., 2010). A espécie considerada mais resistente para este táxon foi o anfípoda *Rhepoxyneus abronius*.

Figura 26 - Concentração média da CL50 do TBT para os crustáceos.



Legenda: A linha tracejada em azul corresponde a concentração média do TBT medida na água do mar.

Figura 27 - Concentração média da CL50 do TBT para os crustáceos.

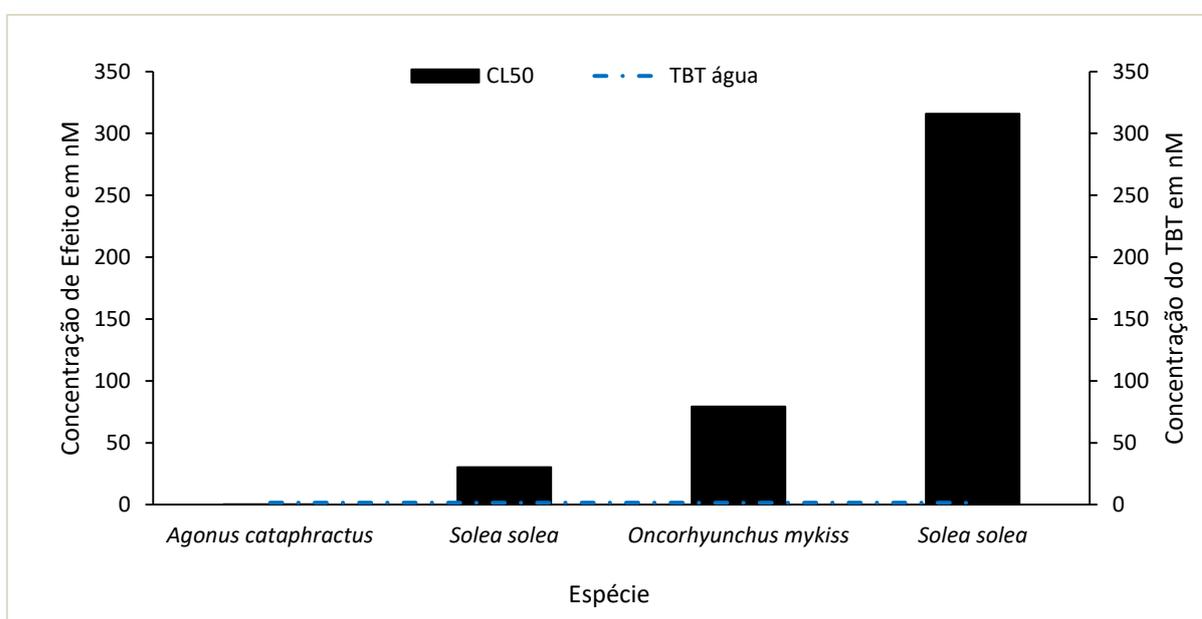


Legenda: A linha tracejada em azul corresponde a concentração média do TBT mensurada na água do mar.

3.1.1.6 Chordata

No que se refere aos Chordata, a maioria dos estudos reunidos tratavam da concentração da substância nos tecidos. Poucos foram os estudos que reportaram efeitos de toxicidade aguda. A menor concentração de TBT para CL50 foi reportada para *Agonus cataphractus*, 0,093 nM (Thain, 1983). Esta espécie seria a única afetada pela concentração média do TBT (0,85 nM) reportada para água do mar (Figura 28).

Figura 28 - Concentração média da CL50 do TBT para os chordata.



Legenda: A linha tracejada em azul corresponde a concentração mensurada do TBT na água do mar.

Os dados obtidos para o TBT apresentam no geral o seguinte panorama: dos 11 táxons estudados, apenas seis apresentaram estudos com dados confiáveis, os parâmetros de avaliação ecotoxicológica presente nos estudos foram: CEO, CE50 e CL50 (Tabela 3). No que tange ao gradiente de toxicidade da substância em relação ao táxon, a CE50 apresentou a seguinte configuração: *Mollusca* < *Macroalga* < *Microalga*. Já a CL50 o padrão observado consistiu em: *Chordata* < *Annelida* < *Crustacea* < *Mollusca* < *Microalga*. Relacionando as concentrações obtidas em conjunto com a concentração média na água, apenas três espécies seriam afetadas pela concentração de TBT presente no meio ambiente. Essa condição seria bastante diferente nas áreas poluídas, com será vista nos estudos por cenários.

Tabela 3 - Apanhado dos resultados de toxicidade obtidos para o TBT.

Táxon	Espécie	Parâmetro	Concentração (nM)	Referência
<i>Microalga</i>	<i>D. tertioleta</i>	CE50	1,58	Cheung et al., 2003
	<i>S. costatum</i>	CL50	58,38	Walsh, 1996
<i>Macroalga</i>	<i>H. banksii</i>	CE50	0,55	Myers et al., 2006
<i>Annelida</i>	<i>H. elegans</i>	CL50	0,62	Lau et al., 2007
<i>Mollusca</i>	<i>M. edulis</i>	CE50	0,02	Thain, 1983
	<i>M. mercenaria</i>	CL50	3,48	Roberts, 1987
<i>Crustacea</i>	<i>S. poplesia</i>	CL50	1,41	Huang et al., 2010
<i>Chordata</i>	<i>A. cataphractus</i>	CL50	0,09	Thain, 1983

As concentrações em negrito correspondem aos valores inferiores a concentração mensurada na água do mar, 0,85nM.

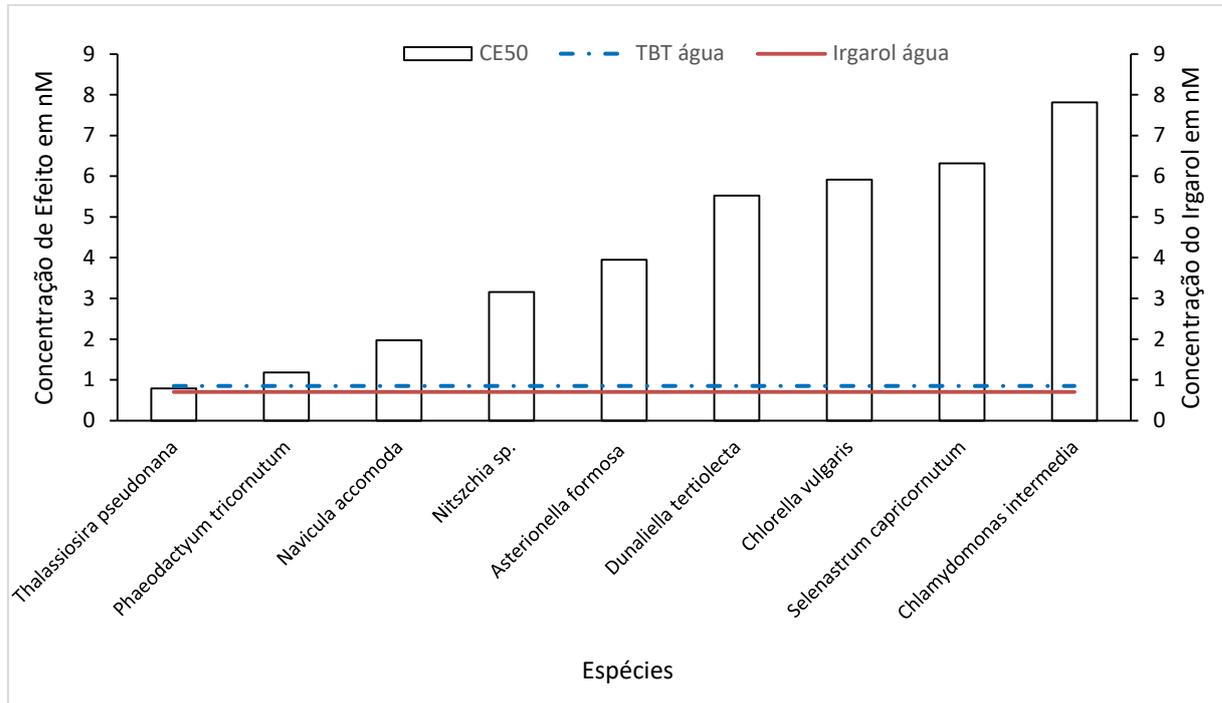
3.1.2 Toxicidade do Irgarol 1051

O levantamento ecotoxicológico para os efeitos deletérios ocasionados pelo Irgarol 1051 totalizaram 26 artigos avaliados, destes um total de 35 espécies foram reportados como sensíveis a substância supracitada. Cinco foram os táxons que apresentaram concentrações de efeito agudo ou crônico para o Irgarol 1051.

3.1.2.1 Microalgas

Entre os resultados obtidos para o anti-incrustante Irgarol 1051 para o táxon microalgas foi observado apenas o parâmetro crônico, representado pela CE50. Foram reportados ensaios ecotoxicológicos com 16 espécies, sendo a mais sensível ao Irgarol 1051 a diatomácea *Thalassiosira pseudonana* CE50 de 0,78 nM (Sjollema et al., 2014). No entanto, nenhuma das espécies estudadas seria afetada pela concentração do Irgarol 1051 presente na água do mar. A concentração mensurada na água foi de 0,7 nM (Figura 29).

Figura 29 - Concentração média da CE50 do Irgarol para as microalgas.

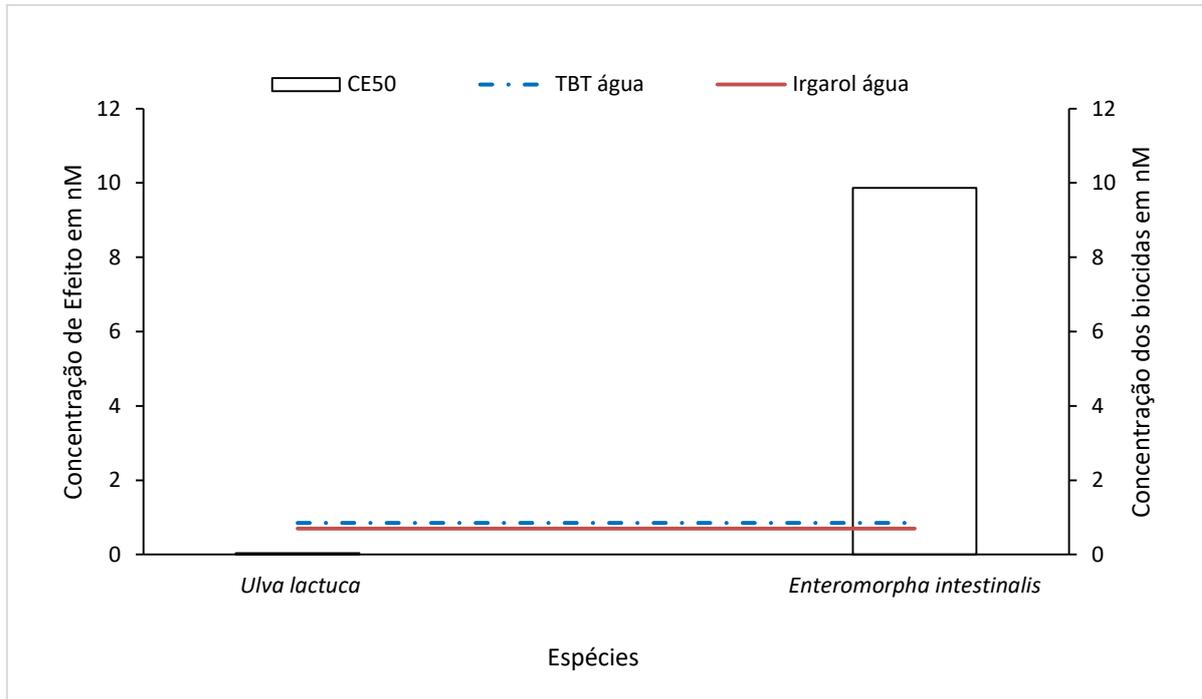


Legenda: A linha em vermelho corresponde a concentração de Irgarol 1051 mensurada na água, já a linha azul tracejada, representa a concentração média do TBT mensurada na água do mar.

3.1.2.2 Macroalga

No que se refere ao táxon macroalga, oito espécies foram utilizadas em testes de toxicidade, no entanto, apenas três destas foram contempladas em ensaios com concentrações de efeito. A CE50 média para o Irgarol foi 0,03 nM para a espécie *Ulva lactuca* (De Nys et al., 1996). Já a concentração do Irgarol 1051 mensurado na água (0,7 nM), bem como o TBT foram superiores as concentrações reportadas para *U. lactuca*. A espécie *Enteromorpha intestinalis* não sofreria efeitos deletérios quando exposta a substância (Figura 30).

Figura 30 - Concentração média da CE50 do Irgarol para as macroalgas.



Legenda: A linha em vermelho corresponde a concentração do Irgarol 1051 mensurada na água do mar, já a linha tracejada em azul é a concentração do TBT.

3.1.2.3 Cnidaria

No que se refere aos Cnidaria, cinco espécies foram estudadas. No entanto, apenas uma delas reportou CE50, o valor médio reportado para *Galaxia fascicularis* foi 5,13 nM. Esta concentração é mais elevada que os valores médios mensurados tanto para o Irgarol 1051, quanto para o TBT na água. Logo, a concentração do Irgarol 1051 presente na água não ocasionaria nenhum efeito deletério a espécie citada. As demais espécies tiveram LOEC e CEO reportados, *Acropora formosa* 7,89 nM (Jones et al., 2003) e *G. fascicularis* 3,94 nM (Sheikh et al., 2009) respectivamente apresentaram concentrações mais elevadas que as mensuradas para a substância na água do mar. Já *Madracis mirabilis* LOEC 0,23 nM (Owen et al., 2002) e *Seriatopora hystrix* CEO 0,19 nM (Jones & Heyward, 2003), apresentaram concentrações inferiores aos valores reportados na água para Irgarol 1051 que foi de 0,7 nM.

3.1.2.4 Crustacea

O táxon Crustacea, teve três espécies reportadas com estudos de ecotoxicidade ao Irgarol 1051. Apenas *Mysidopsis bahia* apresentou parâmetro de avaliação aguda, CL50 1697,1 nM (Jongbloed & Lutti, 1996). As concentrações mensuradas na água do mar para o Irgarol e para o TBT não seriam capazes de causar efeito deletérios a espécie mencionada.

3.1.2.5. Echinodermata

No que se refere aos Echinodermata, três espécies foram reportadas como apresentando efeitos quanto a toxicidade do Irgarol 1051. A menor CE50 foi reportada para a embriotoxicidade em *Paracentrotus lividus* 15,87 nM (Bellas, 2006). Já a maior Concentração de Efeito foi reportada para a mesma espécie, no entanto, para a espermiotoxicidade 356,79 nM (Manzo et al, 2006). Os valores reportados para as concentrações de efeito foram superiores aos observados nas concentrações tanto de Irgarol 1051 quanto de TBT na água do mar.

Diante dos resultados apresentados, dos 11 táxons estudados, apenas cinco apresentaram resultados de concentrações de efeito. De acordo com os valores médios apresentados o gradiente de toxicidade entre os táxons pode ser observado pela seguinte ordem: *Macroalgas* < *Microalgas* < *Cnidaria* < *Echinodermata* < *Crustacea*. No que se refere as concentrações reportadas na água do mar, o anti-incrustante Irgarol 1051 só seria nocivo à *U. lactuca* e *T. pseudnana*. As demais espécies reportadas não sofreriam nenhum dano se expostas às concentrações reportadas (Tabela 4).

Tabela 4 - Apanhado dos resultados obtidos para a toxicidade reportada ao Irgarol 1051.

Táxon	Espécie	Parâmetro	Concentração (nM)	Referência
<i>Microalgae</i>	<i>T. pseudonana</i>	CE50	0,9	Sjollema et al., 2014
<i>Macroalgae</i>	<i>U. lactuca</i>	CE50	0,03	De Nys et al., 1996
<i>Cnidaria</i>	<i>G. fascicularis</i>	CE50	5,13	Jones et al., 2003
<i>Crustacea</i>	<i>M. bahia</i>	CL50	1697,1	Jongbloed & Lutti, 1996
<i>Echinodermata</i>	<i>P. lividus</i>	CE50	15,87	Bellas, 2006

As concentrações em negrito correspondem aos valores inferiores a concentração do Irgarol 1051 (0,7 nM) mensurada na água do mar,

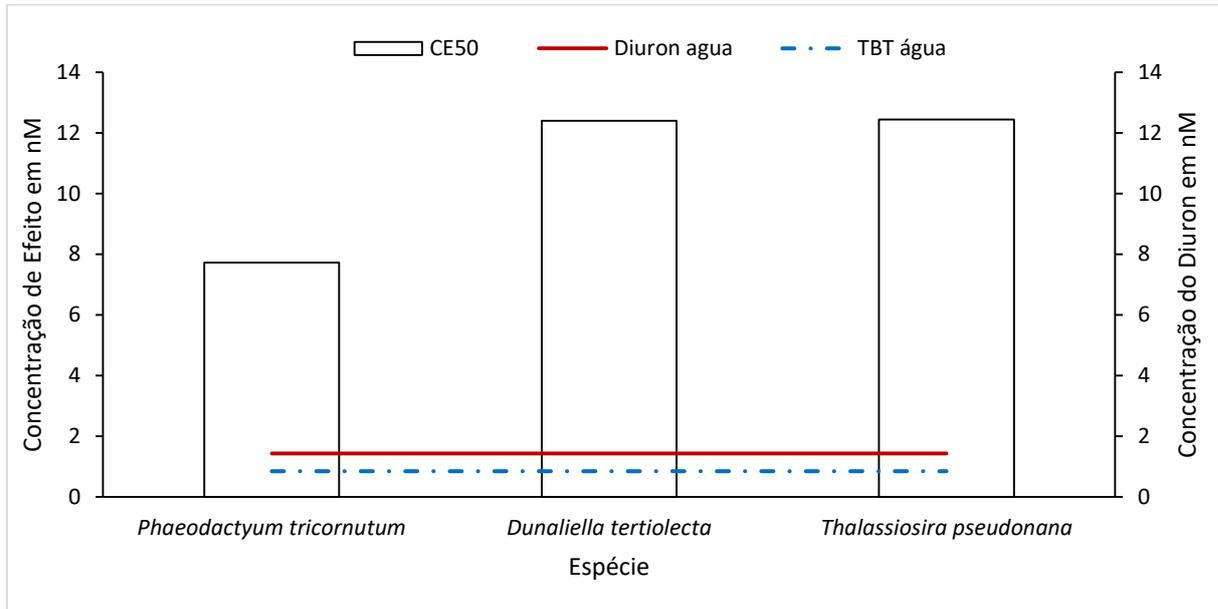
3.1.3 Toxicidade do Diuron

O levantamento ecotoxicológico para os efeitos deletérios ocasionados pelo Diuron totalizaram 11 artigos avaliados, destes um total de 17 espécies de foram reportadas como sensíveis a substância supracitada em testes com concentrações de efeito agudas e crônicas.

3.1.3.1 Microalgas

A menor concentração de efeito para o Diuron foi observada para *Phaeodactylum tricornutum* CE50 7,72 nM (Sjollema et al., 2014), já a maior foi observada para *Thalassiosira pseudonana* 12,44 nM. A concentração média do Diuron reportado na literatura para água do mar foi inferior (1,43 nM) a concentração de efeito reportada para os organismos testados. No que se refere a concentração média do TBT mensurada na água do mar, esta também foi inferior a concentração do Diuron (Figura 31).

Figura 31 - Concentração média de efeito do Diuron para as microalgas.



Legenda: A linha em vermelho corresponde a concentração mensurada na água do mar. Já a linha traceja em azul, corresponde a concentração do TBT também mensurada na água do mar.

3.1.3.2 Macroalga

A menor concentração de efeito para o táxon *Macroalgas* foi reportada para *Hormosira banksii* CE50 2.698 nM (Myers et al., 2006). Apenas uma espécie foi reportada para efeitos deletérios agudos ou crônicos. A concentração média de Diuron mensurada na água do mar foi inferior a concentração reportada para o referido organismo-teste (1,43 nM). Como já citado anteriormente, esta espécie também apresentou concentração de efeito quando exposta ao TBT (CE50 0,55 nM), concentração esta, inferior ao valor médio reportado em amostras ambientais.

3.1.3.3 Cnidaria

Para o táxon Cnidária oito espécies foram reportadas em testes ecotoxicológicos, no entanto, nenhuma destas foi utilizada em bioensaios que contemplassem as concentrações de efeitos deletérios. Apenas o CENO foi reportado para os organismos testados, a menor concentração foi reportada para *Stylophora pistillata* 1,09 nM (Jones et al., 2003). A

concentração de Diuron mensurada na água (1,43 nM) foi superior ao menor CENO reportado para o táxon em questão. Em relação às demais sete espécies reportadas, além de *S. pistillata*, *Seriatopora hystrix* CENO 1,3 nM (Jones et al., 2003) também seria afetada pela concentração do Diuron presente na água.

4.1.3.4 Crustacea

No que tange ao táxon Crustacea, quatro espécies tiveram sua toxicidade ao Diuron reportadas. A menor concentração média de CE50 foi determinada para *Artemia salina*, 12,91 nM (Mochida & Fuji, 2009). Já a CL50 média informada para *Mysidopsis juniae* foi 2.526,9 nM (Perina, 2009). Todavia, a concentração média mensurada na água do mar foi inferior (1,43 nM) as concentrações estabelecidas pelos testes de toxicidade.

3.1.3.5 Echinodermata

Para os Echinodermata, a concentração média do Diuron que causa efeito deletério foi CE50 10.253,55 nM para o ouriço *Paracentrotus lividus* (Manzo et al., 2006). A concentração média de Diuron mensurada na água do mar (1,43 nM), pode ser considerada segura para a espécie mencionada.

Os resultados obtidos para Diuron, foram representados em cinco dos 11 táxons estudados. O gradiente de toxicidade observado para CE50 foi: *Microalgas* < *Crustaceas* < *Macroalgas* < *Echinodermata*. Os *Cnidaria* não fazem parte deste gradiente, pois não houve nenhuma concentração de efeito reportado, apenas CENO. A concentração média de Diuron que foi mensurada na água do mar, apresentou valor inferior a todas as concentrações de efeito reportadas (Tabela 5).

Tabela 5 - Resumo dos dados sobre a toxicidade do Diuron.

Táxon	Espécie	Parâmetro	Concentração (nM)	Referência
<i>Microalga</i>	<i>P. tricornutum</i>	CE50	7,72	Sjollema et al., 2014
<i>Macroalga</i>	<i>H. banksii</i>	CE50	2.698	Myers et al., 2006
<i>Crustacea</i>	<i>A. salina</i>	CE50	12,91	Mochida & Fuji, 2009
	<i>M. juniae</i>	CL50	2.526,9	Perina, 2009
<i>Echinodermata</i>	<i>P. lividus</i>	CE50	10.253,55	Manzo et al., 2006

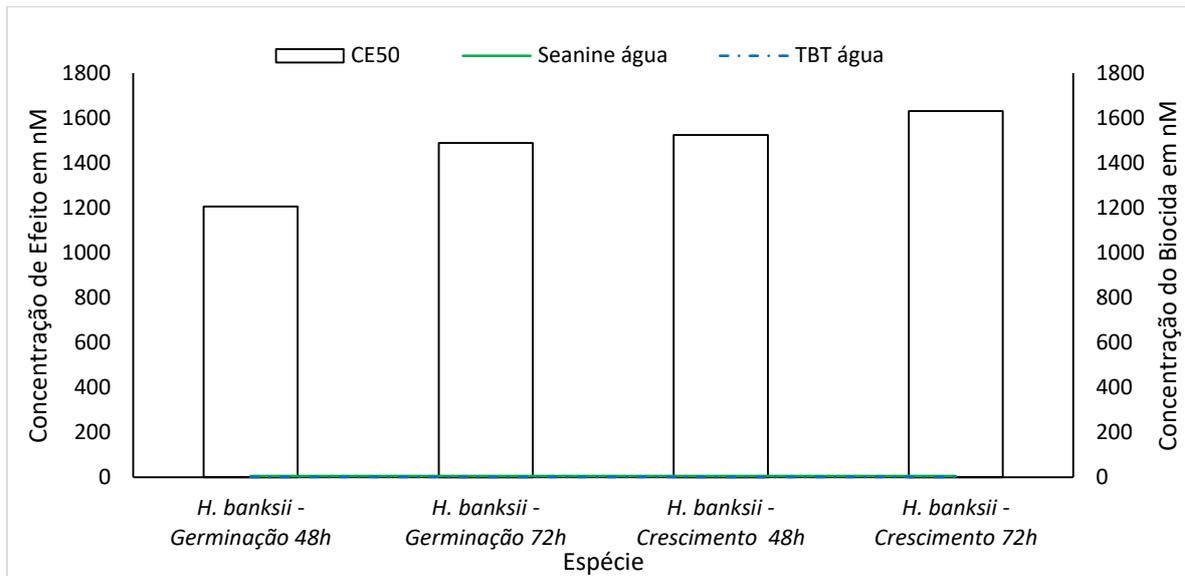
3.1.4 Toxicidade do DCOIT (Seanine 211)

O levantamento ecotoxicológico para os efeitos deletérios ocasionados pelo Seanine 2011 totalizou 11 artigos avaliados, destes um total de dez espécies foram reportados como sensíveis a substância supracitada. As concentrações de efeito reportadas nos testes de toxicidade, apresentaram concentrações de efeito agudas e crônicas.

3.1.4.1 Macroalga

O táxon Macroalga teve apenas uma espécie contemplada com concentração de efeito quando exposta ao Seanine 211. A espécie *Hormosira banksii* apresentou CE50 de concentração 1.204 nM (Myers et al., 2006). A concentração média de Seanine 211 mensurada na água do mar foi de 4,88 nM, concentração ambiental esta segura para a espécie mencionada (Figura 32). Esta mesma espécie quando exposta ao TBT apresentou CE50 de 0,55 nM.

Figura 32 - Concentração média da CE50 do SeaNine para as macroalgas.



Legenda: A linha em verde corresponde a concentração de Seanine 211 mensurada na água do mar. Já a linha tracejada em azul, corresponde a concentração para o TBT. Ambos os valores não aparecem nitidamente no gráfico, pois são menores que intervalo utilizado na escala (TBT = 0,85 nM e Seanine 211

3.1.4.2 Mollusca

Para o filo *Mollusca* duas foram as espécies que tiveram efeitos ecotoxicológicos deletérios reportados. A espécie que apresentou concentração de efeito para o Seanine foi o bivalve *Mytilus edulis* CE50 9,56 nM (USEPA 2006). A concentração desta substância mensurada na água do mar (2,2 nM) de acordo com a literatura, não causaria nenhum efeito deletério a espécie aqui mencionada. A mesma espécie também foi testada para o TBT e sua concentração de efeito CE50 foi de 0,02 nM, ou seja, a espécie é muito mais sensível ao TBT que ao Seanine 211.

3.1.4.3 Crustacea

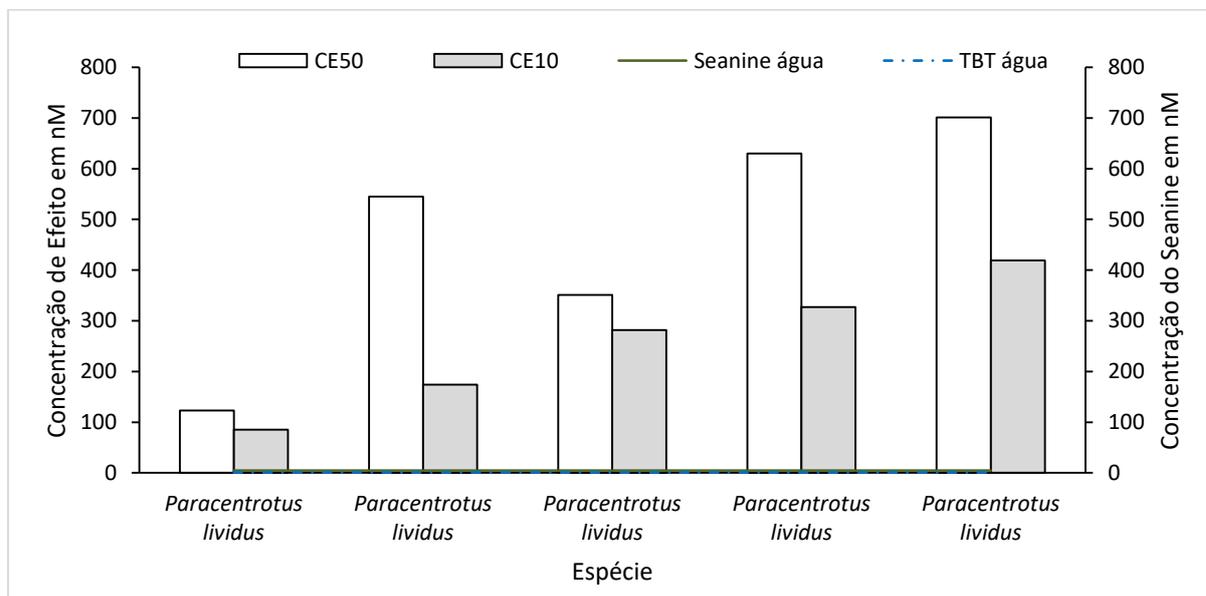
O táxon *Crustacea* apenas uma espécie teve concentração de efeito reportada, a CL50 foi de 1,20 nM para *Amphibalanus amphirite* (Willemsen et al., 1998). A concentração média

do Seanine 211 mensurada na água do mar foi 4,88 nM, ou seja, superior a concentração de efeito observada, por tanto, capaz de causar efeitos deletérios a espécie testada.

3.1.4.4 Echinodermata

Os *Echinodermata* foram representados por duas espécies, no entanto, apenas uma delas apresentou resultados de concentrações de efeito. As concentrações de efeito reportadas para *Paracentrotus lividus* foram CE50 123 nM e CE10 85 nM (Bryan & Gibbs, 1991). Ambas as concentrações de efeito foram superiores a concentração média mensurada na água do mar que foi de 4,88 nM para o Seanine 211 (Figura 33).

Figura 33 - Concentração média da CE50 e da CE10 do SeaNine para os Echinodermata.

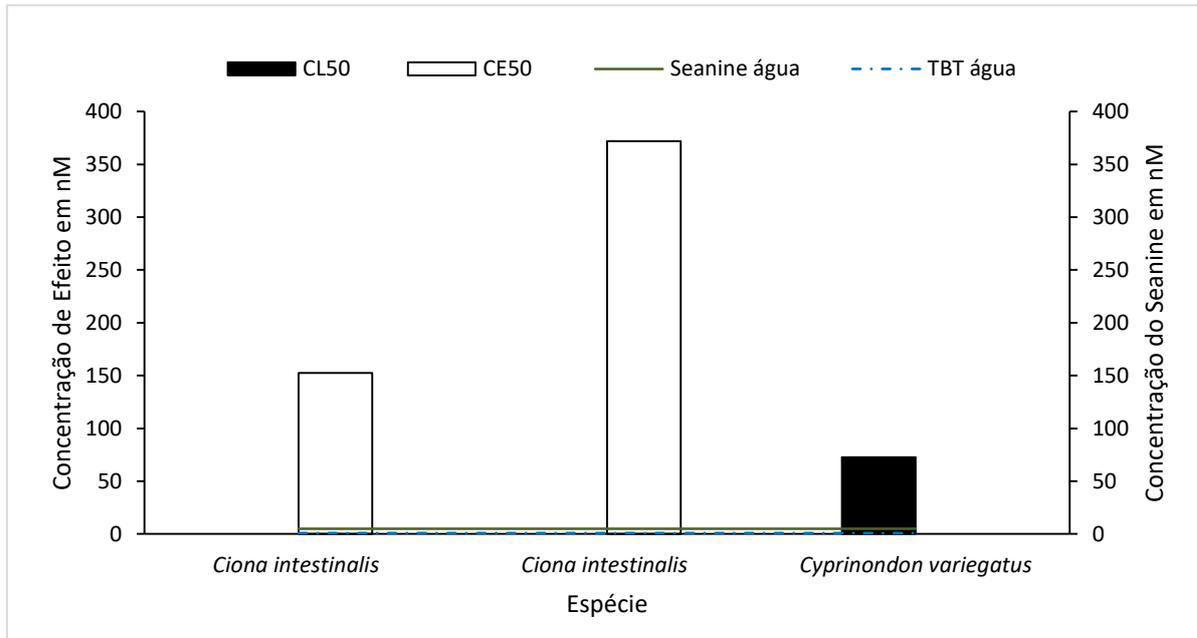


Legenda: A linha em verde corresponde a concentração de Seanine mensurado na água do mar. Já a linha tracejada em azul corresponde a concentração do TBT também mensurada na água do mar. Ambos os valores não aparecem nitidamente no gráfico, pois são menores que intervalo utilizado na escala (TBT = 0,85 nM e Seanine 211 = 4,88 nM).

3.1.4.5 Chordata

Para o táxon Chordata, quatro espécies foram reportadas em testes de toxicidade. No entanto, apenas duas espécies reportaram concentrações de efeito para o Seanine 211. A CE50 reportada para *Ciona intestinalis* foi 152,36 nM (Bellas, 2006) e a CL50 para *Cyprinodon variegatus* foi 72,63 nM (USEPA, 2000). As concentrações de efeito reportadas foram superiores a concentração média do biocida Seanine 211 que foi reportada para água do mar (Figura 34).

Figura 34 - Concentração de efeito média da CL50 e CE50 do Seanine para os Chordata.



Legenda: A linha em verde corresponde a concentração de Seanine 211 mensurada na água do mar. A linha tracejada em azul, corresponde a concentração do TBT mensurada na água do mar. Ambos os valores não aparecem nitidamente no gráfico, pois são menores que intervalo utilizado na escala (TBT = 0,85 nM e Seanine 211 = 4,88 nM).

Dos 11 táxons propostos no presente estudo, apenas cinco destes apresentaram resultados para concentrações de efeitos deletérios ocasionados a organismos marinhos quanto expostos ao biocida Seanine. O gradiente de toxicidade entre os táxons avaliados para a CE50 foi: *Mollusca* < *Echinodermata* < *Chordata* < *Macroalga*. Já para a CL50, o gradiente foi: *Crustacea* < *Chordata*. A CE10 foi reportada para o ouriço-do-mar (*Echinodermata*) *P. lividus*

e a única espécie que seria afetada pela concentração do Seanine presente na água, seria a craca *Amphibalanus amphitrite* (Tabela 6).

Tabela 6 - Resultados ecotoxicológicos do Seanine 211 nos táxons estudados.

Táxon	Espécie	Parâmetro	Concentração (nM)	Referência
<i>Macroalga</i>	<i>H. banksii</i>	CE50	1.204	Myers et al., 2006
<i>Mollusca</i>	<i>M. edulis</i>	CE50	9,56	USEPA, 2006
<i>Crustacea</i>	<i>A. amphirite</i>	CL50	1,20	Willemssen et al., 1998
<i>Echinodermata</i>	<i>P. lividus</i>	CE50	123	Bellas, 2007
		CE10	85	Bellas, 2007
<i>Chordata</i>	<i>B. intestinalis</i>	CE50	152,36	Bellas, 2006
	<i>C. variegatus</i>	CL50	72,63	USEPA, 2000

A concentração em negrito corresponde a espécie que seria afetada pela concentração de Seanine 211 (4,42 nM) na água do mar.

3.1.5 Toxicidade do Clorotalonil

O levantamento ecotoxicológico para os efeitos deletérios ocasionados pelo Clorotalonil totalizaram 12 artigos avaliados, destes um total de 19 espécies de organismos foram reportados como sensíveis a substância supracitada. As concentrações de efeito observadas foram tanto agudas quanto crônicas.

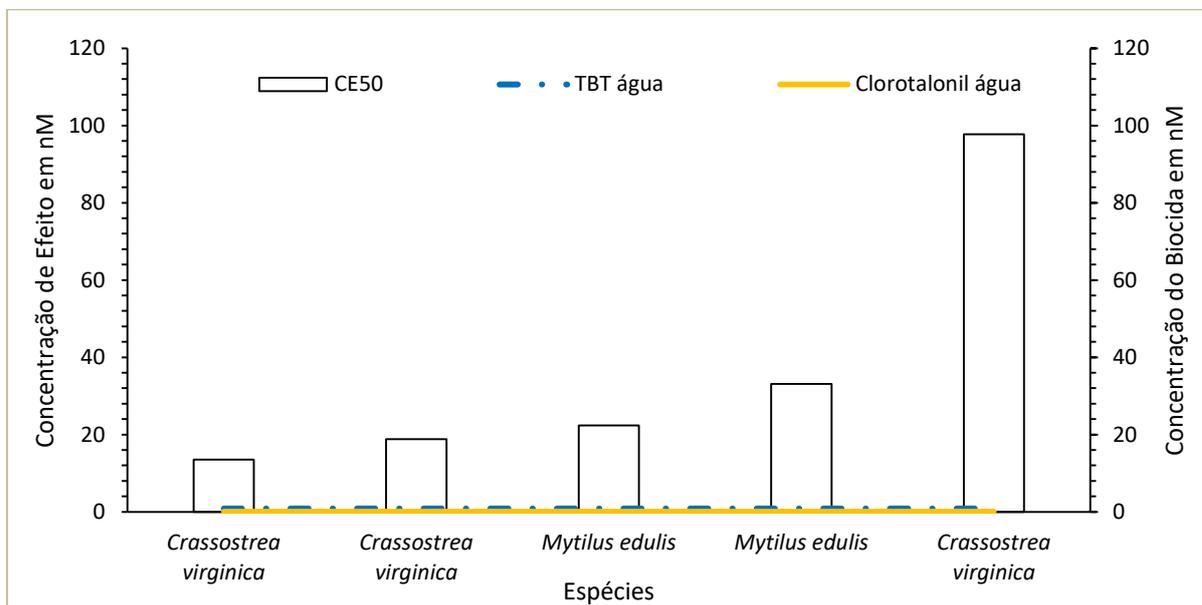
3.1.5.1 Microalga

O efeito ecotoxicológico reportado para o biocida Clorotalonil, teve como menor concentração de efeito CE50 para a espécie *Dunaliella tertioleta* 240 nM (Castro et al., 2011). A concentração média reportada na água do mar para Clorotalonil, 0,065 nM foi bastante inferior a concentração de efeito reportada para a espécie considerada mais sensível.

3.1.5.2 Mollusca

O táxon *Mollusca* teve três espécies reportadas em ensaios de toxicidade, a ostra *Crassostrea virginica* apresentou a menor concentração de efeito observada. A CE50 para espécie foi de 13,53 nM (USEPA, 2000), concentração esta, inferior a aquela mensurada na água do mar para o Clorotalonil (0,065 nM) (Figura 35).

Figura 35 - Concentração média da CE50 do Clorotalonil para os moluscos.



Legenda: A linha em amarelo corresponde a concentração do Clorotalonil na água do mar. Já a linha tracejada em azul, corresponde a concentração do TBT.

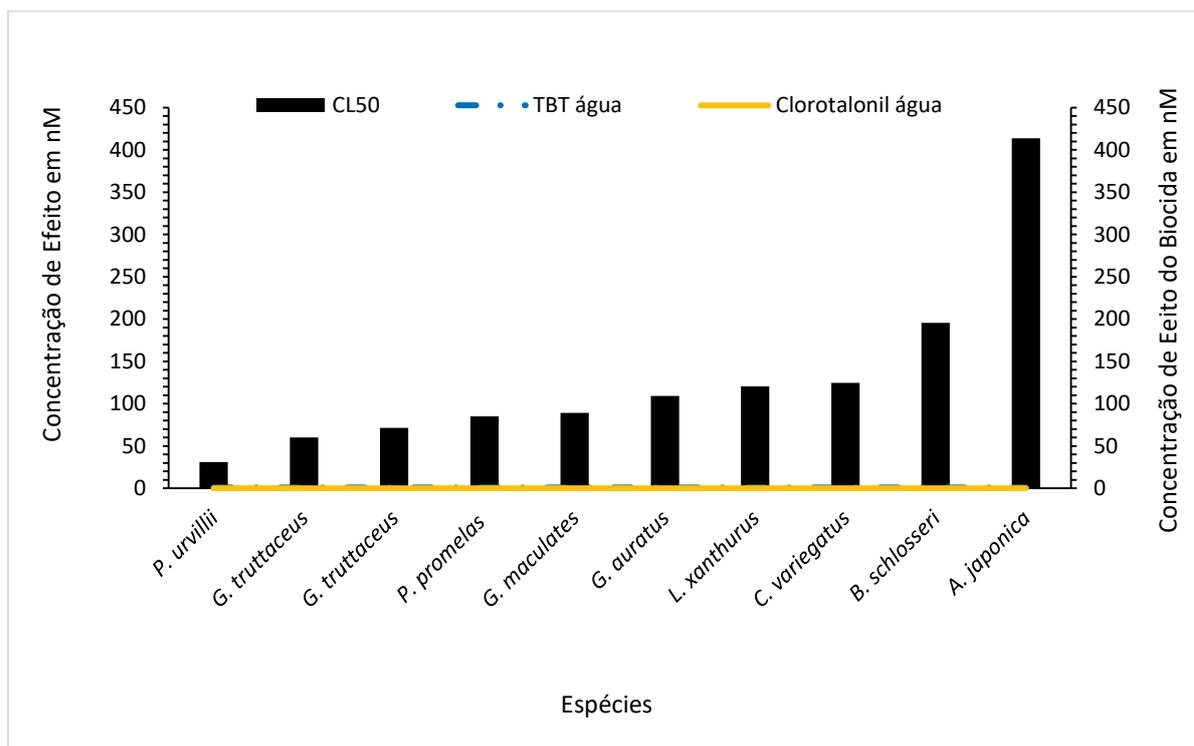
3.1.5.3 Crustacea

Cinco espécies tiveram dados ecotoxicológicos reportados para o biocida Clorotalonil. No entanto, as menores concentrações tanto de efeito crônico CE50 de 376,06 nM, quanto de efeito agudo CL50 526,49 nM foram reportadas para *Cancer magister* (Armstrong et al., 1976). A concentração média do biocida Clorotalonil que foi reportada para a água do mar (0,065 nM), não seria capaz de causar efeito deletério a nenhuma das espécies reportadas para o táxon.

3.1.5.4 Chordata

O táxon *Chordata* teve dez espécies reportadas em testes de toxicidade ao biocida Clorotalonil. A menor concentração de efeito crônico foi observada pra a espécie *Ciona intestinalis* CE50 124,10 nM (Bellas, 2006). Já a concentração do Clorotalonil presente na água não seria capaz de causar nenhum efeito deletério a *C. intestinalis*. No entanto, a menor concentração de efeito agudo CL50 foi 30,83 nM, reportada para a espécie *Pseudaphitis urvillii* (Davies & White, 1985), esta seria afetada se fosse exposta a concentração que foi mensurada na água do mar (0,065 nM) (Figura 36). As demais espécies não representadas no gráfico não seriam afetadas.

Figura 36 - Concentração média de efeito da CL50 do Clorotalonil para os Chordata.



Legenda: A linha em amarelo corresponde a concentração do biocida mensurada na água. Já a linha tracejada em azul, corresponde a concentração do TBT na água.

O biocida Clorotalonil foi testado em 19 espécies diferentes em quatro dos 11 táxons estudados, deste total 13 apresentaram concentrações de efeito agudas ou crônicas. O gradiente de toxicidade observado para a EC50 foi: *Chordata* < *Mollusca* < *Microalga* < *Crustacea*. Para

a CL50 foi: *Chordata* < *Crustacea*. Nenhuma espécie seria afetada de acordo com a concentração média do Clorotalonil mensurada na água (Tabela 7).

Tabela 7 - Concentrações de efeito para o Clorotalonil entre os táxons estudados.

Táxon	Espécie	Parâmetro	Concentração (nM)	Referências
<i>Microalga</i>	<i>D. tertioleta</i>	CE50	240,68	Castro et al., 2011
<i>Mollusca</i>	<i>C. virginica</i>	CE50	13,53	USEPA, 2000
<i>Crustacea</i>	<i>C. magister</i>	CE50	376,6	Armstrong et al., 1976
<i>Crustacea</i>	<i>C. magister</i>	CL50	526,49	Armstrong et al., 1976
<i>Chordata</i>	<i>C. intestinalis</i>	CE50	124,10	Bellas, 2006
	<i>P. urvillii</i>	CL50	30,83	Davies & White, 1985

3.1.6 Toxicidade do Zinco Piritiona

O levantamento ecotoxicológico para os efeitos deletérios ocasionados pelo Zinco Piritiona totalizaram quatro artigos avaliados, destes um total de duas espécies tiveram concentrações de efeito reportadas para a substância supracitada. Para esta substância até o período de obtenção bibliográfica não encontramos artigos com dados para a concentração na água.

3.1.6.1 Macroalgas

O Zinco Piritiona teve sua ecotoxicidade reportada para duas espécies. A concentração de efeito CE50 de 66,1 nM para *Hormosira banksii* e CL50 de 7,77 nM (Myers et al., 2006) para *Dinophilus gyrociliatus* (Marcheselli et al., 2010). Não encontramos durante o período de busca bibliográfica valores de Zinco Piritiona reportados para a água do mar, o que nos impossibilita inferir qualquer avaliação no que tange níveis de segurança da substância no ambiente.

Os outros taxóons estudados (dez) não foram encontrados durante todo o período de busca bibliográfica, logo não foram reportados resultados ecotoxicológico para a referida substância.

3.2 Considerações

Foram abordados inicialmente 18 anti-incrustantes, destes sete apresentaram resultados para concentrações de efeito crônicos ou agudos. Por ser a única substância mundialmente regulada e de uso proibido, o TBT foi utilizado como substância de referência para avaliarmos a toxicidade da terceira geração de anti-incrustantes. Todos os anti-incrustantes de terceira geração que tiveram concentrações de efeito reportadas apresentaram efeito sobre algum organismo, o que após a proibição do TBT, teoricamente, não deveria ocorrer.

Quando analisamos os estudos realizados em laboratório com as concentrações de cada biocida mensurado na água do mar, as concentrações do Diuron e do Seanine 211 foram superiores a concentração do TBT. Já, Irgarol 1051, Clorotalonil e Diclofluanida, apresentaram concentrações inferiores a aquela que foi reportada para a substância de referência. O que mostrou a eficiência esperada para estes biocidas, uma vez que, tiveram seu uso encorajado por serem considerados fotodegradáveis. (Implicações gerais para o primeiro momento).

No que concerne a toxicidade reportada para os anti-incrustantes avaliados no presente estudo em relação à concentração de cada um destes contaminantes mensurados em água do mar, observamos que: 1 - As concentrações médias reportadas para Seanine 211, Diuron e Clorotalonil na água do mar de acordo com as concentrações de efeito apresentadas, não ocasionariam efeitos deletérios para as espécies estudadas; 2 - Para Irgarol, as concentrações reportadas na água do mar, ocasionariam efeitos deletérios para duas espécies (*T. pseudonana* e *U. lactuca*); 3 - Diclofluanida apresentou concentração na água de 0,22 nM, no entanto, não encontramos durante o período de consulta bibliográfica concentrações de efeitos em água do mar para a referida substância; 4 - Já Zinco Piritiona, tivemos concentrações de efeito reportadas, no entanto, sem concentração mensurada na água do mar encontrada durante o período da consulta bibliográfica (30 meses).

Os demais anti-incrustantes abordados neste estudo (Ziram, Maneb, Zineb, Cobre piritiona, Tiram, Busan, TCMS piridina, Trifenilborano piridina, Óxido cuproso, Tiocianato de

cobre e Naftenato de cobre) não tiveram resultados reportados numa forma compatível com a nossa busca bibliográfica. Estas substâncias por também serem utilizadas como biocidas apresentam testes de ecotoxicidade para água doce majoritariamente, além de toda a dificuldade analítica que envolvem as análises de qualquer substância presente na água do mar.

O trabalho mais recente acerca das concentrações de efeitos dos anti-incrustantes foi publicado por Martins *et al.* (2017). Trata-se de uma revisão sobre a toxicidade dos biocidas metálicos e não-metálicos, bem como uma avaliação do risco destas substâncias aos Ecossistemas Aquáticos. A base de dados utilizada para o desenvolvimento desse trabalho foi bem abrangente e reuniu dados publicados em artigos, revisões, relatórios técnicos, teses e bases de dados de agências de proteção ambiental. Neste mesmo trabalho foram reportados dados ecotoxicológicos tanto para espécies de água doce, quanto para espécies de água salgada.

Diferentemente do que propusemos em nosso estudo, Martins *et al.* (2017), utilizaram fatores de conversão dos dados para que fosse possível extrair possíveis valores probabilísticos relativos a toxicidade dos anti-incrustantes aos organismos aquáticos. Os efeitos reportados foram CL50, CE50, CENO e o LOEC. Como mencionando anteriormente em nosso capítulo 3 (Metodologia), optamos por não utilizar concentrações reportadas de CENO e LOEC pois vários pesquisadores já argumentaram ao longo dos anos que estes parâmetros não são muito confiáveis.

Decidimos também, não fazer uso de fatores de correção para estimar toxicidades, optamos por utilizar os dados da forma mais realística possível para melhor entender o que pode acontecer no ambiente, e por acreditar que os dados dever ser manipulados o mínimo possível. Outra diferença em relação ao trabalho aqui apresentado, é que utilizamos todos os valores que foram reportados para as concentrações na água do mar nos estudos avaliados. Já, Martins *et al.* (2017), fizeram uso de apenas valores considerados máximos para cada substância avaliada, a nível mundial. Abaixo compilamos os valores calculados pelos autores supracitados como seguros para qualidade da água do mar, e as concentrações apresentadas no presente estudo (Tabela 8).

As concentrações de EQS reportadas por Martins *et al.* (2017) de modo geral quando comparadas as concentrações de efeito aqui reportadas seriam seguras. No entanto, para Clorotalonil e Diclofluanida as concentrações médias mensuradas em amostras ambientais de água do mar, nos mais diferentes cenários, reportadas no presente estudo, foram inferiores aos valores de EQS reportado. O EQS para estes dois anti-incrustantes em questão traria prejuízos à biota, pontualmente neste possível cenário a concentração sugerida não seria segura. As demais concentrações apresentadas pelos autores, foram inferiores às observadas por nós.

Tabela 8 - Concentrações de EQS sugeridas por Martins *et al.*, (2017) para os anti-incrustantes de terceira geração. E os valores médios para água do mar observados no presente estudo.

Anti-incrustante	EQS ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	EQS (nM)	Concentração média na água do mar (nM)
Irgarol 1051	0,0014	0,0055	0,700
Diuron	0,022	0,094	1,43
Clorotalonil	0,085	0,319	0,065*
Diclofluanida	0,2	0,60	0,38*
Tiram	0,18	0,748	-
Seanine211	0,00067	0,002	4,88
TCMTB	0,086		-
ZnPT	0,014	0,044	-
CuPT	0,019	0,060	-
TPBP	0,062	0,193	-

*valores inferiores aos observado por Martins *et al.*, (2017).

A predição de efeitos em ecotoxicologia já foi reportada por Long *et al.* (1998), na predição da toxicidade dos sedimentos marinhos. Para tal, os autores utilizaram a base de dados de estudos realizados pelo *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA) e os dados do *Environmental Monitoring and Assessment Program* (EMAP). O estudo concluiu que quando os valores reportados para as 32 substâncias químicas não excedem o ERL (*Effect Range Low*) e o TEL (*Threshold Effect Level*) é provável que não haja toxicidade. A toxicidade tende a ser observada segundo os mesmos autores, quando os valores reportados excedem o ERM (*Effect Range Medium*) e as concentrações de PEL (*Probable Effect Low*).

Individualmente, como já foi mencionado acima algumas das substâncias quando testadas isoladamente apresentam efeitos deletérios em relação à concentração reportada na água do mar. No entanto, sabemos que no ambiente, a água do mar pode ser considerada uma matriz complexa. Com base na complexidade também existente na toxicidade das misturas dos contaminantes presentes na água, realizaremos um estudo de caso com diversos cenários previamente estabelecidos segundo os padrões de atividades marítimas. A fim de saber se há variação nas concentrações dos anti-incrustantes reportados na água e qual o seu potencial de toxicidade quando associados em misturas binárias, ternárias e quaternárias. Esta sessão será abordada de forma detalhada no capítulo cinco.

4 ESTUDO DE CASO: TOXICIDADE DAS MISTURAS EM CINCO CENÁRIOS AMBIENTAIS DIFERENTES

Todos os poluentes são contaminantes, mas nem todos os contaminantes são poluentes. O que define o potencial nocivo de uma substância à biota é a sua biodisponibilidade, bem como sua forma química no ambiente (Chapman *et al.*, 2003). Infelizmente, não é possível determinar se existe ou não poluição química através da simples medição dos níveis no ambiente (Ludwig & Iannuzzi, 2005). A poluição ocorre quando existe a presença de fatores biológicos, físicos, químicos ou compostos que possam comprometer o uso da água. Já a contaminação trata-se da ocorrência do contaminante no ambiente (Schweitzer & Noblet, 2018).

Cada substância pode contribuir de alguma forma para a alteração dos ecossistemas, e os efeitos de diferentes substâncias quando são disponibilizadas para os organismos por qualquer razão podem ser aditivos ou sinérgicos (Teplitsky *et al.*, 2005), resultando frequentemente em efeitos cumulativos e desproporcionais às concentrações dos compostos quando medidos na água ou nos organismos individualmente.

A substituição de um composto comprovadamente nocivo ao meio ambiente por um conjunto de compostos com potencial tóxico ou reconhecidamente nocivo é um grande problema. Majoritariamente os estudos ecotoxicológicos se concentram na avaliação dos efeitos das substâncias como se elas ocorressem sozinhas no ambiente. Esse é o caso dos anti-incrustantes navais. A avaliação dos impactos causados ao ambiente é muito complexa, inicialmente lidávamos com apenas um contaminante, no entanto agora lidamos com uma mistura (Fernandez & Pinheiro, 2007).

A toxicidade de misturas de substâncias é extremamente difícil de ser avaliada e analisada, uma vez que, dependendo da forma de interação entre os componentes da mistura os efeitos adversos à biota podem ser potencializados. Alguns estudos recentes na Europa já estão focados em avaliar a toxicidade das misturas que ocorrem na água doce (Altenburger *et al.*, 2018). A avaliação da exposição as misturas de substâncias químicas bem como seus potenciais efeitos combinados estão progredindo consideravelmente (Deneer, 2000; Altenburger & Greco, 2009).

Rotineiramente os trabalhos de monitoramento ambiental consistem em experimentos de exposição biológica e análises químicas, estas realizadas separadamente. As discussões dos resultados destes monitoramentos são sempre embasadas em efeitos de substâncias em

separado, sem considerar as inúmeras substâncias, os múltiplos fatores de stress e a mistura entre os compostos. A integração dos resultados é de suma importância para que se possa identificar o papel das misturas de substâncias no monitoramento ambiental (Altenburguer *et al.*, 2015; Wernersson *et al.*, 2015; Brack *et al.*, 2017).

Num estudo pioneiro para avaliação da toxicidade de misturas de *antifoulings*, Fernandez-Alba *et al.* (2002) testaram a interação combinada de diversos dentre os novos biocidas utilizando bactérias (*Vibrio fisheri*), microalgas (*Skeletonema capricornotum*) e crustáceos (*Daphnia magna*). O autor observou que 46% dos efeitos das misturas foram de natureza sinérgica. Considerando os efeitos aditivos, mais de 80% das misturas testadas mostraram aumento da toxicidade.

Após o banimento global no final da década de 1990, a indústria naval começou a busca por tintas livres de TBT, correspondendo à terceira geração de anti-incrustantes navais, tintas estas que começaram a fazer parte do mercado antes mesmo da regulação mundial. A nova geração de tintas esta representada pelos biocidas Diuron, Irgarol 1051, Seanine 211, Zineb, entre outros (Konstantinou & Albanis, 2004; Fernandez *et al.*, 2007; Castro *et al.*, 2011) e as demais substâncias mencionadas no capítulo dois. No entanto, as novas substâncias utilizadas como anti-incrustantes também são tóxicas e em 1998 o Reino Unido adotou restrições a alguns desses novos biocidas. Foi definido que apenas seria permitida a utilização de tintas que possuíssem Diclofluanida, Zinco Piritiona ou Zineb para embarcações com menos de 25m comprimento, enquanto que tintas com Irgarol 1051, Clorotalonil e Sea-nine 211 como biocida poderiam ser utilizados em embarcações de qualquer tamanho (Thomas *et al.*, 2001). Restrições aos novos biocidas também foram impostas na Dinamarca e Suécia, onde o Irgarol 1051 e o Diuron só podem ser utilizados em embarcações maiores de 25 metros de comprimento (Thomas, 2001).

Por exemplo, num estudo realizado na Grã-Bretanha, mostrou que as misturas de compostos são cada vez mais comuns nas águas, sendo que estas misturas podem sofrer modificações num curto espaço de tempo, dependendo dos revestimentos que os navios empregam (Fernandez & Pinheiro, 2007). De acordo com Thomas *et al.*, (2001), a predominância do mercado dos anti-incrustantes era composta pelo Diuron, seguido pelo Irgarol 1051 e Zinco Piritiona. Contudo, tanto o Irgarol 1051 quanto o Diuron foram proibidos no reino Unido em 2000 (Dafforn *et al.*, 2011). Logo, a mudança no mercado que se seguiu a essa proibição mudou radicalmente a composição das misturas presentes em suas águas e conseqüentemente sua toxicidade.

4.1 Toxicidade das misturas

A toxicidade das misturas foi avaliada nesse trabalho utilizando os dados disponíveis na literatura sobre as concentrações dos biocidas estudados em águas salinas de todo o mundo. As concentrações foram convertidas em unidades molares, e sua distribuição organizada em faixas de concentração, por serem dados obtidos de estudos independentes e não padronizados. Do conjunto de dados para cada composto, foram separadas as maiores e menores concentrações reportadas, e uma média geral de todo o conjunto de dados obtidos, discriminados entre os cinco cenários determinados.

Os cenários propostos foram: Estaleiros, Portos, Marinas, Zona Costeira e Áreas de Proteção Ambiental. Como visto anteriormente, essa discriminação foi baseada no tipo de atividades marítimas e no tempo de residência das substâncias na água em cada cenário. O cenário mais perigoso potencialmente seria o dos estaleiros, por causa da presença de partículas de tintas, seguido por portos e marinas (muitos barcos e águas restritas nos dois casos), áreas de circulação de embarcações nas zonas costeiras e por fim as áreas consideradas preservadas ou protegidas, classificadas conforme indicado pelos autores de cada trabalho.

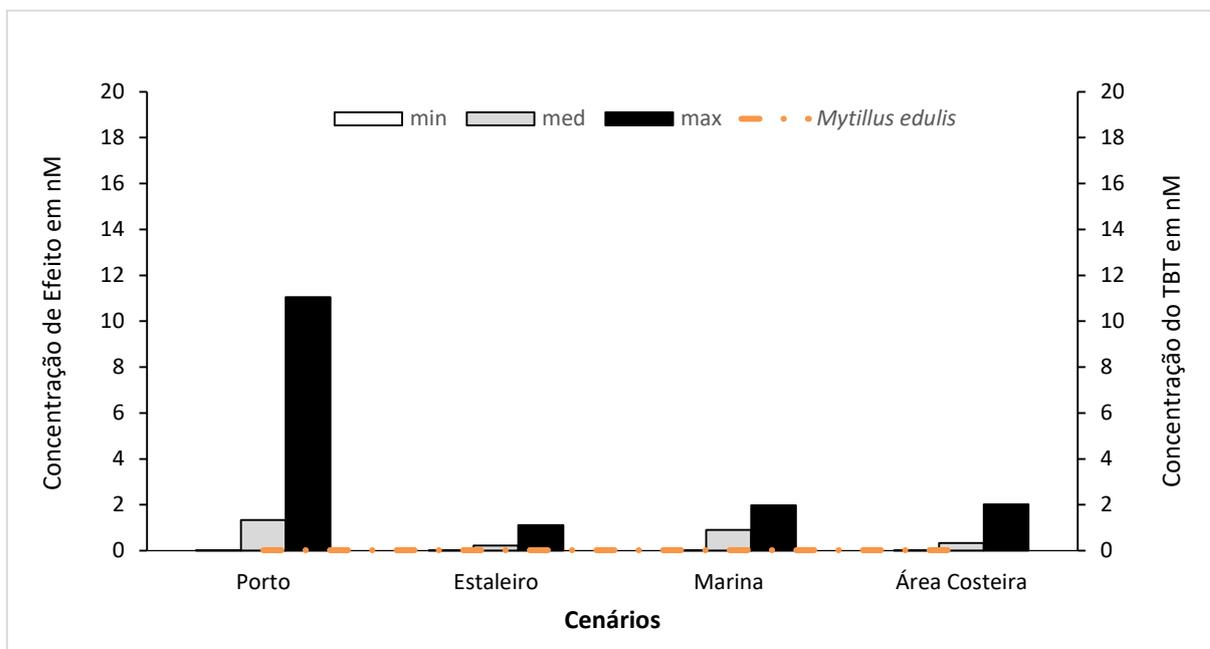
4.2 Toxicidade por biocida em cenários distintos

As menores Concentrações de Efeito para cada anti-incrustante reportadas no Capítulo 4 serão aqui apresentadas para visualizarmos se as concentrações mínimas, médias e máximas reportadas na água do mar nos cinco cenários propostos causariam efeitos deletérios as espécies consideradas mais sensíveis. As concentrações em princípio mais restritivas dos anti-incrustantes presentes na água calculadas por Martins *et al.*, (2017), por serem os dados mais recentes acerca do tema, também foram considerados nas análises (Tabela 9). O primeiro anti-incrustante abordado foi o TBT, nossa substância de referência para toxicidade que esta mundialmente banido. Em relação à toxicidade do TBT, as toxicidades de todas as outras substâncias anti-incrustantes foram comparadas neste sentido.

A menor CE50 analisada para o TBT foi reportada para o molusco *Mytillus edulis* (CE50 0,02 nM) em relação a concentração mínima, média e máxima reportada para a substância na

água em quatro dos cinco cenários estabelecidos. Esta substância não teve valor de EQS determinado por Martins *et al.* (2017) (Figura 37).

Figura 37 - Menor concentração de CE50 reportada para o TBT.



Legenda: A linha tracejada em laranja em relação as concentrações mínima, média e máxima mensuradas em quatro cenários.

Tabela 9 - Concentrações mínima, média e máxima dos anti-incrustantes nos cinco cenários estabelecidos.

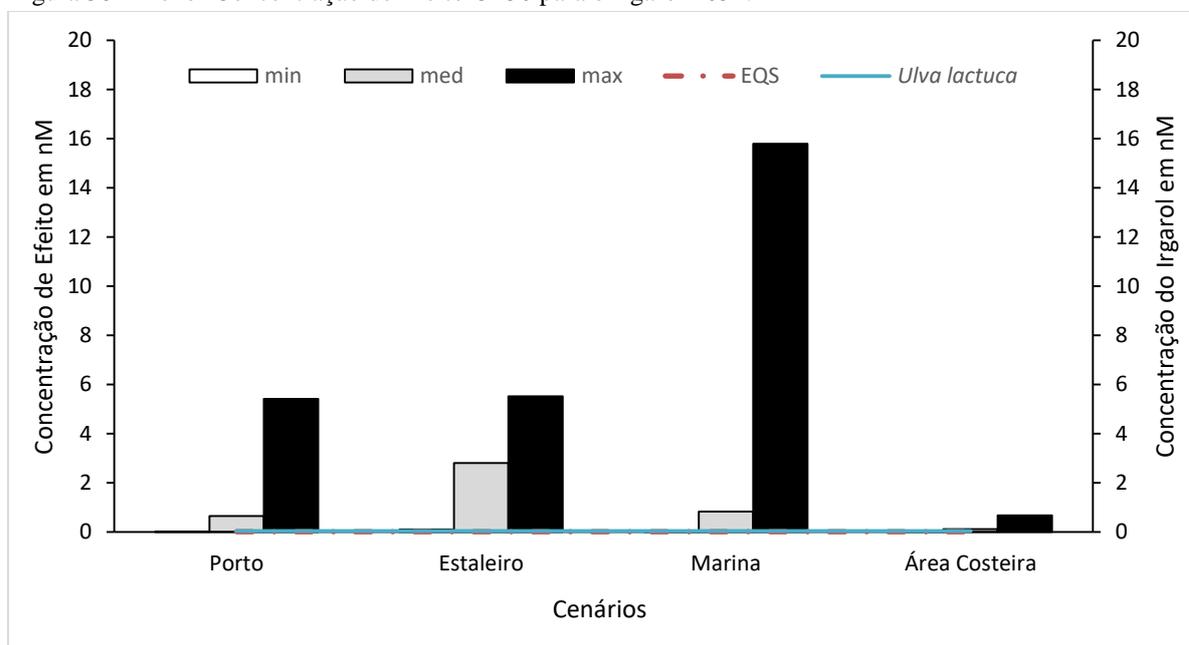
Anti-incrustante	Porto	Estaleiro	Marina	Área Costeira	Área de Preservação	EQS (nM) (Martins <i>et al.</i> , 2017)	Espécie mais sensível	Concentração (nM)
TBT	0,0002	0,00069	0,0059	0,0035	-	-	<i>Mytilus edulis</i>	0,02
	1,34	0,22	0,903	0,327	-	-		
	11,05	1,113	1,974	2,02	-	-		
Irgarol 1051	0,0032	0,095	0,0011	0,00079	-	-	<i>Ulva lactuca</i>	0,03
	0,65	2,804	0,82	0,115	-	0,0055		
	5,407	5,514	15,79	0,671	-	-		
Diuron	0,004	0,0082	0,02	0,0047	0,0047	-	<i>Phaeodactylum tricornutum</i>	7,72
	0,752	0,7768	6,08	0,0135	0,0135	0,0944		
	3,818	4,4189	28,92	0,0223	0,0223	-		
Seanine 211	0,0106	-	0,092	-	-	-	<i>Amphibalanus amphirite</i>	1,20
	3,991	-	5,406	-	-	0,0024		
	11,948	-	13,12	-	-	-		
Clorotalonil	0,0038	-	0,0319	-	-	-	<i>Crassostrea virginica</i>	13,53
	0,0649	-	0,0719	-	-	0,3197		
	0,112	-	0,112	-	-	-		
Diclofluanida	0,03	-	-	0,06	-	-	-	-
	-	-	-	0,8	0,72	0,6002		
	-	-	-	2,28	-	-		

Os valores em negrito indicam quais concentrações afetariam a espécie mais sensível (CE50) para cada anti-incrustante.

A concentração do TBT nos cenários foi bem variável, sendo a área portuária com as concentrações média e máxima mais elevadas. A espécie de mexilhão *M. edulis* não seria afetada se fosse exposta as concentrações ambientais mínimas reportadas para os quatro cenários. As concentrações médias e máximas reportadas para todos cenários não seriam seguras para *M. edulis*.

O Irgarol 1051 foi uma das substâncias que teve concentrações reportadas na água para quatro dos cinco cenários estudados. A menor Concentração de Efeito foi reportada para a macroalga *Ulva lactuca* (CE50 0,03 nM). Das concentrações mínimas observadas, apenas a que foi calculada para as áreas costeiras causariam efeitos deletérios. Já as concentrações médias e máximas de todos os cenários seriam tóxicas para *U. lactuca*. Quanto a concentração do EQS esta seria considerada segura para a espécie acima apresentada, no entanto para as concentrações mínimas, apenas as áreas de estaleiro apresentaram valor acima do EQS estabelecido por Martins *et al.* (2017). Todos os demais valores foram superiores ao EQS estabelecido (Figura 38), o que indica, por esse critério, risco potencial.

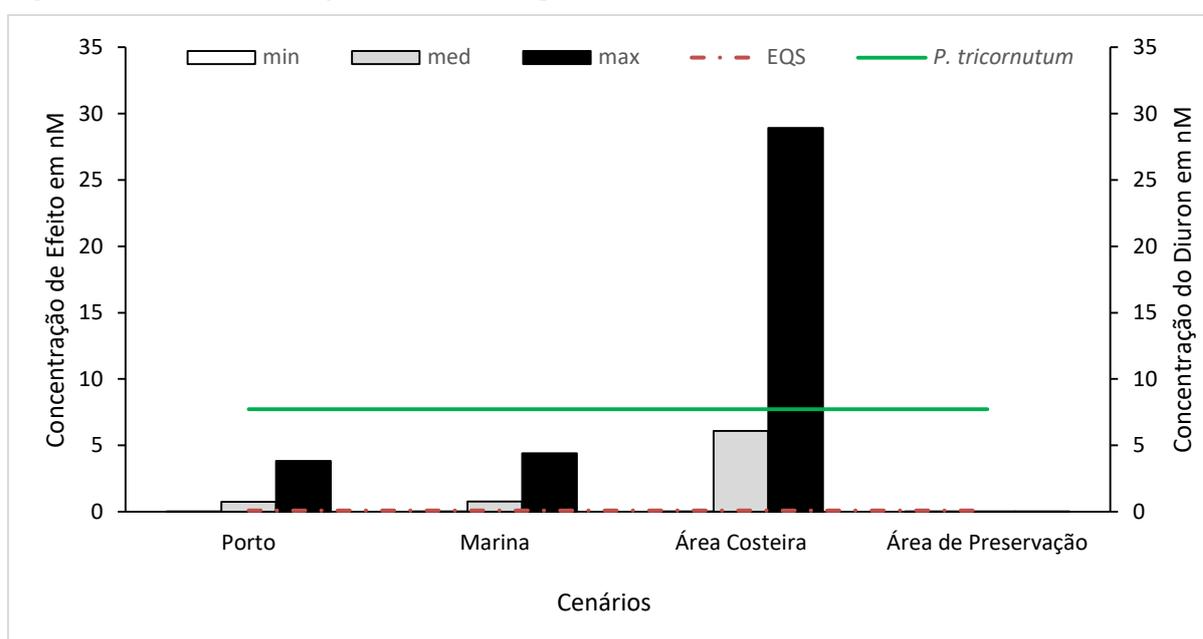
Figura 38 - Menor Concentração de Efeito CE50 para o Irgarol 1051.



Legenda: A linha tracejada em azul representa o CE50 da *U. lactuca*, já a linha tracejada em laranja o EQS estabelecido por Martins *et al.*, (2017).

O Diuron foi outra substância anti-incrustante que teve as concentrações mínima, média e máxima reportadas na água. A menor Concentração de Efeito foi atribuída a microalga *Phaeodactylum tricornutum* (CE50 7,72 nM). A única concentração mensurada na água que seria capaz de ocasionar efeito a espécie mais sensível foi a máxima reportada para as áreas costeiras (28,92 nM). O valor atribuído para o EQS foi inferior a concentração reportada para *P. tricornutum* 0,094 nM, e seria uma concentração considerada segura (Figura 39).

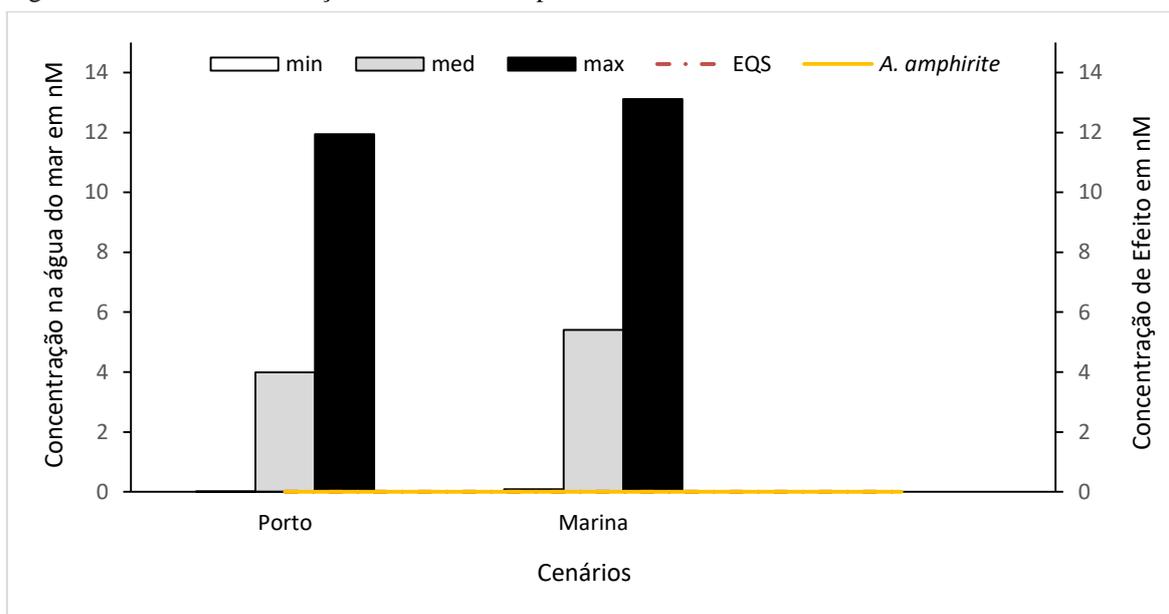
Figura 39 - Menor Concentração de Efeito CE50 para o Diuron.



Legenda: A linha tracejada em laranja é o EQS calculado por Martins *et al.*, (2017), já a linha em verde é a CE50 de *P. tricornutum*.

Para o Seanine 211 apenas dois cenários foram avaliados, porto e marina. A menor Concentração de Efeito foi reportada para o crustáceo *Amphibalunus amphirite* (CE50 1,20 nM). Apenas as concentrações máximas observadas nas águas de ambos os cenários seriam capazes de causar efeitos a espécie mencionada. No que se observou para o EQS, este apresentou o valor mais restritivo, sendo inferior a todos os valores reportados nas amostras ambientais para os cenários estudados. O que mostrou que o EQS também como uma proposição restritiva adequada para o Seanine 21. O valor de EQS proposto estaria ambientalmente seguro para *A. amphirite* (Figura 40).

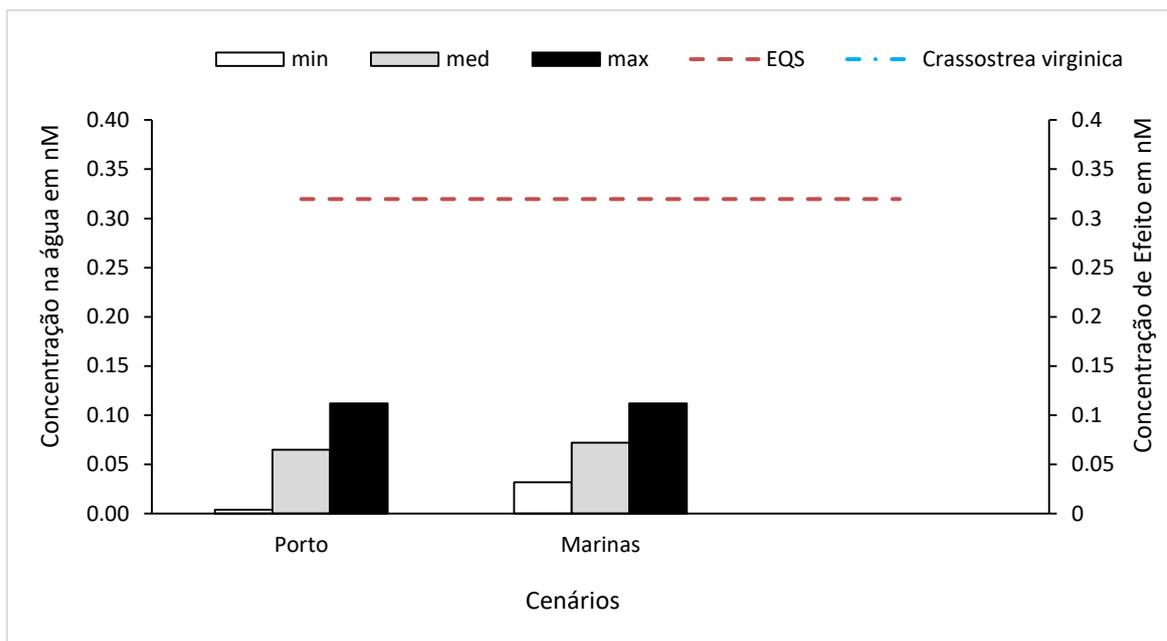
Figura 40 - Menor Concentração de Efeito CE50 para o Seanine 211.



Legenda: A linha em amarelo corresponde a CE50 de *A. amphirite* para a substância, a linha tracejada em vermelho representa o EQS calculado por Martins *et al.*, (2017) para o Seanine 211.

Por fim, o Clorotalonil, teve concentrações mínimas, média e máximas observadas na água do mar para áreas portuárias e áreas de marinas. No que concerne a menor Concentração de Efeito observada, esta foi registrada para o molusco *Crassostrea virginica* (CE50 13,53 nM). As concentrações mínima, média e máxima do Clorotalonil reportados na literatura para área portuária não causariam efeitos a espécie citada. O EQS reportado por Martins *et al.*, (2017) de 0,319 nM não seria capaz de provocar danos a espécie mencionada, o valor sugerido foi superior ao valor médio reportado para água do mar (Figura 41).

Figura 41 - Menor Concentração de Efeito CE50 para o Clorotalonil.



Legenda: A linha em azul corresponde a Concentração de Efeito reportada para o molusco *C. virginica*, já a linha tracejada em laranja o EQS reportado para a substância em Martins *et al.*, (2017).

As menores Concentrações de Efeito observadas para cinco dos 17 anti-incrustantes estudados em relação as concentrações observadas na água do mar estão reportadas na tabela 8. Assim como foi feito para os dados ecotoxicológicos as concentrações do TBT presentes na água do mar foram utilizadas como referência, pois esta substância é a única até o momento proibida.

Para o TBT quatro dos cinco cenários propostos tiveram concentrações na água disponíveis. As concentrações variaram de 0,0002 nM em áreas portuárias até 11,04 nM também em áreas portuárias, ou seja, o máximo e o mínimo para o TBT foram reportados no mesmo cenário. Como a substância teve seu uso proibido pela IMO, utilizamos aqui como parâmetro a menor concentração de efeito da substância reportada para a espécie que segundo a literatura consultada pode ser considerada a mais sensível.

No que se refere a toxicidade apenas do Irgarol 1051 quando presente na água do mar as concentrações variaram de 0,00079 nM nas áreas costeiras até 15,79 nM nas áreas de marina. Quatro dos cinco cenários pré-estabelecidos apresentaram concentrações mensuradas na água, onde apenas as concentrações mínimas das áreas de porto, marina e área costeira apresentaram concentrações seguras para a espécie de menor CE50 observado, de 0,03 nM para *Ulva lactuca*. O EQS estabelecido por Martins *et al.*, (2017) para o Irgarol 1051 foi bem restritivo e inferior

a concentração de efeito aqui especificada. Apenas as concentrações mínimas para portos, marinas e áreas costeiras foram inferiores ao EQS de 0,0055 nM. Este, pode ser considerado seguro, pois foi inferior a menor CE50 observada para Irgarol 1051.

O Diuron, assim como o Irgarol 1051 teve concentrações reportadas em água do mar para quatro dos cinco cenários pré-estabelecidos. As concentrações de efeito variaram entre 0,004 nM e 28,92 nM nas áreas de marina. A menor Concentração de Efeito para o Diuron foi para a microalga *P. tricorutum* 7,72 nM. Apenas a concentração máxima observada na água de áreas de marinas seria prejudicial a espécie. Quanto ao EQS estabelecido por Martins *et al.*, (2017), este seria seguro para a espécie citada.

Já o Seanine 211, teve dados disponíveis para apenas dois cenários, áreas portuárias e áreas de marina. A menor concentração mensurada na água foi 0,0106 nM para áreas portuárias e 13,12 nM para áreas de marina. A Concentração de Efeito para *M. edulis* foi de 9,56 nM, apenas a concentração máxima em áreas portuárias e costeiras não seriam seguras para a espécie. O EQS estabelecido por Martins *et al.*, (2017) foi de 0,0024 nM, o valor seria seguro para espécie testada e foi inferior as concentrações reportadas.

Para o Clorotalonil dois dos cinco cenários apresentaram valores de concentração do composto na água. As concentrações variaram de 0,0038 nM para áreas portuárias até 0,112 nM tanto para as áreas portuárias, quanto para áreas de marina. A menor Concentração de Efeito foi observada para a ostra *C. virginica* CE50 13,58 nM. Nenhuma das concentrações mencionadas causaria efeitos deletérios ao organismo em questão.

O EQS proposto por Martins *et al.*, (2017) foi de 0,3197 nM, este superior aos valores observados em campo para todos os cenários apresentados. O valor de EQS sugerido seria adequado para esta espécie em condições ambientais reais. No entanto, a concentração máxima reportada para a água do mar que os autores utilizaram para sugerir o EQS encontram-se em Lee *et al.*, (2011), e Lee *et al.*, (2015) 0,112 nM.

A Diclofluanida foi o último anti-incrustante a ter dados reportados para água do mar, no entanto, como já apresentado no capítulo quatro não encontramos até o momento do encerramento da busca bibliográfica estudos de toxicidade com organismos marinhos e/ou estuarinos. O valor de EQS estabelecido por Martins *et al.*, (2017) foi de 0,60 nM, estudos quanto a toxicidade da substância para espécies padrão necessitam ocorrer para que possamos avaliar se as suas estas concentrações ambientais são seguras ou não.

4.3 Toxicidade das misturas nos cenários

4.3.1 Unidades Toxicológicas por substância

Nesta seção trataremos exclusivamente das interações entre os anti-incrustantes utilizando as UTs para cada um dos cinco cenários estabelecidos. Misturas binárias, ternárias e quaternárias foram simuladas quando possível para todos os cenários tanto com a presença do TBT, quanto apenas com os novos anti-incrustantes combinados entre si.

As UTs foram calculadas conforme o descrito no Capítulo 3, página 78. Foram utilizadas as mesmas Concentrações de Efeito (CE50) da seção anterior. A escala de toxicidade proposta por Ronco *et al.*, (2005) será utilizada a fim de propor um gradiente de toxicidade através dos valores de UT obtidos. As classes de toxicidade estabelecidas foram: $UT < 0,4$ (não tóxico), $UT > 0,4$ e < 1 (moderadamente tóxico), $UT > 1$ e < 10 (tóxico), $UT > 10$ e < 100 (alta toxicidade) e $UT > 100$ (toxicidade muito alta) (Tabela 10).

Abaixo temos as UTs calculadas para cada um dos anti-incrustantes em cada um dos cenários determinados. As UTs para os dados do EQS também foram calculadas para comparação com os resultados que foram obtidos através da busca bibliográfica (Tabela 11).

Tabela 10 - Escala de efeitos das UTs de acordo com o potencial tóxico estabelecida por Ronco *et al.*, (2005).

UTs	Toxicidade	Gradiente de toxicidade por cor
<0,4	Não-tóxico	
>0,4 e <1	Moderadamente tóxico	
>1 e <10	Tóxico	
>10 e <100	Alta toxicidade	
>100	Toxicidade muito elevada	

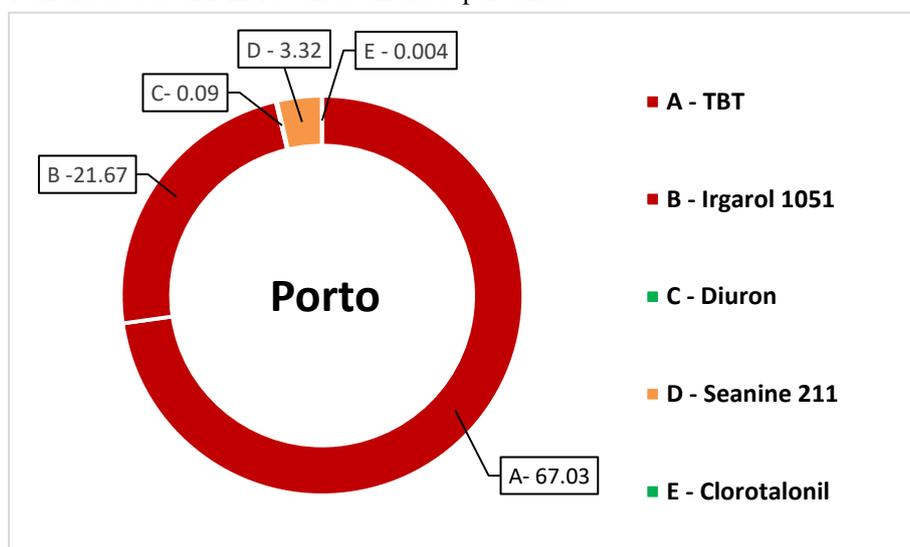
Tabela 11 - UTs calculadas a partir da concentração média dos anti-incrustantes presentes na água do mar.

UTs	TBT	Irgarol 1051	Diuron	Seanine 211	Clorotalonil
Porto	67,03	21,67	0,09	3,32	0,004
Estaleiro	11,14	93,47	0,10	-	-
Marina	45,13	27,34	0,78	4,5	0,002
Área Costeira	16,34	3,84	-	-	-
Área de Preservação	-	-	0,0017	-	-
EQS (Martins <i>et al.</i> , 2017)	-	0,18	0,012	0,0002	0,02

Os valores em negrito correspondem a UTs >1

Para as áreas portuárias apenas o TBT, Irgarol 1051 e Seanine 211 apresentaram UTs >1, UT= 67,3, UT= 21,67 e UT= 3,32 respectivamente. Já o Diuron teve UT= 0,09, o Clorotalonil UT= 0,004, os menores valores para este cenário. De acordo com gradiente de toxicidade estabelecido por Ronco *et al.*, (2005), a toxicidade para as áreas portuárias variou entre altamente tóxica para TBT e Irgarol 1051, tóxica para Seanine 211 e não tóxica para Diuron e Seanine 211. (Figura 42).

Figura 42 - Toxicidade dos anti-incrustantes em áreas portuárias.

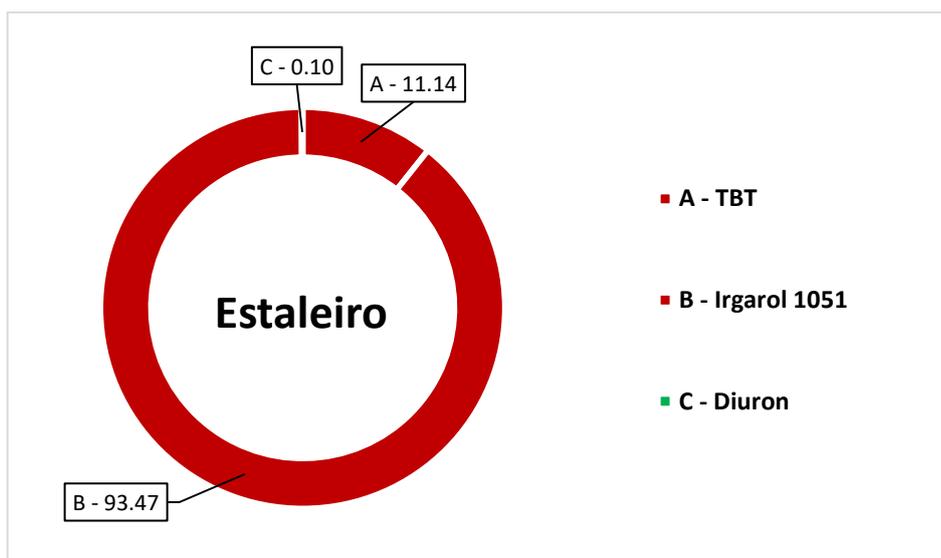


Legenda: Gradiente de toxicidade baseado no cálculo das UTs proposto por Ronco *et al.*, (2005).

No que se refere as áreas que abrigam estaleiros, apenas TBT, Irgarol 1051 e Diuron apresentaram valores para UT, sendo estas UT= 11,14, UT= 93,47 e UT=0,10 respectivamente. Ainda para as áreas de estaleiro não foi possível calcular as UTs das demais substâncias, pois

não encontramos concentrações na água reportadas para essas áreas. Aplicando a escala proposta na tabela 10, podemos observar que o TBT, o Irgarol 1051 podem ser considerados como altamente tóxicos e o Diuron não tóxico (Figura 43).

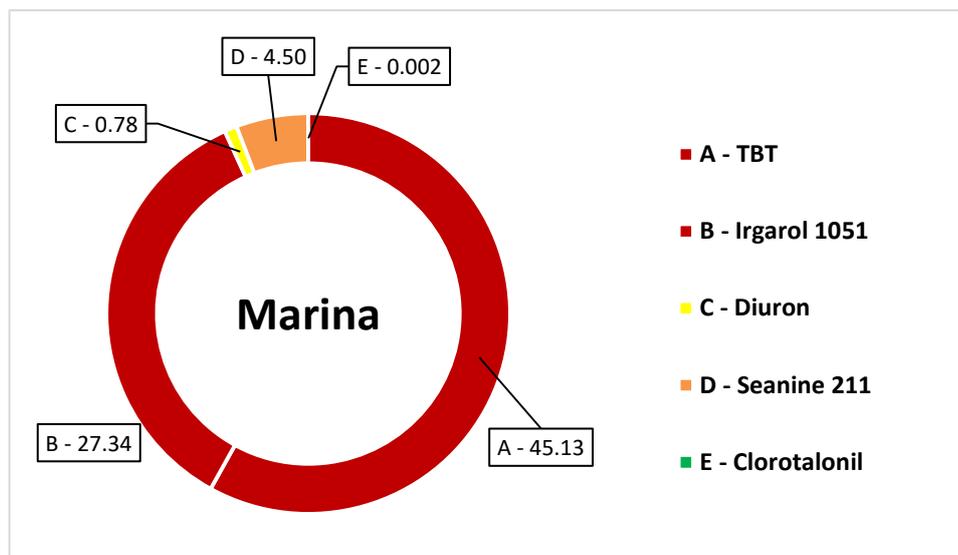
Figura 43 - Toxicidade dos anti-incrustantes em áreas de estaleiro.



Legenda: Gradiente de toxicidade baseado no cálculo das UTs proposto por Ronco *et al.*, (2005).

Já para as áreas de marina o cálculo das UTs foi efetuado para TBT (UT= 45,13), Irgarol 1051 (UT= 27,34), Diuron (UT= 0,78), Seanine 211 (UT= 4,50) e Clorotalonil (UT= 0,002). Utilizando o gradiente de toxicidade de acordo com o número de UTs o TBT e o Irgarol 1051 seriam substâncias com alta toxicidade, Seanine 211 seria tóxico, Diuron moderadamente tóxico e Clorotalonil seria considerado não tóxico (Figura 44).

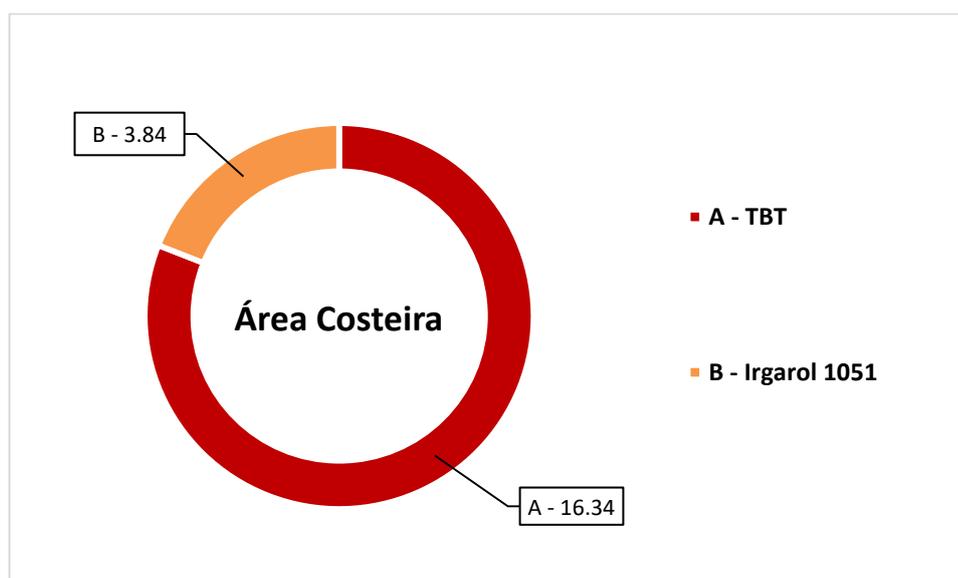
Figura 44 - Toxicidade dos anti-incrustantes em áreas de marina.



Legenda: Gradiente de toxicidade baseado no cálculo das UTs proposto por Ronco *et al.*, (2005).

As áreas costeiras apresentaram para o TBT UT= 16,34 e para o Irgarol 1051 UT= 3,84, os demais anti-incrustantes não tiveram concentrações reportadas para este cenário. Aplicando a escala de toxicidade proposta na tabela 10 temo o TBT como altamente tóxico e o Irgarol 1051 como tóxico (Figura 45).

Figura 45 - Toxicidade dos anti-incrustantes em áreas costeiras.

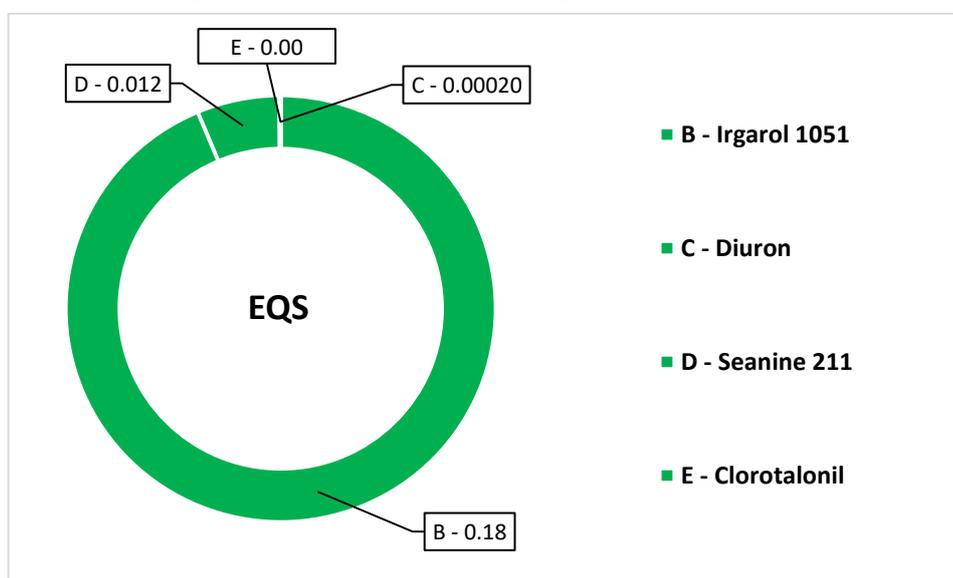


Legenda: Gradiente de toxicidade baseado no cálculo das UTs proposto por Ronco *et al.*, (2005).

Por fim, para as áreas de preservação só foi possível realizar o cálculo apenas para o para o Diuron $UT=0,002$. De acordo com o gradiente de toxicidade aqui utilizado discriminado na tabela 11, a substância não seria tóxica.

As UTs calculadas para o EQS estabelecido por Martins *et al.*, (2017) foram de 0,18 para o Irgarol 1051, de 0,012 para o Diuron, de 0,0002 para o Seanine 211 e 0,02 para o Clorotalonil. Segundo a aplicação do gradiente de Ronco *et al.*, (2005) discriminado na tabela 10, nenhuma UT para o EQS seria tóxica (Figura 46).

Figura 46 - Toxicidade EQS para os anti-incrustantes em áreas portuárias.



Legenda: Gradiente de toxicidade baseado no cálculo das UTs proposto por Ronco *et al.*, (2005) para o EQS proposto por Martins *et al.*, (2017).

Esperávamos UTs elevadas para áreas portuárias e marinas pois são locais de intenso tráfego de embarcações, com aporte significativo de substâncias anti-incrustantes. Devido ao tempo de proibição do TBT pela IMO é provável que as concentrações nestas áreas tenham diminuído consideravelmente. Os artigos consultados para a base de dados do TBT foram publicados entre os anos de 1999 e 2011.

Os valores de EQS foram considerados adequados para os quatro compostos, usando o gradiente de toxicidade estabelecido por Ronco *et al.*, (2005). As UTs calculadas para os diferentes cenários na maior parte dos casos testados excederam consideravelmente o EQS

pelas concentrações ambientais reportadas. O que mostra que haveria danos às espécies nas áreas mais vulneráveis mesmo no caso de compostos usados isolados.

Os outros 12 anti-incrustantes mencionados neste estudo não apareceram aqui, pois até o encerramento do prazo de levantamento bibliográfico não identificamos estudos nem de natureza ecotoxicológica, nem de concentrações reportadas na água do mar.

Todos os resultados aqui descritos foram apresentados como cada substância se comportaria se hipoteticamente estivessem presentes no ambiente sozinhas. Mesmo com estas ocorrendo no ambiente de forma isolada, em alguns dos cenários estabelecidos foi possível identificarmos possíveis prejuízos. Como será que os cenários podem ser caracterizados quando simulamos as misturas possíveis entre os anti-incrustantes de terceira geração tanto na presença quanto na ausência do TBT? A água do mar por sua constituição natural é composta por uma mistura de sais e compostos orgânicos naturais. As misturas de anti-incrustantes serão aqui estudadas de três formas: misturas binárias, ternárias e quaternárias.

4.3.2 Misturas binárias

As misturas binárias aqui estudadas inicialmente utilizam o TBT como substância de referência (Tabela 12). Partindo do pressuposto que com a proibição do composto e sua substituição por outros anti-incrustantes estes poderiam ser encontrados na água simultaneamente (Fernandez & Pinheiro, 2007). Nessa análise inicial, todas as misturas binárias aqui discriminadas variaram entre $\sum UT = 104,61$ para TBT + Irgarol 1051, o maior valor calculado, correspondente a áreas de estaleiro, e $\sum UT = 17,12$ para a mistura TBT + Diuron nas áreas costeiras como o menor valor. Já o maior número de unidades foi calculado para a mistura para áreas de estaleiro.

Todos os valores apresentados nas quatro misturas binárias possíveis envolvendo o TBT nos cenários portos, marinas e áreas costeiras de acordo com o gradiente desenvolvido por Ronco *et al.*, (2005) seriam altamente tóxicas e as áreas de estaleiro de elevadíssima toxicidade quando o TBT estiver presente.

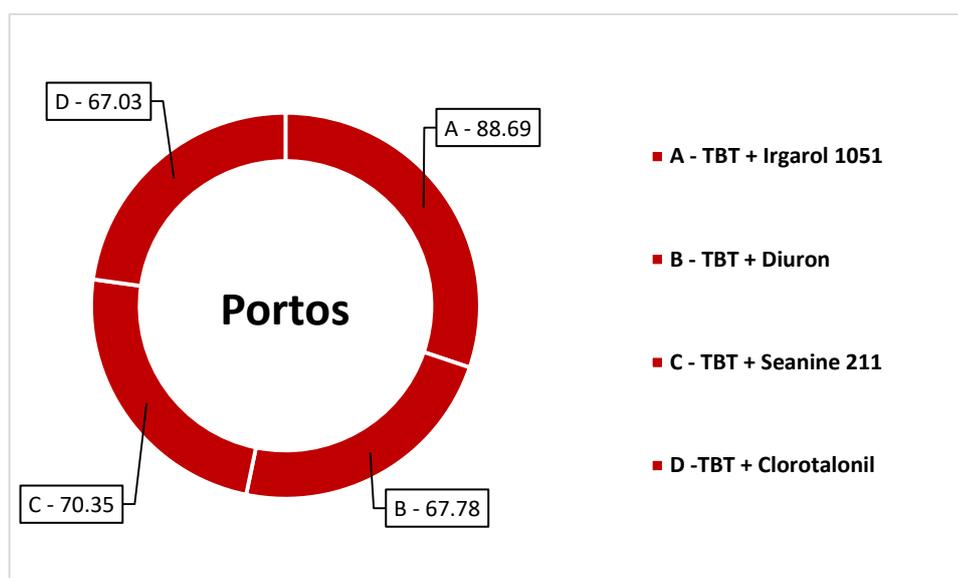
Tabela 12 - Misturas binárias nos cinco cenários pré-estabelecidos.

Mistura Binária	Portos	Estaleiro	Marina	Área Costeira	Área de Preservação	EQS
TBT + Irgarol 1051	88,69	104,61	72,47	20,17	-	-
TBT + Diuron	67,13	-	45,23	17,12	-	-
TBT + Seanine 211	70,35	-	49,63	-	-	-
TBT + Clorotalonil	67,03	-	45,13	-	-	-

Os valores em negrito correspondem a UTCs >1

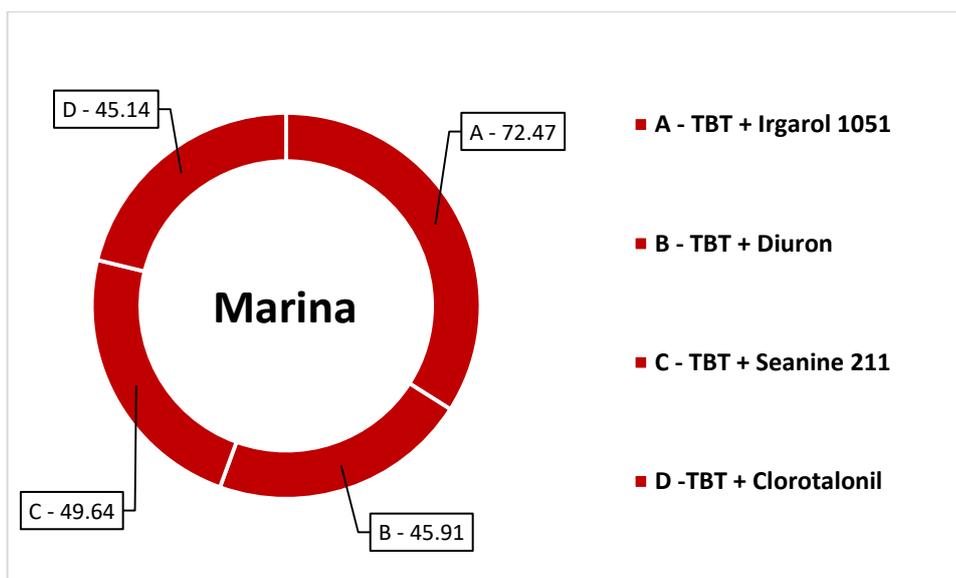
Quando aplicamos o gradiente de toxicidade estabelecido por Ronco *et al.*, (2005) todas as misturas entre o TBT e os anti-incrustantes de terceira geração foram consideradas altamente tóxicas para os três cenários onde o cálculo do $\sum UT$ foi realizado (Figuras 47, 48, 49).

Figura 47 - Toxicidade das misturas binárias entre o TBT e demais anti-incrustantes em áreas portuárias.



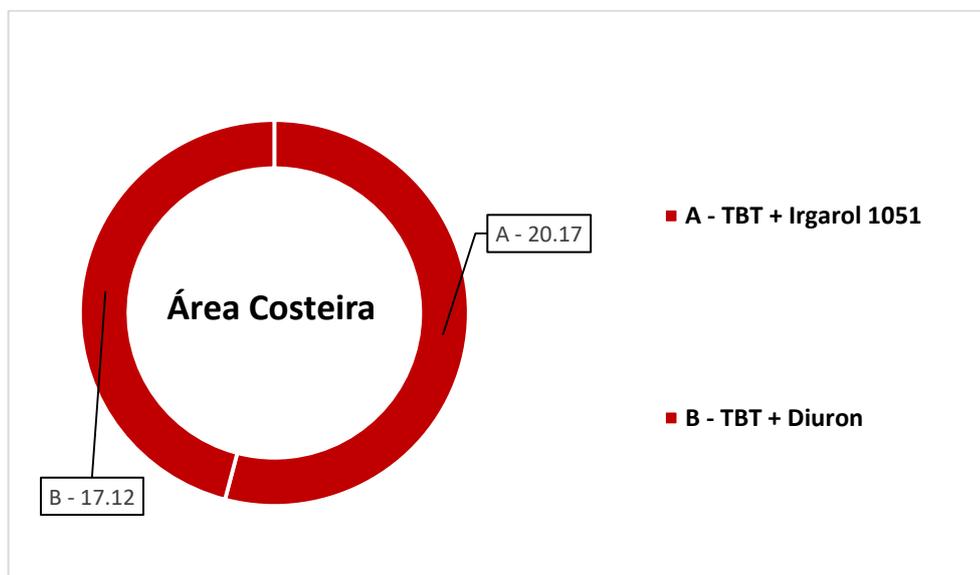
Legenda: Todas as misturas para áreas portuárias foram consideradas altamente tóxicas.

Figura 48 - Toxicidade das misturas binárias entre o TBT e demais anti-incrustantes em áreas de marina.



Legenda: Todas as misturas para áreas portuárias foram consideradas altamente tóxicas.

Figura 49 - Toxicidade das misturas binárias entre o TBT e demais anti-incrustantes em áreas costeiras.



Legenda: As misturas TBT+Irgarol 1051 e TBT + Diuron foram consideradas altamente tóxicas.

Simulando o ambiente pós TBT, foram calculadas as misturas binárias apenas com a terceira geração de anti-incrustantes. Todas as misturas binárias possíveis apresentaram $\sum UT > 1$, sendo que para áreas portuárias os valores do $\sum UT$ variaram entre 22,42 para Irgarol 1051 + Diuron e 4,02 para Seanine + Clorotalonil (Tabela 13).

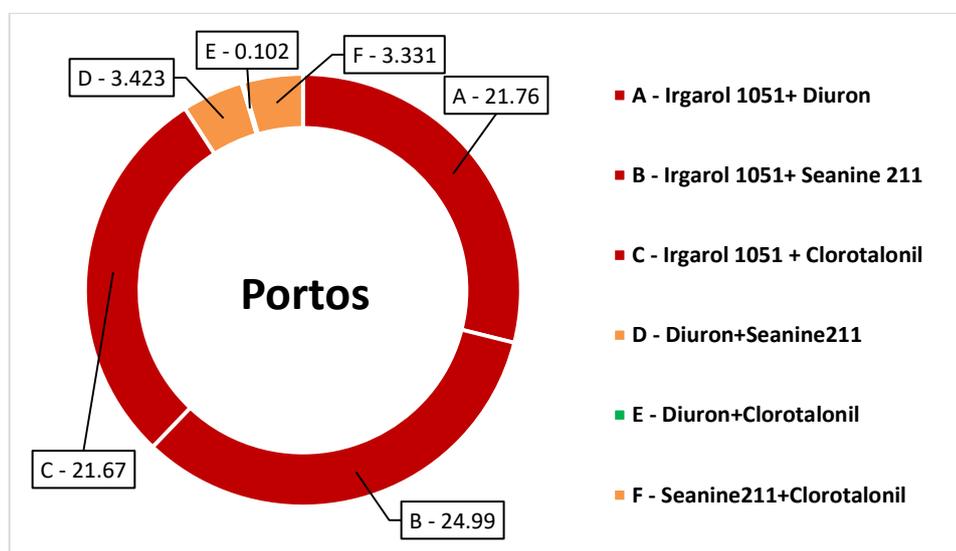
Tabela 13 - Misturas binárias entre os anti-incrustantes de terceira geração em cinco cenários pré-estabelecidos.

Mistura Binária	Portos	Estaleiro	Marina	Área Costeira	Área de Preservação	EQS
Irgarol 1051 + Diuron	21,76	-	27,44	4,62	-	0,197
Irgarol 1051 + Seanine 211	24,99	-	31,85	-	-	0,185
Irgarol 1051 + Clorotalonil	21,67	-	27,34	-	-	0,21
Diuron + Seanine211	3,42	-	4,61	-	-	0,012
Diuron + Clorotalonil	0,10	-	0,10	-	-	0,04
Seanine211 + Clorotalonil	3,31	-	4,51	-	-	0,02

Os valores em negrito correspondem a UTCs >1

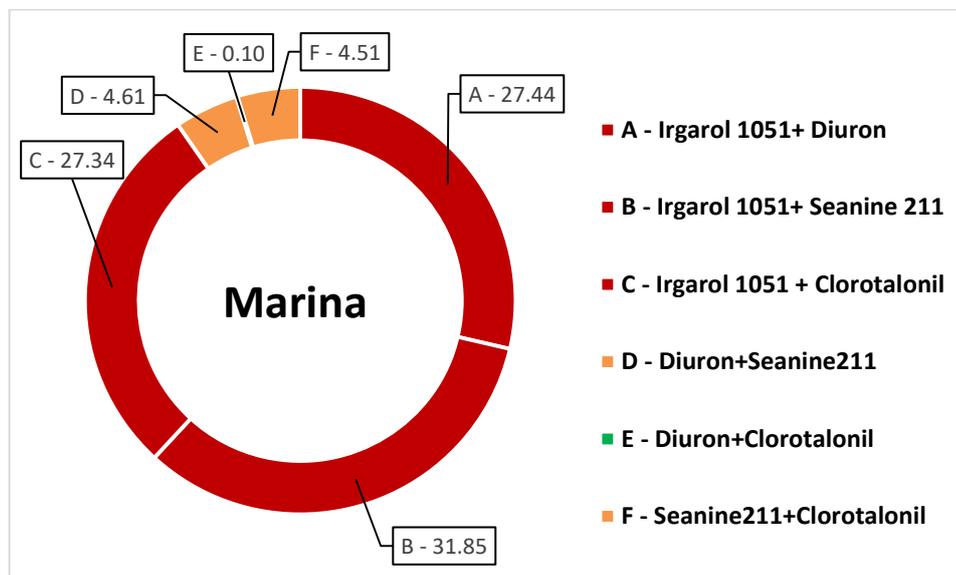
Aplicando a escala de toxicidade apresentada na tabela 10, podemos observar o seguinte padrão de toxicidade: Irgarol 1051 + Diuron, Irgarol 1051 + Seanine 211 e Irgarol 1051 + Clorotalonil seriam altamente tóxicos. Já Diuron + Seanine 211 e Seanine 211 + Clorotalonil seriam tóxicos para áreas portuárias e Seanine 211 + Clorotalonil não seria tóxico (Figura 50).

Figura 50 - Toxicidade das misturas binárias entre os anti-incrustantes pós-TBT em áreas portuárias.



Nas áreas de marina as misturas binárias com o Irgarol 1051 apresentaram $\sum UT > 1$, e o menor $\sum UT$ foi observado para a mistura Diuron + Clorotalonil $\sum UT = 0,10$. Todas as misturas onde o Irgarol 1051 esteve presente foram consideradas altamente tóxicas e as demais tóxicas segundo o gradiente de toxicidade proposto na tabela 10 (Figura 51).

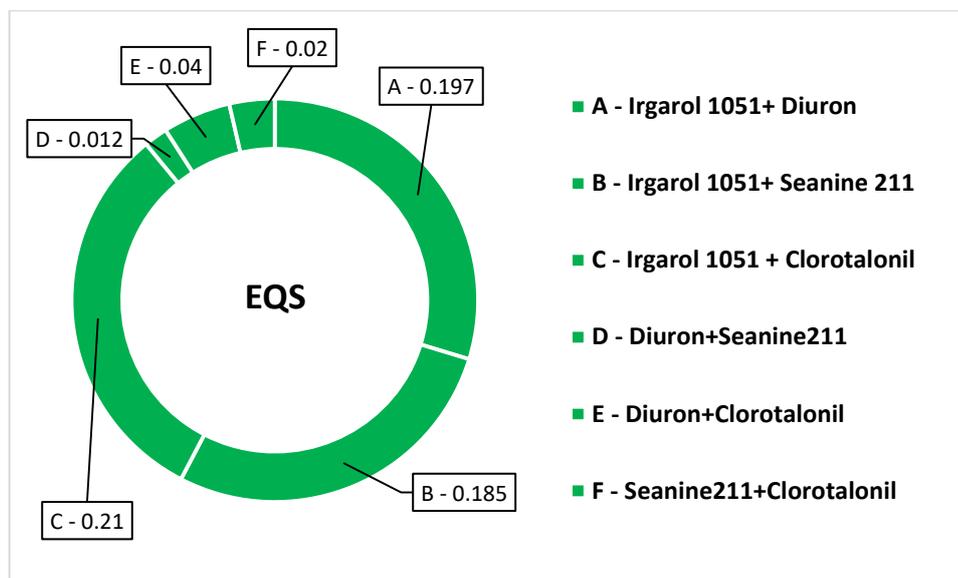
Figura 51 - Toxicidade das misturas binárias entre os anti-incrustantes pós TBT em áreas de marina.



As áreas costeiras apresentaram $\sum UT > 1$ para as misturas Irgarol 1051 + Diuron de $UT = 4,62$. Segundo o gradiente de toxicidade proposto por Ronco *et al.*, (2005), essa mistura seria considerada tóxica.

Quanto aos valores de EQS, precisamos mencionar que as misturas binárias tiveram $\sum UT < 1$, se ocorressem em condições ambientais o valor sugerido como EQS poderia ser considerado seguro. O que também é observado no gradiente proposto por Ronco (Figura 52).

Figura 52 - Toxicidade das misturas binárias entre os anti-incrustantes pós TBT para o EQS.



Quando comparamos os cenários em relação às misturas binárias com TBT e apenas entre os anti-incrustantes de terceira geração ainda observamos toxicidade. No entanto, mesmo ainda sendo possível haver toxicidade, uma melhora substancial ocorreu, haja visto os números de unidades toxicológicas em cada cenário. Tal melhora ficou evidenciada em algumas misturas, onde um $\sum UT < 1$ foi calculado. Como foi observado por Fernandez e Pinheiro, (2007), a situação mais crítica ocorre quando as misturas de anti-incrustantes de segunda e terceira geração acontecem. A mistura binária considerada mais tóxica foi TBT + Irgarol 1051.

4.3.3 Misturas ternárias

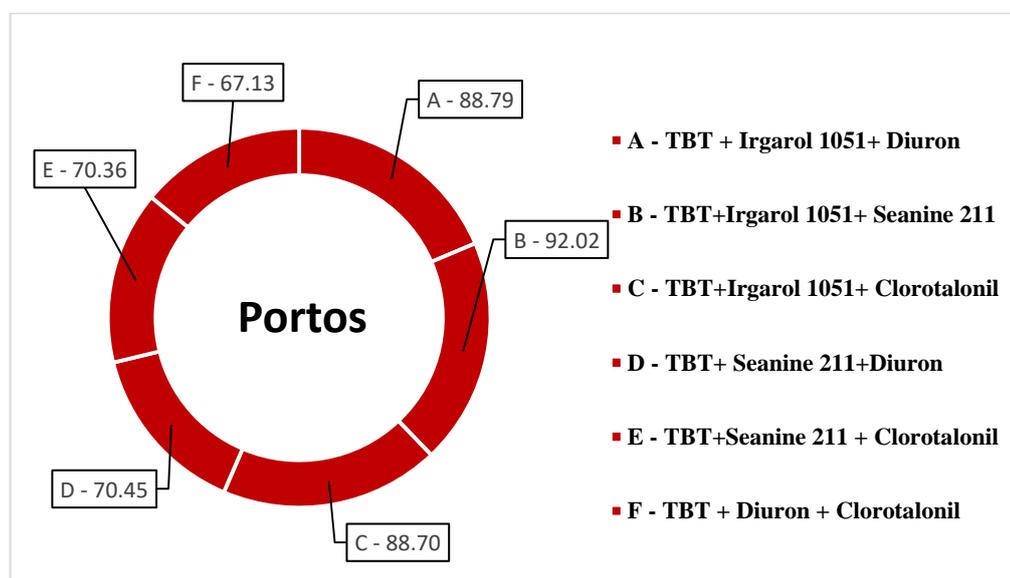
As misturas ternárias foram calculadas inicialmente considerando o potencial ecotoxicológico do TBT quando somado a outras duas substâncias de terceira geração. Todas as misturas ternárias para as áreas portuárias quando calculadas apresentaram $\sum UT > 1$, variando de $\sum UT = 92,02$ a $\sum UT = 67,13$ (Tabela 14). No que se refere ao gradiente de toxicidade atribuído ao número de UTs calculadas, para as áreas portuárias, estas foram consideradas altamente tóxicas (Figura 53).

Tabela 14 - Misturas ternárias entre o TBT e os anti-incrustantes de terceira geração em cinco cenários pré-estabelecidos.

Mistura Ternária	Portos	Estaleiro	Marina	Área Costeira	Área de Preservação	EQS
TBT + Irgarol 1051 + Diuron	88,79	-	72,57	48,97	-	-
TBT + Irgarol 1051 + Seanine 211	92,02	-	76,98	-	-	-
TBT + Irgarol 1051 + Clorotalonil	88,70	-	72,48	-	-	-
TBT + Seanine 211 + Diuron	70,45	-	49,74	-	-	-
TBT + Seanine 211 + Clorotalonil	70,36	-	49,64	-	-	-
TBT + Diuron + Clorotalonil	67,13	-	45,24	-	-	-

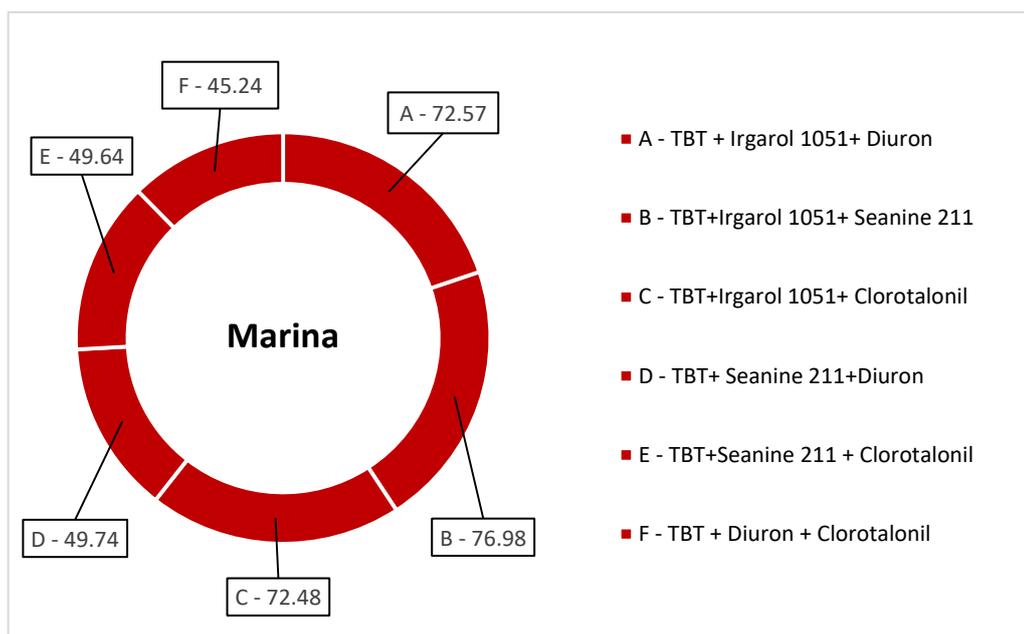
Os valores em negrito correspondem a UTCs >1

Figura 53 - Toxicidade das misturas ternárias entre o TBT e demais anti-incrustantes em áreas portuárias.



No que se refere ao $\sum UT$ s para as áreas de marina, todas as misturas foram $\sum UT > 1$. Segundo o gradiente de toxicidade sugerido na tabela 10, as misturas seriam consideradas altamente tóxicas se ocorressem na natureza (Figura 54). O mesmo foi observado para as áreas costeiras com a mistura TBT + Irgarol 1051 + Diuron onde o $\sum UT = 48,97$, a mistura seria considerada altamente tóxica. Para os demais cenários não foi possível realizar o cálculo.

Figura 54 - Toxicidade das misturas ternárias entre o TBT e demais anti-incrustantes em áreas de marina.



As misturas ternárias para os anti-incrustantes de terceira geração foram quatro (Tabela 15). Dois dos cinco cenários apresentaram valores de concentrações para que fossem calculados os $\sum UTs$, em ambos os casos os valores calculados apresentaram $\sum UT > 1$.

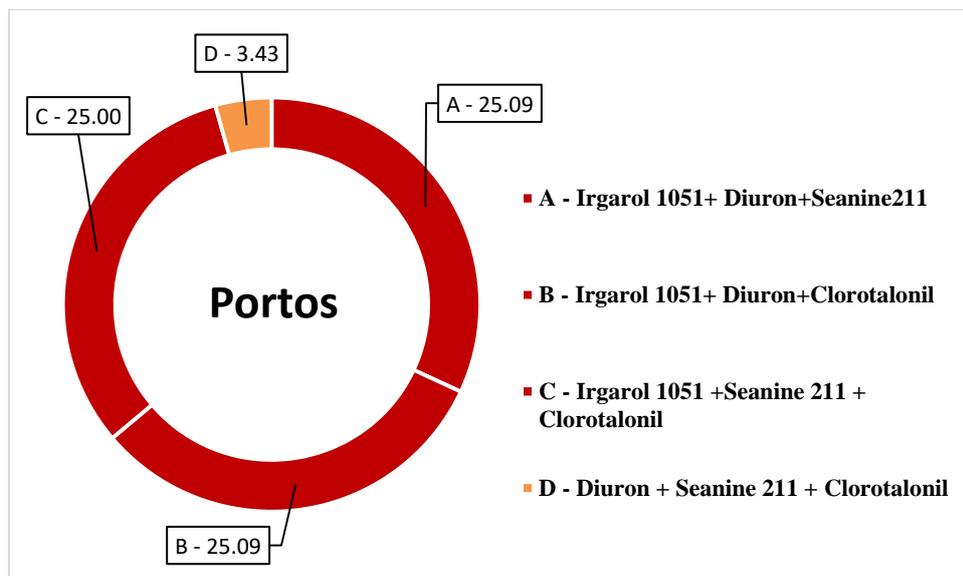
Tabela 15 - Mistura ternária para os anti-incrustantes de terceira geração em cinco cenários pré-estabelecidos.

Mistura Ternária	Portos	Estaleiro	Marina	Área Costeira	Área de Preservação	EQS
Irgarol 1051 + Diuron + Seanine 211	25,09	-	31,95	-	-	0,197
Irgarol 1051 + Diuron + Clorotalonil	25,09	-	28,13	-	-	0,22
Irgarol 1051 + Seanine 211 + Clorotalonil	25	-	31,85	-	-	0,21
Diuron + Seanine 211 + Clorotalonil	3,43	-	4,61	-	-	0,04

Os valores em negrito correspondem a $UTCs > 1$

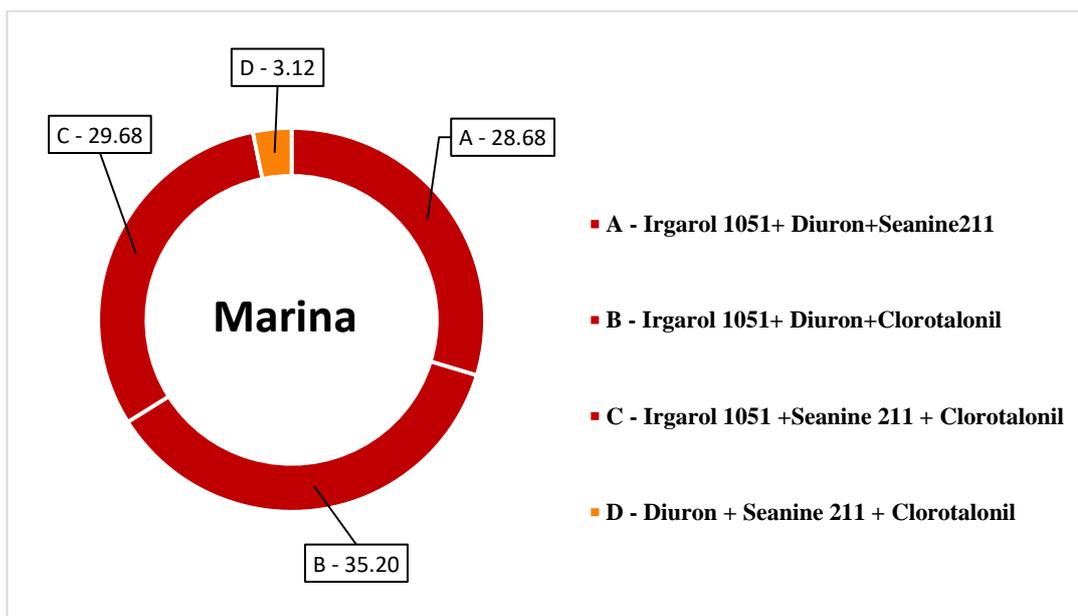
Quando observamos os valores em função do gradiente proposto por Ronco *et al.*, (2005), o $\sum UTs$ para os portos foi considerado altamente tóxico para todas as misturas nas quais o Irgarol 1051 esteve presente nas áreas portuárias e tóxico para a mistura Diuron+ Seanine 211+ Clorotalonil $\sum UT = 3,43$ (Figura 55).

Figura 55 - Toxicidade das misturas ternárias entre os anti-incrustantes pós TBT em áreas portuárias.



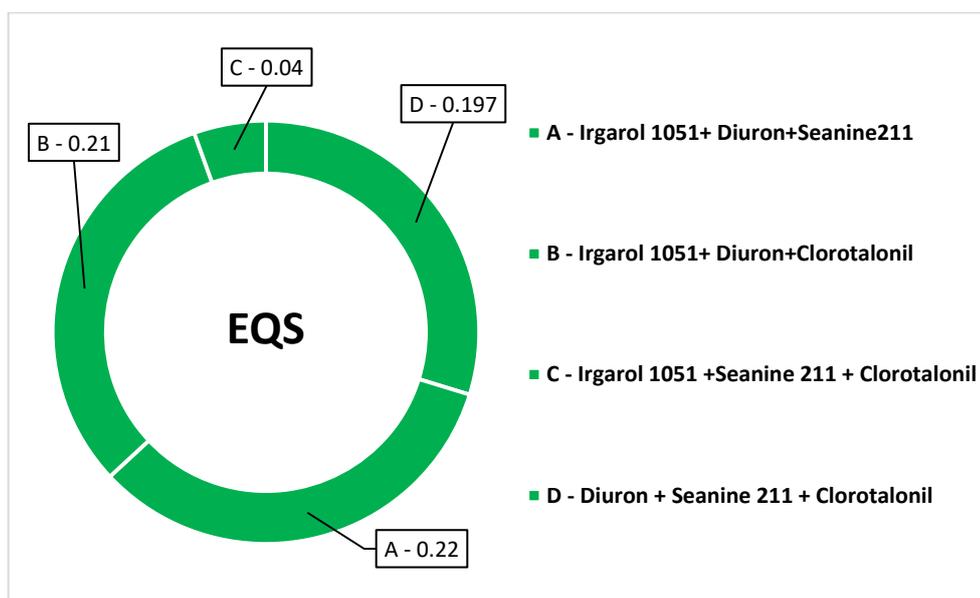
Já para as áreas de marina as misturas ternárias das substâncias de terceira geração foram consideradas como altamente tóxicas em todas as misturas contendo o Irgarol 1051 e tóxica para as misturas sem a presença deste composto (Figura 56).

Figura 56 - Toxicidade das misturas ternárias entre o TBT e demais anti-incrustantes em áreas portuárias.



Para o $\sum UT$ s do EQS proposto por Martins *et al.*, (2017), Irgarol 1051+Diuron+Seanine 211, o $\sum UT = 0,197$ e nesse caso essa mistura poderia ser considerada segura. Em todos os casos em que o Clorotalonil esteve presente o $\sum UT > 1$. Os valores calculados para as demais misturas ternárias não seriam seguros e de acordo com o gradiente proposto na tabela 10 as misturas seriam consideradas como altamente tóxicas (Figura 57).

Figura 57 - Toxicidade das misturas ternárias entre os EQSs dos anti-incrustantes pós TBT.



Resumindo, todas as misturas ternárias tanto na presença do TBT, quanto apenas com anti-incrustantes de terceira geração apresentaram $\sum UT > 1$, com exceção de um caso. Esses valores são derivados na maioria das vezes pelas altas toxicidades tanto do TBT, quanto do Irgarol 1051 ou do Clorotalonil. Alguns compostos sozinhos, não causariam efeitos tóxicos, mas quanto somados aos outros, trariam possíveis danos se ocorressem no ambiente simultaneamente na maioria dos cenários propostos.

4.3.4 Misturas quaternárias

Por fim as misturas quaternárias com a presença do TBT e as demais substâncias anti-incrustantes. As concentrações observadas tanto para as áreas portuárias quanto para as áreas de marina apresentaram $\sum UT > 1$ (Tabela 16). Utilizando como parâmetro de gradiente de toxicidade a tabela 10, os valores de $\sum UT$ seriam altamente tóxicos para ambos os cenários (Figuras 58 e 59).

Tabela 16 - Misturas quaternárias com o TBT e demais substâncias anti-incrustantes de terceira geração.

Mistura quaternária	Portos	Estaleiro	Marina	Área Costeira	Área de Preservação	EQS
TBT+Irgarol 1051+Diuron+Seanine211	92,12	-	77,08	-	-	-
TBT+Irgarol 1051+Diuron+Clorotalonil	88,80	-	72,58	-	-	-

Os valores em negrito correspondem a UTCs >1

Figura 58 - Toxicidade das misturas quaternárias árias entre o TBT e demais anti-incrustantes em áreas portuárias.

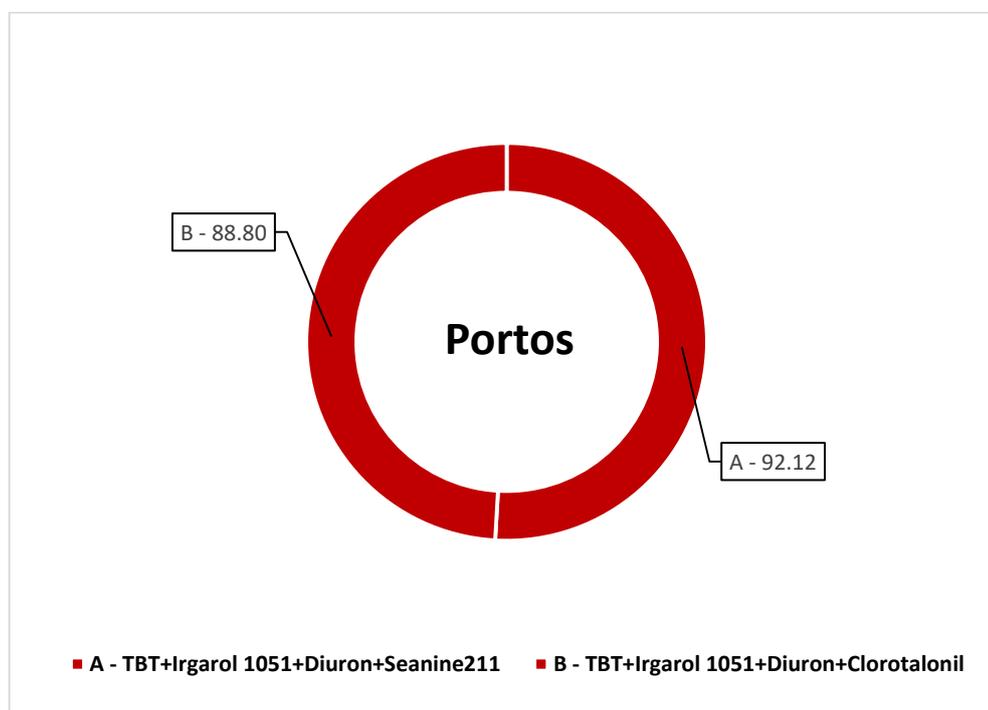
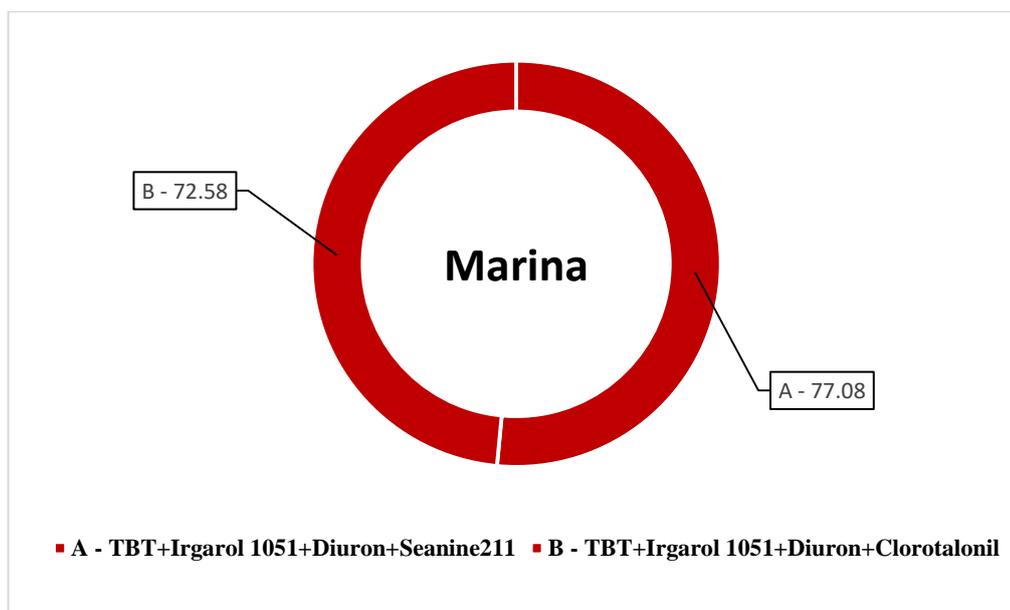


Figura 59 - Toxicidade das misturas quaternárias entre o TBT e demais anti-incrustantes em áreas de marina.

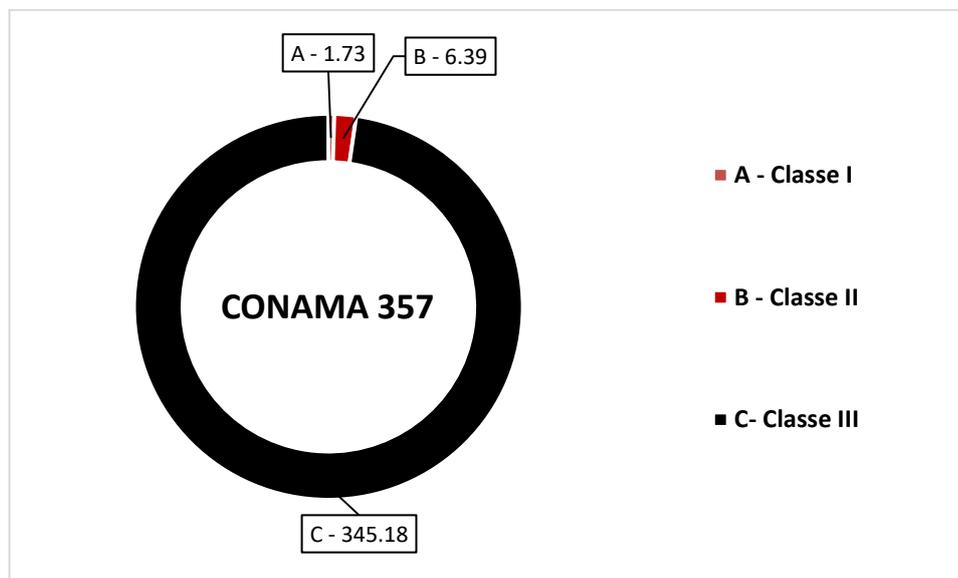


Já a única mistura quaternária possível para os anti-incrustantes de terceira geração foi composta por Irgarol 1051+ Diuron + Seanine 211 + Clorotalonil. Esta mistura teve $\sum UT= 25,09$ para áreas portuárias, $\sum UT= 31,95$ para áreas de marina e $\sum UT= 0,22$ para o EQS. Fazendo uso do gradiente de toxicidade baseado no número de UTs calculadas estipulado por Ronco *et al.*, (2005), os cenários possíveis seriam altamente tóxicos, bem como o EQS definido por Martins *et al.*, (2017). Mostrando que a situação de mistura de anti-incrustantes pode manter uma elevada toxicidade mesmo na ausência do TBT.

4.4 Avaliando a resolução CONAMA 357

Simulando a segurança dos limites estabelecidos na resolução CONAMA 357 para o TBT, nas concentrações estabelecidas para as águas de Classe I, II são: 0,01 e 0,37 $\mu\text{g. L}^{-1}$ respectivamente. Para as águas salinas e salobras de Classe III, a resolução não estabeleceu valores, mas utilizamos o mesmo valor determinado para a mesma classe em águas doces, 2 $\mu\text{g. L}^{-1}$. Calculando as UTs para as três classes em quem são segmentadas as águas salinas e salobras, constatamos que todas as três concentrações limitantes presentes na resolução CONAMA 357 seriam tóxicas, $UT= 1,72$, $UT= 6,39$ e $UT= 315,18$ (Figura 60).

Figura 60 - Cálculo de UTs para as concentrações TBT estabelecidos na resolução CONAMA 357



A classificação das águas salinas e salobras tanto de Classe I quanto de Classe II existe e os limites estabelecidos na resolução vigente não seriam seguras para a espécie mais sensível para o TBT. No entanto, para águas de Classe III, que são as destinadas a navegação apresentam em seu artigo nº 23 as condições padrões que precisam ser seguidas. Nenhum valor máximo para compostos químicos foi determinado. Utilizando a mesma concentração que foi estabelecida para águas doces de classe III as UTs seriam superiores a 300 unidades. As áreas destinadas a navegação na maioria das vezes encontram-se próximas a áreas estuarinas e de alta biodiversidade.

4.5 Considerações Gerais sobre o estudo dos cenários

No que se refere à toxicidade expressa através do \sum UTs para os anti-incrustantes separadamente, podemos confirmar que o TBT se mostrou extremamente tóxico em todas as condições o que justifica plenamente seu banimento. As áreas portuárias e de marinas seriam as mais afetadas pelas elevadas concentrações da substância presente na água em relação a menor CE50 observada, o que corrobora o acerto da proibição do uso dessa substância.

Quando as substâncias de terceira geração são analisadas separadamente, o Irgarol 1051 foi considerado tóxico nas áreas costeiras e altamente tóxico nos demais cenários analisados (portos, estaleiros e marinas). Isso é algo preocupante, uma vez que esta substância foi uma das substitutas ao TBT, e os novos anti-incrustantes também se mostraram tóxicos. Então, o que fica claro é que a nova geração também não se mostrou segura de modo geral.

Diante de todos os dados já publicados acerca dos danos ambientais ocasionados pelo Irgarol 1051, a IMO iniciou em Novembro de 2017 o processo de avaliação do uso da substância como anti-incrustante. O documento consiste numa emenda a convenção AFS de 2001 e propõe o controle da substância, que no documento oficial da organização aparece como seu homônimo *Cybutryne*. Segundo o anexo da IMO, a substância é altamente tóxica para os organismos produtores primários, mas com menor toxicidade para peixes e invertebrados. A única espécie de *chordata* afetada seria *Potamopyrgus antipodarum*, sendo os efeitos observados na espécie semelhantes aos ocasionados por xeno-estrógenos, tais como o Bisfenol-A e o Etilnilestradiol. Ainda de acordo com o *data set* da IMO, a substância tem potencial moderado de acumulação em peixes. Nas macroalgas esse potencial foi considerado relativamente alto (IMO, PPR 5/19, 2017). Como substituto ao TBT, o Irgarol 1051 apresentou toxicidade semelhante e não pode ser considerado um substituto menos tóxico. A UT calculada para o EQS determinada por Martins *et al.*, (2017), mostrou-se bastante restritiva e pode ser considerada não tóxica. Contudo, esse valor é muito inferior as UTs calculadas para a substância nos diversos cenários estudados neste trabalho, o que mostra que na prática o uso sem controle do Irgarol 1051 causa danos ecológicos.

Já o biocida Diuron quando avaliado separadamente em relação ao menor CE50 reportado nos cenários propostos, foi considerado como não tóxico para as áreas portuárias de estaleiro e áreas de preservação. A toxicidade seria considerada moderada em áreas de marina. A substância seria uma opção ao uso do TBT, mas ainda assim, não seria livre de possíveis efeitos adversos em áreas de marina, embora isoladamente seu uso aparentemente não esteja causando danos. Contudo, por estarem muito próximas as UTs calculadas para o EQS proposto por Martins *et al.*, (2017) que usou apenas concentrações máximas reportadas na água do mar, este composto deveria ter um acompanhamento constante nos programas de monitoramento. O valor de UT calculado por nós foi mais alto que a UT proposta para o EQS apenas para as áreas de marina, o que mostra que de modo geral o EQS pode ser considerado seguro.

O Seanine 211, apresentou UTs calculadas para as áreas portuárias e de marina e ambas foram consideradas tóxicas, para os demais cenários as UTs não puderam ser calculadas. O Seanine 211 surgiu como uma promessa, chegou a ganhar prêmios como substância *ecofriendly*,

no entanto, como vimos nos capítulos quatro e cinco, efeitos deletérios à biota ocorreram. Como se trata de um anti-incrustante facilmente fotodegradável, a pergunta que fica é: Em condições onde a turbidez da água seja elevada, como este composto se comportaria? A UT calculada para o EQS foi bem inferior as UTs observadas para esta substância, mostrando que o EQS seria efetivo na proteção as espécies utilizadas.

Por fim, quando analisado isoladamente na água o Clorotalonil apresentou UT considerada não tóxica e para áreas portuárias e de marina como tóxica. Diante disto, a substância poderia ser considerada uma boa opção para substituir o TBT, pois, não seria capaz de causar efeitos deletérios. O EQS proposto também seria considerado seguro e apresentou UT mais elevada que as apresentadas por nós em cada um dos cenários possíveis. Evidenciado a necessidade de mais estudos acerca desta substância para que um valor de EQS mais restritivo e que se aproxime das condições reais observadas em campo possa ser sugerido.

Se os problemas quanto às toxicidades foram evidentes quando observados separadamente substância por substância, na interação entre as misturas os nossos dados mostraram que de modo geral as coisas tendem a ser preocupantes. Tal preocupação fica evidenciada não apenas pelas misturas nas quais o TBT se faz presente, mas também nas misturas entre os biocidas de terceira geração, o que nos acendem um alerta.

Todas as misturas em que o TBT esteve presente foram consideradas altamente tóxicas. Resultado já esperado devido à alta toxicidade observada para as UTs calculadas isoladamente. As interações calculadas para as áreas portuárias foram as mais elevadas nas interações binárias, ternárias e quaternárias. Para as áreas de estaleiro a única mistura possível de ser calculada foi entre o TBT + Irgarol 1051. O $\sum UT$ foi 104,61, ou seja, o maior valor calculado para todas as misturas que foram realizadas. Esta mistura foi considerada de toxicidade elevadíssima, pois o $\sum UT > 100$. Para as áreas de marina e áreas costeiras onde o $\sum UT$ foi calculado as misturas foram altamente tóxicas, toxicidade esta impulsionadas pelo TBT.

Para as áreas costeiras em todas as misturas também foi observado $\sum UT$ considerado altamente tóxico. Ratificando novamente o quão acertado foi a proibição do TBT pela IMO e o quanto a substância é persistente, pois ainda pode ser detectada no ambiente seja por *input* proveniente de embarcações não fiscalizadas seja por remobilização do contaminante na coluna d'água através de dragagens por exemplo. Faz-se necessário monitorar periodicamente tanto a qualidade dos sedimentos, quanto as águas salinas e salobras, pois as áreas próximas as áreas portuárias passam por dragagens periódicas.

Quando observamos as misturas apenas com anti-incrustantes de terceira geração, observamos que, todas as misturas nas quais o Irgarol 1051 esteve presente variaram entre

altamente tóxicas e tóxicas. Para as áreas portuárias todas as misturas com o Irgarol 1051 foram consideradas altamente tóxicas tanto para as áreas portuárias quanto para as áreas de marina. No que se refere às áreas costeiras, a mistura binária quando o Irgarol esteve presente foi considerada tóxica. Essa observação reforça a necessidade que já está em discussão na IMO sobre a regulação do uso deste composto, diante de um número expressivo de trabalhos já publicados sobre sua toxicidade. As UTs dos EQS estabelecidos seriam adequados, os valores estiveram abaixo daqueles observados nos diversos cenários.

Já para as misturas de anti-incrustantes de terceira geração sem o Irgarol 1051 apenas a mistura entre Diuron + Clorotalonil não seriam consideradas tóxicas. A mistura entre Diuron + Seanine 211 e Seanine 211 + Clorotalonil seriam consideradas tóxicas. O EQS seria seguro para todas as misturas analisadas.

No caso das misturas ternárias e quaternárias todas as combinações de anti-incrustantes testadas com o TBT, que puderam ser avaliadas em dois cenários, portos e marinas, se mostraram altamente tóxicas. Nesse caso, o efeito das misturas fica claramente demonstrado. Eliminando o TBT dos cálculos e testando as demais misturas ternárias que puderam ser avaliadas segundo esta metodologia a toxicidade é reduzida, mas ainda é elevada. A única mistura ternária que apresentou um $\sum UT < 20$ foi a combinação Diuron + Seanine 211 + Clorotalonil. Ainda assim, nesse caso o $\sum UT > 1$ foi maior que um tanto em portos (4,43), quanto em marinas (4,61). No caso das misturas quaternárias o $\sum UT$ incluindo o TBT aproximou-se de 100 em ambos os cenários (portos e marinas). A variação nas misturas quaternárias para os biocidas ficou entre $\sum UT = 25,09$ para portos, $\sum UT = 31,95$ para marinas e $\sum UT = 0,22$ para o EQS. Mesmo após o banimento do TBT a combinação de biocidas presente concomitantemente nos corpos d'água pode causar efeitos deletérios à biota.

No que se refere as concentrações estabelecidas como limitantes na resolução do CONAMA 357, aplicando-as aos dados de toxicidade aqui apresentados, os valores sugeridos não seriam seguros. Para as águas salinas de Classe III, de acordo com a legislação não apresentam valores limites para nenhuma substância química temos a seguinte descrição como referência:

“Art. 20. As águas salinas de classe 3 observarão as seguintes condições e padrões: I - materiais flutuantes, inclusive espumas não naturais: virtualmente ausentes; II - óleos e graxas: toleram-se iridescências; III - substâncias que produzem odor e turbidez: virtualmente ausentes; IV - corantes provenientes de fontes antrópicas: virtualmente ausentes; V - resíduos sólidos objetáveis: virtualmente ausentes; VI - coliformes termotolerantes: não deverá ser excedido um limite de 4.000 coliformes termotolerantes por 100 mililitros em 80% ou mais de pelo menos 6 amostras coletadas durante o período de um ano,

com frequência bimestral. A E. Coli poderá ser determinada em substituição ao parâmetro coliformes termotolerantes de acordo com limites estabelecidos pelo órgão ambiental competente; VII - carbono orgânico total: até 10 mg/L, como C; VIII – O.D., em qualquer amostra, não inferior a 4 mg/ L O₂; e IX - pH: 6,5 a 8,5 não devendo haver uma mudança do pH natural maior do que 0,2 unidades. (CONAMA 357, 2005).”

Já para as águas salobras de Classe III, a legislação ambiental manteve o mesmo padrão que foi apresentado para as águas salinas e apresenta a seguinte discriminação em seu artigo 23:

“Art. 23. As águas salobras de classe 3 observarão as seguintes condições e padrões: I - pH: 5 a 9; II - OD, em qualquer amostra, não inferior a 3 mg/L O₂; III - óleos e graxas: toleram-se iridescências; IV - materiais flutuantes: virtualmente ausentes; V - substâncias que produzem cor, odor e turbidez: virtualmente ausentes; VI - substâncias facilmente sedimentáveis que contribuam para o assoreamento de canais de navegação: virtualmente ausentes; VII - coliformes termotolerantes: não deverá ser excedido um limite de 4.000 coliformes termotolerantes por 100 mL em 80% ou mais de pelo menos 6 amostras coletadas durante o período de um ano, com frequência bimestral. A E. Coli poderá ser determinada em substituição ao parâmetro coliformes termotolerantes de acordo com limites estabelecidos pelo órgão ambiental competente; e VIII - carbono orgânico total até 10,0 mg/L, como C. (CONAMA 357, 2005).”

A legislação ambiental brasileira encontra-se defasada tanto em relação aos dados do TBT quanto dos demais compostos utilizados como anti-incrustantes. É preciso reavaliar as águas de Classe III para águas salinas e salobras, pois estas áreas são destinadas à navegação e à harmonia paisagística, e precisam apresentar legislação mais restritiva. Como ter harmonia paisagística numa água onde se permite a presença de todos os contaminantes regulados nas Classes I e II. As áreas destinadas a navegação muitas vezes ficam próximas a estuários importantes para manutenção da vida aquática, bem como de cultivo de organismos. A permissibilidade observada na nossa legislação ambiental é preocupante e podemos pagar um preço muito alto no futuro se não apresentarmos uma maior restrição.

Os dados aqui apresentados deixam claro que sem uma avaliação ambiental criteriosa e multidisciplinar integrada não é possível ter qualquer garantia de proteção e qualidade ambiental. Os estudos ecotoxicológicos precisam avançar de modo a compreender melhor os efeitos destas substâncias para que os testes desenvolvidos possam reproduzir as condições observadas no ambiente. As interações entre os compostos precisam ser consideradas, pois os dados mostram que houve toxicidade quando vários destes compostos foram simulados

ocorrendo mutualmente no ambiente. Mesmo quando observados individualmente, eles pudessem ser considerados seguros. E isso precisa ser testado em laboratório para confirmar quais seriam os danos ambientais ocasionados. Poucos são os estudos que consideram este tipo de abordagem.

Por conseguinte, faz-se necessário que os métodos analíticos para os anti-incrustantes sejam aprimorados e que as análises da água em sua matriz de natureza salina sejam incluídas com maior frequência nos estudos de avaliação ambiental. Essas análises precisam determinar várias substâncias químicas simultaneamente numa mesma amostra o que já vem sendo feito pelo menos em pequena escala. E como tudo em Ecotoxicologia tem um custo muito elevado, coletar uma amostra ambiental e procurar apenas as substâncias anti-incrustantes não resolve o problema, apenas ajuda a desvendar uma parte deste problema. Que continua com a mistura complexa que é a matriz água do mar, onde podemos encontrar metais como o Cu em altas concentrações e que estão presentes nas formulações das tintas anti-incrustantes e que precisam ter suas interações claramente identificadas.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Muitos são os dados disponíveis acerca da toxicidade dos anti-incrustantes, como ficou evidenciado na nossa busca bibliográfica. Contudo, como vimos nos capítulos dois e três ainda existem sérias lacunas na bibliografia científica sobre o assunto. Aparentemente o progresso da indústria de anti-incrustantes não tem sido acompanhado pela evolução dos métodos analíticos e dos estudos ecotoxicológicos e ecológicos. O presente estudo conseguiu mostrar que é possível sim propor novas abordagens científicas para os dados já publicados e que estes poderiam ser mais explorados. Analisar a bibliografia já publicada sobre os anti-incrustantes navais foi de extrema importância, pois foi possível observar a real dimensão da complexidade do problema. Tanto do ponto de vista biológico, quanto do ponto de vista químico, e ainda do ponto de vista econômico, porque o tráfego de embarcações é primordial para o comércio mundial, e a atividade naval só tende a crescer.

Mesmo estando publicados em revistas indexadas e com revisão *peer review* foram encontrados alguns erros nos trabalhos e não houve qualquer tentativa de padronização nas unidades de medida utilizadas nas publicações. Por isso, tivemos que fazer a conversão de todos os dados para unidades molares para que de fato fosse possível realizar as comparações. É preciso notar que de modo geral, após a sua publicação, muitos dos artigos disponíveis não são revisitados, e, portanto, tem seus dados apenas parcialmente explorados.

A abordagem metodológica proposta neste trabalho se mostrou efetiva, pois foi possível realizar uma análise mais profunda sobre as toxicidades dos anti-incrustantes utilizados na indústria naval, bem como suas possíveis interações no ambiente.

A proibição do uso do TBT mostrou-se uma decisão acertada da IMO, e os dados aqui apresentados só reforçam o quanto foi necessária essa decisão. No entanto, mesmo anos após o seu banimento a presença dessa substância no ambiente ainda nos traz problemas devido a sua persistência, o que a torna um poluente de legado, com concentrações relativamente altas reportadas em matrizes ambientais. E ainda é preciso considerar o TBT como um exemplo para os demais anti-incrustantes. Historicamente, este tipo de situação já ocorreu algumas vezes, a exemplo dos defensivos agrícolas organoclorados de primeira geração como o DDT, que foram substituídos por outros, mas que também apresentavam danos ao meio ambiente, como os drins, e que acabaram igualmente banidos e que tendo em vista suas propriedades, jamais deveriam ter tido seu uso autorizado.

Muitas foram as opções de anti-incrustantes apresentadas como substitutos ao TBT, no que se refere a toxicidade, mas ele continuará se fazendo presente enquanto as áreas contaminadas se mantiverem como *hot spots*. No entanto, os compostos da terceira geração apresentam toxicidade inferior àquela já demonstrada pelo TBT, e podem constituir uma opção. Contudo, o seu uso também pode produzir toxicidade no ambiente, principalmente quando em combinação. No caso do Irgarol 1051, esse problema fica claro. E essa substância provavelmente deverá ter seu uso controlado como visto anteriormente.

É preciso garantir que as opções futuras sejam ambientalmente mais viáveis do ponto de vista ecotoxicológico, e isso passa necessariamente por uma avaliação combinada de risco ecológico do conjunto de substâncias que estiver a cada momento em oferta no mercado global de anti-incrustantes.

No que se refere ao nosso objeto principal de estudo, a Resolução CONAMA 357, é preciso mencionar que a mesma é um material regulatório que foi por sua vez baseado na Convenção de Estocolmo. Desde sua publicação, quatro modificações nesta resolução já foram realizadas, sendo que três delas versam sobre as diretrizes para lançamentos de efluentes e uma sobre o descarte de água de processo ou água de produção em plataformas marítimas. Nenhuma dessas alterações versou sobre compostos utilizados como anti-incrustantes de terceira geração. O que ocorre hoje, é que o CONAMA 357 não aborda o problema dos anti-incrustantes de forma geral, apenas uma substância que foi banida, o TBT. Nenhum dos demais anti-incrustantes de terceira geração mencionados no presente estudo fazem parte da resolução vigente embora já estejam regulados pela legislação ambiental específica em diversos países. Nesse sentido, seria interessante que o Brasil tivesse, da mesma forma, uma legislação específica para anti-incrustantes que pode ser baseada na NORMAM-23 devidamente atualizada quando for o caso para controlar o uso de anti-incrustantes potencialmente danosos.

As concentrações estabelecidas para águas salinas e salobras até o momento não foram questionadas, embora a convenção da IMO que banuiu o TBT esteja em vigor a mais de 10 anos e sendo o Brasil um país signatário da mesma. Quando fizemos a simulação das unidades toxicológicas com as concentrações máximas permitidas nas águas de classe I, II e III propostas na resolução CONAMA em relação a espécie com o menor CE50 observado. Os valores das três UTs calculadas foram superiores a um. Logo, os valores recomendados pelo CONAMA trariam efeitos deletérios ao organismo *M. edulis*. E variaram de tóxico, altamente tóxico e toxicidade extrema para as águas da Classe III, quando aplicado o mesmo valor de referência para águas doces, uma vez que, não existe um valor de referência para águas salobras e salinas. Esta extrapolação é altamente incerta e embora reste claro que as concentrações aceitáveis para

água doce Classe III são altas demais e poderiam causar dano extensivo como mostrado no Capítulo 4, restando então a necessidade de testar espécies nativas de águas salobras e salinas nessas faixas de concentrações para confirmar seu potencial de dano.

Diante de tudo aquilo que foi apresentado ao longo dos cinco capítulos anteriores e com base na hipótese do presente trabalho, podemos afirmar que a Resolução CONAMA de nº 357, que dispõe sobre a qualidade dos corpos hídricos para as águas salinas e salobras não está adequada a proteção dos nossos ambientes costeiros e precisa ser revista com urgência, levando em conta o potencial toxicológico dos biocidas autorizados para uso no nosso país, que são todos menos o TBT banido, nesse caso temos a pior situação possível: um composto banido que tem suas concentrações reguladas, enquanto uma série de outros compostos potencialmente danosos não são controlados. Essa revisão deverá ser feita usando dados de espécies nativas e considerando o potencial toxicológico das misturas de poluentes como foi mostrado nesse estudo usando a mesma abordagem para um conjunto de dados especificamente brasileiros.

Considerando que estamos inseridos numa sociedade cada dia mais globalizada, onde os valores inerentes a cada indivíduo foram substituídos pelo consumismo, a produção de bens e o transporte de matérias primas teoricamente continuarão indefinidamente a aumentar. O tráfego mundial de embarcações deverá continuar em franca expansão, pois o transporte marítimo de cargas apresenta preços mais atraentes entre os demais modais de transporte. De acordo com o levantamento recente feito pelo Global Marine Trends 2030, projeta-se que em 2030 seremos 8,3 bilhões de pessoas no planeta Terra. Juntos, nós consumiríamos dois planetas Terra por ano, de acordo com as atuais taxas de consumo e, se, toda a população mundial imprimir o mesmo padrão de consumo dos norte americanos, seriam necessários sete planetas Terra, para sustentar a população nesse padrão de produção e consumo. Então, em paralelo ao desenvolvimento tecnológico de novas alternativas mais sustentáveis para estes processos produtivos, precisamos reavaliar os nossos conceitos e tentar fazer escolhas mais sustentáveis. De certa forma, cada um de nós é um pouco responsável pelo impacto ambiental causado pelas tintas anti-incrustantes. A melhor alternativa pode não ser apenas a substituição dos anti-incrustantes; consumindo conscientemente, poderíamos quem sabe reduzir o tráfego de embarcações e a poluição associada as atividades marítimas.

REFERÊNCIAS

ABARZUA, S., JAKUBOWSKY, S., 1995. Marine Ecology Progress Series, 123, 301-312.

ABBOTT, A., ABEL, P.D., ARNOLD, D.W. AND MILNE, A., 2000. Cost-benefit analysis of the use of TBT: the case for a treatment approach. *The Science of the Total Environment*, Vol. 258, pp. 5–19.

AGARWAL S., AGGARWAL S.G., SINGH P., 2005, Quantification of ziram and zineb residues in fog-water samples. *Talanta*. 65: 104-110.

ALMEIDA, E., DIAMANTINO, T. C., SOUSA, O., 2007. Marine paints: The particular case of antifouling paints. *Progress Organic Coating* 59:1, 2-20.

ALTENBURGER, R., AIT-AISSA, S., ANTCZAK, P., BACKHAUS, T., BARCELÓ, D., SEILER, T.-B., BRION, F., BUSCH, W., CHIPMAN, K., DE ALDA, M.L., DE ARAGÃO UMBUZEIRO, G., ESCHER, B.I., FALCIANI, F., FAUST, M., FOCKS, A., HILSCHEROVA, K., HOLLENDER, J., HOLLERT, H., JÄGER, F., JAHNKE, A., KORTENKAMP, A., KRAUSS, M., LEMKINE, G.F., MUNTHE, J., NEUMANN, S., SCHYMANSKI, E.L., SCRIMSHAW, M., SEGNER, H., SLOBODNIK, J., SMEDES, F., KUGHATHAS, S., TEODOROVIC, I., TINDALL, A.J., TOLLEFSEN, K.E., WALZ, K.-H., WILLIAMS, T.D., VAN DEN BRINK, P.J., VAN GILS, J., VRANA, B., ZHANG, X., BRACK, W., 2015. Future water quality monitoring — adapting tools to deal with mixtures of pollutants in water resource management. *Sci. Total Environ.* 512–513, 540–551.

ALTENBURGER, R., GRECO, W.R., 2009. Extrapolation concepts for dealing with multiple contamination in environmental risk assessment. *Integr. Environ. Assess. Manag.* 5, 62–68.

ALTENBURGER, R., SCHOLZE, M., BUSCH, W., ESCHER, B. I., JAKOBS, g., MARTÍN, K., KRÜGER, J., NEALE, P. A, AÍT-AISSA, S., ALMEIDA, A. C., SEILER, T. B., BRION, HILSCHEROVÁ, K., HOLLERT, H., NOVÁK, J., SCHLICHTING, R., SERRA, H., SHAO, Y., TINDALL, A., TOLEFSEN, K. E., UMBUZEIRO, G., WILLIAMS, T. D., KORTENKAMP, A., 2018. Mixture effects in samples of multiples contaminants – An inter-laboratory study with manifold bioassays. *Environment International*, 114: 95-106.

ALZIEU C., 2000 Environmental impact of TBT: the French experience. *Science of the Total Environment*, 258: 99-102.

ALZIEU, C. 1986. TBT detrimental effects on oyster culture in France - Evolution since antifouling paint regulation. In: *Oceans 86*, Vol. 4. Proceedings International Organotin Symposium. Marine Technology Society, Washington, DC. pp. 1130-1134.

ALZIEU, C., 1991. Environmental problems caused by TBT in France: assessment, regulations, prospects. *Mar. Environ. Res.* 32, 7-17.

AMARA, I., MILED, W., SLAMA, R. B., LADHARI, N., 2018. Antifouling process and toxicity effects of antifouling paints on marine environment. A review. *Environment Toxicology and Pharmacology*, 57: 115-130.

ANDERSON, C. D., 1993. *Ship Repairs & Conversion 93* (proc. Conf.), London, 9-10.

ANDERSON, C. D., HUNTER, J. E., 2000. NAV Conference Proceedings, Venice, September, 2000.

ANON, 1952. *Marine fouling and its prevention*, US Naval Institute, Annapolis, US.

ARAI, T., HARINO, H., OHJI, M., LANGSTON, W., 2009. *Ecotoxicology of Antifouling Biocides*. Springer.

ARCHAMBAULT, É., VIGNOLA GAGNÉ, É., 2004. *L'utilisation de la bibliométrie dans les sciences sociales et les humanités*. Montréal: Sciences Métrix.

ARMSTRONG, D.A., BUCHANAN, DAVID V., CALDWELL, RICHARD S., 1976. ASIA-PACIFIC CONFERENCE ON LIBRARY & INFORMATION EDUCATION & PRACTICE, 2006, Singapore. *Proceedings Singapore, 2006*. p. 536-540.

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). 1990. *Toxicological profile for copper*. U.S. Public Health Service, Atlanta, Georgia, TP-90-08. 143 pp.

AUSTRALIAN Government, 2011. *Australian Pesticides and veterinary Medicines Authority. Diuron Review, Vol 1-4*.

BALL, R. Bibliometric analysis as a new business area in libraries: theory and practice. In: BAO, W.W.V., LEUNG, K.M.Y., KWOK, K.W.H., ZHANG, A.Q., LUI, G.C.S., 2008. Synergistic toxic effects of zinc pyriithione and copper to three marine species: implications on setting appropriate water quality criteria. *Mar. Pollut. Bull.* 57, 616–623.

BARRANGER, A., AKCHA, F., ROUXEL, J., BRIZARD, R., MAUROUARD, E., PALLUD, M., MENARD, D., TAPIE, N., BUDZINSKI, H., BURGEOT, T., BENABDELMOUNA, A., 2014. Study of genetic damage in the Japanese oyster induced by

an environmentally-relevant exposure to diuron: Evidence of vertical transmission of DNA damage. *Aquatic Toxicology*, 146, 93-104.

BEECH, L. B., MAURICIO, P., COUTINHO, C., ZINKEVICH, V., 2002. Abstracts of the 11th Congress on Marine Corrosion and Fouling, San Diego, CA, July 21-26.

BELLAS J., 2006. Comparative toxicity of alternative antifouling biocides on embryos and larvae of marine invertebrates. *Science Total Environment*, 367:573–585.

BENNETT, R.F. 1996. Industrial manufacture and applications of tributyltin compounds. In: *Tributyltin*.

BLADER, S.J.M., 1970. The occurrence of a penis-like out growth behind the right tentacle in spent females of *Nucella lapillus* (L.). *Proceedings of the Malacological Society of London* 39, 231–233.

BORGES, L. M. S., 1997. Alguns aspectos da biologia de *Thais haemastoma* (Gastropoda: *Muricidae*) e a sua utilização como espécie indicadora de poluição por TBT, nas águas do porto e marina de Ponta Delgada. *Estágio de licenciatura em biologia, Universidade dos Açores, Ponta Delgada*. 133 pp.

BOWEN, H.J.M. 1985. Part D: The Natural environment and biogeochemical cycles. In: HUTZINGER D. (Ed.), *The Handbook of Environmental Chemistry*, Vol. 1, Springer-Verlag, NY. p. 1-26.

BRACK, W., DULIO, V., ÅGERSTRAND, M., ALLAN, I., ALTENBURGER, R., BRINKMANN, M., BUNKE, D., BURGESS, R.M., COUSINS, I., ESCHER, B.I., HERNÁNDEZ, F.J., HEWITT, L.M., HILSCHEOVÁ, K., HOLLENDER, J., HOLLERT, H., KASE, R., KLAUER, B., LINDIM, C., HERRÁEZ, D.L., MIÈGE, C., MUNTHE, J., O'TOOLE, S., POSTHUMA, L., RÜDEL, H., SCHÄFER, R.B., SENGL, M., SMEDES, F., VAN DE MEENT, D., VAN DEN BRINK, P.J., VAN GILS, J., VAN WEZEL, A.P., VETHAAK, A.D., VERMEIRSEN, E., VON DER OHE, P.C., VRANA, B., 2017. Towards the review of the European Union Water Framework Directive: recommendations for more efficient assessment and management of chemical contamination in European surface water resources. *Sci. Total Environ.* 576, 720–737.

BRAGADIN, M.; IERO, A.; CIMA, F.; BALLARIN, L.; MANENTE, S., 2007. TCMS inhibits ATP synthesis in mitochondria: A systematic analysis of the inhibitory mechanism. *Toxicology in Vitro* 2007, 21, 1127-1133.

BROOKES, B. C., 1990. Biblio, sciento, infor-metrics? What are we talking about? In: EGGHE, L.; ROUSSEAU, R. (Eds.). *Informetrics 89/90*. Amsterdam: Elsevier, 1990. p. 31-43.

BRYAN, G. W., GIBBS, P. E., G. R. BURT, HUMMERSTONE, L.G., 1987. The effects of tributyltin (TBT) accumulation on adult dog-whelks, *Nucella lapillus*: Long-term field and laboratory experiments. *J. Mar.Biol. Assoc. U.K.* 67:525-544.

BRYAN, G. W., GIBBS, P. E., HUMMERSTONE, L.G., BURT, G. R., 1986. The decline of the gastropod *Nucella lapillus* around south-west England: Evidence for the effect of tributyltin from antifouling paints. *J. Mar. Biol. Assoc. U. K.* 66:611-640.

BUSH, V., 1945. As We May Think. *The Atlantic July Issue*.

BUTKOVICH, N. J., 1996. Reshelving study of review literature in the physical science. *Library Resources*, 40(2), 139- 144. <http://dx.doi.org/10.5860/lrts.40n2.139>

BUTLER, L., 2010. Bibliometrics and its role in research assessment. Griffith University, ago. 2010. Disponível em:
<http://www.griffith.edu.au/__data/assets/pdf_file/0009/250929/Bibliometricspresentation.pdf>.

CALLOW, J. A., CALLOW, M. E., 2011. Trends in the development of environmentally friendly fouling-resistant marine coatings. *Nature Communications*, 2: 244.

CALLOW, M. E., 1990. Ship fouling: problems and solutions. *Chemistry and Industry* 5:123-127.

CALLOW, M. E., FINLAY, J. A., 1995. A simple method to evaluate the potential for degradation of antifouling biocides. *Biofouling* 9:153–165.

CALLOW, M. E., FLETCHER, R. I., 1994. Integration Biodetermination and Biodegradation, 34, 333-348.

CALLOW, M.E., WILLINGHAM, G.L., 1996. Degradation of antifouling biocides. *Biofouling* 10, 239–249.

CALOW, P., 1996. Ecology in ecotoxicology: Some possible 'rules of thumb'. In: BAIRD, D.J., MALTBY, L., GREIG-SMITH, P.W., DOUBEN, P. E. T. (Eds.), *Ecotoxicology: Ecological Dimensions*. Chapman and Hall, London, pp. 5–12.

CARBERRY K, OWEN R, FRICKERS T, OTERO E, READMAN J. 2006. Contamination of Caribbean coastal waters by the antifouling herbicide Irgarol 1051. *Mar Pollut Bull* 52:635–644.

CASSI, R., TOLOSA, I., DE MORA, S., 2008. A survey of antifoulants in sediments from Ports and Marinas along the French Mediterranean coast. *Mar. Pollut. Bull.* 56, 1943–1948.

CASTRO, I. B.; CASCON, H. M. & FERNANDEZ, M. A., 2000. Imposex em *Thais heamastoma* (Linnaeus, 1767) (Mollusca:Gastropoda). Uma indicação da contaminação por organoestênicos na costa do Município de Fortaleza-Ceará-Brasil. *Arquivos de Ciências do Mar*, 33:51-56.

CASTRO, Í.B., WESTPHAL, E., FILLMANN, G., 2011. Tintas anti-incrustantes de terceira geração: novos biocidas no ambiente aquático. *Quimica Nova* 34, 1021–1031.

CDA (Copper Development Association). 2003. Diffuse sources of environmental copper in the United States. Report submitted to the CDA by Parametrix, Inc. in association with Meridian Environmental, Co. and D-Squared A-Consulting. New York, NY. 151 pp.

CERESER, C., BOGET, S., PARVAZ, P., REVOL, A., 2001. *Toxicology*, 162, 89.

CHAMP, M.A. (2000) 'Review of organotin regulatory strategies, pending actions, related costs and benefits', *The Science of the Total Environment*, Vol. 58, pp.21–71.

CHAMP, M.A., SELIGMAN, P. F., 1996. An introduction to organotin compounds and their use in antifouling coatings. In: *Organotin: Environmental Fate and Effects*. Champ, M.A. and P.F. Seligman (Eds.). Chapman and Hall, London. pp. 1-25.

CHANDRAKANT, C., MURLIDHAR, K., 2017. Adhesion of Fouling Organisms and its Prevention Technique. *International Journal of Advance Research, Ideas and Innovations in Technology*, 3(5).

CHAPMAN P.M., WANG F., JANSSEN C, GOULET R. R., KAMUNDE C. N., 2003. Conducting ecological risk assessments of inorganic metals and metalloids — current status. *Human Ecological Risk Assessment* 9: 641–97.

CHAPMAN, P. M., 1998. New and emerging issues in ecotoxicology – the shape of testing to come? *Aust. J. Ecotoxicol.* 4, 1–7.

CHAPMAN, P. M., 2000. Whole effluent toxicity (WET) testing – usefulness, level of protection, and risk assessment. *Environ. Toxicol. Chem.* 19, 3–13.

CHAPMAN, P. M., 2002. Integrating toxicology and ecology: putting “eco” into ecotoxicology. *Marine Pollution Bulletin*, 44: 7-15.

CHAPMAN, P. M., 2012. Management of coastal lagoons under climate change. *Estuar Coast Shelf Science*, 110:32–5.

CHAPMAN, P. M., A. FAIRBROTHER, AND D. BROWN. 1998. A critical evaluation of safety (uncertainty) factors for ecological risk assessment. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17: 99–108.

CHAPMAN, P. M., CALDWELL, R.S., CHAPMAN, P. F., 1996. A warning: NOECs are inappropriate for regulatory use. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15(2): 77-79.

CHEMICOOOL. 2012. Copper. Chemicool Periodic Table. Chemicool.com. 16 Oct. 2012. Accessed: 11/27/2012. Available at: <http://www.chemicool.com/elements/copper.html>.

CHEN, S., LI, L., ZHAO, C., ZHENG, J., 2010. Surface hydration: Principles and applications toward low-fouling/nonfouling biomaterials. *Polymer*, 51: 5283-5293.

CHIOVITTI, A., HIGGINS, M. J., HARPER, R. E., WETHERBEE, R., 2003. The complex polysaccharides of the rapid diatom *Pinnularia viridis* (Bacillariophyceae). *Journal of Phycology* 39: 543 – 554.

CIMA F., BRAGADIN, M., BALLARIN, L., 2008. Toxic effects of new antifouling compounds on tunicate haemocytes I. Sea-nine 211 and chlorothalonil. *Aquat Toxicology*, 31; 86 (2): 299-312.

CIMA, F., FERRARI, G. FERREIRA, N. G. C. ROCHA, R. J. M., SERÔDIO, J., LOUREIRO, S., CALADO, R., 2013. Preliminary evaluation of the toxicity effects of the antifouling biocide sea-nine 211™ in the soft coral *Sarcophyton cf. glaucum* (Octocorallia, Alcyonacea) based on PAM fluometry and biomarkers. *Marine Environmental Research*, 83, 16-22.

CIMA, F., MATOZZO, V., 2010. Immunotoxic effects of the antifouling compound Sea-Nine 211TM on haemocytes of an edible bivalve mollusc. *Fresenius Environmental Bulletin*.19, 2297 - 2302.

CLAIRE, A. S., RITTSCHOF, D., GERHART, D. J., MAKI, J. S., 1992. *Invertebrates Reproduction and Development* 22:1-3, 67-76.

CLARK, E.A., STERRITT, R. M., LESTER, J.N., 1988. The fate of tributyltin in the aquatic environment. *Environ. Sci. Technol.* 22: 600 - 604.

CLARKSON RESEARCH SERVICES, 2014. *Shipping Review and Outlook*. Spring.

CONAMA, 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. RESOLUÇÃO CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. *Diário Oficial da União*, 53: 58-63.

COSTA, M. B., MARDEGAN, B. S., ZAMPROGNO, G. C., PEDRUZZI, F. C., MORAIS, L. D.; DALBEM, G. B., SILVA, D. A., GRACELI, J. B., 2014. Penis Malformations in *Leucozonia nassa* (Gmelin, 1792) and *Leucozonia ocellata* (Gmelin, 1791) in a TBT Contaminated Region from Brazil. *Aquatic. Sci. Technol.*, v. 2, n. 2, p. 52-66.

CORBIN, H.B. 1976. The solubilities of bis(tributyltin) oxide (TBTO), tributyltin fluoride (TBTF), triphenyltin hydroxide (TPTH), triphenyltin fluoride (TPTF), and tricyclohexyltin hydroxide (TCTH) in water as functions of temperature and pH value. *Research and Development Technical Memorandum R-1145-M*. M&T Chemicals Inc., Rahway, NJ.

CRISP, D., 1973. The role of the biologist in antifouling research, in: R.F. Acker, Brown, J.R. De Palma, W.P. Iveson (Eds.), *Proceedings of the Third I.C.M.C.F.*, Northwestern University Press, Evanston, IL, p. 88.

DAFFORN, K.A., LEWIS, J.A., JOHNSTON, E.L., 2011. Antifouling strategies: history and regulation, ecological impacts and mitigation. *Marine Pollution Bulletin* 62, 453–465.

DALLEY, R., 1988. *Proceedings of the conference on Organotin Materials in the Marine Environment*. Lismore NSW, 1.

DAVIES, P.E., COOK, L.S.J., GOENARSO, D., 1994. Sublethal responses to pesticides of several species of australian freshwater fish and crustaceans and rainbow trout. *Environ. Toxicol. Chem.* 13, 1341–1354. DAVIES, A., 1995. *NERC News*.

DAWSON, P. H., BUBB, J. M., LESTER, J. N., 1992. Organotin distribution in sediments and waters of sediment and waters of selected east coast estuarine in UK. *Marine Pollution Bulletin* 24, 492–498.

de MORA, S. J., KING, N. G., MILLER, M.C., 1989. Tributyltin and total tin in marine sediments: Profiles and the apparent rate of TBT degradation. *Environ. Technol. Let.* 10:901-908.

DENEER, J.W., 2000. Toxicity of mixtures of pesticides in aquatic systems. *Pest Manag. Sci.* 56, 516–520.

DOBRETSOV, S., XIONG, H., XU, Y., LEVIN, L., QIAN, P.-Y., 2007. Novel antifoulants: inhibition of larval attachment by proteases. *Marine Biotechnology* 9, 388–397.

DOOSE, C. A., RANKE, J., STOCK, F., BOTTIN-WEBER, U., JASTORFF, B., 2004. Structure-activity relationships of pyrethroids – IPC – 81 toxicity tests with the antifouling biocide zinc pyrethroid and structural analogs. *Green Chemistry*, 5, 259-266.

EGARDT, J., DAHLLÖF, I., NILSSON, P., 2017. Sediment indicate the continued use of banned antifouling compounds. *Marine Pollution Bulletin* 125, 282–288.

ERNST, W., DOE, K., JONAH, P., YOUNG, J., JULIEN, G., HENNIGAR, P., 1991. The toxicity of chlorothalonil to aquatic fauna and the impact of its operational use on a pond ecosystem. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 21:1-9.

EVANS, L. V., 1981. *Marine Algae and Fouling: A Review, with Particular Reference to Ship-Fouling*. *Botanica Marina*, 24:4, 167-171.

EVANS, S. M., BIRCHENOUGH, A. C., BRANCATO, M. S., 2000, The TBT Ban: Out of the frying pan into the fire? *Marine Pollution Bulletin* 40, 204–211.

FANG, S. T., LIU, X., KONG, N. N., LIU, S. J., XIA, C. H., 2013. Two new withanolides from the halophyte *Datura stramonium* L. *Nat Prod Res.* 27:1965–1970.

FENT, K., 2003. Ecotoxicological problems associated with contaminated sites. *Toxicological Letters*, 140-141, 353-365.

FERNANDEZ, M. A., DE LUCA REBELLO WAGENER, A., LIMAVERDE, A. M., SCOFIELD, A.L., PINHEIRO, F.M., RODRIGUES, E., 2005. Imposex and surface sediment speciation: a combined approach to evaluate organotin contamination in Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil. *Marine Environment Research* 59, 435–452.

FERNANDEZ, M. A., PINHEIRO, F. M., 2007. New approaches for monitoring the marine environment: the case of antifouling paints. *Int. J. Environment and Health*. 1, 3: 427-448.

FERNANDEZ, M. A.; GEBARA, L.; TELLES, G.; BISPO, L., WAGENER, A. R., 1998. Imposex em *Thais (stramonita) haemastoma* na Baía da Guanabara, Rio de Janeiro: Possível impacto do uso de tributilestanho como antiincrustante. In: 5º Encontro Brasileiro de Ecotoxicologia, *Anais*, p. 45. Itajaí: Centro de Educação Superior em Ciências Tecnológicas, da Terra e do Mar, Universidade do Vale do Itajaí.

FERNANDEZ, M.A., PINHEIRO, F.M.; QUADROS, J.P., CAMILLO, E., 2007. An easy, non-destructive, probabilistic method to evaluate the imposex response of gastropod populations. *Marine Environmental Research*, 63: 41- 54.

FERNÁNDEZ-ALBA, A.R., GUIL, L.H., LÓPEZ, G.D., CHISTI, Y., 2001. Toxicity of pesticides in wastewater: a comparative assessment of rapid bioassays. *Analytica Chimica Acta* 426, 289 - 301.

FERNÁNDEZ-ALBA, A.R., HERNANDO, M.D., PIEDRA, L. AND CHISTI, Y., 2002. Toxicity evaluation of single and mixed antifouling biocides measured with acute toxicity bioassays. *Analytica Chimica Acta*, 456, 303–312.

FERRY, J. D., KETCHUM, B. H., 1952. Marine fouling and its prevention woods hole oceanographic institution. United States Naval Institute, Annapolis MD, p. 277.

FINNIE, A. A., WILLIAMS, D. N., 2010. Paint and coatings technology for the control of marine fouling. In: Durr S, Thomason JC, editors. *Biofouling*. Chichester: Wiley-Blackwell, p. 185–206.

FISCHER, E.C.; CASTELLI, V.J.; RODGERS, S.D.; BLEILE, H.R., 1984. in *Marine Biodeterioration: An Interdisciplinary Study* J.D. Costlow and R.C. Tipper, eds., Naval Institute Press, Annapolis MD, 261.

FORBES, T. L., FORBES, V. E., 1993. A critique of the use of distribution based extrapolation models in ecotoxicology. *Funct Ecol*, 7: 249–54.

GALLUCI, F., CASTRO, I. B., PERINA, F. C., ABESSA, D. M. S., TEIXEIRA, A. P., 2015. Ecological effects of Irgarol 1051 and Diuron on a costal meiobenthic community: A laboratory microcosm experiment. *Ecological Indicators*, 58, 21 – 31.

GHIYA, S. N., 1987. *Paintindia*, 19-30.

GIBBS, P. E. & BRYAN, G. W., 1994. Biomonitoring of tributyltin (TBT) pollution using the imposex response of neogastropod molluscs. In: *Biomonitoring of Coastal Waters and Estuaries* (J. Kess & M. Kramer, ed.), pp. 205-226, Boca Raton: CRC Press.

GINEBREDÁ, A., KUZMANOVIC, M., GUASCH, H., de ALDA, M. L., LÓPEZ-DOVAL, J. C., MUÑOZ, I., RICART, M., ROMANÍ, A. M., SABATER, S., BARCELÓ, D., 2014. Assessment of multi-chemical pollution in aquatic ecosystems using toxic units: Compound prioritization, mixture characterization and relationships with biological descriptors. *Science of Total Environment*, 468-469:715-723.

GIRLING, J. A., THOMAS, K. V., BROOKS, S. J., SMITH, D. J., SHAHSAVARI, E., BALL, A. S., 2015. A macroalgal germling bioassay to assess biocide concentrations in marine waters. *Marine Pollution Bulletin*, 91:1, 82-86.

GITLITZ, M. H., 1981. Recent Developments in Marine Antifouling Paints, *Journal of Coatings Technology*, 53, No. 678, 46.

GITTENS, J. E., SMITH, T. J., SULEIMAN, R., AKID, R., 2013. Current and emerging environmentally-friendly systems for fouling control in the marine environment. *Biotechnology Advanced*, 31, 1738-1753.

GLOBAL MARINE TRENDS 2030, 2013. Lloyd's register, QinetiQ, University of Strathclyde Glasgow. ISBN - 978-0-9575904-0-3

GODOI, A. F. L., MONTONE, R. C. AND SANTIAGO-SILVA, M., 2003. Determination of butyltin compounds in surface sediments from the São Paulo state coast (Brazil) by gas chromatography-pulsed flame photometric detection. *Journal of Chromatography A*, 985, 205-210.

GOUGH, M.A., FOTHERGILL, J., HENDRIE, J.D., 1994. A survey of Southern England coastal waters for the S-triazine antifouling compound Irgarol 1051. *Marine Pollution Bulletin* 28, 613-620.

GRAY, R. H., 1978. Proceedings Ocean Thermal Energy Conversion (OTEC) Biofouling and Corrosion Symp, US Department of Energy, Pacific Northwest Laboratories, Richland, WA.

GUPTA, B., RANI, M., KUMAR, R., 2012. Degradation of thiram in water, soil and plants: a study by high-performance liquid chromatography. *Biomed. Chromatogr.* 26, 69-75.

GUVEN, K., DEVECI, E., AKBA, O., ONEN, A., DE POMERAI, D., 1998. The accumulation and histological effects of organometallic fungicides Propineb and Maneb in the kidneys of fetus and female rats during pregnancy. *Toxicol. Lett.* 99, 91–98.

HAMILTON, W. A., SANDERS, P. F., 1986. Microbial corrosion: Experience in the offshore oil industry. In: Barry S, Houghston D.R., Llewellyn, G. C and O'Rea, C. E., *Biodeterioration 6* CABI and Biodeter Soc, Slough, 202-206.

HAMWIJK, C., SCHOUTEN, A., FOEKEMA E. M., RAVENSBERG, J. C., COLLOMBON, M. T., SCHMIDT, K., KUGLER, M., 2005. Monitoring of the booster biocide dichlofluanid in water and marine sediment of Greek marinas. *Chemosphere* 60:1316–1324.

HARE, L. 1993. *Journal of Progressive coatings Linings*, 1993, 10 (2).

HARINO H, ARAI T, OHJI M, ISMAIL AB, MIYAZAKI N. Contamination profiles of antifouling biocides in selected coastal regions of Malaysia. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 2009:56, 468–478.

HARINO, A., LANGSTON, O., 2009. *Ecotoxicology of Antifouling Biocides*. Buch. xvii, 437 S. Bibliographien. Hardcover. Springer. ISBN 9784431857082

HEAF, N. J., 1979. The Effect of marine growth on the performance of fixed offshore platforms. *The North Sea, Proceedings Offshore Technology Conference, Vol 1*, Houston, TX, 255-260.

HELLIO, C.; YEBRA, D. M., 2006. In: *Advances in Marine Antifouling Coatings and Technologies*. Cap 1, pags. 1-15. CRC Press, Boca Raton Boston New York Washington, DC.

HIS, E., 1996. Embryogenesis and larval development in *Crassostrea gigas*: Experimental data and field observations on the effect of tributyltin compounds. In: *Organotin: Environmental Fate and Effects*. Champ, M.A. and P.F. Seligman (Eds.). Chapman and Hall, London. pp. 239-258.

HOEKSTRA, J.A., VAN EWIJK, P.H., 1993. Alternatives for the no-observed-effect level. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 12: 187–194.

HOLLAND, R., DUGDALE, T. M., WETHERBEE, R., BRENNAN, A.B., FINLAY, J., CALLOW, J. A., CALLOW, M. E., 2004. Adhesion and motility of fouling diatoms on a silicone elastomer. *Biofouling*, 20: 323-329.

HOLMSTROM, C., KJELLEBERG, S., 1994. The effect of external biological factors on settlement of marine invertebrate and new antifouling technology. *Biofouling*, 8, 147-160.

HOPKIN, S.P. 1993. Ecological implications of “95% protection levels” for metals in soil.

HORIGUCHI, T.; SHIRAISHI, H.; SHIMIZU, M. & MORITA, M., 1994. Imposex and organotin compounds in *Thais clavigera* e *T. bronni* in Japan. *Journal of the Marine Biology Association of the UK*, 74:651-669.

HOUGHTON, D. R., 1970. Marine anti-fouling. *Underwater Science Technology*. June: 100-104.

HUET M., PAULET Y. M, PENNEC M., 1996. Survival of *Nucella lapillus* in a tributyltin-polluted area in West Brittany: a further example of a male genital defect (Dumpton syndrome) favouring survival. *Mar Biol* 125:543–549.

HUET, M., PAULET, Y.M., GLEMAREC, M., 1996. Tributyltin (TBT) pollution in the coastal waters of West Brittany as indicated by imposex in *Nucella lapillus*. *Mar. Environ. Res.* 41:157-167.

HUH, M. W., KANG, I. K., LEE, D. H., KIM, W., S., LEE, D., H., PARK, L. S., MIN, K. E., SEO, K. H., 2001. Surface characterization and antibacterial activity of chitosan grafted poly (ethylene terephthalate) prepared by plasma glow discharge. *Journal of Applied Polymer Science*, 8:11, 2769-2778.

HUNTER, J.E.; CAIN, P. 1996 Antifouling coatings in the 1990s - environmental, economic and legislative aspects. In, *IMAS 96: Shipping and the Environment- Is Compromise Inevitable*. Proc. IMarE Conf., Part 1. The Institute of Marine Engineers, London UK. 61-78.

ICS&ISF, 2009. Overview of the international shipping industry. International Chamber of Shipping and International Shipping Federation, Web publication: <<http://www.marisec.org/shippingfacts/keyfacts/>> (accessed 09/09/2015). In: *DIS ANNUAL CONFERENCE*, 11, 2010, Richardsbay.

International Council of Chemistry Association (2017). *Global Product Strategy Chemicals Portal*. <http://icca.cefic.org/>.

IMO (2017). Guidelines on maritime cyberrisk management. MSC-FAL.1/Circ.3. London. IMO, PPR 5/19, 2017. Sub-Committee on Pollution Prevention and Response. 5th session, Agenda item 19. Consideration of an initial proposal to amend annex 1 to the afs convention

to include controls on cybutryne. Initial proposal for amendment to annex 1 to the International Convention on the Control of Harmful Anti-Fouling Systems on Ships, 2001.

ITO, M., MOCHIDA, K., ITO, K., ONDUKA, T., FUJII, K., 2013. Induction of apoptosis in testis of the marine teleost mummichog *Fundulus heteroclitus* after *in vivo* exposure to the antifouling biocide 4,5-dichloro-2-*n*-octyl-3(2H)-isothiazolone (Sea-Nine 211). *Chemosphere*, 90:3, 1053-1060.

JACOBSON A.H., WILLINGHAM G.L., 2000. Sea-Nine antifoulant: An environmentally acceptable alternative to organotin antifoulants. *Science Total Environment*, 258:103–110.

JADHAV, S., BHOSALE, D., BHOSLE, N., 2011. Baseline of organotin pollution in fishes, clams, shrimps, squids and crabs collected from the west coast of India. *Mar. Pollut. Bull.* 62, 2213–2219.

JAGER, T., 2012. Bad habits ie hard: The NOEC's persistence reflects poorly on ecotoxicology. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 31:2, 228-229.

JI, Y.-L., WANG, H., LIU, P., ZHAO, X.-F., ZHANG, Y., WANG, Q., ZHANG, H., ZHANG, C., DUAN, Z.-H., MENG, C., XU, D.-X., 2011. Effects of maternal cadmium exposure during late pregnant period on testicular steroidogenesis in male offspring. *Toxicol. Lett.* 205, 69–78.

JIANG, J.Q., WANG, D.S., SENTHILKUMARAN, B., KOBAYASHI, T., KOBAYASHI, H.K., YAMAGUCHI, A., GE, W., YOUNG, G., NAGAHAMA, Y., 2003. Isolation, characterization and expression of 11ⁿ-hydroxysteroid dehydrogenase type 2 cDNAs from the testes of Japanese eel (*Anguilla japonica*) and Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*). *J. Mol. Endocrinol.* 31, 305–315.

KANNAN, K., GROVE, R.A., SENTHILKUMAR, K., HENNY, C.J., GIESY, J.P., 1999. Butyltin compounds in river otters (*Lutra canadensis*) from the northwestern United States. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 36, 462–468.

KANNAN, K., TANABE, S., IWATA, H., TATSUKAWA, R., 1995. Butyltins in muscle and liver of fish collected from certain Asian and Oceanian countries. *Environ. Pollut.* 90, 279–290.

KARLSSON, J. AND EKLUND, B., 2004. New Biocide-Free and Anti-Fouling Paints Are Toxic. *Marine Pollution Bulletin*, 49, 456-464.

KARLSSON, J., BREITHOLTZ, M., EKLUND, B., 2006. A practical ranking system to compare toxicity of anti-fouling paints. *Marine Pollution Bulletin* 52, 1661–1667.

KIAUNE L, SINGHASEMANON N., 2011. Pesticidal copper (I) oxide: environmental fate and aquatic toxicity. Rev Environ Contam Toxicology, 213:1-26. doi: 10.1007/978-1-4419-9860-6_1.

KIAUNE, L., N. SINGHASEMANON. 2011. Pesticidal copper (I) oxide: Environmental fate and aquatic toxicity. D.M. Whitacre (*Ed.*). Rev. Environ. Contam. Toxicol. 213: 1-26.

KIOUS, W.J. AND R.I. TILLING. 1996. This dynamic earth: The story of plate tectonics: USGS general interest publication. USGS. U.S Government Printing Office. 77pp.

KIRK, O. 1981. Encyclopedia of chemical technology. John Wiley and Sons, New York, NY. Vol. 6:578-579.

KJAER, E. B., 1992. Bioactive materials for antifouling coatings. Progress in Organic Coatings, 20, 339.

KOBAYASHI, N., OKAMURA, H., 2002. Effects of new antiouling compounds on the development of sea urchin. Marine Pollution Bulletin, 44:8, 748-75.

KONSTANTINOOU, I.K., ALBANIS, T.A., 2004. Worldwide occurrence and effects of anti-fouling paint booster biocides in the aquatic environment: a review. Environment International. 30, 235 - 248.

KOUTSAFTIS, A. AND AOYAMA, I., 2007. Toxicity of Four Antifouling Biocides and Their Mixtures on the Brine Shrimp *Artemia salina*. Science of the Total Environment, 387, 166-174.

KOUTSAFTIS, A., AOYAMA, I. 2006, 'The interactive effects of binary mixtures of three antifouling biocides and three heavy metals against the marine algae *Chaetoceros gracilis*', *Environmental Toxicology* 21:432-439.

KRATSCHMAR, D.V., VUORINEN, A., DA CUNHA, T., WOLBER, G., CLASSEN-HOUBEN, D., DOBL-HOFF, O., SCHUSTER, D., ODERMATT, A., 2011. Characterization of activity and binding mode of glycyrrhetic acid derivatives inhibiting 11 β -hydroxysteroid dehydrogenase type 2. J. Steroid Biochem. Mol. Biol. 125, 129–142.

KRISHNAN, S., AYOTHI R, HEXEMER, A., FINLAY JA, SOHN. K. E., PERRY, R., OBER, C. K., KRAMER, E. J., CALLOW, M. E., CALLOW, J. A., FISCHER, D. A., 2006.

Anti-biofouling properties of comb like block copolymers with amphiphilic side chains. *Langmuir*. 22:5075–5086.

KROZOWSKI, Z., ALBISTON, A.L., OBEYESEKERE, V.R., ANDREWS, R.K., SMITH, R.E., 1995. The human 11^β-hydroxysteroid dehydrogenase type II enzyme: comparisons with other species and localization to the distal nephron. *J. Steroid Biochem. Mol. Biol.* 55, 457–464.

KRUG, P. J., 2006. Defense of benthic invertebrates against surface colonization by larvae: A chemical arms race in antifouling compounds. In: Fusetani, N. Clare A. S. (Eds.) *Antifouling Compounds*. Berlin-Heidelberg, Springer, 2006, p 1-53.

KUSAKABE, M., NAKAMURA, I., YOUNG, G., 2003. 11^β-Hydroxysteroid dehydrogenase complementary deoxyribonucleic acid in rainbow trout: cloning, sites of expression, and seasonal changes in gonads. *Endocrinology* 144, 2534–2545.

LA CARBONA S., VIITASALO-FRÖSEN S., MASSON D., SASSI J., PINEAU S., LEHTINIEMI M., CORROLER D, 2010. Efficacy and environmental acceptability of two ballast water treatment chemicals and an alkylamine based-biocide. *Sci. Total Environ*, 409:247–255.

LAIDLAW, F. B., 1952. *Marine fouling and its prevention* Woods Hole Oceanographic Institution. United States Naval Institute, Annapolis MD, Ch, 11.

LAM, N. H., JEONG, H., KANG, S., KIM, D.-J., JU, M.-J., HORIGUCHI, T., CHO, H.-S. 2017. 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*, 121(1-2), 302–312.

LAM, K. H., WAI, H. Y., LEUNG, K. M. Y., TSANG, V. W. H., TANG, C. F., CHEUNG, R. Y. H. & LAM, M. H. W., 2006. A study of the partitioning behavior of Irgarol-1051 and its transformation products. *Chemosphere*, 64, 1177.

LAMOREE, M. H., SWART, C. P., VAN DER HORST, A. & VAN HATTUM, B., 2002. Determination of diuron and the antifouling paint biocide Irgarol 1051 in: Dutch marinas and coastal waters. *Journal of Chromatography A*, 970, 183.

LAMOREE, M., SWART, C., VAN DER HORST, A., VAN HATTUM, B., 2002. Determination of diuron and the antifouling paint biocide Irgarol 1051 in Dutch marinas and coastal waters. *J. Chromatogr. A* 970, 183–190.

LARANJEIRO, F., SÁNCHEZ-MARÍN, P., OLIVEIRA, I. B., GALANTE-OLIVEIRA, S., BARROSO, C., 2017. Fifteen years of imposex and tributyltin pollution monitoring along the Portuguese coast. *Environmental Pollution*, 232, 411-421.

LARSEN, D. K., WAGNER, I., GUSTAVSON, K., FORBES, V. E. AND LUND, T., 2003. Long-term effect of Sea-Nine on natural coastal phytoplankton Communities assessed by pollution induced community tolerance', *Aquatic Toxicology*, Vol. 62, 35–44.

LAUGHLIN, R.B., Jr. 1986. Bioaccumulation of tributyltin: The link between environment and organism. In: *Oceans 86*, Vol. 4. Proceedings International Organotin Symposium. Marine Technology Society, Washington, DC. pp. 1206-1209.

LEE, R.F., VALKIUS, A.O., SELIGMAN, P. F., 1987. Fate of Tributyltin in estuarine waters. In: *Oceans 87*, Vol. 4. Proceedings International Organotin Symposium. Marine Technology Society, Washington, DC. pp. 1411-1419.

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

LEWIS, J.A., 1998. Marine biofouling and its prevention on underwater surfaces. *Mater. Forum* 22, 41–61.

LIDNER, E., 1984. An interdisciplinary study. In *Marine Biodeterioration*, Naval Institute Press, Annapolis MD, 103.

LIMNA M., V., RAVEENDRAN, T., PARAMESWARAN, P., 2009. Antifouling activity exhibited by secondary metabolites of the marine sponge, *Haliclona exigua* (Kirkpatrick). *International Biodeterioration and Biodegradation* 63 (1), 67 - 72.

LINNAEUS, C. (1758). *Systema Naturae per regna tria naturae, secundum classes, ordines, genera, species, cum characteribus, differentiis, synonymis, locis. Editio decima, reformata. Laurentius Salvius: Holmiae.* ii, 824 pp., available online at <http://www.biodiversitylibrary.org/item/10277#page/3/mode/1up>

LIU, D., PACEPAVICIUS, G. J., MAGUIRE, R. J., LAU, Y. L., OKAMURA, H., AOYAMA, I. (1999) Survey for the occurrence of the new antifouling compound Irgarol 1051 in the Aquatic environment. *Wat Res*, 33, 2833–2843.

LIU, S.-M., HSIA, M.-P., HUANG, C.-M., 2006. Accumulation of butyltin compounds in cobia *Rachycentron canadum* raised in offshore aquaculture sites. *Sci. Total Environ.* 355, 167–175.

LIU, S.-M., HSIA, M.-P., HUANG, C.-M., 2006. Accumulation of butyltin compounds in cobia *Rachycentron canadum* raised in offshore aquaculture sites. *Sci. Total Environ.* 355, 167–175.

LONG, E. R., MACDONALD, D. D., CUBBAGE, J. C., INGERSOLL, C. G., 1998. Predicting the toxicity of sediment-associated trace metals with simultaneously extracted trace metal: acid volatile sulfide concentrations and dry weight-normalized concentrations: a critical comparison. *Environmental Toxicology and Chemistry* 17, 972- 974.

LUDWIG D.F., IANNUZZI T.J., 2005. Incremental ecological exposure risks from contaminated sediments in an urban estuarine sediment. *Integrate Environmental Assess Manage*, 1:3 74 – 90.

LUNN, I., 1974. Antifouling – A Brief Introduction to the Origins and Developments of the Marine Antifouling Industry. BCA Publicatons, Thame, ISBN 0950129917.

LUTTIK, R., ALDENBERG, T, 1997. Extrapolation factors for small samples of pesticide toxicity data: special focus on LD50 values for birds and mammals. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 16: 1785–1788.

MA, J., XU, L., WANG, S., ZHENG, R., JIN, S., HUANG, S., HUANG, Y., 2002. Toxicity of 40 herbicides to the green alga *Chlorella vulgaris*. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 51, 128–132.

MAGALHÃES, C. A.; STRUCHI, P. P., ASBAHR, M., 1997. Evidências de imposex em populações de *Stramonita haemastoma* (Gastropoda: Prosobranchia) em áreas portuárias do Estado de São Paulo. In: Congresso Latino-Americano de Ciências do Mar, Anais, p. 282. Santos: Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo/Associação Latino-americana de Investigadores em Ciências do Mar.

MAGUIRE, R. J., CAREY, J. H., HALE, E. J., 1983. Degradation of the tri-n-butyltin species in water. *J. Agric. Food Chem.* 31:1060 - 1065.

MAGUIRE, R. J., TKACZ, R. J. 1985. Degradation of the tri-n-butyltin species in water and sediment from Toronto harbor. *J. Agric. Food Chem.* 33:947-953.

MAGUIRE, R. J., TKACZ, R. J., SARTOR D. L., 1985. Butyltin species and inorganic tin in water and sediment of the Detroit and St. Clair Rivers. *J Great Lakes Res.*, 11: 320-327.

MAGUIRE, R.J. 1984. Butyltin compounds and inorganic tin in sediments in Ontario. *Environ. Sci. Technol.* 18:291-294.

MAGUIRE, R.J. 2000. Review of the persistence, bioaccumulation and toxicity of tributyltin (TBT) in aquatic environments in relation to Canada's Toxic Substances Management Policy. *Wat. Qual. Res. J. Can.* 35:633-679.

MAI, H., MORIN, B., BUDZINSKI, H., CACHOT, J., 2013. Environmental concentrations of irgarol, diuron and S-metolachlor induce deleterious effects on gametes and embryos of the Pacific oyster, *Crassostrea gigas*. *Marine Environmental Research* 89, 1–8.

MANZO, S., BUONO, S., CREMISINI, C., 2006. Toxic effects of irgarol and diuron on sea urchin *Paracentrotus lividus* early development, fertilization, and offspring quality. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 51, 61–68.

MANZO, S., S. BUONO, C. CREMISINI. 2008. Predictability of Copper, Irgarol, and Diuron combined effects on sea urchin *Paracentrotus lividus*. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 54(1): 57-68.

MARTINS, S. E., FILLMAN, G., LILLICRAP, A., THOMAS, K. V., 2017. Review: ecotoxicity of organic and organo-metallic antifouling co-biocides and implications for environmental hazard and risk assessments in aquatic ecosystems. *Biofouling*, 1029-2454.

MATHISSEN, P. & GIBBS, P. E., 1998. Critical appraisal of the evidence for tributyltin-mediated endocrine disruption in mollusks. *Environmental Toxicology and Chemistry* 17, 37-43.

MAYER, F.L. (Ed.), 1987. *Acute Toxicity Handbook of Chemicals to Estuarine Organisms*, Gulf Breeze, Florida. US Environmental Protection Agency (EPA-600/8-017, Washington, DC, NTIS PB 87-188686.

MENIN, A., BALLARIN, L., BRAGADIN, M., CIMA, F., 2008. Immunotoxicity in ascidians: Antifouling compounds alternative to organotins – II. The case of Diuron and TCMS pyridine. *Journal of Environmental Science and Health Part B Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes*, 43: 8, 644 - 654.

MINEAU, P., BARIL, A., DUFFE, J., JOERMAN, G., LUTTIK, R., 2001. Pesticide acute toxicity reference values for birds. *Environmental Contamination and Toxicology*, 170: 13-74.

MINEAU, P., COLLINS, B. T., BARIL, A., 1996. On the use of scaling factor to improve interspecies extrapolation of acute toxicity in birds. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 24 (1), 24-299.

MIRANDA, A., SIMEÃO, E.A., 2002. A conceituação de massa documental e o ciclo de interação entre tecnologia e o registro do conhecimento. *Data Gramma Zero – Revista de Ciência da Informação*, 3:4.

MOCHIDA, K., AMANO, H., ONDUKA, T., KAKUNO, A., FUJII, K., 2010. Toxicity of 4,5-dichloro-2-n-octyl-3(2H)-isothiazolone (Sea-Nine 211) to two marine teleostean fishes. *Japanese Journal of Environmental Toxicology* 13, 105–116.

MOORE, D. R. J., CAUX, P., 1997. Estimating low toxic effects. *Environment Toxicology and Chemistry*, 16:794–801.

NOPERT, F., VAN DER HOEVEN, N., LEOPOLD, A., 1994. How to Measure No Effect? Towards a New Measure of Chronic Toxicity in Ecotoxicology. Netherlands Working Group on Statistics and Ecotoxicology, Delft, The Netherlands.

NORMAN-23/DPC, 2007. Normas da autoridade marítima para o controle de sistemas anti-incrustantes em embarcações. Marinha do Brasil, diretoria de portos e costas.

NORONHA, D. P. E., Ferreira, S. M. S. P., 2000. Revisões da literatura. In B. S. Campello, B. V. Cendón & J. M. Kremer. *Fontes de informação para pesquisadores e profissionais* (pp. 191-198). Belo Horizonte: Editora UFMG.

NRIAGU, J.O. (Ed.) 1979. *Copper in the Environment*. Part I: Ecological Cycling; Part II: Health Effects. Wiley and Sons, Inc. New York, NY.

OECD, 1992. *Report of the OECD Workshop on the Extrapolation of Laboratory Aquatic Toxicity Data to the Real Environment*. OECD Environment Monograph No. 59, Organization for Economic Cooperation and Development, Paris, France.

OECD. 1998. *Report of the OECD Workshop on Statistical Analysis of Aquatic Toxicity Data*. OECD Environmental Health and Safety Publication, Series on Testing and Assessment, No. 10, Environment Directorate, ENV/MC/CHEM(98)18, Paris, France. 133 pp.

OKAMURA, H., 2002. Photodegradation of the antifouling compounds Irgarol 1051 and Diuron released from a commercial antifouling paint. *Chemosphere*, 48:1, 43-50.

OKAMURA, H., KITANO, S., TOYOTA, S., HARINO, H., THOMAS, K. V., 2009. Ecotoxicity of the degradation products of triphenylborane pyridine (TPBP) antifouling agent. *Chemosphere*, 74:9, 1275 – 1278.

OKAMURA, H., MIENO, H., 2006. Present status of antifouling systems in Japan: trybutiltin substitutes in Japan Antifouling Paint Biocides. In: *The Environmental Book of Chemistry*, Vol. 5, Springer, Berlin, Heidelberg, 5:201-212.

OKAMURA, H., SUGIYAMA, Y., 2004. Photosensitized degradation of Irgarol 1051 in water. *Chemosphere*, 57, 7:739-743.

OLIVEIRA, M., 2005. Origens e evolução a Ciência da Informação. In: Oliveira, M. (Coord). *Ciência da Informação e Biblioteconomia: novos conteúdos e espaços de atuação*. Belo Horizonte: UFMG 2005.

OTLET, P. *Traité de documentation: le livre sur le livre: théorie et pratique*. Bruxelles: Mundaneum, 1934.

PIVER, W.T. 1973. Organotin compounds: Industrial applications and biological investigation. *Environ. Health Perspect.* 4:61-79.

POSTHUMA, L., SUTER, G. W., TRAAS, T. P., 2001. *Species Sensitivity Distributions in Ecotoxicology*. CRC Press, p. 616.

POWER, M., L.S. McCARTHY, 1997. Fallacies in ecological risk assessment practices. *Environmental Science and Technology*, 31: 370A–374A.

Protection Agency, National Technical Information Service, Springfield, VA, USA.

Protection of Aquatic Organisms and Their Uses. PB85-227049. U.S. Environmental

QUINTELA, M., BARREIRO, R., RUIZ, J.M., 2002. Dumpton Syndrome reduces the tributyltin (TBT) sterilizing effect on *Nucella lapillus* (L.) by limiting the development of the imposed vas deferens. *Mar. Environ. Res.* 54, 657 – 660.

RALPH, R., GOODMAN, K., 1979. Foul play beneath the weaves. *New Scientist*, 82, 1018 - 1021.

RANKE, J., JASTORFF, B., 2000. Multidimensional risk analysis of antifouling biocides. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 7, 105 – 114.

READMAN, J. R., KWONG, L. L. W., GRONDIN, D., BARTOCCI, J., VILLENEUVE, J.-P., MEE, L. D. (1993) Coastal Water Contamination from a Triazine Herbicide Used in Antifouling Paints. *Environmental Science and Technology*, 27, 1940–1942.

REDMAN, J. W., 2006. Development, Occurrence and Regulation of Antifouling Paint Biocides: Historical Review and Future Trends. Em *Handbook of Environmental Chemistry: Antifouling Paints Biocides*. Ed. Springer-Verlag, cap. 1.

RONCO, A., ROSSINI, G. B., SOBRERO, C., APARTIN, C., CASTILLO, G., DIAZ-BAEZ, M. C., RAMIREZ, A. E., AHUMADA, L., MENDOZA, J., 2005. The application of hazard assessment schemes using the water toxicity testing battery, in C. Blaise, J. Férad (Eds.). *Small-scale freshwater toxicity investigations. Vol.2 Hazard Assessment Schemes*. Dordrecht, the Netherlands: Springer, 233-255.

ROSTAING, H, 1996. *La bibliométrie et ses techniques*. Toulouse: Sciences de la Société.
ROUSSEAU, R., 1998. Indicadores bibliométricos e econométricos para a avaliação de instituições científicas. *Ciência da Informação*, 27(2), 149-158.

SABEV, H. A., HANDLEY, P. S., ROBSON, G. D., 2004. In situ quantification of biocide efficacy using GFP transformed *Aureobasidium pullulans*. *Journal of Applied Microbiology*, 97:6, 1132-1139.

SAKKAS, V. A, KONSTANTINOOU I. K, ALBANIS T.A., 2001. Photodegradation study of the antifouling booster biocide dichlofluanid in aqueous media by gas chromatographic techniques. *J Chromatogr A* 930:135–144.

SAKKAS, V. A.; KONSTANTINOOU, I. K.; ALBANIS, T. A., 2006. *Handbook of Environmental Chemistry: Antifouling Paints Biocides*; ed.; Springer-Verlag: Berlin, cap. 8.

SARGENT, C.J., BOWMAN, J.C., ZHOU, J.L., 2000. Levels of antifoulant Irgarol 1051 in the Conwy Marina, North Wales. *Chemosphere* 41, 1755–1760.

SAYER, C. D., HOARE, D. J., SIMPSON, G. L., HENDERSON, A. C. G., LIPROT, E. R., JACKSON, M. J., APPLEBY, P. G., BOYLE, J. F., JONES, J. I., WALDOCK, M. J., 2006. TBT Causes Regime Shift in Shallow Lakes. *Environmental Science & Technology*, 40:17, 5269-5275. DOI: 10.1021/es060161o

SAYERS, M., JOICE, J., BAWDEN, D., 1990. Retrieval of biomedical reviews: a comparative evaluation of online databases for reviews of drug therapy. *Journal of Information Science*, 16(5), 321-325. <http://dx.doi.org/10.1177/016555159001600506>

SCARLETT, A., DONKIN, M.E., FILEMAN, T.W., DONKIN, P., 1997. Occurrence of the marine antifouling agent Irgarol 1051 within the Plymouth Sound locality: implications for the green macroalga *Enteromorpha intestinalis*. Mar. Pollut. Bull. 34, 645–651.

SCARLETT, A., DONKIN, M.E., FILEMAN, T.W., DONKIN, P., 1999. Risk posed by the antifouling agent Irgarol 1051 to the seagrass, *Zostera marina*. Aquat. Toxicol. 45, 159–170.

SCHWEITZER, L., NOBLET, J., 2018. Water contamination and Pollution. Green Chemistry. 261-290.

SELIGMAN, P. F., VALKIRS, A. O., LEE, R.F., 1986. Degradation of tributyltin in San Diego Bay, CA waters. Draft Report. Naval Ocean Systems Center, San Diego, CA. 7 pp.

SELIGMAN, P. F., VALKIRS, A. O., STANG, P. M., LEE, R. F., 1988. Evidence for rapid degradation of tributyltin in a marina. Mar. Pollut. Bull. 19:531-534.

SELIGMAN, P.F., GROVHOUG, J. G., VALKIRS, A. O., STANG, P. M., FRANSHAM, R., STALLAND, M. O., DAVIDSON, B., LEE, R. F., 1989. Distribution and fate of tributyltin in the United States marine environment. Appl. Organo. Chem. 3:31-47.

SHAN, C., WANG, J., CHEN, H., CHEN, D., 2011. Progress of marine biofouling and antifouling technologies. Chinese Science Bulletin, 56:7, 598-612.

SHI, H. H., HUANG, C. J., ZHU, X. S., YU, X. J., XIE, W. Y., 2005. Generalized system of imposex and reproductive failure in female gastropods of coastal waters mainland China. Marine Ecology Progress Series, vol. 304: 179-189.

SMITH B.S., 1971. Sexuality in the American mud snail, *Nassarius obsoletus* Say. Proc Malacol Soc Lond 39:377–378.

SMITH, B. S. 1981b. Reproductive anomalies in stenoglossian snails related to pollution from marinas. Journal of Applied Toxicology 1:15-21.

SMITH, B. S., 1981a. Male characteristics on female mud snails caused by antifouling bottom paints. Journal of Applied Toxicology, 1:22-25.

SMITH, E. P., CAIRNS, J., 1993. Extrapolation methods for setting ecological standards for water quality: statistical and ecological concerns. Ecotoxicology 2:203–19.

SONAK, S., 2009. Implications of organotins in marine environment and their prohibition. *Journal of Environmental Management*. 2009, 90, S1-S3.

SONAK, S.; PANGAM, P.; GIRIYAN, A.; HAWALDAR, K.; J., 2009. Implications of the ban on organotins for protection of global coastal and marine ecology. *Journal of Environmental Management*, 90, S96-S108.

SOROLDONI, S., ABREU, F., CASTRO, Í.B., DUARTE, F.A., PINHO, G.L.L., 2017. Are antifouling paint particles a continuous source of toxic chemicals to the marine environment? *J. Hazard. Mater.* 330, 76–82. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.02.001>.

SOROLDONI, S., MARTINS, S. E., CASTRO, I. B., PINHO, G. L. L., 2018. Potential ecotoxicity of metals leached from antifouling paint particles under different salinities. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 148, p. 447-452.

SPRAGUE, J., 1970. Measurement of pollutant toxicity to fish. II. Utilizing and applying bioassay results. *Water Research*, 4:1, 3-32.

STANG, P.M., LEE, R. F., SELIGMAN, P. F., 1992. Evidence for rapid non-biological degradation of tributyltin in fine-grained sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 26, 1382-1387

STANG, P.M., SELIGMAN, P.F., 1986. Distribution and fate of butyltin compounds in the sediment of San Diego Bay. In: *Oceans 86*, Vol. 4. Proceedings International Organotin Symposium. Washington, DC. pp. 1256-1261.

STEINBERG, P.D., DE NYS, R., KJELLEBERG, S., 2002. Chemical cues for surface colonization. *Journal of Chemical Ecology* 28, 1935–1951.

STREMPEL, S., SCHERINGER, M., N. G., HUNGERBÜHLER, K., 2012. Screening for PBT Chemicals among the “Existing” and “New” Chemicals of the EU. *Environmental Science & Technology* 46(11), 5680-5687. <http://dx.doi.org/10.1021/es3002713>.

STROBEN, E., SCHULTE-OEHLMANN, U., FIORONI, P., OEHLMANN, J., 1995. A comparative method for easy assessment of coastal TBT pollution by the degree of imposex in Prosobranch species. *Haliotis*, Vol. 24, pp.1–12.

TAGUE-SUTCLIFFE, J. Introducción a la informetría. ACIMED, Havana, v. 3, n. 2, p. 26-

TARGINO, M. G., GARCIA, J. C. R., 2000. Ciência brasileira na base de dados do Institute for Scientific Information (ISI). *Ciência da Informação*, 29(1), 103-117. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-19652000000100011>

TDC Environmental. 2004. Copper sources in urban runoff and shoreline activities: Information update. Prepared for the Clean Estuary Partnership. 72 pp. *Technology*, v. 24, p.119-86, 1989.

TEPLITSKY C, PIHA H, LAURILA A, MERILÄ J., 2005. Common pesticide increases costs of antipredator defenses in *Rana temporaria* tadpoles. *Environmental Science Technology* 39: 6079–85.

TERRY, L. A., EDYVEAN, R. G. J., 1981. Microalgae and corrosion. *Botanic Marine* 24:177-183.

THAIN, J.E., WALDOCK, M.J., WAITE, M.E., 1987. Toxicity and degradation studies of tributyltin (TBT) and dibutyltin (DBT) in the aquatic environment. In: Institute of Electrical and Electronic Engineers (Eds.), *Proceedings Oceans '87. International Organotin Symposium*, vol. 4. New York, pp. 1398–1403.

THOMAS K. V., 2001. The environmental fate and behaviour of antifouling paint booster biocides: a review. *Biofouling*, 17: 73-86.

THOMAS K.; FILEMAN T.; READMAN J., WALDOCK M., 2001. Antifouling paint booster biocides in the UK coastal environment and potential risks of biological effects. *Marine Pollution Bulletin*, 42: 677-688.

THOMAS, K. V., MCHUGH, M., HILTON, M., WALDOCK, M., 2003. Increased persistence of antifouling paint biocides when associated with paint particles. *Environmental Pollution*, 293, 117.

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

THOMAS, K. V.; LANGFORD, K. H. Em *Ecotoxicology of Antifouling Biocides*; Arai, T.; Harino, H.; Ohji, M., Langston, W. J., eds.; Springer: Tokio, 2009, cap. 19.

THOMAS, K., 2009. The use of broad-spectrum organic biocides in marine antifouling paints. In: Hellio, C., Yebra, D.M. (Eds.), *Advances in Marine Antifouling Coatings and Technologies*. Woodhead Publishing Limited, Cambridge, pp. 522-553.

THOMAS, K.V., S. BROOKS. 2010. The environmental fate and effects of antifouling biocides. *Biofouling* 26 (1): 73-88.

TITLEY-O'NEAL, C. P.; MUNKITTRICK, K. R.; MACDONALD, B. A., 2011. The effects of organotin on female gastropods. *Journal of Environmental Monitoring*, v. 13, n. 9, 2360-2388.

TORSTENSSON, L. *et al.* 2002, 'Environmental problems with the use of diuron on Swedish railways', *Pesticide Outlook*, June 2002, pp 108–111.

TOSTE, R., PESSOA, I.A., DORE, M.P., PARAHYBA, M.A. & FERNANDEZ, M.A. 2013. Is apallid vas deferens development in females related to the distance from organotin sources? A study with *Stramonita haemastoma*. Elsevier. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 91: 162–170. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2013.01.026>.

TÓTH, S., BECKER-VAN SLOOTEN, K., SPACK, L., de ALENCASTRO L., TARRADELLAS J. 1996. Irgarol 1051, an antifouling compound in freshwater, sediment, and biota of Lake Geneva. *Bull Environ Toxicol Chem* 57:426–433.

TSOUKATOU, M., MARÉCHAL, J., HELLIO, C., NOVAKOVIC, I., TUFEKDZIC, S., SLADIC, D., GASIC, M., CLARE, A., VAGIAS, C., ROUSSIS, V., 2007. Evaluation of the activity of the sponge metabolites avarol and avarone and their synthetic derivatives against fouling micro- and macroorganisms. *Molecules* 12, 1022 - 1034.

TSUDA, T., AOKI, S., KOJIMA, M., FUJITA, T., 1992. Accumulation and excretion of pesticides used in golf courses by carp (*Cyprinus carpio*) and willow shiner (*Gnathopogon caeruleus*). *Comp. Biochem. Physiol. C Comp. Pharmacology and Toxicology*, v. 101, p. 63-66.

TURNER, A., 2010. Marine pollution from antifouling paint particles. *Mar. Pollut. Bull.* <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2009.12.004>.

TURNER, A., 2013. Metal contamination of soils, sediments and dusts in the vicinity of marine leisure boat maintenance facilities. *J. Soils Sediment.* <http://dx.doi.org/10.1007/s11368-013-0686-2>.

TURNER, A., COMBER, S., REES, A.B., GKIOKAS, D., SOLMAN, K., 2014. Metals in boat paint fragments from slipways, repair facilities and abandoned vessels: An evaluation using field portable XRF. *Talanta.* <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2014.08.012>.

TURNER, A., FITZER, S., GLEGG, G.A., 2008. Impacts of boat paint chips on the distribution and availability of copper in an English ria. *Environ. Pollut.* <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2007.02.007>.

U. S. NAVAL Sea Systems Command, 1986. Organotin Antifouling Paint: US Navy's needs, benefits, and ecological research. Washington DC.

U.S. EPA Office of Pesticide Programs (2000). Pesticide Ecotoxicity Database (Formerly: Environmental Effects Database (EEDB)). Environmental Fate and Effects Division, U.S. EPA; Washington, DC, USA.

U.S. EPA, 2010a. Registration review: Preliminary problem formulation for ecological risk, environmental fate, and endangered species assessments for coppers. Office of Chemical Safety and Pollution Prevention. Washington, D.C. 105 pp.

U.S. EPA. 1985. Guidelines for Deriving Numerical National Water Quality Criteria for the Protection of Aquatic Organisms and their uses.
<https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-02/documents/guidelines-water-quality-criteria.pdf>

U.S. EPA. 1999. Integrated Approach to Assessing the Bioavailability and Toxicity of Metals in Surface Waters and Sediments, a report to the EPA Science Advisory Board, Office of Water, Office of Research and Development, Washington, DC, USEPA-822-E-99-001.

U.S. EPA. 2000. An SAB Report: Review of the Biotic Ligand Model of the Acute Toxicity of Metals, prepared by the Ecological Processes and Effects Committee of the Science Advisory Board, EPA-SAB-EPEC-00- 0006. U.S. EPA, 2003. Aquatic Life Water Quality Criteria for Tributyltin (TBT) – Final. Office of Water, 4304T. EPA 822-R-03-031.

U.S. EPA. 2002. Total maximum daily loads for toxic pollutants, San Diego Creek and Newport Bay, California. EPA Region IX. San Francisco, CA. Report to Congress: Study of discharges incidental to normal operation of commercial fishing vessels and other non-recreational vessels less than 79 feet. Office of Water, Washington, D.C. EPA 833-R-10-005. 598 pp.

UNITED NATIONS CONFERENCE ON TRADE AND DEVELOPMENT, 2017. Review of Maritime Transport. United Nations, New York and Geneva.
https://unctad.org/en/PublicationsLibrary/rmt2017_en.pdf

UNITED NATIONS CONFERENCE ON TRADE AND DEVELOPMENT, 2018. Review of Maritime Transport. United Nations, New York and Geneva.

USEPA (United States Environmental Protection Agency), 1991. Technical Support Document for Water Quality-Based Toxics Control. Report No. EPA 505/2-90-001. Washington, DC, USA.

VAN DER HOEVEN N., 1997. How to measure no effect. Part 1: Towards a new measure of chronic toxicity? *Environmetrics* 8, 241-248.

VAN STRAALLEN, N. M., DENNEMAN, A. J. 1989. Ecotoxicological Evaluation of Soil Quality Criteria. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 18, 241-251.

VAN WEZEL, A. P., VLAARDINGEN, P., 2004. Environmental risk limits for antifouling substances. *Aquatic Toxicology*, 66,427- 444.

VOEPEL, H., SCHUMER, R., HASSA, M. A., 2013. Sediment residence time distributions: Theory and application from bed elevation measurements, *J. Geophys. Res. Earth Surf.*, 118, 2557–2567.

VOULVOULIS, N., SCRIMSHAW, M., LESTER, J., 2000. 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*, 40:11, 938-946.

VOULVOULIS, N., SCRIMSHAW, M., LESTER, J., 2002. Comparative environmental assessment of biocides used in antifouling paints. *Chemosphere*, 47:7, 789-795.

VOULVOULIS, N., SCRIMSHAW, M., LESTER, J., 2002. Partitioning of selected antifouling biocides in the aquatic environment. *Marine Environmental Research*, 53:1, 1-16.
VOULVOULIS, N.; SCRIMSHAW, M. D.; LESTER, J. N.; 1999. Alternative antifouling biocides. *Applied Organometallic Chemistry*, 13:3, 135-143.

WALDOCK, M. J., 1986. TBT in UK estuaries, 1982-86. Evaluation of the environmental problem. In: *Proceedings of the Organotin Symposium of the Oceans '86 Conference*, Washington, D.C., September 23-25. 1986, Vol. 4. IEEE, Piscataway, N. J., pp. 1324-30.

WALDOCK, M. J., THAIN, J. E. & WAITE, M. E., 1987. The distribution and potential toxic effects of TBT in UK estuaries during 1986. *Appl. Organomet. Chem. I*, 287-301.

WALKER, A., JURADO-EXPOSITO, M., 1998. Adsorption of isoproturon, diuron and metsulfuron-methyl in two soils at high soil: solution ratios. *Weed Research*, 38:3, 229-238.

WANG, C. Y., CHEN, A. N., SHAO, C. L., LI, L., XU, Y., QIAN, P. Y., 2011. Chemical constituents of soft coral *Sarcophyton infundibuliforme* from the South China Sea. *Biochem Syst Ecol.*, 39, 853–856.

WARNE, M. S. J., van DAM, R., 2008. NOEC and LOEC data should no longer be generated or used. *Australasian Journal of Ecotoxicology*, 14: 1-5.

WATANABE, N., SAKAI, S., TAKATSUKI, H., 1995. Release and degradation half lives of tributyltin in sediment. *Chemosphere* 31:2809-2816.

WEINMAN, C. J., FINLAY, J. A., PARK, D., PAIK, M. Y., KRISHNAN, S., SUNDARAM, H. S., DIMITRIOU, M., SOHN, K. E., CALLOW, M. E., CALLOW, J. A., 2009. ABC Triblock surface active block copolymer with grafted ethoxylated fluoroalkyl amphiphilic side chains for marine antifouling/fouling-release applications. *Langmuir*. 25:12266–12274.

WERNERSSON, A.-S., CARERE, M., MAGGI, C., TUSIL, P., SOLDAN, P., JAMES, A., SANCHEZ, W., DULIO, V., BROEG, K., REIFFERSCHIED, G., BUCHINGER, S., MAAS, H., VAN DER GRINTEN, E., O'TOOLE, S., AUSILI, A., MANFRA, L., MARZIALI, L., POLESSELLO, S., LACCHETTI, I., MANCINI, L., LILJA, K., LINDEROTH, M., LUNDEBERG, T., FJÄLLBORG, B., PORSBRING, T., LARSSON, D.G.J., BENGTSSON-PALME, J., FÖRLIN, L., KIENLE, C., KUNZ, P., VERMEIRSSSEN, E., WERNER, I., ROBINSON, C.D., LYONS, B., KATSIADAKI, I., WHALLEY, C., DEN HAAN, K., MESSIAEN, M., CLAYTON, H., LETTIERI, T., CARVALHO, R.N., GAWLIK, B.M., HOLLERT, H., DI PAOLO, C., BRACK, W., KAMMANN, U., KASE, R., 2015. The European technical report on aquatic effect- based monitoring tools under the water framework directive. *Environ. Sci. Eur.* 27.

WHITE, H. D.; McCAIN, K. W. Bibliometrics. *Annual Review of Information Science and WILLEMSEN P.R., OVERBEKE, K., SUURMOND, A., 1998. Repetitive testing of TBTO, Sea-Nine 211 and farnesol using *Balanus Amphitrite* (Darwin) cypris larvae: variability in larval sensitivity. *Biofouling*12:133–147.*

WOODS HOLE OCEANOGRAPHY (WHOI), 1952. US Naval Institute, Annapolis Iselin, COD. 1952.

WRIGHT, T., 2009. Marine Coatings Market. Online at: <http://coatingsworld.com/articles/2009/05/marine-coatings-market.php/>.

XIONG, H., QI, S., XU, Y., MIAO, L., QIAN, P.Y., 2009. Antibiotic and antifouling compound production by the marine-derived fungus *Cladosporium* sp. F14. *J. Hydroenvironment Research.* 2, 264–270.

XU, X., WANG, X., L. I., Y., WANG, Y., WANG, Y., 2011. Acute toxicity and synergism of binary mixtures of antifouling biocides with heavy metals to embryos of sea urchin *Glyptocidaris crenularis*. *Hum. Exp. Toxicol.* 30, 1009–1021.

YEBRA, D.M., KIIL, S., DAM-JOHANSEN, K., 2004. *Antifouling technology: past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings*. *Progress Organic Coating* 50, 75-104.

YOKOYAMA, T., SAKA, H., FUJITA, S., NISHIUCHI, Y., 1988. Sensitivity of Japanese eel, *Anguilla japonica*, to 68 kinds of agricultural chemicals. *Bull. Agric. Chem. Insp. Stn.* 28, 26–33.

YONEZAWA, Y. M. FUKUI, T. YOSHIDA, A. OCHI, T. TANAKA, Y. NOGUTI, T. KOWATA, Y. SATO, S. MASUNAGA AND Y. URUSHIGAWA. 1994. Degradation of tri-n-butyltin in Ise Bay sediment. *Chemosphere* 29:1349-1356.

YOUNG C. F. T., 1867. *The Fouling and Corrosion of Iron Ships: Their Causes of Prevention, with Mode of Application to the Existing Iron-Clads*. London: The London Drawing Association.

YTREBERG, E., J. KARLSSON, B. EKLUND. 2010. Comparison of toxicity and release rates of Cu and Zn from anti-fouling paints leached in natural and artificial brackish seawater. *Science of Total Environment* 408(12): 2459 - 2466.

ZAGATTO, P. A., 2006. *Introdução aos Agentes Químicos*. In: *Ecotoxicologia Aquática Princípios e Aplicações*, Zagatto, P. a., Bertolotti, E., São Carlos: RiMa.

ZAGATTO, P. A., BERTOLETTI, E., 2006. *Introdução aos Agentes Químicos*. In: *Ecotoxicologia Aquática Princípios e Aplicações*. São Carlos: RiMa.

ZHANG, A.Q., LEUNG, K.M.Y., KWOK, K.W.H., BAO, V.W.W., LAM, M.H.W., 2008. Toxicities of antifouling biocide Irgarol 1051 and its major degraded product to marine primary producers. *Marine Pollution Bulletin* 57, 575–586.

ZOBELL, C.E., ALLEN, E.C., 1935. The significance of marine bacteria in the fouling of submerged surfaces. *Journal of Bacteriology and Virology* 29

ANEXO A - Dados Brutos Toxicidade

Tabela 17 - Dados ecotoxicológicos para o TBT em nM nos táxons estudados.

Antifouling	Táxon	Espécie	Efeito Observado	NOEC	CE 50	CL50	Referência
1 - TBT	3 - Microalgas	<i>Dunaliella tertiolecta</i>	Toxicidade		1,587849499		Cheung et al., 2003
1 - TBT	3 - Microalgas	<i>Skeletonema costatum</i>	Inibição do crescimento			53,84880911	Walsh, 1986
1 - TBT	4 - Macroalgas	<i>Hormosira banksii</i>	Germinação		0,552295478		Myers et al., 2006
1 - TBT	4 - Macroalgas	<i>Hormosira banksii</i>	Germinação		0,690369348		Myers et al., 2006
1 - TBT	4 - Macroalgas	<i>Hormosira banksii</i>	Crescimento		1,208146358		Myers et al., 2006
1 - TBT	4 - Macroalgas	<i>Hormosira banksii</i>	Crescimento		1,035554021		Myers et al., 2006
1 - TBT	9 - Crustacea	<i>Melita koreana</i>	Mortalidade			7,973765965	Cheung et al., 2003
1 - TBT	9 - Crustacea	<i>Tisbe biminiensis</i>	Mortalidade	0,069036935		124,2664826	Costa et al., 2014
1 - TBT	9 - Crustacea	<i>Tisbe battagliai</i>	Mortalidade			58,68139455	Macken et al., 2008
1 - TBT	9 - Crustacea	<i>Nitocra spinipes</i>	Mortalidade			6,765619606	Linden et al., 1979
1 - TBT	9 - Crustacea	<i>Nitocra spinipes</i>	Mortalidade			43,83845357	Karlson et al., 2006
1 - TBT	9 - Crustacea	<i>Nitocra spinipes</i>	Mortalidade			6,489471867	Linden et al., 1979
1 - TBT	9 - Crustacea	<i>Tigriopus japonicus</i>	Mortalidade			172,5923369	Lee et al., 2007
1 - TBT	9 - Crustacea	<i>Tigriopus japonicus</i>	Mortalidade			62,13324128	Bao et al., 2011
1 - TBT	9 - Crustacea	<i>Tigriopus japonicus</i>	Mortalidade			2,934069727	Ara et al., 2010
1 - TBT	9 - Crustacea	<i>Tigriopus japonicus</i>	Mortalidade			1,760441836	Ara et al., 2010
1 - TBT	9 - Crustacea	<i>Tigriopus japonicus</i>	Mortalidade			0,517777011	Kwok & Leung, 2005
1 - TBT	9 - Crustacea	<i>Pseudodiaptomus marinus</i>	Mortalidade			4,142216086	Huang et al., 2006
1 - TBT	9 - Crustacea	<i>Acartia tonsa</i>	Mortalidade			3,382809803	U'renet et al., 1983
1 - TBT	9 - Crustacea	<i>Acartia tonsa</i>	Mortalidade			0,828443217	Kusk & Petersen 1997
1 - TBT	9 - Crustacea	<i>Acartia tonsa</i>	Mortalidade			3,797031412	Bushong et al., 1988
1 - TBT	9 - Crustacea	<i>Eohaustorius estuarius</i>	Mortalidade			6,040731792	Meador, 1993
1 - TBT	9 - Crustacea	<i>Eurytemora affinis</i>	Mortalidade			8,629616845	Bushong et al., 1988

1 - TBT	9 - Crustacea	<i>Eurytemora affinis</i>	Mortalidade	4,832585433	Bushong et al., 1988
1 - TBT	9 - Crustacea	<i>Schmackeria poplesia</i>	Mortalidade	1,415257163	Huang et al., 2010
1 - TBT	9 - Crustacea	<i>Acartia tonsa</i>	Mortalidade	4,142216086	Hall et al., 1988
1 - TBT	9 - Crustacea	<i>Caprella equilibra</i>	Mortalidade	22,78218847	Bushong et al., 1987
1 - TBT	9 - Crustacea	<i>Caprella penantis R-type</i>	Mortalidade	4,142216086	Ohji et al., 2002
1 - TBT	9 - Crustacea	<i>Caprella verrucosa</i>	Mortalidade	4,487400759	Ohji et al., 2002
1 - TBT	9 - Crustacea	<i>Caprella subinermis</i>	Mortalidade	15,87849499	Ohji et al., 2002
1 - TBT	9 - Crustacea	<i>Caprella danilevskii</i>	Mortalidade	20,36589575	Ohji et al., 2002
1 - TBT	9 - Crustacea	<i>Jassa slatteryi</i>	Mortalidade	61,44287194	Ohji et al., 2002
1 - TBT	9 - Crustacea	<i>Cerapus erae</i>	Mortalidade	73,17915085	Ohji et al., 2002
1 - TBT	9 - Crustacea	<i>Eohaudtoriooides sp.</i>	Mortalidade	79,73765965	Ohji et al., 2002
1 - TBT	9 - Crustacea	<i>Eurytemora affinis</i>	Mortalidade	0,008629617	Hall et al., 1988
1 - TBT	9 - Crustacea	<i>Crangon crangon</i>	Adultos	25,54366586	Ohji et al., 2002
1 - TBT	9 - Crustacea	<i>Crangon crangon</i>	Larva	23,81774249	Ohji et al., 2002
1 - TBT	9 - Crustacea	<i>Penaeus japonicus</i>	nauplios - 24h	6,834656541	Lignot et al., 1998
1 - TBT	9 - Crustacea	<i>Penaeus japonicus</i>	nauplios - 48h	2,968588195	Lignot et al., 1998
1 - TBT	9 - Crustacea	<i>Penaeus japonicus</i>	juvenil - 24h	2595,788747	Lignot et al., 1998
1 - TBT	9 - Crustacea	<i>Penaeus japonicus</i>	juvenil - 48h	2378,322402	Lignot et al., 1998
1 - TBT	9 - Crustacea	<i>Rhepoxynius abronius</i>	Mortalidade	377,2868485	Meador, 1993
1 - TBT	11 - Chordata	<i>Agonus cataphractus</i>		0,093545047	Thain, 1983
1 - TBT	11 - Chordata	<i>Solea solea</i>	Larva	30,37625129	Thain, 1983
1 - TBT	11 - Chordata	<i>Oncorhynchus mykiss</i>		79,39247497	Alabaster, 1969
1 - TBT	11 - Chordata	<i>Solea solea</i>	Adulto	315,8439765	Thain, 1983

Tabela 18 - Dados ecotoxicológicos em nM para o Irgarol 1051 nos táxons estudados.

Antifouling	Táxon	Espécie	Efeito Observado	NOEC	LOEC	CEO	CE50	CL50	Referência
2 - Irgarol	3 - Microalgas	<i>Closterium ehrenbergii</i>	Crescimento do esporófito				9,87		Okamura et al. 2000 b
2 - Irgarol	3 - Microalgas	<i>Closterium ehrenbergii</i>	Embriogenese				14,21		Okamura et al. 2000 b
2 - Irgarol	3 - Microalgas	<i>Eiscenia bicyclis</i>	Crescimento do gametófito	12,63			23,29		Okamura et al. 2000 b
2 - Irgarol	3 - Microalgas	<i>Enteromorpha intestinalis</i>	Germinação do zoosporo	86,83			21,31		Scarlett et al., 1997
2 - Irgarol	3- Microalgas	<i>Enteromorpha intestinalis</i>	Fotossíntese	0,04					Ciba - Geigy, 1988
2 - Irgarol	3 - Microalgas	<i>Enteromorpha intestinalis</i>	inibição do crescimento	0,32			7,10		Ciba - Geigy, 1985
2 - Irgarol	3 - Microalgas	<i>Enteromorpha intestinalis</i>	inibição do crescimento	3,16			22,89		Kernl Report, 1992
2 - Irgarol	3 - Microalgas	<i>Dunaliella tertiolecta</i>	inibição do crescimento				5,53		Sjollema et al., 2014
2 - Irgarol	3 - Microalgas	<i>Phaeodactylum tricornutum</i>	inibição do crescimento				1,18		Sjollema et al., 2014
2 - Irgarol	3- Microalgas	<i>Thalassiosira pseudonana</i>	inibição do crescimento				0,79		Sjollema et al., 2014
2 - Irgarol	3 - Microalgas	<i>Lemna gibba</i>	Crescimento do fronde				6,51		Tiberg, 1994
2 - Irgarol	3 - Microalgas	<i>Lemna gibba</i>	Crescimento do fronde				43,41		Okamura et al., 2000 b
2 - Irgarol	3 - Microalgas	<i>Lemna minor</i>	Crescimento do fronde				31,97		Okamura et al., 2000 b
2 - Irgarol	3 - Microalgas	<i>Porphyra yezoensis</i>	Sobrevivência do concosporo	5920,20				19733,99	Okamura et al., 2000 b
2 - Irgarol	3 - Microalgas	<i>Porphyra yezoensis</i>	Germinação do Concosporo	4,74			16,18		Okamura et al., 2000 b
2 - Irgarol	3 - Microalgas	<i>Porphyra yezoensis</i>	Crescimento do Concosporo	1,14			2,37		Okamura et al., 2000 b
2 - Irgarol	3- Microalgas	<i>Scenedesmus subpicalis</i>	Fotossíntese	0,39					Ciba - Geigy, 1988
2 - Irgarol	3 - Microalgas	<i>Selenastrum capricornutum</i>	Fotossíntese				4,97		Tiberg, 1994
2 - Irgarol	3 - Microalgas	<i>Selenastrum capricornutum</i>	Fotossíntese				6,31		Okamura et al., 2000 a
2 - Irgarol	3- Microalgas	<i>Periphyton community</i>	Crescimento		3,95				Dahl and Blanck, 1996
2 - Irgarol	3 - Microalgas	<i>Ulva lactuca</i>	Gametogenese				0,04		De Nys et al., 1996
2 - Irgarol	3 - Microalgas	<i>Zostera marina</i>	Fotossíntese				0,79		Scarlett et al., 1997
2 - Irgarol	3 - Microalgas	<i>Skeletonema costatum</i>	Crescimento	0,55					Jongbloed and Luttik, 1996
2 - Irgarol	3 - Microalgas	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	Sensibilidade				21,90		Hall et al., 1999

2 - Irgarol	3 - Microalgas	<i>Staurastrum sebalzii</i>	Fluorescencia		38,99	Bérard et al., 2003	
2 - Irgarol	3 - Microalgas	<i>Asterionella formosa</i>	Fluorescencia		3,95	Bérard et al., 2003	
2 - Irgarol	3 - Microalgas	<i>Navicula accomoda</i>	Fluorescencia		1,97	Bérard et al., 2003	
2 - Irgarol	3 - Microalgas	<i>Nitzschia sp.</i>	Fluorescencia		3,16	Bérard et al., 2003	
2 - Irgarol	3 - Microalgas	<i>Chlorella vulgaris</i>	Fluorescencia		5,92	Bérard et al., 2003	
		<i>Chlamydomonas</i>					
2 - Irgarol	3 - Microalgas	<i>intermedia</i>	Fluorescencia		7,81	Bérard et al., 2003	
2 - Irgarol	3 - Microalgas	<i>Scenedesmus acutus</i>	Fluorescencia		79,57	Bérard et al., 2003	
		<i>Pseudokirchneriella</i>					
2 - Irgarol	3 - Microalgas	<i>subcapitata</i>	Fluorescencia		51,47	Bérard et al., 2003	
2 - Irgarol	3 - Microalgas	<i>Phytoplankton</i>	Clofofila - a	1578,72		Hall jr. et al., 2009	
2 - Irgarol	3 - Microalgas	<i>Phytoplankton</i>	Feofitina	3157,44		Hall jr. et al., 2009	
2 - Irgarol	3 - Microalgas	<i>Phytoplankton</i>	Fotossíntese e respiração	1578,72		Hall jr. et al., 2009	
2 - Irgarol	3 - Microalgas	<i>Phytoplankton</i>	Abundância taxonômica	1578,72		Hall jr. et al., 2009	
						Braithwaite and Fletcher, 2005	
2 - Irgarol	4 - Macroalgas	<i>Fucus serratus</i>	Germinação do zigoto	31,57			
2 - Irgarol	4 - Macroalgas	<i>Enteromorpha intestinalis</i>	Desenvolvimento	0,09		Scarlett et al., 1997	
2 - Irgarol	4 - Macroalgas	<i>Enteromorpha intestinalis</i>	Fotossíntese		9,87	Scarlett et al., 1997	
2 - Irgarol	4 - Macroalgas	<i>Zostera marina</i>	Desenvolvimento	39,47		Scarlett et al., 1997	
2 - Irgarol	4 - Macroalgas	<i>Macrophytes</i>	Eel grass - wet weight	1578,72		Hall jr. et al., 2009	
2 - Irgarol	4 - Macroalgas	<i>Macrophytes</i>	Marsh grass - wet weight	3157,44		Hall jr. et al., 2009	
2 - Irgarol	6 - Cnidaria	<i>Acropora formosa</i>	Fotossíntese	7,89		Jones et al., 2003	
2 - Irgarol	6 - Cnidaria	<i>Galaxea fascicularis</i>	Fotossíntese			Sheikh et al., 2009	
2 - Irgarol	6 - Cnidaria	<i>Galaxea fascicularis</i>	Calcificação		3,95	5,13	Sheikh et al., 2009
2 - Irgarol	6 - Cnidaria	<i>Madracis mirabilis</i>	Redução da incorporação do 14C	0,24		Owen et al., 2002	
						Jones and Heyward 2003	
2 - Irgarol	6 - Cnidaria	<i>Seriatopora hystrix</i>	Fotossíntese		0,20	Jongbloed and Lutti, 1996	
2 - Irgarol	9 - Crustacea	<i>Mysidopsis bahia</i>	Sobrevivência		1697,123	Jongbloed and Lutti, 1996	
2 - Irgarol	9 - Crustacea	<i>Mysidopsis bahia</i>	Crescimento	434,15		Jongbloed and Lutti, 1996	
2 - Irgarol	10 - Echinodermata	<i>Anthocidaris crassispina</i>	Citólise		394,68	Kobayashi & Okamura, 2002	

2 - Irgarol	10 - Echinodermata	<i>Anthocidaris crassispina</i>	Formação de Pluteus	394,68	39,47		Kobayashi & Okamura, 2002
2 - Irgarol	10 - Echinodermata	<i>Hemicentrotus pulcherrimus</i>	Embriotoxicidade	394,68			Kobayashi and Okamura, 2002
2 - Irgarol	10 - Echinodermata	<i>Paracentrotus lividus</i>	Embriotoxicidade			15,87	Bellas, 2006
2 - Irgarol	10 - Echinodermata	<i>Paracentrotus lividus</i>	Embriotoxicidade			39,07	Manzo et al, 2006
2 - Irgarol	10 - Echinodermata	<i>Paracentrotus lividus</i>	Espermioxicidade	0,39		356,79	Manzo et al, 2006

Tabela 19 - Dados ecotoxicológicos para o Diuron em nM nos táxons estudados.

Antifouling	Táxon	Espécie	Efeito Observado	NOEC	LOEC	CEO	CE50	CL50	Referências
3 - Diuron	3 - Microalgas	<i>Chaetoceros gracilis</i>					153,91		Mochida & Fuji, 2009
3 - Diuron	3 - Microalgas	<i>Dunaliella tertiolecta</i>	inibição do crescimento				12,40		Sjollema et al., 2014
3 - Diuron	3 - Microalgas	<i>Phaeodactylum tricorutum</i>	inibição do crescimento				7,72		Sjollema et al., 2014
3 - Diuron	3 - Microalgas	<i>Thalassiosira pseudonana</i>	inibição do crescimento				12,44		Sjollema et al., 2014
3 - Diuron	4 - Macroalgas	<i>Hormosira banksii</i>	Germinação				26,99		Myers et al., 2006
3 - Diuron	4 - Macroalgas	<i>Hormosira banksii</i>	Germinação				29,26		Myers et al., 2006
3 - Diuron	4 - Macroalgas	<i>Hormosira banksii</i>	Crescimento do rizóide				28,96		Myers et al., 2006
3 - Diuron	4 - Macroalgas	<i>Hormosira banksii</i>	Crescimento do rizóide				31,45		Myers et al., 2006
3 - Diuron	6 - Cnidaria	<i>Acropora formosa</i>	Redução da Fluorescência	4,3					Jones et al., 2003
3 - Diuron	6 - Cnidaria	<i>Acropora millepora</i>	Não inibição para a fertilização	4290,2					Negri et al., 2004
3 - Diuron	6 - Cnidaria	<i>Acropora millepora</i>	Não inibição da metamorfose	1287,1					Negri et al., 2004
3 - Diuron	6 - Cnidaria	<i>Acropora millepora</i>	Não afeta a sobrevivência	4290,2					Negri et al., 2004
3 - Diuron	6 - Cnidaria	<i>Acropora millepora</i>	Redução da Fluorescência	4,3					Negri et al., 2004
3 - Diuron	6 - Cnidaria	<i>Diploria strigosa</i>	Redução da incorporação do 14C	8,6					Owen et al., 2003
3 - Diuron	6 - Cnidaria	<i>Montipora digitata</i>	Perda da alga simbionte	429,0					Jones et al., 2003

3 - Diuron	6 - Cnidaria	<i>Pocillopora damicornis</i>	Redução da Fluorescência	4,3		Negri et al., 2004
3 - Diuron	6 - Cnidaria	<i>Pocillopora damicornis</i>	Perda da alga simbiote	128,7		Negri et al., 2004
3 - Diuron	6 - Cnidaria	<i>Pocillopora damicornis</i>	não inibição da metamorfose	4290,2		Negri et al., 2004
3 - Diuron	6 - Cnidaria	<i>Pocillopora damicornis</i>	Não afeta a sobrevivência	4290,2		Negri et al., 2004
3 - Diuron	6 - Cnidaria	<i>Pocillopora damicornis</i>	Retração do tecido	429,0		Negri et al., 2004
3 - Diuron	6 - Cnidaria	<i>Pocillopora damicornis</i>	Redução da Fluorescência	4,3		Negri et al., 2004
3 - Diuron	6 - Cnidaria	<i>Porites cylindrica</i>	Respiração	42,9		Raberg et al., 2003
3 - Diuron	6 - Cnidaria	<i>Seriatopora hystrix</i>	Redução da Fluorescência	1,3		Jones et al., 2003
3 - Diuron	6 - Cnidaria	<i>Seriatopora hystrix</i>	Perda da alga simbiote	42,9		Jones, 2004
3 - Diuron	6 - Cnidaria	<i>Stylophora pistillata</i>	Redução da Fluorescência	1,1		Jones et al., 2003
3 - Diuron	9 - Crustacea	<i>Acartia tonsa</i>	Mortalidade		6375,22	Perina, 2009
3 - Diuron	9 - Crustacea	<i>Artemia salina</i>			12,92	Mochida & Fuji
3 - Diuron	9 - Crustacea	<i>Kalliapseudes schubartii</i>	Mortalidade		32433,82	Perina, 2009
3 - Diuron	9 - Crustacea	<i>Mysidopsis juniae</i>	Mortalidade		2526,921	Perina, 2009
3 - Diuron	10 - Echinodermata	<i>Paracentrotus lividus</i>	Embriotoxicidade	1072,5	10253,55	Manzo et al, 2006
3 - Diuron	10 - Echinodermata	<i>Paracentrotus lividus</i>	Espermiotoxicidade	2145,1	21837,06	Manzo et al, 2006

Tabela 20 - Dados ecotoxicológicos para o Seanine em nM nos táxons estudados.

Antifouling	Táxon	Espécies	Efeito Observado	LOEC	CEO	CE50	CE10	CL50	Referências
4 - Seanine	4 - Macroalgas	<i>Hormosira banksii</i>	Germinação			1204,73			Myers et al., 2006
4 - Seanine	4 - Macroalgas	<i>Hormosira banksii</i>	Germinação			1488,20			Myers et al., 2006
4 - Seanine	4 - Macroalgas	<i>Hormosira banksii</i>	Crescimento do rizóide			1523,63			Myers et al., 2006
4 - Seanine	4 - Macroalgas	<i>Hormosira banksii</i>	Crescimento do rizóide			1629,93			Myers et al., 2006
4 - Seanine	8 - Mollusca	<i>Crassostrea virginica</i>	Imobilidade embrilarval			85,04			US EPA Office of Pesticide Programs, 2000
4 - Seanine	8 - Mollusca	<i>Mytilus edulis</i>	Imobilidade embrilarval			9,57			US EPA Office of Pesticide Programs, 2006
4 - Seanine	8 - Mollusca	<i>Mytilus edulis</i>	Embriotoxicidade			38,98			Bellas, 2006
4 - Seanine	8 - Mollusca	<i>Mytilus edulis</i>	Filtração			3015,38			US EPA Office of Pesticide Programs, 2000
4 - Seanine	9 - Crustacea	<i>Balanus amphirite</i>	Mortalidade larval					1,20	Willemssen et al., 1998
4 - Seanine	10 - Echinodermata	<i>Anthocidaris crassispina</i>	Citólise		0,0035				Kobayashi & Okamura, 2002
4 - Seanine	10 - Echinodermata	<i>Anthocidaris crassispina</i>	Formação de Pluteus		0,00035				Kobayashi & Okamura, 2002
4 - Seanine	10 - Echinodermata	<i>Anthocidaris crassispina</i>	Formação de Pluteus						Kobayashi & Okamura, 2002
4 - Seanine	10 - Echinodermata	<i>Paracentrotus lividus</i>				0,9	24		Bryan and Gibbs, 1991
4 - Seanine	10 - Echinodermata	<i>Paracentrotus lividus</i>	fertilização	400		701	419		Bellas, 2007
4 - Seanine	10 - Echinodermata	<i>Paracentrotus lividus</i>	Fertilização	200		351	282		Bellas, 2007
4 - Seanine	10 - Echinodermata	<i>Paracentrotus lividus</i>	Desenvolvimento	800		630	327		Bellas, 2007
4 - Seanine	10 - Echinodermata	<i>Paracentrotus lividus</i>	Fertilização	128		123	85		Bellas, 2007
4 - Seanine	10 - Echinodermata	<i>Paracentrotus lividus</i>	Crescimento	400		545	174		Bellas, 2007
4 - Seanine	11 - Chordata	<i>Botryllus schlosseri</i>	Viabilidade celular					25000	Cima et al., 2008
4 - Seanine	11 - Chordata	<i>Ciona intestinalis</i>	Embriotoxicidade			372,05			Bellas, 2006
4 - Seanine	11 - Chordata	<i>Ciona intestinalis</i>	Inibição larval			152,36			Bellas, 2006
4 - Seanine	11 - Chordata	<i>Cyprinondon variegatus</i>	Moratlidade					72,64	US EPA Office of Pesticide Programs, 2000
4 - Seanine	11 - Chordata	<i>Fundulus heteroclitus</i>	Apoptose testicular	0,60	2,27				Ito et al., 2013
4 - Seanine	11 - Chordata	<i>Fundulus heteroclitus</i>	Apoptose testicular	3,90					Mochida et al., 2010

Tabela 21 - Dados ecotoxicológicos para o Clorotalonil em nM nos táxons estudados.

Antifouling	Táxon	Espécies	Efeito Observado	NOEC	LOEC	CEO	CE50	CL50	Referência
5 - Clorotalonil	3 - Microalgas	<i>Dunaliella tertioleta</i>					240,68		Castro et al., 2011
5 - Clorotalonil	8 - Mollusca	<i>Anomalocardia flexuosa</i>	inibição GST nas branquias			3,76			Morais, 2016
5 - Clorotalonil	8 - Mollusca	<i>Crassostrea virginica</i>	Crescimento				0,019		Montforts, 1999
5 - Clorotalonil	8 - Mollusca	<i>Crassostrea virginica</i>	Crescimento				0,098		Mayer, 1987
5 - Clorotalonil	8 - Mollusca	<i>Crassostrea virginica</i>	Embriotoxicidade				13,54		US EPA Office of Pesticide Programs, 2000
5 - Clorotalonil	8 - Mollusca	<i>Mytilus edulis</i>	Embriotoxicidade				33,09		Bellas, 2006
5 - Clorotalonil	8 - Mollusca	<i>Mytilus edulis</i>	Mortalidade				22,34		Ernst et al., 1991
5 - Clorotalonil	9 - Crustacea	<i>Artemia salina</i>	Sobrevivência			3,76			Morais, 2016
5 - Clorotalonil	9 - Crustacea	<i>Artemia salina</i>	Sobrevivência			37,61			Morais, 2016
5 - Clorotalonil	9 - Crustacea	<i>Cancer magister</i>	Comportamento				639,31		Armstrong et al., 1976
5 - Clorotalonil	9 - Crustacea	<i>Cancer magister</i>	Comportamento				376,07		Armstrong et al., 1976
5 - Clorotalonil	9 - Crustacea	<i>Cancer magister</i>	Mortalidade					2105,98	Armstrong et al., 1976
5 - Clorotalonil	9 - Crustacea	<i>Cancer magister</i>	Mortalidade					526,49	Armstrong et al., 1976
5 - Clorotalonil	9 - Crustacea	<i>Penaeus duorarum</i>	Mortalidade					620,51	US EPA Office of Pesticide Programs, 2000
5 - Clorotalonil	9 - Crustacea	<i>Penaeus duorarum</i>	Mortalidade					0,609	Montforts, 1999
5 - Clorotalonil	9 - Crustacea	<i>Penaeus duorarum</i>					1,20		Mayer, 1987
5 - Clorotalonil	9 - Crustacea	<i>Nitocra sp.</i>	Redução da prole			37,61			Morais, 2016
5 - Clorotalonil	9 - Crustacea	<i>Tiburonella viscana</i>	Sobrevivência			37,61			Morais, 2016
5 - Clorotalonil	11 - Chordata	<i>Anguilla japonica</i>	Mortalidade					413,67	Yokoyama et al., 1988
5 - Clorotalonil	11 - Chordata	<i>Botryllus schlosseri</i>	Viabilidade celular					195,55	Cima et al., 2008
5 - Clorotalonil	11 - Chordata	<i>Ciona intestinalis</i>	Embriotoxicidade				124,10		Bellas, 2006
5 - Clorotalonil	11 - Chordata	<i>Ciona intestinalis</i>	Inibição larval				157,95		Bellas, 2006
5 - Clorotalonil	11 - Chordata	<i>Cyprinodon variegatus</i>	Mortalidade					0,125	Montforts, 1999
5 - Clorotalonil	11 - Chordata	<i>Galaxias auratus</i>	Mortalidade					0,109	Davies and White, 1985

5 - Clorotalonil	11 - Chordata	<i>Galaxias maculatus</i>	Mortalidade	89,128	Davies and White, 1985
5 - Clorotalonil	11 - Chordata	<i>Galaxias truttaceus</i>	Mortalidade	0,060	Davies and White, 1985
5 - Clorotalonil	11 - Chordata	<i>Galaxias truttaceus</i>	Mortalidade	0,071	Davies and White, 1985
5 - Clorotalonil	11 - Chordata	<i>Leiostomus xanthurus</i>	Sobrevivência	0,120	Mayer, 1987
5 - Clorotalonil	11 - Chordata	<i>Pimephales promelas</i>	Mortalidade	84,991	Castro et al., 2011
5 - Clorotalonil	11 - Chordata	<i>Pseudaphritis urvillii</i>	Mortalidade	30,838	Davies and White, 1985

Tabela 22 - Dados ecotoxicológicos para o Zinco Piritiona.

Antifouling	Táxon	Espécie	Efeito Observado	CE50	CL50	Referência
12 - Zinco piritiona	4 - Macroalgas	<i>Hormosira banksii</i>	Germinação	0,000661		Myers et al., 2006
12 - Zinco piritiona	4 - Macroalgas	<i>Hormosira banksii</i>	Germinação	0,000598		Myers et al., 2006
12 - Zinco piritiona	4 - Macroalgas	<i>Hormosira banksii</i>	Crescimento do rizóide	0,000976		Myers et al., 2006
12 - Zinco piritiona	4 - Macroalgas	<i>Hormosira banksii</i>	Crescimento do rizóide	0,000755		Myers et al., 2006
12 - Zinco piritiona	4 - Macroalgas	<i>Dinophilus gyrociliatus</i>	Sobrevivência		7,77463	Marcheselli et al., 2010
12 - Zinco piritiona	4 - Macroalgas	<i>Dinophilus gyrociliatus</i>	Mortalidade		4501,102	Marcheselli et al., 2010
12 - Zinco piritiona	4 - Macroalgas	<i>Dinophilus gyrociliatus</i>	Sobrevivência		7,77463	Marcheselli et al., 2010
12 - Zinco piritiona	4 - Macroalgas	<i>Dinophilus gyrociliatus</i>	Sobrevivência		11,5203	Marcheselli et al., 2010

ANEXO B - Concentração de anti-incrustantes na água do mar.

Tabela 23 - Dados da concentração dos anti-incrustantes na água do mar.

Antifouling	Local	País	Mínimo (nM)	Média (nM)	Máximo (nM)	Referência
1 - TBT	Dampier Archipelago	Australia	0,001001036		0,08629617	Reitsema & Spickett, 1999
1 - TBT	Harbour and River Estuary	Taiwan	0,008284432		0,09665171	Shue et al., 2014
1 - TBT	Korea Costal	South Korea			0,56610287	Choi et al., 2015
1 - TBT	Busan Harbor	South Korea	0,004487401		0,1035554	Choi et al., 2015
1 - TBT	Shipyards	Korea	0,000690369		0,01035554	Kim et al., 2008
1 - TBT	Maizuru bay	Japan	0,013807387		0,09319986	Ohji et al., 2007
1 - TBT	Bay	Japan	0,003106662		0,03797031	Eguchi et al., 2010
1 - TBT	Indian Harbour	India	0,034518467		0,30721436	Bhosle et al., 2004
1 - TBT	Harbour	Vietnam	0,028650328		0,17604418	Nhan et al., 2005
1 - TBT	Venice Lagoon	Italy	34,51846738		82,8443217	Berto et al., 2007
1 - TBT	Venice Lagoon	Italy	0,818087677		2,02278219	Berto et al., 2007
1 - TBT	Venice Lagoon	Italy	0,942354159		1,97445633	Berto et al., 2007
1 - TBT	Singapore Coast	Singapore			11,0459096	Basheer et al., 2002
1 - TBT	Singapore Coast	Singapore	1,173627891			Basheer et al., 2002
1 - TBT	Huangpu and Yellow rivers	China	0,002416293		1,11287539	Gui-bin et al., 2001
1 - TBT	Huangpu and Yellow rivers	China	0,000207111		1,46703486	Gui-bin et al., 2001
1 - TBT	French coast	France	0,005868139		0,68795305	Michel and Aberty, 1999
1 - TBT	Galician Rias	Spain	0,379703141		0,62133241	Bermejo-Barrera et al., 1998
1 - TBT	Costa Atlântica	Portugal	0,01035554		0,1035554	Díez et al., 2005
1 - TBT	Japanese coast	Japan	0,006558509		0,55229548	Takeuchi et al., 2004
1 - TBT	South	South Korea		0,007455989		Lee, et al., 2011

1 - TBT	East	South Korea		0,012737314		Lee, et al., 2011
2 - Irgarol	Corwy marina	England		0,497296444		Sargent et al., 2000
2- Irgarol	Humble estuarine - Shipyard	England		0,331530963		Gough et al., 1994
2 - Irgarol	Hamble estuary	England		0,098669929		Boxall et al., 2000
2- Irgarol	Orwell estuary	England		0,189446264		Boxall et al., 2000
2 - Irgarol	Crouch estuary	England		0,035521175		Thomas et al., 2001b
2- Irgarol	The solent and English channel	England		0,019733986		Gough et al., 1994
2 - Irgarol	Southampton	England		0,414413703		Thomas et al., 2001b
2- Irgarol	Southampton	England		0,035521175		Thomas et al., 2001b
2 - Irgarol	Southampton	England		0,142084698		Thomas et al., 2002
2- Irgarol	Sutton harbour	England		0,213127047		Thomas et al., 2001b
2 - Irgarol	Sutton harbour	England		0,033547776		Thomas et al., 2001b
2- Irgarol	Brighton marina	England		0,12629751		Bowman et al., 2003
2 - Irgarol	Blackwater estuary	England		0,584125982		Voulvoulis et al., 2000
2- Irgarol	Medway estuarine	UK		0,043414769		Gough et al., 1994
2 - Irgarol	Plymouth sound	England		0,157871887		Scarlett et al., 1999
2- Irgarol	Lake Geneva	Switzerland	0,009866993		0,57228559	Toth et al., 1996
2- Irgarol	Coastal area	Greece		0,063148755		Sakkas et al., 2002a
2 - Irgarol	North sea	German		0,201286656		Bisslli et al., 2000
2- Irgarol	Baltic sea	German		1,736590757		Bisslli et al., 2000
2 - Irgarol	Mediterranean sea	Spanish	0,074989146		2,52595019	Martinez et al., 2001
2- Irgarol	Mediterranean sea, Cote d'Azur	France		1,168251964		Tolosa et al., 1996
2 - Irgarol	Cote d' Azur	France				Redman et al., 1993
2 - Irgarol	Cote d' Azur	France			6,7095552	Redman et al., 1993
2- Irgarol	Florida, Biscayne bay	USA		0,020523345		Gardinali et al., 2002
2 - Irgarol	Hamilton Harbour	Bermuda				Connelly et al., 2001
2- Irgarol	Seto Inland Sea	Japan		0,114457118		Okamura et al., 2000
2- Irgarol	Seto Inland Sea	Japan		0,074989146		Liu et al., 1999a
2 - Irgarol	The Port of Osaka	Japan		0,051308363		Harino et al., 2004
2- Irgarol	Changi	Singapore		0,016576548		Basheer et al., 2002

2 - Irgarol	Fiskebackskil (West Coast)	Sweden			Dahl and Blanck 1996
2- Irgarol	River Water (Ponte Aranha)	Portugal		1,026167265	De' Almeida Azevedo et al., 2000
2- Irgarol	Southeast	Spain		3,946797174	Hernando et al., 2001
2- Irgarol	Dana Point Harbor	USA		0	Sapozhnikova et al., 2013
2 - Irgarol	California	USA	0,005722856		Hall jr. et al., 2009
2- Irgarol	Gran Canaria Island	Spain	0,009472313		Sánchez-Rodríguez et al., 2011
2- Irgarol	Malasya	Malasya	0,019733986		Ali et al., 2013 & Ali et al., 2014
2- Irgarol	Rio Grande	Brazil	0,005130836		Domingues et al., 2014
2- Irgarol	South Korea	South Korea	0,000789359		Kim et al, 2014
2 - Irgarol	Bushehr	Iran	0,003552117		Saleh et al., 2016
2 - Irgarol	Panama	Panama	0,001144571		Batista-Andrade et al., 2016
2- Irgarol	West	South Korea		0,046651143	Lee, et al., 2011
2 - Irgarol	South	South Korea		0,032718949	Lee, et al., 2011
2- Irgarol	East	South Korea		0,004223073	Lee, et al., 2011
3 - Diuron	Hamble estuary	England		0,527693166	Boxall et al., 2000
3 - Diuron	Owell estuary	England		0,892359175	Boxall et al., 2000
3 - Diuron	Crouch estuary	England		0,364666009	Thomas et al., 2001b
3 - Diuron	Crouch estuary	England		0,090093955	Thomas et al., 2001b
3 - Diuron	Southampton	England		0,034321507	Thomas et al., 2001b
3 - Diuron	Southampton	England		0,15444678	Thomas et al., 2001b
3 - Diuron	Southampton	England		1,325668197	Thomas et al., 2002
3 - Diuron	Sutton harbor	England		0,047192072	Thomas et al., 2001b
3 - Diuron	Sutton harbor	England		0,278862242	Thomas et al., 2001b
3 - Diuron	Mediterranean sea	Spanish	0,008580377		Martinez et al., 2001
3 - Diuron	The Port of Osaka	Japan		0,540563731	Harino et al., 2004
3 - Diuron	Mackay region	Australia	14,15762152		Duke et al., 2005
3 - Diuron	Manfredonia	Italia		0,053198335	Manzo et al., 2014
3 - Diuron	Marguerita di Savoia	Italia		2,503324896	Manzo et al., 2014
3 – Diuron	Trani	Italia		0,295593977	Manzo et al., 2014
3 - Diuron	Shengjin	Albania		0,036037582	Manzo et al., 2014

3 - Diuron	Durres	Albania		0,402848685		Manzo et al., 2014
3 - Diuron	Vlore	Albania		0,142863272		Manzo et al., 2014
3 - Diuron	Gran Canaria Island	Spain	0,009867433		0,87519842	Sánchez-Rodríguez et al., 2011
3 - Diuron	Malasya	Malasya	0,004290188		1,22270368	Ali et al., 2013 & Ali et al., 2014
3 - Diuron	California	USA	0,008151358		0,29173281	Sapozhnikova et al., 2014
3 - Diuron	Rio Grande	Brazil	0,005148226		0,02574113	Domingues et al., 2014
3 - Diuron	South Korea	South Korea	0,055772448		0,00583466	Kim et al, 2014
3 - Diuron	Bushehr	Iran	0,020163885		0,12441546	Saleh et al., 2016
3 - Diuron	Panama	Panama	0,01115449		0,30031318	Batista-Andrade et al., 2016
4 - SeaNine 211	Mediterranean sea	Spanish		11,16823258		Martinez et al., 2001
4 - SeaNine 211	Southampton	England		0,003545471		Thomas et al., 2002
4 - SeaNine 211	Coastal area	Greece	0,022336465		0,17372806	Sakkas et al., 2002a
4 - SeaNine 211	The Port of Osaka	Japan		0,007090941		Harino et al., 2004
5 - Clorotalonil	Southampton	England		0,003760671		Thomas et al., 2002
5 - Clorotalonil	Blackwater estuary	England		0,947689068		Voulvoulis et al., 2000
5 - Clorotalonil	West	South Korea		0,11199278		Lee et al., 2011
5 - Clorotalonil	South	South Korea		0,111955173		Lee et al., 2011
5 - Clorotalonil	East	South Korea		0,031928096		Lee et al., 2011
6 - Diclofuanida	Coastal area	Greece		0,063019536		Sakkas et al., 2002a
6 - Diclofuanida	Southampton	England		0,00300093		Thomas et al., 2002
6 - Diclofuanida	Blackwater estuary	England		0,720223269		Voulvoulis et al., 2000
6 - Diclofuanida	Coastal area	Greece		0,225069772		Sakkas et al., 2002a
6 - Diclofuanida	Mediterranean Sea	Spanish	0,060018606		2,28070702	Martinez et al., 2001
6 - Diclofuanida	West	South Korea		0,065330252		Lee et al., 2011
6 - Diclofuanida	South	South Korea		0,039282177		Lee et al., 2011
6 - Diclofuanida	East	South Korea		0,036444711		Lee et al., 2011

APÊNDICE - Referência dos dados utilizados para gerar as unidades toxicológicas

- ALABASTER, J. S., 1969. Survival of fish in 164 herbicides, insecticides, fungicides wetting agents and miscellaneous substances. *Int Pesticide Control* 2:287–297.
- ALI, H.R., ARIFIN, M.M., SHEIKH, M.A., MOHAMED SHAZILI, N.A., BACHOK, Z., 2013. Occurrence and distribution of antifouling biocide Irgarol-1051 in coastal waters of Peninsular Malaysia. *Mar. Pollut. Bull.* 70, 253–257.
- ALI, H.R., ARIFIN, M.M., SHEIKH, M.A., SHAZILI, N.A.M., BAKARI, S.S., BACHOK, Z., 2014. Contamination of diuron in coastal waters around Malaysian Peninsular. *Mar. Pollut. Bull.* 85, 287–291.
- ARMSTRONG, D.A., BUCHANAN, DAVID V., CALDWELL, RICHARD S., 1976. A mycosis caused by *Lagenidium* sp. in laboratory-reared larvae of the Dungeness crab, *Cancer magister*, and possible chemical treatments. *J. Invertebr. Pathol.* 28, 329–336.
- BASHEER, C., TAN, K.S., LEE, H.K., 2002. Organotin and Irgarol-1051 contamination in Singapore coastal waters. *Mar. Pollut. Bull.* 44 (7), 697–703.
- BATISTA-ANDRADE, J., CALDAS, S. S., ARIAS, J. L., CASTRO, I. B., FILLMANN, G., PRIMEL, E. G., 2016. Antifouling booster biocides in coastal Waters of Panama: First appraisal in one of the busiest shipping zones. *Marine Pollution Bulletin*, 1-2:415-419.
- BELLAS, J., 2006. Comparative toxicity of alternative antifouling biocides on embryos larvae of marine invertebrates. *Sci. Total Environ.* 367, 573–585.
- BELLAS, J., 2007. Toxicity of the booster biocide Sea-Nine to the early developmental stages of the sea urchin *Paracentrotus lividus*. *Aquat. Toxicol.* 82, 52–61.
- BE´RARD, A., DORIGO, U., MERCIER, I., VAN SLOOTEN, K.B., GRANDJEAN, D., LEBOULANGER, C., 2003. Comparison of the ecotoxicological impact of the triazine Irgarol 1051 and atrazine on microalgal cultures and natural microalgal communities in Lake Geneva. *Chemosphere* 53, 935–944.
- BERMEJO-BARRERA, P., GONZA´ LEZ-CAMPOS, G., FERRO´ N-NOVAIS, M., BERMEJO-BARRERA, A., 1998. Column preconcentration of organotin with tropolone-

immobilized and their determination by electro-thermal atomization absorption spectrometry. *Talanta* 46, 1479–1484.

BERTO, D, GIANI, M, BOSCOLO, R, COVELLI, GIOVANARDI, O, MASSIRONI, M., GRASSIA, L. 2007. Organotins (TBT and DBT) in water, sediments, and gastropods of the southern Venice lagoon (Italy). *Marine Pollution Bulletin*, 55(10-12): 425–435.

BHOSLE, N.B., GARG, A., JADHAV, S., HARJEE, R., SAWANT, S.S., VENKAT, K., ANIL, A.C., 2004. Butyltins in water, biofilm, animals and sediments of the west coast of India. *Chemosphere* 57, 897–907.

BISELLI, S., BESTER, K., HUHNERFUSS, H., FENT, K., 2000. Concentrations of the antifouling compound Irgarol 1051 and of organotins in water and sediments of German North and Baltic Sea marinas. *Marine Pollution Bulletin*, 40:233–243.

BOXALL, A.B.A., COMBER, S.D., CONRAD, A.U., HOWCROFT, J., ZAMAN, N., 2000. Inputs, monitoring and fate modeling of antifouling biocides in UK estuaries. *Mar. Pollut. Bull.* 40, 898–950.

BOWMAN, J. C., READMAN, J. W., ZHOU, J. L., 2003. Seasonal variability in the concentrations of Irgarol 1051 in Brighton marina, UK; including the impact of dredging. *Mar. Pollut. Bull.* 46, 444–451.

BRAITHWAITE, R.A., FLETCHER, R.L., 2005. 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. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* 322, 111–121.

BRYAN, G. W. AND GIBBS, P. E., 1991. Impact of low concentrations of tributyltin (TBT) on marine organisms: a review. In *Metal Ecotoxicology: Concepts and Applications*, eds. M. C. Newman and A. W. McIntosh, pp. 323 - 361. Lewis Publishers, Ann Arbor.

BUSHONG, S. J.; HALL Jr., L. W.; SCOTT HALL, W.; EDWARD JOHNSON, W.; HERMAN, R. L., 1988. Acute toxicity of tributyltin to selected Chesapeake Bay fish and invertebrates. **Water Res.**, v. 22, n. 8, p. 1027-1032.

CASTRO, Í.B., WESTPHAL, E., FILLMANN, G., 2011. Tintas anti-incrustantes de terceira geração: novos biocidas no ambiente aquático. *Quim. Nova* 34, 1021–1031.

CHEUNG, K.C., WONG, M.H., YUNG, Y.K., 2003. Toxicity assessment of sediments containing tributyltin around Hong Kong Harbour. *J. Toxicol. Lett.* 137, 121–131.

CIBA-GEIGY, 1985. Irgarol 1051 in Antifouling Paints. Tech. Rpt. Ciba-Geigy/ Marienberg, Bernsheim, Germany.

CIBA-GEIGY, 1988. Irgarol 1051 in Antifouling Paints. Tech. Inf. Bull. Ciba-Geigy Ltd., Basel, Switzerland.

CIMA, F., BRAGADIN, M., BALLARIN, L., 2008. Toxic effects of new antifouling compounds on tunicate haemocytes. I. Sea-Nine 211TM and chlorothalonil. *Aquat. Toxicol.* 86, 299–312.

CONNELLY, D.P., READMAN, J.W., KNAP, A.H., DAVIES, J., 2001. Contamination of the coastal waters of Bermuda by organotin and the triazine herbicide Irgarol 1051. *Mar. Pollut. Bull.* 42, 409–414.

COSTA, B. V. M., YOGUI, G. T., SOUZA-SANTOS, L. P., 2014. Acute toxicity of tributyltin on the marine copepod *Tisbe biminiensis*. *Brazilian Journal of Oceanography*, 62:1.

DAHL, B., BLANCK, H., 1996. Toxic effects of the antifouling agent Irgarol 1051 on periphyton communities in coastal water microcosms. *Mar. Pollut. Bull.* 32, 342–350.

DAVIES, P.E., WHITE, R.W.G., 1985. The toxicology and metabolism of chlorothalonil in fish. I. Lethal levels for *Salmo gairdneri*, *Galaxias maculatus*, *G. truttaceus* and *G. auratus* and the fate of 14C-TCIN in *S. gairdneri*. *Aquat. Toxicol.* 7, 93–105.

DE'ALMEIDA AZEVEDO, D., LACORTE, S., VINHAS, T., VIANA, P., BARCELO, D., 2000. Monitoring of priority pesticides and other organic pollutants in river water from Portugal by gas-chromatography–mass spectrometry and liquid chromatography–atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. *Journal of Chromatography, A* 879, 13–26.

DE NYS, R., LEYA, T., MAXIMILIEN, R., AFSAR, A., NAIR, A., STEINBERG, P.D., 1996. The need for standardized broad scale bioassay testing: a case study using the red alga *Laurencia rigida*. *Biofouling* 10, 213–224.

DIEZ S, LACORTE S, VIANA P, BARCELO D, BAYONA J., 2005. Survey of organotin compounds in rivers and coastal environments in Portugal 1999–2000. *Environmental Pollution* 136:525–36.

DOMINGUEZ, L.A.E., CALDAS, S.S., PRIMEL, E.G., FILLMANN, G., 2014. The influence of salinity and matrix effect in the determination of antifouling biocides in estuarine waters of Patos Lagoon (Southern Brazil). *J. Braz. Chem. Soc.* 25, 1302–1310.

DUKE, N. C., BELL, A.M., PEDERSON, D.K., ROELFSEMA, C.M., BENGTON, N. S., 2005. Herbicides implicated as the cause of severe mangrove dieback in the Mackay region, NE Australia: consequences for marine plant habitats of the GBR World Heritage Area. *Marine Pollution Bulletin*, 51:1-4, 308-324.

EGUCHI, S., HARINO, H., YAMAMOTO, Y., 2010. Assessment of antifouling biocides contaminations in Maizuru Bay, Japan. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 58, 684 – 693.

ERNST, W., DOE, K., JONAH, P., YOUNG, J., JULIEN, G., HENNIGAR, P., 1991. The toxicity of chlorothalonil to aquatic fauna and the impact of its operational use on a pond ecosystem. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 21, 1 - 9.

GARDINALI, P.R., PLASENCIA, M., MACK, S., POPPELL, C., 2002. Occurrence of Irgarol 1051 in coastal waters from Biscayne Bay, Florida, USA. *Mar. Pollut. Bull.* 44, 781–788.

GOUGH, M. A., FOTHERGILL, J., HENDRIE, J. D., 1994. A survey of Southern England Coastal Waters for the s-Triazine Antifouling Compound irgarol 1051. *Mar Pollut Bull* 28:613-620.

GUI-BIN, J., QUN-FANG, Z., JI-YAN, L., DI-JING, W., 2001. Occurrence of butyltin compounds in the waters of selected lakes, rivers and coastal environments from China. *Environmental Pollution*, 115:1, 81-87.

HALL, L. W.; BUSHONG, S. J.; HALL, W. S.; JOHNSON, E., 1988. Acute and chronic effects of tributyltin on a Chesapeake Bay copepod. *Environ. Toxicol. Chem.*, v. 7, p. 41-46.

HALL Jr., L.W., GIDDINGS JR, J.M., SOLOMON, K.R., BALCOMB, R., 1999. An ecological risk assessment for the use of Irgarol 1051 as an algicide for antifouling paints. *Crit. Rev. Toxicol.* 29, 367–437.

HALL Jr., L.W., KILLEN, W. D., ANDERSON, R. D., BALCOMB, R., GARDINALI, P., 2009. Ecological risk of Irgarol 1051 and its major metabolite in coastal California marinas and reference areas. *Marine Pollution Bulletin*, 58:5, 702-710.

HARINO, H., YAMAMOTO, Y., KAWAI, S., MIYAZAKI N., 2004. Distribution of organotin compounds in aquatic environment—the port of Osaka Japan. In: Shibata K, Senda T (eds) *Proceedings of the International Symposium on Antifouling Paint and Marine Environment (In SAfE)*, pp 61 – 69.

- HERNANDO, M.D., PIEDRA, L., BELMONTE, A., AGÜERA, A., FERNA´ DEZ-ALBA, A. R., 2001. Determination of five antifouling agents in water by gas chromatography with positive/negative chemical ionization and tandem mass spectrometric detection. *J. Chromatogr. A* 938, 103 – 111.
- HUANG, Y.; ZHU, L.; LIU, G., 2016. The effects of bis(tributyltin) oxide on the development, reproduction and sex ratio of calanoid copepod *Pseudodiaptomus marinus*. *Estuarine, Coastal Shelf Sci.*, v. 69, n. 1/2, p. 147-152.
- HUANG, Y.; ZHU, L.; QIU, X.; ZHANG, T., 2010. Effect of bis(tributyltin) oxide on reproduction and population growth rate of calanoid copepod *Schmackeria poplesia*. *Chin. J. Oceanol. Limnol.*, v. 28, n. 2, p. 280-287.
- ITO, M., MOCHIDA, K., ITO, K., ONDUKA, T., FUJII, K., 2013. Induction of apoptosis in testis of the marine teleost mummichog *Fundulus heteroclitus* after in vivo exposure to the antifouling biocide 4,5-dichloro-2-n-octyl-3(2H)-isothiazolone (Sea-Nine 211). *Chemosphere* 90, 1053–1060.
- JONES, R.J., HEYWARD, A.J., 2003. The effects of Produced Formation Water (PFW) on coral and isolated symbiotic dinoflagellates of coral. *Mar. Freshwater Res.* 54, 1– 10.
- JONES, R.J., MÜLLER, J., HAYNES, D., SCHREIBER, U., 2003. Effects of herbicides diuron and atrazine on corals of the Great Barrier Reef, Australia. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 251, 153–167.
- JONES, R.J., 2004. Testing the Photoinhibition model of coral bleaching using chemical inhibitors. *Marine Ecology Progress Series* 284, 133 – 145.
- JONGBLOED, R., LUTTIK, R., 1996. 2-Methylthio-4-tert-butylamino-cyclo- propylamino-s-triazine (Irgarol 1051). Advisory report no. 4351, RIVM/CSR.
- KARLSSON, J.; BREITHOLTZ, M.; EKLUND, B., 2006. A practical ranking system to compare toxicity of anti-fouling paints. *Mar. Pollut. Bull.*,v. 52, n. 12, p. 1661 - 1667.
- KemI Report I, 1992. Ecotoxicological evaluation of copper in antifouling paints: copper cuprous oxide, cuprous thiocyanate. Solna, Sweden.

- KIM, N.S., SHIM, W.J., YIM, U.H., HONG, S.H., HA, S.Y., HAN, G.M., SHIN, K.-H., 2014. Assessment of TBT and organic booster biocide contamination in seawater from coastal areas of South Korea. *Mar. Pollut. Bull.* 78, 201 – 208.
- KIM, N.S., SHIM, W.J., YIM, U.H., HA, S.Y., PARK, P.S., 2008. Assessment of tributyltin contamination in a shipyard area using a mussel transplantation approach. *Mar. Pollut. Bull.* 57, 883 – 888.
- KOBAYASHI, N., OKAMURA, H., 2002. Effects of new antifouling compounds on the development of sea urchin. *Mar. Pollut. Bull.* 44, 748 – 751.
- KUSK, K. O.; PETERSEN, S., 1997. Acute and chronic toxicity of tributyltin and linear alkylbenzenesulfonate to the marine copepod *Acartia tonsa*. *Environ. Toxicol. Chem.*, v. 16, n. 8, p. 1629 - 1633.
- KWOK, K. W. H.; LEUNG, K. M. Y., 2005. Toxicity of antifouling biocides to the intertidal harpacticoid copepod *Tigriopus japonicus* (Crustacea, Copepoda): effects of temperature and salinity. *Mar. Pollut. Bull.*, v. 51, n. 8/12, p. 830 - 837.
- LEE, S., CHUNG, J., WON, H., LEE, D., LEE, Y.W., 2011. Analysis of antifouling agents after regulation of tributyltin compounds in Korea. *J. Hazard. Mater.* 185, 1318 – 1325.
- LINDEN, E.; BENGTSSON, B. E.; SVANBERG, O.; SUNDSTROM, G., 1979. NATIONAL SWEDISH ENVIRONMENT PROTECTION. The acute toxicity of 78 chemicals and pesticide formulations against two brackish water organisms, the bleak (*Alburnus alburnus*) and the harpacticoids *Nitocra spinipes*. *Chemosphere*, v. 8, n. 11/12, p. 843 - 851.
- LIU, D., PACEPAVICIOUS, G.J., MAGUIRE, R.J., LAU, Y.L., OKAMURA, H., AOYAMA, I., 1999. Survey for the occurrence of the new antifouling compound Irgarol 1051 in the aquatic environment. *Water Res.* 33, 2833 – 2843.
- MACKEN, A.; GILTRAP, M.; FOLEY, B.; MCGOVERN, E.; MCHUGH, B.; DAVOREN, M., 2008. A model compound study: the ecotoxicological evaluation of five organic contaminants employing a battery of marine bioassays. *Environmental Pollution*, v. 153, n. 3, p. 627- 637.
- MANZO, S., BUONO, S., CREMISINI, C., 2006. Toxic effects of irgarol and diuron on sea urchin *Paracentrotus lividus* early development, fertilization, and offspring quality. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 51, 61–68.

MANZO, S., ANSANELLI, G., PARELLA, L., LANDA, G., MASSANISSO, SCHIAVO, S., MINOPOLI, C., LANZA, B., BOGGIA, R., ALEKSI, P., TABAKU, A., 2014. First evaluation of the threat posed by antifouling biocides in the Southern Adriatic Sea. *Environmental Science Process & Impacts*, 16:8, 1981 - 1993.

MARCHESELLI, M., RUSTICHELLI, C., MAURI, M., 2010. Novel antifouling agent zinc pyrithione: determination, acute toxicity, and bioaccumulation in marine mussels (*Mytilus galloprovincialis*). *Environ. Toxicol. Chem.* 29, 2583 – 2592.

MARTINEZ, K., FERRER, I., HERNANDO, M. D., FERNANDEZ-ALBA, A. R., MARCEL, R. M., BORRULL, F., BARCELÓ, D. 2001. Occurrence of antifouling biocides in the Spanish Mediterranean marine environment. *Environ Technol.*, 22: 543 – 552.

MAYER, F.L., 1987. Acute Toxicity Handbook of Chemicals to Estuarine Organisms. US Environmental Protection Agency, EPA-600/8-017, Washington, DC, NTIS PB, 87 - 188, 686.

MEADOR, J.P., VARANASI, U. AND KRONE, C.A., 1993. Differential sensitivity of marine infaunal amphipods to tributyltin. *Mar. Biol.*, 116: 231 - 239.

MICHEL, P., ABERTY, B., 1999. Contamination of French coastal waters by organotin compounds: 1997 update. *Marine Pollution Bulletin*, 38, 268 – 275.

MOCHIDA, K., FUJII, K., 2009. Further effects of alternative biocides on aquatic organisms. In: Arai, T., Harino, H., Ohji, M., Langston, W.J. (Eds.), *Ecotoxicology of Antifouling Biocides*. Springer, Tokyo, pp. 383 – 393.

MOCHIDA, K., AMANO, H., ONDUKA, T., KAKUNO, A., FUJII, K., 2010. Toxicity of 4,5- dichloro-2-n-octyl-3(2H)-isothiazolone (Sea-Nine 211) to two marine teleostean fishes. *Jpn. J. Environ. Toxicol.* 13, 105 - 116.

MOCHIDA, K., ITO, K., HARINO, H., KAKUNO, A., FUJII, K., 2006. Acute toxicity of pyrithione antifouling biocides and joint toxicity with copper to red sea bream (*Pagrus major*) and toy shrimp (*Heptacarpus futilirostris*). *Environ. Toxicol. Chem.* 25, 3058–3064.

MONTFORTS, M.H.M.M., 1999. Chlorothalonil. CSR Advisory Report 06105A00.
MYERS, J.H., GUNTHORPE, L., ALLINSON, G., DUDA, S., 2006. Effects of antifouling biocides to the germination and growth of the marine macroalga, *Hormosira banksii* (Turner) Desicaine. *Mar. Pollut. Bull.* 52, 1048 – 1055.

- NEGRI, A., VOLLHARDT, C., HUMPHREY, C., HEYWARD, A., JONES, R.J., EAGLESHAM, E., FABRICIUS, K., 2004. Effects of the herbicide diuron on the early life history stages of coral. *Marine Pollution Bulletin* 51, 370 – 383.
- NHAN, D., LOAN, D., TOLOSA, I., DE MORA, S., 2005. Occurrence of butyltin compounds in marine sediments and bivalves from three harbour areas (Saigon, Da Nang and Hai Phong) in Vietnam. *Appl. Organomet. Chem.* 19, 811 – 818.
- OHJI, M., ARAI, T., MIDORIKAWA, S., HARINO, H., MASUDA, R., MIYAZAKI, N., 2007. Distribution and fate of organotin compounds in Japanese coastal waters. *Water Air Soil Pollut.* 178, 255 – 265.
- OHJI, M., ARAI, T., MIYAZAKI, N., 2002. Effects of tributyltin exposure in the embryonic stage on sex ratio and survival rate in the caprellid amphipod *Caprella danilevskii*. *Marine Ecology Progress Series*, 25: 171 - 176.
- OKAMURA, H., AOYAMA, I., LIU, D., MAGUIRE, J., PACEPAVICIUS, G.J., LAU, Y.L., 2000a. Fate and ecotoxicity of the new antifouling compound Irgarol 1051 in the aquatic environment. *Water Res.* 34, 3523–3530
- OKAMURA, H., AOYAMA, I., TAKAMI, T., MARUYAMA, T., SUZUKI, Y., MATSUMOTO, M., KATSUYAMA, I., HAMADA, J., BEPPU, T., TANAKA, O., MAGUIRE, R. J., LIU, D., LAU, Y. L. AND PACEPAVICIUS, G. J., 2000b. Phytotoxicity of the new antifouling compound Irgarol 1051 and a major degradation product. *Marine Pollution Bulletin* 40, 754-763.
- OWEN, R., KNAP, A., TOASPERN, M., CARBERY, K., 2002. Inhibition of coral photosynthesis by the antifouling herbicide Irgarol 1051. *Mar. Pollut. Bull.* 44, 623–632.
- OWEN, R., KNAP, A., OSTRANDER, N., CARBERY, K., 2003. Comparative acute toxicity of herbicides to photosynthesis of coral zooxanthellae. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 70, 541–548.
- RABERG, S., NYSTROM, M., EROS, M., PLANTMAN, P., 2003. Impact of the herbicides 2,4-D and diuron on the metabolism of the coral *Porites cylindrica*. *Marine Environmental Research* 56, 503–514.
- READMAN, J. W., KWONG, L. L. W., GRONDIN, D., BARTOCCI, J., VILLENEUVE, J. P., MEE, L. D., 1993. Coastal water contamination from a triazine herbicide used in antifouling paints. *Environ Sci Technol* 27:1940–1942.

- REITSEMA, T., SPICKETT, J., 1999. Imposex in *Morula granulata* as bioindicator of Tributyltin (TBT) contamination in the Dampier Archipelago, Western Australia. *Marine Pollution Bulletin*, 39 (1-12), 280-284.
- SAKKAS, V. A., KONSTANTINOY, I. K., LAMBROPOULOU, D. A., ALBANIS, T. A., 2002a. Survey for the occurrence of antifouling paint booster biocides in the aquatic environment of Greece. *Environ Sci Pollut Res* 9:327–332.
- SALEH, A., MOLAEI, S., SHEIJOONI FUMANI, N., ABEDI, E., 2016. Antifouling paint booster biocides (Irgarol 1051 and diuron) in marinas and ports of Bushehr, Persian Gulf. *Mar. Pollut. Bull.* 105, 367–372.
- SANCHEZ-RODRÍGUEZ, A., SOSA-FERRERA, Z., SANTANA-DEL PINO, A., SANTANA-RODRÍGUEZ, J.J., 2011. Probabilistic risk assessment of common booster biocides in surface waters of the harbours of Gran Canaria (Spain). *Mar. Pollut. Bull.* 62, 985–991.
- SAPOZHNIKOVA, Y., WIRTH, E., SCHIFF, K., FULTON, M., 2013. Antifouling biocides in water and sediments from California marinas. *Marine Pollution Bulletin*, 69, 189–194.
- SARGENT, C. J., BOWMAN J. C., ZHOU J. L., 2000. Levels of antifoulant irgarol1051 in the Conway Marina, North Wales. *Chemosphere* 41:1755-1760.
- SCARLETT, A., DONKIN, M. A., FILEMAN, T. W. AND DONKIN, P., 1997. Occurrence of the marine antifouling agent Irgarol 1051 within the Plymouth Sound locality: Implications for the green macroalga *Enteromorpha intestinalis*. *Marine Pollution Bulletin* 34, 645-651.
- SCARLETT, A., DONKIN, P., FILEMAN, T. W., MORRIS, R. J., 1999. Occurrence of the antifouling herbicide, Irgarol 1051, within coastal water seagrasses from Queensland, Australia. *Marine Pollution Bulletin* 38 (8), 687-691.
- SHEIKH, M.A., HIGUCHI, T., FUJIMURA, H., IMO, T.S., MIYAGI, T., OOMORI, T., 2009. Contamination and impacts of new antifouling biocide Irgarol-1051 on subtropical coral reef waters. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 6, 353–358.
- SHUE, M., CHEN, T., BELLOTINDOS, L.M., LU, M., 2014. Tributyltin distribution and producing androgenic activity in water, sediment, and fish muscle. *J. Environ. Sci. Health, Part B* 49, 432–438.

- SJOLLEMA, S.B., MARTÍNEZ GARCÍA, G., VAN DER GEEST, H.G., KRAAK, M.H.S., BOOIJ, P., VETHAAK, A.D., ADMIRAAL, W., 2014. Hazard and risk of herbicides for marine microalgae. *Environmental Pollution* 187, 106–111.
- TAKEUCHI, I., TAKAHASHI, S., TANABE, S., MIYAZAKI, N., 2004. Butyltin concentrations along the Japanese coast from 1997 to 1999 monitored by *Caprella* spp. (Crustacea: Amphipoda). *Mar. Environ. Res.* 57, 397–414.
- THAIN, J.E., 1983. The Acute Toxicity of Bis (tributyltin) Oxide to the Adults and Larvae of Some Marine Organisms. ICES Paper CM 1983/E: I 3 (mimeograph). International Council for the Exploration of the Sea, Copenhagen.
- THOMAS, K.V., MCHUGH, M., WALDOCK, M., 2002. Antifouling paint booster biocides in UK coastal waters: inputs, occurrence and environmental fate. *Sci. Total Environ.* 293, 117–127.
- THOMAS, K. V., FILEMAN, T. W., READMAN, J-W., WALDOCK, M. J. (2001): Anti-fouling paint booster biocides in the UK coastal environment and potential risks of biological effects. *Mar Pollut Bull* 42:677-688.
- TIBERG, E., 1994. Scientific Documentation and Research. KEMI National Chemicals Inspectorate, Solna, Sweden.
- TOLOSA, I., READMAN, J. W., BLAEVOET, A., GHILINI, S., BARTOCCI, J., HORVAT, M., 1996. Contamination of Mediterranean (Cote d'Azur) coastal waters by organotins and Irgarol 1051 used in antifouling paints. *Marine Pollution Bulletin* 32:335– 341.
- TOTH, S., BECKER VAN SLOOTEN, K., SPACK, L., DE ALENCASTRO, L.F., TARRADELLAS, J., 1996. Irgarol 1051, an antifouling compound in freshwater sediment and biota of Lake Geneva. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 57, 426–433.
- U'REN, S. C., 1983. Acute toxicity of (bis)tributyltin oxide to a marine copepod. *Marine Pollution Bulletin*, v. 14, n. 8, p. 303-306.
- US EPA Office of Pesticide Programs, 2000. Pesticide ecotoxicity database (Formerly: Environmental Effects Database [EEDB]). Environmental Fate and Effects Division, Washington, DC.

US EPA Office of Pesticide Programs, 2006. Pesticide ecotoxicity database (Formerly: Environmental Effects Database [EEDB]). Environmental Fate and Effects Division, Washington, DC.

VOULVOULIS, N., SCRIMSHAW, M.D., LESTER, J.N., 2000. Occurrence of four biocides utilized in antifouling paints, as alternatives to organotin compounds, in waters and sediments of a commercial estuary in the UK. *Mar. Pollut. Bull.* 40, 938–946.

WALSH, G.E., MCLAUGHLIN, L.L., LOUIE, M.K., DEANS, C.H., LORES, E.M., 1986. Inhibition of arm regeneration by *Ophioderma brevispina* (Echinodermata, Ophiuroidea) by tributyltin oxide and triphenyltin oxide. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 12, 95-100.

WILLEMSSEN, P.R., OVERBEKE, K., SUURMOND, A., 1998. Repetitive testing of TBTO, Sea-Nine 211 and farnesol using *Balanus amphitrite* (Darwin) cypris larvae: variability in larval sensitivity. *Biofouling* 12 (1-3), 133-147.

YOKOYAMA, T., SAKA, H., FUJITA, S., NISHIUCHI, Y., 1988. Sensitivity of Japanese eel, *Anguilla japonica*, to 68 kinds of agricultural chemicals. *Bull. Agric. Chem.*, 28: 26 - 33.