

**UNIVERSIDADE SANTA CECÍLIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SUSTENTABILIDADE DE
ECOSSISTEMAS COSTEIROS E MARINHOS**

SILVANA CARMO DA SILVA

**AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE DE SETE MARCAS COMERCIAIS DE ESPUMA
FORMADORA DE FILME AQUOSO – AFFF AO AMBIENTE AQUÁTICO COM
*Daphnia similis***

SANTOS/SP

2019

SILVANA CARMO DA SILVA

**AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE DE SETE MARCAS COMERCIAIS DE ESPUMA
FORMADORA DE FILME AQUOSO – AFFF AO AMBIENTE AQUÁTICO COM
*Daphnia similis***

Dissertação apresentada a
Universidade Santa Cecília como
parte dos requisitos para obtenção de
título de mestre no Programa de Pós-
Graduação em Sustentabilidade de
Ecossistemas Costeiros e Marinhos,
sob a orientação da Profa. Dra.
Luciane Alves Maranhão e do Prof. Dr.
Camilo Dias Seabra Pereira.

SANTOS/SP

2019

Autorizo a reprodução parcial ou total deste trabalho, por qualquer que seja o processo, exclusivamente para fins acadêmicos e científicos.

363.7384 Silva, Silvana Carmo.
S583a Avaliação da toxicidade de sete marcas comerciais de espuma formadora de filme aquoso (AFFF) ao ambiente aquático com *Daphnia similis*/Silvana Carmo da Silva - 2019. 66p

Orientadora: Luciane Alves Maranhão
Orientador: Camilo Dias Seabra Pereira

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Santa Cecília, Programa de Pós-Graduação em Sustentabilidade em Ecossistemas Costeiros e Marinhos, Santos, SP, 2019.

1. Espuma formadora de filme aquoso (AFFF). 2. Ecotoxicidade. 3. Compostos Perfluorados. 4. Poluentes Orgânicos Persistentes (POP). 5. Incêndio de classe B. I. Maranhão, Luciane Alves. II. Pereira, Camilo Dias Seabra. III. Avaliação da toxicidade de sete marcas comerciais de espuma formadora de filme aquoso (AFFF) ao ambiente aquático por meio de bioensaio com *Daphnia similis*.

Elaborada pelo SIBi – Sistema Integrado de Bibliotecas – Unisanta

Aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus pela concretização desse estudo.

Sou grata, por todos os momentos de aprendizado que tive a chance de vivenciar. Aos meus orientadores: Professor Dr^o. Camilo Dias Seabra Pereira pelo seu exemplo de profissionalismo e dedicação. À Professora Dr^a. Luciane Alves Maranhão, com quem tenho aprendido muito. Todo seu incentivo, sabedoria e apoio foram fundamentais durante essa jornada.

Agradeço aos professores do Programa de Pós-Graduação em Sustentabilidade de Ecossistemas Costeiros e Marinhos, que me deram uma excelente formação e exemplo a ser seguido. Agradeço também a toda a equipe do laboratório de ecotoxicologia, *Prof. Caetano Belliboni*, da Unisanta, pela gentileza e apoio necessário ao longo dessa pesquisa. Ao Professor Dr. Fábio Hermes Pusceddu, por sua valiosa ajuda e atenção.

Ao Professor Dr. Denis M. S. Abessa da Unesp, Campus do Litoral Paulista, por ceder as amostras de LGEs.

Aos Professores, Dr^a. Luciana L. Guimarães e Dr. Walber Toma, muito obrigada pela oportunidade e aprendizado no estágio de docência.

Agradeço em especial à Andressa dos Santos B. Ortega, pela atenção e valiosa ajuda nos primeiros testes de laboratório.

Às secretárias Sandra Helena de Aparecida Araújo e Imaculada Scorza, pela gentileza, dedicação e carinho com os alunos.

À minha amiga, Professora. Ms. Maria do Carmo Silva Catarino pela ajuda, apoio, incentivo e troca de conhecimentos.

Aos meus irmãos, sobrinhos, demais familiares e amigos pelo incentivo e por entenderem a minha ausência nos eventos familiares.

Minha gratidão, a todos que contribuíram de alguma forma com a realização desse estudo.

“O futuro dependerá daquilo que fazemos no presente”.
M. Gandhi

RESUMO

Compostos perfluorados compreendem uma classe de substâncias com propriedades químicas que, nos últimos anos, têm recebido crescente atenção devido aos seus efeitos adversos sobre a biota, especialmente no meio aquático. O uso de Espumas de Formação de Filmes Aquosos (AFFF) tem sido relacionado à contaminação ambiental devido ao manuseio, armazenamento e uso no combate a incêndios de classe B. Estudos associaram o uso de AFFF com efeitos tóxicos de seus compostos perfluorados ao ecossistema aquático, o que levou a Convenção de Estocolmo a restringir seu uso. No Brasil, apesar do uso em larga escala, não há dados sobre consumo ou comercialização anual desses produtos. Este estudo avaliou a toxicidade de sete marcas de AFFFs utilizadas no incêndio do terminal petroquímico de armazenamento de combustíveis no Porto de Santos ocorrido em 2015, no qual mais de 61 mil litros de AFFFs drenaram para os ecossistemas aquáticos adjacentes. A avaliação da toxicidade foi realizada por meio do bioensaio agudo, utilizando o microcrustáceo de água doce *Daphnia similis*. As marcas AFFF testadas foram consideradas tóxicas para *D. similis*, inclusive com diluições muito inferiores às recomendadas pelos fabricantes. A marca que apresentou menor toxicidade foi a Kidde Sintex 3% x 6%, seguida da Kidde Sintex 1% x 3%, Argus Prime, Liovac, Cold Fire, Ageofoam e a de maior toxicidade foi a F-500 fire. Esses resultados fornecem informações valiosas para o desenvolvimento de políticas públicas voltadas à gestão da descarga de AFFFs em ecossistemas de água doce.

Palavras-chave: Toxicologia aquática. PFOS. Compostos Perfluorados. Incêndio de classe B.

ABSTRACT

Perfluorated compounds comprise a class of substances with chemical properties that, in recent years, have received increasing attention due to its adverse effects on biota, especially in the aquatic environment. The use of Aqueous Film Forming Foams (AFFF) has been related to environmental contamination due to handling, storage and use in the firefighting against class B fire. Studies have associated the use of AFFF with toxic effects from its perfluorated compounds to the aquatic ecosystem, which led the Stockholm Convention to restrict its use. In Brazil, despite the large-scale use, there is no data on consumption or annual commercialization of these products. This study evaluated the toxicity of seven brands of Aqueous Film Forming Foams – AFFFs used in the fire of the petrochemical's terminal of fuel storage in Port of Santos occurred in 2015, in which more than 61 thousand liters of AFFFs drained into the adjacent aquatic ecosystems. The toxicity evaluation was performed by means of the acute bioassay, using the freshwater microcrustacean *Daphnia similis*. The AFFF brands tested were considered toxic to *D. similis*, including at much lower dilutions than those recommended by the manufacturers. The brand that showed the lowest toxicity was Kidde Sintex 3% x 6%, followed by Kidde Sintex 1% x 3%, Argus Prime, Liovac, Cold Fire, Ageofoam and the one with the highest toxicity was F-500 fire. These results provide valuable information for the development of public policies aimed at managing the AFFFs discharge in freshwater ecosystems.

Keywords: Aquatic toxicology. Perfluorinated Compounds. PFOS. Class B Fire.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Fotografia do combate ao incêndio da Ultracargo.....	16
Figura 2 - Localização da região Santos/São Vicente e o Sistema Estuarino.....	17
Figura 3 - Esquema de funcionamento LGE-AFFF na extinção de incêndio	25
Figura 4 - Estrutura química de PFOS e PFOA.....	26
Figura 5 - Curva dose-resposta.....	33
Figura 6 - Neonata (organismo jovem) da espécie <i>D. similis</i>	36
Figura 7 - Amostras dos LGEs utilizadas no ensaio	37
Figura 8 - Materiais utilizados no teste	37
Figura 9 – Gráfico das diluições que causaram efeitos aos organismos teste.....	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 01: Classificação de tipos de incêndio baseados no material.....	18
Tabela 02: Características dos diferentes tipos de tensoativos.....	21
Tabela 03: Classificação da taxa de expansão das espumas mecânicas.....	24
Tabela 04: Propriedades físico-químicas do PFOS e PFOA.....	26
Tabela 05: Expressão dos testes de toxicidade.	32
Tabela 06: Descrição do sistema-teste utilizada para <i>D. similis</i>	39
Tabela 07: Concentrações de imobilidade a 50% (CE_{50-48h}) concentrações de efeito não observável (CENO), concentrações de efeito observável (CEO) e desvio padrão (DP) obtidos a partir do teste de toxicidade agudo utilizando <i>D. similis</i>	40
Tabela 08: Toxicidade dos LGEs a partir do resultado CE_{50-48}	43
Tabela 09: Quociente de risco (RQ) de cada espuma utilizada nos ensaios.....	44

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	–	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABS	–	Alquibenzeno sulfonado
AEI	–	Agente Extintor de Incêndio
AFFF	–	<i>Aqueous Film-Forming Foam</i> (Espuma formadora de filme aquoso)
AR	–	<i>Alcohol Resistant</i>
Atm	–	Atmosfera
CaCO	–	Carbonato de Cálcio
CAS	–	<i>Chemical Abstracts Service</i>
Ce		Concentração estoque
CE₅₀	–	Concentração que causou efeito em 50% dos organismos
CENO	–	Concentrações de Efeito Não Observado
CEO	–	Concentrações de Efeito Observado
CETESB	–	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
Cl₅₀	–	Concentração que causou inibição em 50% dos organismos
CL₅₀	–	Concentração que causou 50% de letalidade aos organismos
CDB	–	Convenção sobre Diversidade Biológica
CI	–	Concentração Inicial
CONAMA	–	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COP	–	Conferência das Partes
EPA	–	Environmental Protection Agency
FFFP	–	<i>Film Forming Fluoroprotein</i>
H	–	Hora
Hg	–	Mercúrio
IBAMA	–	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
IC	–	Intervalo de Confiança
ISO	–	<i>International Organization for Standardization</i>

IT	–	Isolantes Térmicos
KCI	–	Cloreto de potássio
Koc	–	Coeficiente de repartição
L	–	Litro
LGE	–	Líquido Gerador de Espuma
m³	–	Metro cúbico
mL	–	Mililitro
mm	–	Milímetro
mol	–	Molar
NFPA	–	National Fire Protection Association
Ng	–	Nanogramos
OD	–	Oxigênio Dissolvido
OECD	–	<i>Organisation for Economic Co-operation and Development</i>
P	–	<i>Protein</i>
PFA	–	Substância poli- e per- fluoralquiladas
PFC	–	Compostos Perfluorados
PFOA	–	Ácido Perfluorooctanóico
PFOS	–	Ácido Perfluorooctano Sulfônico
pH	–	potencial Hidrogeniônico
POP	–	Poluentes Orgânicos Persistentes
Ppb	–	Partes por bilhão
RQ	–	<i>Risk Quotient</i>
USEPA	–	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
S	–	<i>Synthetic</i>
SES	–	Sistema Estuarino de Santos
SPA	–	Superintendência de Procedimentos Administrativos e Autos de Infração
T	–	Tonelada
TBT	–	Tributilestanho
µg	–	Microgramas
%	–	Porcentagem
°C	–	Grau Celsius

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
1.1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	17
1.1.1 CLASSES DE INCÊNDIOS.....	17
1.1.2 ESPUMAS EXTINTORAS DE INCÊNDIO	19
1.1.3 TENSOATIVOS E COMPOSTOS FLUORADOS	20
1.1.4 ESPUMAS FORMADORAS DE FILME AQUOSO	23
1.1.4.1 APLICAÇÃO DAS ESPUMAS AFFF	23
1.1.4.2 PRINCIPAIS COMPOSTOS DAS ESPUMAS AFFF.....	25
1.1.5 CONVENÇÃO DE ESTOCOLMO	28
1.1.6 ALTERNATIVAS FLUORADAS DE CADEIA CURTA (C6)	29
1.1.7 ECOTOXICOLOGIA	30
1.1.7.1 ENSAIOS DE TOXICIDADE.....	31
1.1.8 JUSTIFICATIVA.....	34
2. MATERIAL E MÉTODOS	35
2.1 ORGANISMO-TESTE.....	35
2.1.1 CULTIVO DOS ORGANISMOS DO TESTE.....	36
2.1.2 AGENTES EXTINTORES DE INCÊNDIOS (AEI) UTILIZADOS	37
2.1.3 ENSAIOS DE TOXICIDADE	38
2.1.4 ANÁLISE DE RESULTADOS	39
3. RESULTADOS	40
4. DISCUSSÃO	44
5. CONCLUSÃO	50
6. ARTIGO SUBMETIDO	50
7. REFERÊNCIAS	51
APÊNDICE	58
APÊNDICE A - PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DOS ENSAIOS COM <i>D. similis</i>	58
APÊNDICE B – VOLUME CORRESPONDENTE A CADA DILUIÇÃO DE LGE UTILIZADA NOS ENSAIOS	60
APÊNDICE C – SOBREVIVÊNCIA (%) DOS ORGANISMOS EXPOSTOS ÀS AFFFs NO TESTE.	61
APÊNDICE D – CARTA CONTROLE DOS ENSAIOS COM <i>D. similis</i>	63
ANEXO	64
ANEXO A – VOLUME DE LGEs UTILIZADOS NO INCÊNDIO DA ULTRACARGO	64

1- INTRODUÇÃO

Em poços ou plataformas de petróleo, áreas portuárias, transporte, armazenamento ou distribuição de produtos petroquímicos, o risco de acidentes resultantes em incêndios é alto. Nesses acidentes, com produtos químicos inflamáveis, por representar uma séria ameaça à vida, há de se buscar uma rápida resposta com produtos eficientes para sua extinção, prevenção de danos e da reignição do fogo.

Na indústria petroquímica, os mais graves eventos que podem ocorrer são as explosões, os incêndios e a poluição ambiental, tais eventos são responsáveis por grandes perdas que causam alto custo. Apesar de todos os métodos empregados na prevenção de acidentes, os mesmos continuam a ocorrer, causando assim, enormes prejuízos.

Os principais Agentes Extintores de Incêndios (AEI), utilizados no combate ao fogo são a água, espuma aquosa, gases inertes e pós-químicos. A água apresenta algumas limitações que podem aumentar a intensidade e danos causados por incêndios de derivados de petróleo contendo hidrocarbonetos (KLEIN, 2004). Assim, as espumas extintoras foram desenvolvidas a fim de contornar tais limitações. A alta tensão superficial da água dificulta a molhabilidade da superfície em chamas e a penetração do material, e sua baixa viscosidade provoca escoamento rápido pelas superfícies, dificultando a atuação da água sobre elas (FIGUEIREDO, RIBEIRO & SABADINI, 1999).

Devido ao grande volume de combustíveis e seus derivados, os incêndios envolvendo petróleo são mais difíceis de extinguir comparados a outros. Assim, é recomendado recorrer a estratégias eficazes de extinção de incêndios. Com isso, as espumas com capacidade de gerar um filme aquoso é exclusividade dos Líquidos Geradores de Espuma (LGE) Espumas Formadoras de Filme Aquoso, do inglês, (*Aqueous Film Forming Foam – AFFF*), que são compostos por diferentes substâncias, entre elas os perfluorados, PFCs da sigla em inglês (*perfluorinated compounds*) com boa capacidade de extinguir incêndios, cujo seu principal agente é o Ácido Perfluoroctano Sulfônico – PFOS

(DALTIM, 2012). Dentre os PFCs, essas espumas extintoras contêm em maior parte substâncias per e polifluoralquiladas (PFAS) como principais agentes (MOODY; FIELD, 2000).

Além da importância da escolha de uma técnica de combate a incêndio, eficiente e adequada, as consequências ao meio ambiente associadas à aplicação de cada material, também devem ser consideradas, pois vários estudos associaram o uso dos LGEs a efeitos tóxicos provenientes de seus compostos perfluorados ao ecossistema aquático (AWAD et al., 2011; MOODY, 2003; OAKES, 2006). Estudos têm constatado a presença desses compostos em sangue, fígado, rim, ovos e tecidos adiposo e muscular em peixes (AWAD, 2011; OAKES, 2010; TANIYASU, 2008).

Considerando o perfil de risco transmitido pela Conferência das Partes (COP), através do Comitê de Revisão de Poluentes Orgânicos Persistentes, em 2009, a Convenção de Estocolmo decidiu restringir a produção e uso intencionais, incluindo no Anexo B da Convenção, o ácido perfluorooctanossulfônico, PFOS seus sais e o fluoreto de perfluorooctanossulfonato, PFOA com as seguintes finalidades aceitáveis: fluidos hidráulicos utilizados na aviação, deposição metálica/galvanoplastia e espuma de combate a incêndios.

No Brasil, de acordo com o Plano Nacional de Implementação do Ministério do Meio Ambiente, uma das lacunas no inventário dos novos Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs), é que a falta de legislação sobre substâncias químicas industriais, dificultou o conhecimento sobre a produção e utilização e ainda há pouco conhecimento da indústria nacional sobre a problemática. Sendo confirmadas somente as utilizações de PFOS, seus sais e PFOSF em aplicações como sulfluramida para iscas de formigas: (50,7 t.) e galvanoplastia: (1,9 t.), totalizando (52,6 t.) por ano. Sendo que, ambas as aplicações fazem parte das finalidades aceitáveis e exceção específica (BRASIL, 2018).

Apesar do uso em grande escala de LGE – AFFF em combate a incêndios, como os que ocorreram na plataforma de Petróleo Cherne II, na bacia de Campos, no norte fluminense em janeiro de 2011 (FOLHA DE SÃO PAULO, 2011), na Refinaria do Planalto Paulista (Replan), localizada em

Paulínia/SP (FIGUEREDO, RIBEIRO & SABADINI, 1999) e no Terminal Petroquímico de armazenamento de combustíveis da Ultracargo do Grupo Aratu/Tequimar, no município de Santos, litoral do estado de São Paulo (SÃO PAULO, 2015), que está sendo abordado nesse trabalho, não há dados oficiais do consumo ou comercialização anual desse produto.

Em abril de 2015, mais de 61 mil litros de LGE - AFFF foram aplicados no incêndio ocorrido no Terminal Petroquímico de armazenamento de combustíveis da Ultracargo (Anexo A). Esse incêndio, considerado o maior no gênero, já registrado no país, foi declarado extinto pela equipe de bombeiros após nove dias de seu início. Em auxílio à supressão do fogo e resfriamento dos cinco tanques de gasolina e um de etanol que se encontrava em chamas, foram utilizadas, pelas equipes responsáveis no controle da emergência, grandes quantidades de água do Sistema Estuarino de Santos (SES), juntamente com diferentes marcas de LGE - AFFF e Isolantes Térmicos (IT) (SÃO PAULO, 2015).



Figura 1- Combate ao Incêndio ocorrido no Terminal Petroquímico da Ultracargo em Santos/SP, com a liberação de grande volume de LGE – AFFF.

Fonte: (www.protecao.com.br/noticias. Divulgação/CBPMESP).

Durante o incêndio, os resíduos oriundos da mistura das AFFF, juntamente com os combustíveis dos tanques, escorreram atingindo os

ecossistemas aquáticos adjacentes: uma lagoa contígua ao terminal portuário e o SES, incluindo os manguezais (CETESB, 2016). As consequências da liberação desses efluentes foi uma grande mortalidade de peixes, cerca de oito mil toneladas pertencentes a cento e quarenta e duas espécies, incluindo algumas, que até então, ainda não tinham sido descritas para a região. Além da mortandade de diversos invertebrados (ROTUNDO et al., 2015; VICENTINI, 2015). Em decorrência desse grave episódio, foi emitida pelos órgãos competentes uma autuação para a empresa por danos ambientais (SAP, 2015).

O combate eficiente a um incêndio de tal proporção é de extrema importância. Porém, devem ser consideradas também, as consequências ao meio ambiente associadas à aplicação de cada material. Pois a vulnerabilidade do meio ambiente interfere diretamente na saúde humana.

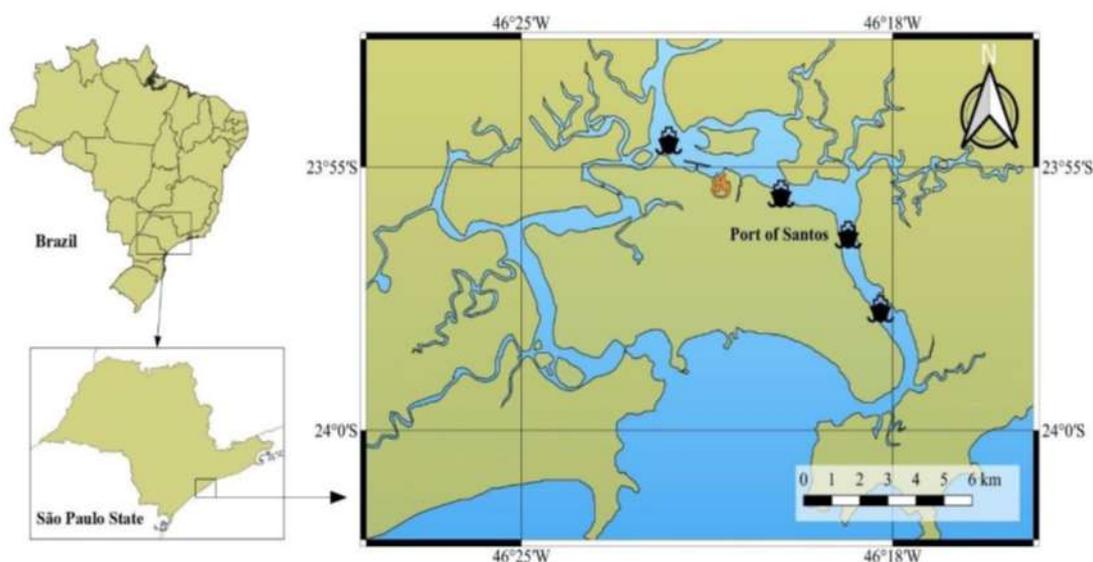


Figura 2- Localização da região de Santos-São Vicente e o Sistema Estuarino.

Fonte: (Google Maps)

1.1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1.1.1 CLASSES DE INCÊNDIOS

No Brasil, os incêndios são comumente classificados no mesmo sistema

de classes europeu e australiano, conforme a Tabela 1, estabelecida pela ABNT-NBR 14276 em 2006.

Tabela 1 - Classificação de tipos de incêndio baseados no material

Classe	Agente extintor	Aplicação
A	Extintores de incêndio classe A são geralmente à base de água. Esses extintores de água pressurizada utilizam ar sob pressão para expulsar a água. A água proporciona um efeito de absorção de calor (arrefecimento) no material em chamas para extinguir o fogo.	Em materiais que queimam em superfície e profundidade.
B	Incêndio extinto através da exclusão de ar ao abrandar a liberação de vapores inflamáveis ou pela interrupção da reação em cadeia de combustão. Os agentes extintores que podem ser utilizados para incêndios envolvendo líquidos inflamáveis, graxas e óleos são: dióxido de carbono, pó químico seco, e espuma aquosa. O dióxido de carbono é um agente de gás comprimido que evita a combustão pelo deslocamento do oxigênio no ar circundante o fogo. Os dois tipos de extintores de pó químicos secos incluem um que contém bicarbonato de sódio comum ou de potássio, bicarbonato de potássio e ureia, e agente a base de cloreto de potássio. O segundo tipo, contém uma base de fosfato de amônio. Os extintores de espuma, geralmente para formação de um filme aquoso que expõe uma camada de espuma quando é descarregado através de um bocal, atuando como uma barreira para excluir oxigênio do fogo.	Líquidos inflamáveis, (por exemplo: álcool, gasolina, querosene).
C	Esse AEI deve ser não condutor de eletricidade. Tanto o dióxido de carbono e os produtos químicos secos podem ser utilizados em incêndios em instalações elétricas. Caso o equipamento elétrico não seja energizado, os AEI de classe A ou B podem ser utilizados.	Equipamentos elétricos e energizados
D	É necessário um AEI de absorção de calor para incêndios em metais combustíveis. O agente extintor não deve reagir com o metal da queima, deve cobrir o metal incandescente e fornecer um cobertor isolante.	Metais e sais combustíveis

Fonte: (Adaptado de ABNT-NBR 14276, 2006).

Por apresentar algumas limitações, a água não é recomendada como agente extintor de produtos inflamáveis de classe B. Essa classe de incêndio é composta pelos líquidos inflamáveis, tais como hidrocarbonetos e derivados de petróleo. Sendo extinto através da exclusão de ar ao abrandar a liberação de vapores inflamáveis ou pela interrupção da reação em cadeia de combustão. Para esse fim, são utilizados no combate, polímeros redutores de atrito hidrodinâmico em espumas extintoras. Tais agentes redutores do atrito hidrodinâmico produzem significativa redução na energia necessária para o deslocamento de um fluido, o que confere maior eficiência e flexibilidade no combate ao fogo (FIGUEIREDO, RIBEIRO & SABADINI, 1999).

1.1.2 ESPUMAS EXTINTORAS DE INCÊNDIO

O uso da água no combate a incêndios de classe B não é recomendado. Nesse caso, é necessário o uso de espumas extintoras de incêndios, que são eficazes na extinção do fogo e impedem o espalhamento das chamas (NFPA, 2005).

De acordo com Figueiredo (1999), as primeiras espumas mecânicas, isto é, geradas através da introdução de ar, por ação mecânica, em soluções preparadas a partir de Líquidos Geradores de Espumas – (LGE), foram produzidas a partir de extratos protéicos, para extinções em derivados de petróleo, e surgiram por volta de 1937 na Alemanha e na Inglaterra. Mais tarde, na Inglaterra, foi desenvolvida uma espuma de base protéica com maior capacidade de extinção, com concentrados fluoroprotéicos. No entanto, em 1962, a Marinha americana, desenvolveu uma espuma mais versátil a partir de surfactantes fluorados sintéticos.

As espumas utilizadas atualmente em incêndios, chamadas “mecânicas” são geradas através da introdução de ar, por ação mecânica, em soluções preparadas a partir de LGE. Esses concentrados contêm surfactantes específicos e outros aditivos que conferem alta estabilidade às espumas extintoras (FIGUEIREDO, RIBEIRO & SABADINI, 1999).

De acordo com a norma europeia para extinção de incêndio, EN 1568 (2000), as espumas de incêndios são classificadas como:

- S (da inicial em inglês *synthetic*): Concentrados de espuma sintética à base de misturas de agentes tensoativos de hidrocarboneto que pode também conter agentes fluorados como estabilizadores adicionais;
- AFFF (da sigla em inglês *aqueous film forming foam*): Espuma formadora de filme aquoso à base de misturas de hidrocarbonetos e agentes fluorados tensoativos com a capacidade para formar um filme aquoso sobre a superfície de combustíveis de hidrocarbonetos;
- P (da inicial em inglês *protein*): Concentrado de espuma de proteína à base de líquidos derivados de materiais com proteína hidrolisada;
- FP (da sigla em inglês *fluorinated protein*): Concentrados de espuma de

proteína fluorada à base de concentrados de proteína adicionados de surfactantes fluorados;

- FFFP (da sigla em inglês *film forming fluoroprotein*): Concentrado de espuma de proteína fluorada formadora de filme à base de concentrados de fluoroproteínas com a capacidade de formar um filme aquoso em alguns hidrocarbonetos combustíveis;
- AR (da sigla em inglês *alcohol resistant*): Concentrados de espuma álcool-resistentes, que também podem ser usados em hidrocarbonetos e são capazes de precipitar uma membrana polimérica na superfície de álcool. Em geral, quando misturadas aos outros tipos de espumas são descritas como AFFF-AR, FFFP-AR ou FP-AR.

1.1.3 TENSOATIVOS E COMPOSTOS PERFLUORADOS

Os surfactantes (compostos sintéticos empregados na limpeza doméstica e industrial), especialmente os alquibenzenosulfonados (ABS), foram utilizados em grande escala por toda sociedade. A partir de então, foram vistos como poluentes ambientais por gerar espumas e distúrbios mecânicos produzidos em estações de tratamento de esgoto e águas naturais. Sua estrutura molecular de cadeia ramificada tornou a molécula resistente à degradação microbiana. Seus efeitos deletérios conduziram ao desenvolvimento de compostos mais degradáveis (ZANATTO e BERTOLETTI, 2008).

Tensoativos são comumente chamados de surfactantes, são substâncias capazes de diminuir a tensão superficial, ou seja, alteram as propriedades interfaciais e superficiais de um líquido. Embora os principais grupos polares de surfactantes de hidrocarbonetos e fluorocarbonos sejam semelhantes, os surfactantes fluorados, diferem dos surfactantes de hidrocarbonetos. A cauda perfluorocarbona não polar é hidrófoba e oleófoba (repele o óleo), o que contrasta com o grupo de surfactantes de

hidrocarbonetos, que é considerado apenas hidrofóbico na natureza. Assim, os surfactantes fluorados possuem características hidrofóbicas e oleóforas únicas (GUANG-GUO YING, 2006).

Os surfactantes fluorados podem ser classificados como perfluorados, quando todos os átomos de hidrogênio são substituídos por átomos de flúor ou parcialmente fluorados, quando alguns carbonos contêm átomos de hidrogênio, sendo os surfactantes aniônicos fluorados a classe mais importante (BOBERT, 1997).

Como em outras classes de surfactantes, geralmente são classificados em uma das seguintes categorias: aniônicos, catiônicos, anfotéricos e não iônicos. A polaridade dos tensoativos é a principal característica a ser levada em conta quando se escolhe um tensoativo para uma determinada aplicação.

Há uma preocupação global com os surfactantes não iônicos, cujas propriedades químicas, bem como suas características, estão citadas na tabela 2. Segundo Manahan (2013), os compostos orgânicos perfluorados compreendem uma classe especial de POP (Poluentes Orgânicos Persistentes, que têm baixa biodegradabilidade). Ocorrem como derivados fluorados de hidrocarbonetos, que são muito persistentes na atmosfera. Outros compostos perfluorados que atuam como ácidos orgânicos ou seus sais foram encontrados como poluentes aquáticos. Os mais comuns são os sais do ácido perfluorooctano sulfônico, mas sais de ácidos carboxílicos perfluorados também ocorrem como o ácido perfluoro hexanoico. As mais importantes características dos principais tipos de tensoativos, segundo Daltin (2012), são apresentadas a seguir.

Tabela 2 – Características dos diferentes tipos de tensoativos.

Classificação	Características
---------------	-----------------

Aniônicos	<p>Constituem a maior classe de tensoativos e a mais utilizada pela indústria em geral (sabões, sabonetes, xampus e detergentes); Não são compatíveis com tensoativos catiônicos em virtude da neutralização de cargas; São sensíveis à água dura. Água dura apresenta alto teor de sais de cálcio e magnésio que podem neutralizar e precipitar o tensoativo. A sensibilidade à água dura é menor nos tensoativos sulfatados ou sulfonados; Suas características físico-químicas são fortemente influenciadas pela presença de eletrólitos em solução (sais solubilizados ou extremos de pH); A inserção de uma pequena cadeia de óxido de eteno (1 a 3 mols) entre o grupo apolar e o grupo aniônico aumenta a tolerância à água dura ou à presença de eletrólitos e aumenta também o poder espumante e o tempo de residência da espuma; Os tensoativos sulfatados são pouco estáveis em meio ácido.</p>
Catiônicos	<p>Constituem uma classe representada por poucos tensoativos. Hoje somente há disponibilidade, no mercado brasileiro, de tensoativos catiônicos baseados no nitrogênio quaternário. Geralmente não são compatíveis com os aniônicos; Apresentam as mais altas toxicidades aquáticas quando comparados com as outras classes de tensoativos; As características físico-químicas são fortemente influenciadas pela presença de eletrólitos em solução (sais solubilizados ou extremos de pH); Apresentam a mais alta capacidade de aderirem às superfícies sólidas, mesmo após a retirada da solução do tensoativo, são utilizados como aditivos de lubrificantes, amaciantes e anticorrosivos.</p>
Não iônicos	<p>Classe mais utilizada no mercado; Normalmente compatíveis com todas as outras classes de tensoativos; São pouco sensíveis à água dura; Suas propriedades físico-químicas não são fortemente influenciadas pela presença de eletrólitos; As propriedades físico-químicas são fortemente dependentes da temperatura; Diferente dos tensoativos aniônicos ou catiônicos, a solubilidade decresce com o aumento da temperatura.</p>
Anfóteros	<p>Classe menos utilizada no mercado por causa do alto custo; São normalmente compatíveis com todas as outras classes de tensoativos; Por terem as cargas – negativa e positiva – na molécula, apresentam propriedades de organização com as moléculas de tensoativo aniônico e catiônico que modificam suas propriedades, permitindo a redução, por exemplo, de sua irritabilidade ocular.</p>

Fonte: (Adaptado de DALTIM, 2012).

Compostos perfluorados, PFCs, fazem parte de uma classe de compostos organofluorados que têm todos os átomos de hidrogênio substituídos com flúor sobre uma cadeia de carbono, mas também contém ao menos um átomo ou grupo funcional diferente (MOODY, 2000). Devido a essas propriedades, esses agentes são amplamente utilizados, além da aplicação direta no combate a incêndios, são usados em agroquímicos, tintas, tratamento de couros e têxteis, óleos lubrificantes entre outros.

Os compostos perfluorados integram uma classe de substâncias com propriedades químicas que tem sido vista com bastante cautela, devido aos seus efeitos adversos no ambiente. Contudo, as informações disponíveis ainda

não são suficientes para garantir uma análise mais apurada desses compostos, pois as empresas que comercializam tais produtos retêm informações em segredo comercial.

Estima-se que a produção histórica global de sulfonato de perfluorooctano, (PFOS) um dos PFCs mais fabricados seja de (10000 t.) (AWAD et al., 2011). O descarte direto das indústrias e da aplicação de espumas no combate a incêndios foi considerada como principal fonte de PFCs no meio aquático (SAITA et al., 2004).

1.1.4 ESPUMAS FORMADORAS DE FILME AQUOSO – AFFF

Como em outras espumas, o mecanismo de ação das AFFFs consiste em evitar o contato do oxigênio do ar com o combustível e a liberação de inflamáveis; forma um fino filme aquoso que ajuda no resfriamento do combustível e na supressão de vapores, prevenindo a reignição do material. Sua eficiência reduz a quantidade de água utilizada, bem como equipamentos e extratos. Por ser compatível com o pó químico, espumas de AFFF também podem ser aplicadas em incêndios de classe A, como madeira, tecidos, plásticos, entre outros (FIGUEIREDO, RIBEIRO & SABADINI, 1999).

Na aplicação de solventes polares, os concentrados AFFF contém polissacarídeo solubilizado, que produz uma membrana polimérica devido à pequena solubilidade desse componente no solvente. Tal membrana protege o filme aquoso e a espuma da destruição pelo solvente, conferindo assim, um tempo maior de resistência à reignição do combustível.

As propriedades dos LGEs são periodicamente avaliadas segundo normas como National Fire Protection Association (NFPA) dos EUA. O tempo de estocagem do produto é de dez anos. A estabilidade é testada pela medida do tempo de drenagem, geralmente o tempo necessário para a drenagem de 25% da amostra da espuma produzida de acordo com condições específicas.

1.1.4.1 APLICAÇÃO DAS ESPUMAS AFFF

Concentrados de AFFF são geralmente aplicados a 3% (massa de LGE/volume de água) para extinção de incêndios em líquidos não polares (de hidrocarbonetos), possui drenagem rápida (90 a 120 segundos). Já o concentrado AFFF tipo polivalente possui drenagem lenta (300 a 400 segundos), em concentração mínima de 6% para solventes polares. Atua também sobre líquidos não polares em concentração mínima de 3%.

Outra característica da espuma é a sua expansividade. As espumas mecânicas classificam-se basicamente em espumas de baixa, média e alta expansão (conforme tabela 3), consoante a respectiva capacidade dos LGEs de formar volume de espuma após a aeração da mistura com água. Por exemplo: para uma espuma com a taxa de expansão igual a 100, significa dizer que para cada litro da mistura água+LGE serão adicionados 99 litros de ar, que produzirão 100 litros de espuma.

Tabela 3 – Classificação da taxa de expansão das espumas mecânicas.

Classificação	Taxa de expansão	Uso
Baixa expansão	Até 20 vezes	São eficazes no controle de extinguir e confinar a maioria dos incêndios de classe B. Também têm sido usadas em incêndios de classe A.
Média expansão	De 20 até 200 vezes	São basicamente projetadas para suprimir a vaporização de produtos químicos perigosos
Alta expansão	Mais de 200 vezes	Uso em combate de incêndios em espaços confinados (porões de navios, minas, hangares, etc.).

Adaptado de DemSA.

O uso de espuma de combate a incêndios se dá em sistemas fixos, isto é, em tanques contendo líquidos inflamáveis e tubulações industriais, geralmente estão localizados próximos às áreas de risco. Nesse sistema, quando existe um planejamento técnico adequado, o risco dos resíduos do incêndio, incluindo as próprias espumas, serem liberados no ambiente, é evitado (KLEIN, 2004). Já em sistemas móveis, isto é, em locais onde o fornecimento de proteção imediata contra possíveis resíduos da extinção é difícil ou impossível, o risco de poluição ao meio ambiente é bastante alto e os

efeitos negativos de tais resíduos no solo e na água podem ser enormes (RUPPERT et al., 2005).

Em 1985, o mercado norte-americano para produtos AFFF (vendidos em concentrações de 3% e 6%) foi de 6,8 milhões de litros com uma receita total de 10 milhões de dólares em vendas nos Estados Unidos. Por razões históricas, o Departamento de Defesa para Especificações e Regulamentos Militares dos EUA têm especificado e estabelecido critérios de desempenho das AFFF aos fabricantes (MOODY, 2000).

Desenvolvidas para se obter melhor aderência ao material em chamas, as AFFFs produzem um recobrimento contínuo sobre ele. Por apresentarem baixa densidade, espalham-se sobre a superfície do material em combustão, abafando-a e isolando-a do contato com o oxigênio atmosférico, prevenindo assim o reinício do fogo (FIGUEIREDO, RIBEIRO & SABADINI, 1999).



Figura 3- Esquema de funcionamento LGE-AFFF na extinção de incêndio

Fonte: Técnica Segurança em Risco

1.1.4.2 PRINCIPAIS COMPOSTOS DAS ESPUMAS AFFF

Para alcançar a formação de uma espuma adequada e funcional, sua composição é bastante complexa, podendo conter até oito ingredientes, sendo em sua maioria tensoativos fluorados ou hidrolisados de proteínas, solventes e água (MONTAGNOLLI, 2015). Porém, informações precisas sobre a composição detalhada do concentrado de espuma ficam limitadas aos fabricantes.

PFOS é um ânion totalmente fluorado, que é comumente usado como um sal ou incorporado a polímeros de maior dimensão. Compostos relacionados à PFOS, seja por conter impurezas de PFOS ou por resultar em PFOS, são membros de uma grande família denominada de substâncias perfluoroalquilo sulfonatos (PFAS), um termo genérico usado para descrever qualquer composto de sulfonato de cadeia de carbono fluorado, de maior ou menor homólogo bem como PFOS. A maioria das substâncias relacionadas com PFOS são polímeros de elevados pesos moleculares nos quais o PFOS é apenas uma fração do polímero e do produto final (OECD, 2002).

Ácido Perfluorooctano Sulfônico - PFOS e Ácido Sulfonato – PFOA são PFAS típicos e predominantes que possuem, respectivamente, as seguintes estruturas químicas:

- A) PFOS: CAS Nº: 1763-23-1; Fórmula molecular: $C_8HF_{17}O_3S$;
 B) PFOA: CAS Nº 335-67-1; Fórmula molecular: $C_8HF_{15}O_2$.

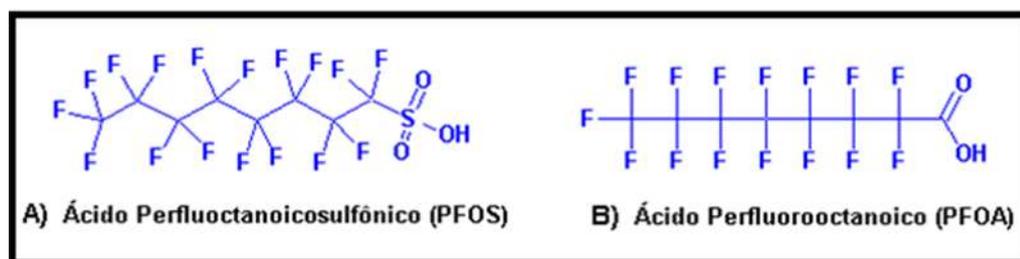


Figura 4 – Estrutura química de PFOS e PFOA.

Fonte: (OECD, 2007).

As características químicas de PFOS e PFOA mostradas na tabela abaixo indicam que possuem baixa pressão de vapor, são altamente solúveis em água e persistente no meio ambiente.

Tabela 4 – Propriedades físico-químicas do PFOS e PFOA.

Propriedade	PFOS (Ácido livre)	PFOA (Ácido livre)
Descrição física (temperatura e pressão atmosférica)	Pó branco (sal de potássio)	Pó branco /sólido branco ceroso
Peso Molecular (g / mol)	500	414
Solubilidade em água a 25°C (mg / l)	680	$9,5 \times 10^3$

Ponto de fusão (°C)	(sem dados)	54
Ponto de ebulição (°C)	258–260	192
Pressão de vapor a 25°C (mm Hg)	0,0002	0,525
Coeficiente de partição de carbono orgânico (Koc).	2,57	2,06
Constante da lei de Henry (atm·m ³ / mol)	Não mensurável	Não mensurável

Abreviaturas: g / mol - gramas por mol; mg / L - miligramas por litro; °C - grau Celsius; mm Hg - milímetros de mercúrio; atm·m³ / mol - atmosfera - metros cúbicos por mol.

Fonte: (Ficha Técnica-Sulfonato de perfluorooctano (PFOS) e ácido perfluorooctanóico (PFOA) USEPA. www.epa.gov/sites/production/files/201712/documents/ffrrofactshee_contaminants.pdf)

A forte ligação carbono-flúor com substituição completa de hidrogênio por fluoreto tornam os PFCs quimicamente estáveis e persistentes no meio ambiente (BUTENHOFF, 2006). Sua degradação final são os compostos PFOS (ácido perfluorooctano sulfônico) e o PFOA (ácido perfluorooctanóico) (MONTAGNOLLI, 2015).

Devido às suas propriedades, o PFOA e o seu sal de amónio (APFO) foram identificados como substâncias que suscitam grande preocupação, constante no Regulamento (CE) n.º 1907/2006 na União Europeia. Foi proposta pela Alemanha e pela Noruega uma restrição ao fabrico, utilização e colocação no mercado do ácido perfluorooctanóico (PFOA) e dos seus sais, incluindo substâncias que possam degradar a PFOA (OECD, 2007).

Ao encomendar concentrado de espuma, o impacto ambiental deve ser incluído como parte do processo de decisão. Um dos problemas com concentrados de espuma é que eles não compreendem uma única substância, mas uma mistura de substâncias, sendo o fabricante o único ciente de seu conteúdo. Consequentemente, o fabricante tem uma grande dose de responsabilidade em declarar o impacto dos produtos no meio ambiente (SARDQVIST, 2002).

1.1.5 CONVENÇÃO DE ESTOCOLMO

A Convenção de Estocolmo abrange as medidas a serem adotadas pelos países signatários, que são: reduzir e/ou banir as liberações de POPs de produção e uso intencionais e não intencionais; reduzir e/ou eliminar, na medida do possível, seus potenciais resíduos e estoques existentes em áreas contaminadas, objetivando a proteção da saúde humana e a preservação do meio ambiente.

Em 2007, a Organização de Cooperação e de Desenvolvimento Económico (OCDE), considerou que havia pouco conhecimento sobre transformações abiótica, biotransformação e biodegradação desses compostos. Tema debatido também em convenções nos anos anteriores da COP (Conferência das Partes – órgão supremo decisório no âmbito da Convenção sobre Diversidade Biológica – CDB).

Os países signatários da Convenção de Estocolmo devem realizar ações que visem: assegurar que o público tenha acesso às informações de seu interesse e deverá garantir que tais informações sejam constantemente atualizadas. Paralelamente a essas ações, os países participantes devem estimular a indústria e os profissionais envolvidos com a gestão de substâncias químicas a promover e facilitar a disponibilização das informações sobre os POPs em plano nacional e, conforme o caso, em planos sub-regional, regional e global. O Brasil, país signatário, assinou a Convenção de Estocolmo sobre POPs em 2001 e o ratificou em 2004.

Considerando o perfil de risco transmitido pela COP através do Comitê de Revisão de Poluentes Orgânicos Persistentes, em 2009, a Convenção de Estocolmo decidiu restringir a produção e uso intencionais, incluindo no Anexo B da Convenção, o ácido perfluorooctanossulfônico, PFOS seus sais e o fluoreto de perfluorooctanossulfonato, PFOA com as seguintes finalidades aceitáveis: fluidos hidráulicos utilizados na aviação, deposição metálica/galvanoplastia e espuma de combate a incêndios.

Em maio de 2017, a Convenção de Estocolmo, reuniu mais de 140 autoridades envolvidas, entre elas ministros, vice-ministros e embaixadores, representando mais de 100 países, cujo tema foi “Um futuro desintoxicado:

gerenciamento de produtos químicos e resíduos”. Na ocasião foram estabelecidas:

- Uma nova parceria sobre resíduos domiciliares nos termos da Convenção de Basileia e a inclusão de lixo marinho no programa de trabalho do grupo de trabalho aberto da Convenção de Basileia;
- A inclusão de três novos produtos químicos no anexo III da Convenção de Roterdã, elevando o número total de produtos químicos estabelecidos na Convenção para 51, sendo dois pesticidas: carbofurano e triclofora e um produto químico industrial: parafinas cloradas de cadeia curta.

A COP na Convenção de Estocolmo enumerou dois novos poluentes orgânicos persistentes no Anexo A (eliminação) da convenção, nomeadamente o éter de decabromodifenil (um produto químico produzido intencionalmente como retardador de fogo aditivo, incluindo nos plásticos, têxteis, adesivos, selantes, revestimentos e tinta) e parafinas cloradas de cadeia curta (um produto químico industrial com inúmeros nomes comerciais, incluindo *Chlorowax*, A70 (cera) e *Chlorofo*, usado como inibidor de chama em borracha, plásticos, têxteis, amaciador em tintas, enchimentos e revestimentos plásticos). O hexaclorobutadieno, mais comumente usados como solvente para outros compostos contendo cloro, que já havia sido listado no Anexo A (eliminação) da Convenção de Estocolmo, passou a compor a lista do Anexo C (produção não intencional).

Devido ao enorme risco ambiental, desde 2002, não se importa AFFF com base em PFOS para o Canadá. Foi regulamentado em 2008, que o estoque existente de AFFF contendo PFOS, nesse país, seria removido, sendo usado somente em situações de emergências nos incêndios, até 2013 (AWAD et al, 2011).

1.1.6 ALTERNATIVAS FLUORADAS DE CADEIA CURTA – (C6)

Diante do cenário preocupante e em resposta ao Programa de Administração de PFOA da Agência de Proteção Ambiental dos EUA (USEPA)

2010/2015 (USEPA 2015), a maioria dos fabricantes de espuma passou para a produção de fluorotelômero de cadeia curta (C6) (que possui seis ou menos átomos de carbono) baseado em PFAS. Essas espumas são chamadas de “modernas” para distingui-las das espumas fabricadas antes da eliminação.

Os PFASs de cadeia curta (C6), por serem considerados com menor potencial de bioacumulação, estão sendo cada vez mais utilizados como alternativa aos PFAS de cadeia longa. No entanto, as espumas feitas apenas com PFAS de cadeia curta ainda podem conter quantidades residuais (partes por bilhão [ppb] níveis) de precursores de PFOA como subprodutos do processo de fabricação. Enquanto algumas alternativas fluoradas de cadeia curta parecem ser menos bioacumuláveis, elas ainda são ambientalmente persistentes como as de cadeia longa ou têm persistência com produtos de degradação (SCHERINGER et al., 2014).

O uso crescente de alternativas fluoradas pode elevar os níveis de produtos de degradação estáveis e perfluorados no meio ambiente e, possivelmente, também na biota e nos humanos (BLUM et al., 2015). Os PFAS de cadeia curta têm uma alta mobilidade no solo e na água, e os produtos de degradação final são extremamente persistentes. Isso resulta em uma rápida distribuição aos recursos hídricos e, conseqüentemente a contaminação (BRENDEL et al., 2018).

A regulamentação dos PFASs precisa ser implementada em mais países, já que a fabricação de PFAS, incluindo as alternativas fluoradas, cresce em todas as regiões do mundo com produtos mais diversificados e difíceis de caracterizar.

1.1.7 ECOTOXICOLOGIA

Em meados de 1980, órgãos ambientais ao redor do mundo, tais como a Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA) e a Organização para Cooperação Econômica e Desenvolvimento (OECD), começam a desenvolver protocolos padrão para a utilização de organismos aquáticos em testes de

toxicidade (MAGALHÃES e FILHO, 2008). No Brasil, ainda segundo os autores citados, os primeiros ensaios ecotoxicológicos, iniciaram em 1975 com Programa Internacional de Padronização de testes de toxicidade aguda com peixes, promovido pelo Comitê Técnico de Qualidade das Águas da *International Organization for Standardization* (ISO) com a presença da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB).

Assim, a ecotoxicologia aquática tem como objetivo avaliar o efeito de substâncias químicas tóxicas sobre organismos representativos do ecossistema aquático (COSTA et al., 2008). Nesse âmbito, os testes de toxicidade avaliam o potencial de risco ambiental dos contaminantes. Haja vista que análises de toxicidade têm sido exigidas pelas leis ambientais brasileiras. Resolução nº 357/2005 (BRASIL, 2005) e nº430/2011 (BRASIL, 2011) do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA).

A utilização de invertebrados aquáticos em teste de toxicidade fornece um relevante suporte na determinação de impactos químicos ao meio ambiente, principalmente ao seu ciclo de vida característico e a alta sensibilidade apresentada nas primeiras fases de desenvolvimento (GOLDSTEIN et al., 1990).

1.1.7.1 ENSAIOS DE TOXICIDADE

Ensaios de toxicidade, desenvolvidos em laboratório para espécies representativas da coluna d'água tem sido os mais utilizados em estudos para avaliação da toxicidade de substâncias químicas, efluentes e águas superficiais. Esses ensaios podem ser classificados segundo os efeitos que os organismos-teste venham apresentar durante o tempo de exposição dos ensaios (COSTA, 2008) em:

- Toxicidade aguda: realizado para medir os efeitos de agentes tóxicos sobre espécies aquáticas durante um curto período de tempo em relação ao período de vida do organismo teste. Seu objetivo é estimar a dose ou concentração de

um agente tóxico que seria capaz de produzir uma resposta específica mensurável ao organismo-teste ou população, em um período de tempo curto, geralmente de 24 a 96 h. Normalmente o efeito medido é a letalidade ou alguma outra manifestação do organismo que a antecede, como o estado de imobilidade.

- Toxicidade crônica: mede os efeitos de substâncias químicas sobre espécies aquáticas por um período que pode abranger parte ou todo o ciclo de vida do organismo-teste. Permite avaliar os possíveis efeitos tóxicos de substâncias químicas sob exposição prolongada a concentrações sub-letais, isto é, concentrações que permitem a sobrevivência dos organismos, mas afetam suas funções biológicas, como reprodução.

Os resultados dos testes de toxicidade são analisados estatisticamente e normalmente expressos em CL, CE, CENO e CEO, conforme descrição da tabela abaixo.

Tabela 5- Expressão dos testes de toxicidade

<p>CL₅₀ Concentração Letal em 50% dos organismos.</p> <p>Concentração que causa a morte de 50% dos organismos-teste durante certo tempo de exposição.</p>	<p>CE₅₀ Concentração Efetiva em 50% dos organismos</p> <p>Concentração capaz de causar algum efeito deletério em 50% dos organismos-teste. Avalia alterações específicas de comportamento ou efeitos sub-letais, como perda de equilíbrio, paralisia, deformidades, etc.</p>
<p>CEO Concentração de Efeito Observado.</p> <p>Menor concentração do agente tóxico, que causa efeito deletério sobre os organismos, nas condições de teste.</p>	<p>CENO Maior concentração de efeito não observável</p> <p>Maior concentração de efeito não observável aos organismos teste</p>

Adaptado de ZAGATTO e BERTOLETTI, 2008.

O CENO - maior concentração de efeito não observável aos organismos teste e a menor concentração de efeito observável, são parâmetros que produzem resultados ambíguos. Para a hipótese nula, que “não há efeito na concentração aplicada”, sugere que a concentração é segura. No entanto, um efeito não estatisticamente significativo não quer dizer que não exista efeito. Por não fornecer Intervalo de Confiança (IC), que são usados para indicar a confiabilidade de estimativas, a OCDE não recomenda este parâmetro. (Porém,

é utilizado em avaliação de risco). A concentração da substância geralmente é dada em logaritmos, pois as concentrações testadas são geralmente preparadas em escala (1:1, 1:2, 1:4...).

É importante também, no estudo dos resultados, entender a curva dose-resposta. A forma desta curva é determinada pela sensibilidade média da população exposta e pela variação na sensibilidade dentro desta população, uma vez que a inclinação desta curva fornece uma estimativa desta sensibilidade (SMIT et al. 2001). Sendo assim, o uso da variação específica de sensibilidade dentro de uma população-teste pode contribuir muito mais para a derivação de fatores de segurança, os quais permitem a extrapolação de estimativas de toxicidade aguda para efeitos crônicos, do que o uso de parâmetros como a CL_{50}/CE_{50} e a CENO (SMIT et al., 2001).

A curva dose-resposta representa a relação entre a dose (ou concentração) e a proporção da população que responde com um efeito mensurável. Em geral estas curvas são sigmóides (Figura 5).

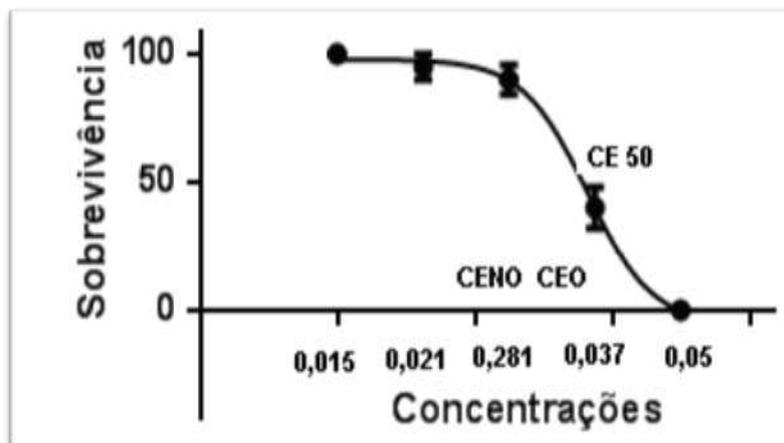


Figura 5- Curva concentração-sobrevivência (AFFF 3), com representação: CE 50, CENO e CEO.

Fonte: (Elaborado pelo autor)

Podemos ainda, avaliar condições fisiológicas ou comportamentais dos organismos testados, tais como metabolismo, consumo de oxigênio, capacidade de natação, capacidade de fuga, produção de substâncias indicadoras de estresse entre outros.

Ao se avaliar a toxicidade de um poluente, o procedimento mais

adequado é estudar seus efeitos sobre vários organismos representativos dos diferentes níveis tróficos. Porém, na impossibilidade de se realizar o trabalho com diferentes organismos, deve-se escolher, com cuidado, um bom organismo-teste. De acordo com Rand (1995), é necessário observar alguns princípios básicos ao selecionar uma espécie, tais como: a espécie deve ter sensibilidade constante e apurada, disponibilidade ao longo do ano e estabilidade genética.

Um dos objetivos da ecotoxicologia é o desenvolvimento de protocolos de testes de toxicidade que permitam definir limiares de toxicidade permissíveis com níveis de incerteza aceitáveis e que sirvam de guia para os órgãos reguladores tomarem decisões (RONCO et al., 2004).

Com a finalidade de se estimar os efeitos deletérios de substâncias tóxicas, é necessário, frequentemente, obter respostas rápidas (BARBIERI, 2007). Sendo assim, os testes de toxicidade aguda representam uma importante e confiável ferramenta para estimar as concentrações de um dado produto tóxico que provoca efeitos deletérios em determinada população ou organismo (WARD, 1982).

1.1.8 JUSTIFICATIVA

Os principais riscos que as AFFFs oferecem são sua grande capacidade de persistência e dispersão no ambiente marinho, sua afinidade por poluentes persistentes orgânicos, sua ingestão pela biota e a transferência para a teia trófica marinha. Estudo utilizando amostras de diferentes fabricantes de AFFF na China indicou amplos níveis de toxicidade aguda dessas espumas ao zebrafish (*Brachydanio rerio*).

Nesse sentido, o objeto de estudo desse trabalho são os líquidos geradores de espumas – LGE/AFFF, utilizados em combate a incêndios de classe B. A escolha das espumas comerciais AFFF deve-se ao grande impacto ambiental que seus compostos oferecem, bem como ao limitado número de estudos envolvendo a sua toxicidade no meio aquático dulcícola.

Em busca de conhecer seus efeitos deletérios ao meio aquático e, na

tentativa de contribuir com dados a respeito de sua toxicidade a organismos dulcícolas, o presente estudo, tem como objetivo principal: avaliar a toxicidade de sete marcas de espuma formadora de filme aquoso - AFFF em ambiente aquático de água doce, por meio do bioensaio para avaliação da toxicidade aguda, utilizando o microcrustáceo *Daphnia similis*. Como objetivo secundário pretende-se usar as informações para uma melhor compreensão dos efeitos da contaminação em ambientes costeiros por AFFF, além de fornecer informações básicas, para o desenvolvimento de políticas públicas voltadas para a gestão de tais poluentes em ecossistemas de água doce.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. ORGANISMO TESTE

Para este trabalho, foi escolhido o microcrustáceo da espécie *Daphnia similis*, pela facilidade de obtenção e manutenção em laboratório e principalmente por ser um bom bioindicador em toxicidade aguda, sendo utilizado há décadas, em diversos estudos de monitoramento ambiental (MU e LE BLANC, 2002).

Os ensaios foram realizados utilizando as neonatas da espécie *D. similis*, um microcrustáceo filtrador pertencente à Ordem Cladocera. Conhecido popularmente como pulga d'água, seu comprimento máximo atinge 3,5 mm, possui uma carapaça transparente bivalve. A natação é obtida pela movimentação das longas antenas, que funcionam como remos, seu ciclo de vida é curto, podendo variar de três a cinco semanas. Em condições ambientais favoráveis, reproduz-se assexuadamente por partenogênese originando uma população constituída apenas por fêmeas geneticamente idênticas à mãe. Os microcrustáceos, de uma forma geral, desempenham um papel importante na cadeia alimentar, pois se alimentam de algas e servem de alimento para consumidores secundários, como peixes e outros vertebrados. Mudanças na população e no comportamento destes organismos podem interferir em outros níveis tróficos do ecossistema aquático.

2.1.1 CULTIVO DO ORGANISMO TESTE

Alguns gêneros da família *Daphniidae* são facilmente cultivados em laboratório, possibilitando assim a obtenção de populações homogêneas, com sensibilidade constante para uso em teste de toxicidade. As condições gerais da criação, cultura ou manutenção dos organismos devem ser padronizáveis, de modo a permitir um processo comparável em outros laboratórios (ZAGATTO e BERTOLETT, 2008).

As *Daphnias* utilizadas no teste foram obtidas a partir de cultivos mantidos no Laboratório de Ecotoxicologia Prof. Caetano Belliboni na Universidade Santa Cecília – Unisant, onde as culturas de *D. similis* foram mantidas em béqueres de 2 litros com 1,5 litros de água de diluição e com 30 indivíduos no início de cada lote. A manutenção dos cultivos foi feita três vezes por semana (segunda, quarta e sexta), transferindo-se todos os organismos para um béquer limpo com água de diluição renovada, ajustada (OD, pH e condutividade) e com alimento. O meio de cultivo é composto por água natural, em quantidade adequada para atender às necessidades vitais das *Daphnias* que são alimentadas com a alga verde fresca *Pseudokirchneriella subcapitata*.

A transferência dos organismos foi feita com o auxílio de uma pipeta de Pasteur com diâmetro grande suficiente para evitar o estresse ou até mesmo danos físicos dos organismos durante o manuseio. As culturas foram mantidas em incubadoras, com intensidade luminosa de 500 a 1000 lux e com fotoperíodo de 16 horas-luz. Para as culturas de *D. similis* a temperatura da incubadora esteve em torno de 20°C (± 2).



Figura 6 – Neonata, organismo jovem de *D.similis*
Fonte: Tavares K.P. (2014).

2.1.2. AGENTES EXTINTORES DE INCÊNDIO (AEI) UTILIZADOS

Foram utilizadas sete amostras de LGE-AFFF em suas formulações comerciais, empregados no combate ao incêndio do Terminal Petroquímico de armazenamento de combustíveis da Ultracargo (abril/2015). As marcas de LGE – AFFF, fornecidas pelo IBAMA foram: AFFF1 (*Ageofoam 2133/NB*); AFFF2 (*Argus Prime AFFF 1%*); AFFF3 (*Cold Fire*); AFFF4 (*F-500 Fire*); AFFF5 (*Kidde Sintex 1% x 3%*); AFFF6 (*Kidde Sintex 3% x 6%*) e AFFF7 (*Liovac*) (Anexo A).



Figura 7- Amostra dos LGEs utilizados nos ensaios.
Fonte: (arquivo pessoal).

Todas as concentrações estoque de LGE foram diluídas a 10% em água destilada para proporcionar uma dissolução melhor desses produtos químicos.

As séries de diluições sequenciadas foram preparadas pouco antes do início do teste, em balões volumétricos, utilizando-se também de pipetas volumétricas e automáticas de 10 mL de volume. As concentrações foram diluídas em tubos de ensaio de 15 mL, a partir da concentração estoque (Ce).

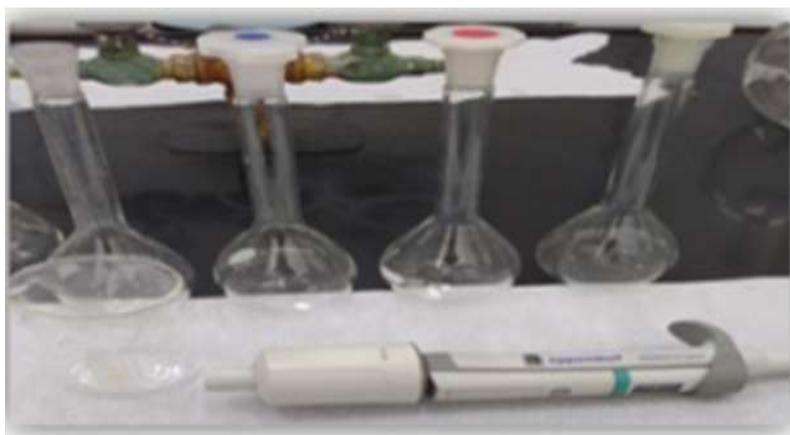


Figura – 8 Materiais utilizados no teste.
Fonte: arquivo pessoal.

2.1.3. ENSAIO DE TOXICIDADE

Os ensaios foram iniciados em janeiro de 2018 e seguiram até abril de 2019. As diluições utilizadas nos testes definitivos foram definidas a partir de ensaios preliminares conduzidos no laboratório, utilizando a razão de diluição de 10. Posteriormente essas diluições foram adequadas em fatores de diluição menores (i.e. maior precisão), dando foco para a diluição em que foi possível observar efeito. As diluições que apresentaram efeitos aos organismos estiveram entre $1 \times 10^{-6}\%$ e 0,5%.

Para a realização dos ensaios, foram utilizadas *Daphnia similis* obtidas a partir de cultivos por partenogênese mantidos no Laboratório da Universidade Santa Cecília. Os ensaios foram executados seguindo o protocolo descrito pela EPA, com adaptações a esta espécie recomendadas pela norma técnica NBR 12713 (ABNT, 2016) para *D. similis*, utilizando como *endpoint* a taxa de imobilidade após 48h de exposição.

Iniciou-se o teste com a análise da dureza da água de diluição, que deve estar entre um total de 40 a 48 mg/L de CaCO_3 . A dureza é conferida através de colorimetria com titulação de EDTA. Foi colocado na bureta solução de EDTA a 0,1 molar e em um Erlenmeyer foi colocado 100 mL da água, solução tampão e preto de ericromo, o que dá uma coloração roxa. O EDTA deve ser adicionado aos poucos e lentamente em constante agitação até que a solução tenha uma coloração azul. O pH deve estar entre 7,2 a 7,6.

Foram utilizados cinco organismos por tubo de ensaio, sendo quatro réplicas para cada concentração e também quatro réplicas para o controle.

Cada tubo de ensaio foi identificado com a diluição (%). Após o preparo das diluições, as mesmas foram inseridas em seus respectivos tubos e levadas à câmara por 10 minutos para aclimatar. Em seguida, os organismos foram inseridos na solução.

Terminada a montagem dos ensaios, foi anotada a data e horário. Em seguida, os tubos foram protegidos da luz, cobertos com filme PVC e com papel alumínio. Então, foram levados à câmara de germinação por 48 horas.

Decorrido o tempo de exposição, observou-se, a olho nu com uso de uma lâmpada fluorescente para facilitar a visualização, o número de indivíduos imóveis por concentração. Para a análise do *endpoint*, foram considerados imóveis os organismos que demonstraram incapacidade de movimentação por um período de até 15s (ausência de movimento após a agitação do recipiente).

Como procedimentos de garantia de controle de qualidade, concomitantemente a cada teste de toxicidade, foi realizado um teste com uma substância de referência (KCl) nas seguintes concentrações: 160; 240; 360; 540 e 810 mg / L.

Tabela 6 – Descrição de sistema-teste utilizado para *Daphnia similis*

Tipo de teste	Estático
Recipiente de ensaio	Tubo de 15 mL
Água de diluição	Água natural
Temperatura	20 ± 2° C
Fotoperíodo	16h: 8h (claro: escuro)
Aeração e Alimentação	Ausente
Volume da solução	10 mL
Organismos por concentração	Cinco
Expressão do resultado	CE _{50-48h}
Efeito observado	Imobilidade
Aceitabilidade do ensaio	90% de organismos móveis no controle.

2.1.4 ANÁLISE DE RESULTADOS

Os ensaios foram validados com os parâmetros físico-químicos na faixa recomendada, a sensibilidade dos organismos no intervalo e os organismos no controle de acordo com a aceitabilidade estabelecida para a metodologia de ensaio.

Após a análise dos *endpoints* dos respectivos ensaios, foram estimadas as concentrações de efeito ou letais a 50% dos organismos expostos (CE₅₀)

por meio de regressão não linear, com os respectivos intervalos de confiança a 95%, por meio do *Software GraphPad Prism*, Inc.

Os conjuntos de dados foram submetidos à avaliação de normalidade pelo teste de Kolmogorov-Smirnov e homocedasticidades pelo teste de Bartlett, utilizando também o *Software GraphPad Prism*. Sendo confirmada tal condição, os resultados dos testes de toxicidade obtidos em cada tratamento foram comparados com os respectivos controles, por análise de variância (ANOVA) de uma via seguida de teste post hoc de Dunnett. Deste modo, foram estimadas a CEO (Concentração de Efeito Observado) e a CENO (Concentração de Efeito Não Observado).

3. RESULTADOS

Os parâmetros físico-químicos analisados nos ensaios estiveram dentro dos limites recomendados, (pH 7,0 a 7,6 e dureza entre 40 e 48 mg CaCo₃/L). A taxa de sobrevivência dos controles dos organismos foi de 100% em todos os testes.

Em paralelo aos experimentos, mensalmente foram realizados ensaios de sensibilidade com cloreto de potássio (KCl) para se verificar se os organismos se encontravam em condições adequadas de serem utilizados nos ensaios de toxicidade. Os lotes utilizados estiveram dentro dos limites de sensibilidade estabelecidos para a espécie, de acordo com a carta-controle do Laboratório de Ecotoxicologia Prof. C. Belliboni – Universidade Santa Cecília, que varia de 249,62 mg/L a 390,44 mg/L, com média de EC_{50-48h} 320,03 mg/L, desvio padrão de 35,20 mg/L, e coeficiente de variação de 11% (APÊNDICE C).

Os resultados das análises estatísticas obtidas a partir do ensaio com cada agente extintor de incêndio são apresentados, na tabela a seguir.

AFFF	CENO%	CEO%	CE _{50-48h} %	DP%
------	-------	------	------------------------	-----

AFFF 1	0,021	0,028	0,027	0,002
AFFF 2	0,06	0,13	0,119	0,010
AFFF 3	0,028	0,038	0,036	0,002
AFFF 4	0,000001	0,000010	0,000011	0,0000027
AFFF 5	0,1000	0,2000	0,2300	0,0300
AFFF 6	0,25	0,5	0,604	0,06
AFFF 7	0,01	0,1	0,080	0,023

Tabela 7. Concentrações de imobilidade a 50% (CE_{50-48h}) concentrações de efeito não observável (CENO), concentrações de efeito observável (CEO) e desvio padrão (DP) obtidos a partir do teste de toxicidade agudo.

Nos testes com cada uma das espumas obtivemos os seguintes resultados: para a AFFF1 e para a AFFF3, a maior diluição que não causou efeito estatisticamente significativo aos organismos, quando comparado ao controle foi 0,021%. Na diluição 0,015817% houve ausência de toxicidade aos organismos e ocorreram 100% de imobilidade aos organismos na diluição 0,05%. Os valores obtidos de CEO para essas espumas foram 0,028% e 0,038% respectivamente, já a estimativa de CE₅₀ foi a partir de 0,027% para a AFFF1 e de 0,036% para a AFFF3. A figura abaixo apresenta as diluições testadas, com as sete espumas extintoras de incêndio que causaram efeito aos organismos, nas condições do teste.

Com a AFFF2, a maior diluição que não causou efeito estatisticamente significativo aos organismos, quando comparado ao controle foi de 0,06%, a CEO foi de 0,13%, a estimativa de CE₅₀ foi a partir de 0,119% e com a diluição 0,25% houve 100% de imobilidade aos organismos. Obtivemos para a AFFF4, CENO de 1.10^{-6} %, CEO a partir de 1.10^{-5} % e uma estimativa de CE₅₀ a partir de 11.10^{-6} %. Nas diluições 0,0001% e 0,001% ocorreu imobilidade a 100% dos organismos testados. Desde a menor diluição testada com essa espuma, já foi possível observar efeitos significativos aos organismos.

A maior diluição que não causou efeito estatisticamente significativo aos organismos testados com a AFFF5, quando comparado ao controle foi de 0,1%, a CEO foi de 0,2% e a CE₅₀ foi de 0,23%. Nas diluições 0,4% e 0,5% houve 100% de imobilidade aos organismos. Para AFFF6, a CENO foi de 0,25%, a CEO obtida foi de 0,5% e a CE₅₀ de 0,60%, ocorrendo 80% de imobilidade aos organismos na diluição 1%.

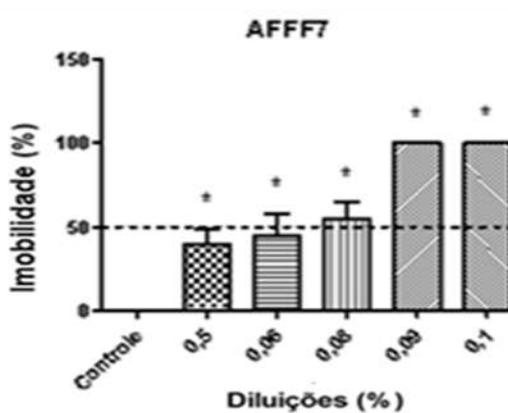
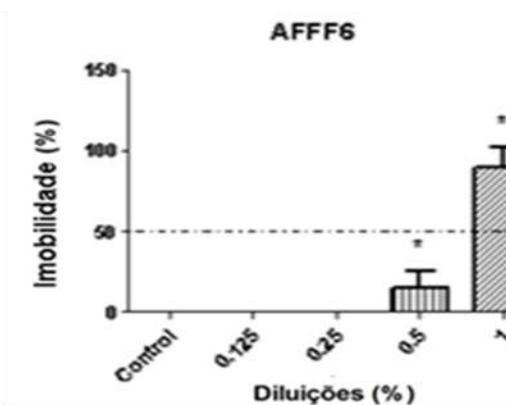
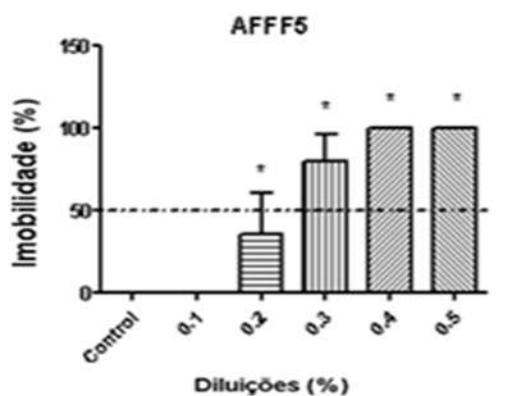
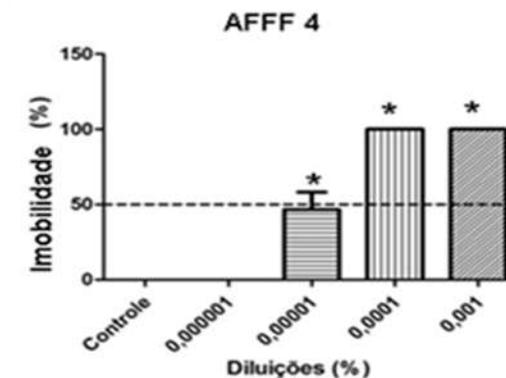
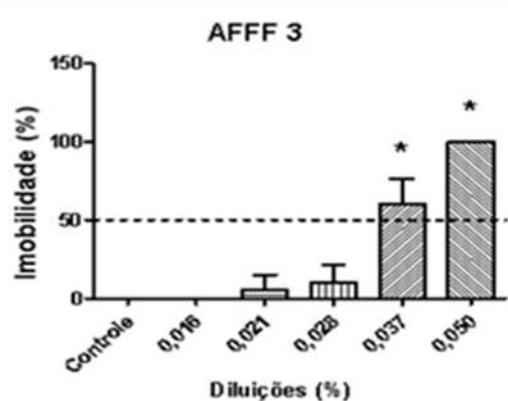
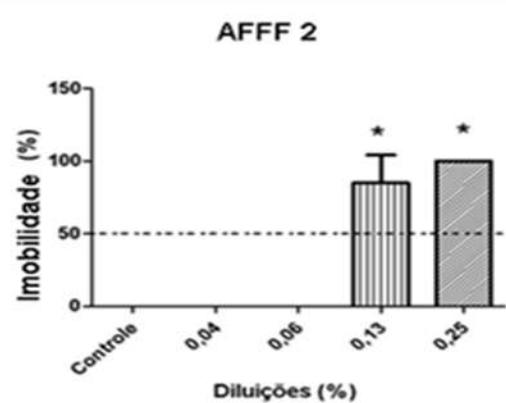
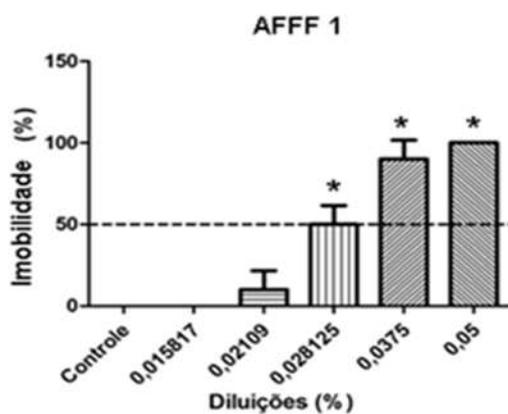


Figura 9- Gráfico das diluições que causaram efeito aos organismos teste.

No teste com a espuma AFFF7, a maior diluição que não causou efeito estatisticamente significativo aos organismos foi de 0,01%, a CEO foi de 0,1% e a estimativa de CE_{50} foi a partir de 0,08%, ocorrendo 100% de imobilidade aos organismos nas diluições 0,1% e 0,09%.

Os resultados da CE_{50-48} , obtidos nos ensaios com cada uma das substâncias testadas, demonstram que a marca de LGE/AFFF que apresentou menor toxicidade foi a *Kidde Sintex 3% x 6%*, seguida das seguintes marcas: *Kidde Sintex 1% x 3%*, *Argus Prime*, *Liovac*, *Cold Fire*, *Ageofoam* e *F-500 fire*.

A tabela abaixo apresenta, em ordem crescente de toxicidade, o resultado obtido da CE_{50-48} para cada uma das substâncias testadas, (intervalo de confiança: 95%), quanto menor o valor da CE_{50-48} , maior a toxicidade da espuma.

Tabela 8- Toxicidade dos LGEs a partir do resultado CE_{50-48}

LGE	CE_{50-48}
Kidde Sintex 3%x6%	0,604
Kidde Sintex 1%x3%	0,2300
Argus Prime	0,119
Liovac	0,080
Cold Fire	0,036
Ageofoam	0,027
F 500 Fire	0,000011

O quociente de risco (RQ) é muito importante na avaliação de risco químico. Ele é usado por autoridades reguladoras, como a EPA dos EUA, para descrever a categoria de risco de uma substância química, como na avaliação de risco ecológico de pesticidas. Um quociente de risco (RQ) é expresso pela razão (Risco = Exposição / toxicidade).

No presente estudo, o resultado do quociente de risco obtido com cada

espuma foi alto, indicando o quanto cada concentração recomendada no rótulo da espuma excedeu a diluição de referência (CE_{50-48}). No cálculo do RQ usando o valor da maior diluição de efeito não observável aos organismos testes, também obtivemos valores altos.

A tabela abaixo apresenta o RQ de cada espuma utilizada nos ensaios, comparando os resultados com a diluição recomendada pelo fabricante e também a maior diluição de efeito não observável aos organismos durante os testes.

Tabela 9- Quociente de risco (RQ) de cada espuma utilizada nos ensaios.

AFFF	RQ (%) Diluição recomendada/$CE_{(50-48)}$	RQ (%) $CENO/CE_{(50-48)}$
AFFF 1	37	1,28
AFFF 2	8	1,98
AFFF 3	27,7	1,28
AFFF 4	909	11
AFFF 5	4	2,3
AFFF 6	4,9	2,4
AFFF 7	12,5	8

4 DISCUSSÃO

As AFFFs são produzidas especificamente para o combate a incêndios, sendo assim, possui em suas formulações uma série de substâncias químicas para auxiliar na supressão do fogo. Embora os fabricantes não forneçam informações esclarecedoras sobre a toxicidade dessas formulações, sua eventual liberação tem causado efeitos deletérios ao meio ambiente, biota e sangue humano (AHRENS, 2011; DAVIS et al., 2007; GIESY e KANNAN, 2001; HANSEN et al., 2001; HIGGINS et al., 2005; HOUDE et al., 2008 e YAMASHITA et al., 2004).

Por se tratar de um novo tipo de contaminante, não estão incluídos na rotina do controle de qualidade da água. Contudo, estudos têm abordado o uso

de AFFF como origem exclusiva de PFAS. A regulamentação dos PFAS precisa ser implementada em mais países, já que sua fabricação, incluindo as alternativas fluoradas, cresce em todas as regiões do mundo com produtos mais diversificados e difíceis de caracterizar. O uso crescente de alternativas fluoradas pode elevar os níveis de produtos de degradação estáveis e perfluorados no meio ambiente e, possivelmente, também na biota e nos humanos (BLUM et al., 2015). Os PFAS de cadeia curta têm uma alta mobilidade no solo e na água, e os produtos de degradação final são extremamente persistentes. Isso resulta em uma rápida distribuição aos recursos hídricos e, conseqüentemente a contaminação (BRENDEL et al., 2018).

Weiss (2012) realizou um estudo na Alemanha, próximo a uma área de treinamento militar, com água potável de poço e encontrou 8,35 µg/L de PFOS. No estudo, as concentrações de PFOS de todas as amostras excederam o valor admissível recomendado pelo órgão de saúde alemão para água potável que é de 0,3 µg/L. Há relatos também em águas subterrâneas (MOODY, 2000), superficiais, em lagos e rios do Canadá (AHRENS, 2011; SOLLA, 2012) e biota (GEWURTZ, 2014; OAKES, 2010;).

A presença desses compostos no meio ambiente é preocupante, (OAKES, 2010), já que podem bioacumular em diversos tecidos biológicos como já constatado em sangue, fígado, rim, ovos e tecidos adiposo e muscular em peixes (AWAD, 2011; OAKES, 2010; TANIYASU, 2008), tartarugas (GIESY, 2001; SOLLA, 2012) e até seres humanos (GIESY, 2001; SOLLA, 2012).

Estudos já relatam a presença de PFOS e PFOA, substâncias utilizadas em espuma formadora de película aquosa (AFFF), em mamíferos, como leões marinhos, lontras, golfinhos e ursos polares presentes no fígado (GIESY e KANNAN 2001). Nos roedores como ratos, está presente no aparelho gastrointestinal, causando adenomas no fígado (CHANG, 2014; LAU, 2009). Em aves, como as gaivotas e albatrozes, atingem os ovos, sangue e fígado. Foi encontrado, nas águias americanas dos EUA, concentrações de PFOS de até 2570 ng/mL, (média: 360 ng/mL (GIESY e KANNAN 2001). Além disso, por analogia com surfactantes de hidrocarbonetos, os surfactantes perfluorados em AFFF vindos de águas residuais podem potencialmente fazer com que as aves

percam seus óleos naturais e conseqüentemente morram por hipotermia (STICKLEY et al., 1986). Estudos também apontaram a presença no plasma de tartarugas à jusante do aeroporto de Hamilton, em lagos do Canadá. Dentre o grupo de PFCs encontrados no plasma do réptil, 99% eram PFOS. Estão presente também em músculos de carpa, com concentração de até 300ng/g (peso molhado) (GIESY e KANNAN 2001; SOLLA, 2012).

Assim, os estudos apontam que a exposição aos PFAS, PFOS e PFOA, resulta em acumulação no sangue, sendo o fígado, o principal órgão afetado, causando sérios danos hepáticos aos seres vivos. (SUJA, 2009).

Em germinação de sementes e teste de alongamento radicular com três espécies de plantas, Alface (*Lactuca sativa*), pepino (*Cucumis sativus*) e sementes de *pak choi* (*Brassica rapa chinensis*) expostas a PFOS e PFOA, foram realizados na China. Ambos ácidos, não tiveram nenhum efeito adverso na germinação de sementes para as três espécies de plantas, mas afetou o alongamento da raiz de todas as espécies testadas. Valores EC₅₀ de alongamento radicular de 5 dias em alface ou *pak choi* expostos a PFOS variou de 99 mg/ L a 130 mg / L.

Em seres humanos, foi constatado tumores como o câncer, no fígado e rim. (MAESTRI, 2006), há também presença de PFOS e PFOA, no sangue (KANNAN, 2004) e leite materno (KARRMAN, ERICSON, BAVEL et. al, 2014).

Awad et al., (2011), realizaram um longo estudo sobre o incêndio ocorrido em um aeroporto do Canadá, em que foram liberados 22 mil litros de AFFF no entorno do aeroporto. Os testes avaliaram amostras da água e encontraram concentrações de PFOS em todas as amostras, 690 ng/L e 290 ng/L, após 3 anos e 9 anos respectivamente, demonstrando assim, a resistência à degradação e a persistência no meio ambiente dessa substância presente nas espumas extintoras.

Estudos continuam a relatar a presença de PFAS em diversas regiões do mundo, particularmente próximas a aeroportos, bases militares contra incêndios e terminais petroquímicos a partir do uso das espumas AFFF.

Entre os anos de 2000 e 2002, a 3M, principal fabricante, eliminou voluntariamente a produção de produtos envolvendo PFOS, incluindo as espumas AFFF. Em 2006, outras oito empresas também se comprometeram,

que até o final de 2015, eliminariam sua produção e o uso de produtos químicos que se degradam a PFOS.

Estudo na China, com quatro espécies de água doce, camarão verde néon (*Neocaridina denticulata*), caracol aquático (*Physa acuta*), *Daphnia magna* e *Planarian (Dugesia japonica)*, expostas aos ácidos PFOS e PFOA, indicou que *D. magna*, apresentou maior sensibilidade a PFOA em comparação com as outras espécies testadas, com EC_{50-48} de 181 mg / L. Já na exposição ao PFOS, *D. magna*, apresentou maior sensibilidade em relação ao PFOA, o EC_{50-48} foi de 63 mg/ L. Porém, a *Dugesia japonica* foi a espécie que apresentou maior sensibilidade ao referido ácido no teste (LI, 2008).

Em teste de toxicidade aguda com rotífero da espécie típica, *B. calyciflorus*, expostos aos ácidos PFOS e PFOA, produziram valores de CE_{50} de 24 horas de 61,8 mg L⁻¹ para PFOS e 150 mg L⁻¹ para PFOA, demonstrando maior sensibilidade dessa espécie ao PFOS (ZANG et.al., 2013).

Ao contrário do que apontam diversos estudos científicos, a legislação brasileira atesta AFFF 3% e 6% como um produto não tóxico e biodegradável (ABNT NBR 12615 e ABNT NBR 11830, 25/03/92). Obtivemos neste estudo, toxicidade ao referido AFFF a partir de 0,5%, considerando que a solução inicial foi diluída em 10%, isto é, diminuindo muitas vezes a concentração em % (massa de LGE/volume de água) da diluição recomendada, ainda causa toxicidade.

Os resultados obtidos no presente estudo apontam a AFFF de marca *F-500 Fire* como a formulação mais tóxica, na comparação com as demais, seguida pela *Ageofoam*, *Coldfire*, *Liovac*, *Argus Prime*, *Kidde Sintex 1% x 3%* e *Kidde Sintex 3% x 6%*, considerando os *endpoints* de imobilidade, efeito não observável e efeito observável (Tabela 8).

Obtivemos resultados de toxicidade aguda das AFFFs testadas, valores para EC_{50-48h} entre $1 \times 10^{-5}\%$ e 0,60%, demonstrando diferentes níveis de toxicidade do produto aos organismos testados. Em um estudo realizado por Zhang (2018), onde utilizou 14 amostras de diferentes fabricantes de AFFF na China, obteve valores para 96h CE_{50} de 232,57 mg / L a 5501,04 mg / L, com a maioria das amostras entre 800 mg / L e 3000 mg / L, indicando amplos níveis

de toxicidade aguda das AFFFs ao zebrafish (*Brachydanio rerio*).

Testes ecotoxicológicos, realizados por Hagenars (2011), com duas formulações de AFFFs, onde peixes marinhos juvenis (*S. maximus*) foram expostos por 14 dias a 0,1; 0,5 e 1,5 mg / L das misturas fluoro-surfactantes utilizadas no *Forafac*[®] 1157 e *Forafac*[®] 1157N. Em comparação com o PFOS, estas formulações tinham menor toxicidade e poderiam ser consideradas como uma alternativa ambientalmente mais aceitável para uso em AFFFs.

As diluições apresentadas neste estudo, bem como as que são encontradas na literatura, referem-se à estimativa de toxicidade para as diferentes marcas de AFFFs. Como observado, nos testes aqui apresentados e também na literatura, os resultados sobre a toxicidade ao organismo testado apresentaram efeitos adversos em concentrações bem menores que as recomendadas pelos fabricantes.

Todas as AFFFs testadas trazem em seu rótulo a informação de ser um composto “*environmental friendly*” (amigável do meio ambiente). Porém, os resultados do presente estudo demonstram que para que essas espumas realmente não causem toxicidade, há necessidade de estudos que visem desvendar as formulações químicas desses agentes extintores, para uma avaliação mais precisa dos riscos e da toxicidade que sua composição oferece ao meio ambiente.

Nos testes iniciais com a concentração mínima recomendada: 1% resultou em letalidade para todos os organismos, não restando nem a carapaça dos organismos-teste expostos a AFFF *Ageofoam* e *F 500 Fire Suppression*, formulações mais tóxicas. Vale ressaltar que, para as AFFF *Ageofoam*, *Cold Fire*, *Argus Prime*, *Liovac*, *Kidde Sintex 3%x6%* e *F 500 Fire*, diminuindo a concentração para 0,1% também ocorreram 100% de imobilidade aos organismos. Tais constatações demandam uma séria preocupação em relação às informações sobre a toxicidade desses compostos aos organismos aquáticos.

Os fabricantes comercializam esses produtos para aeroportos, bases militares e portos, a exemplo, temos o grave acidente ocorrido no Terminal Petroquímico no município de Santos, litoral de São Paulo em abril de 2015, em que foram utilizados mais de 61 mil litros de LGE, cujos resíduos oriundos

da mistura de diferentes marcas de espumas AFFF, (SÃO PAULO, 2015), juntamente com combustíveis dos tanques em chamas, escorreram atingindo os ecossistemas aquáticos adjacentes do SES, (figura 3) incluindo os manguezais, (CETESB, 2016), causando assim, uma enorme mortandade de peixes e invertebrados, cerca de oito mil toneladas pertencentes a cento e quarenta e duas espécies (ROTUNDO et al., 2015; VICENTINI, 2015).

O combate eficiente aos grandes incêndios tem extrema importância, a fim de manter a segurança ecológica, social e econômica. No entanto, as consequências ambientais associadas à aplicação dos AFFFs também devem ser consideradas.

A liberação de surfactantes fluorados em águas de superfície não é recomendada pelos fabricantes de LGE como rota de escoamento em águas residuais (3M COMPANY, 1999). Porém, estes são predominantemente liberados sob a forma de espuma líquida no combate a incêndios, aumentando assim, o potencial de impacto em ambientes aquáticos. Apesar disso, estudos de toxicidade utilizando organismos aquáticos, especialmente de água doce, expostos às formulações comerciais de AFFF ainda são limitados. O presente estudo é pioneiro na investigação da toxicidade de AFFF comerciais para organismos de água doce, o que evidencia a necessidade de mais estudos sobre o uso de AFFF, bem como a implementação de ações e planos para minimizar os efeitos dessas substâncias em águas superficiais. Portanto, há necessidade de um conhecimento mais apurado do comportamento ambiental desses agentes. Para tanto, novos estudos devem considerar alguns aspectos relacionados às espumas e seus princípios ativos, em especial suas composições químicas, taxas de degradação, as toxicidades dos componentes das AFFFs, seus subprodutos e seus potenciais bioacumulativos.

Dada a relevância de estudos sobre os efeitos dos PFAS em ambiente aquático dulcícola, os resultados obtidos aqui nos testes com o microcrustáceo *Daphnia similis*, fornecem dados importantes sobre as concentrações das diferentes marcas de AFFFs comercializadas e os efeitos deletérios causados a essa espécie representativa de água doce que possui relevante papel na cadeia alimentar.

5 CONCLUSÃO

Os resultados aqui obtidos, nos leva a concluir que as sete marcas de espumas AFFF utilizadas nos ensaios apresentam toxicidade aos organismos testados. Sendo que as espumas, *Kidde Sintex 3% x 6%* e a *F-500 Fire* foram as que apresentaram menor toxicidade e maior toxicidade, respectivamente, aos organismos nas condições do ensaio.

A toxicidade foi detectada em diluições muito menores que as recomendadas pelos fabricantes. Sendo assim, a liberação de resíduos de AFFFs ao meio ambiente deve ser evitada, a fim de evitar sérios riscos.

Estudos sobre as propriedades químicas e toxicológicas das AFFFs são necessários para evitar problemas ambientais globais irreversíveis. É fundamental também, que os órgãos competentes de regulamentação normativa estabeleçam protocolos de segurança desses agentes químicos em ecossistemas aquáticos a fim de preservar o meio ambiente.

6- ARTIGO SUBMETIDO

Water, Air, & Soil Pollution

Aqueous Film Foam Formings (AFFF) are very toxic to aquatic microcrustaceans

--Manuscript Draft--

Manuscript Number:	
Full Title:	Aqueous Film Foam Formings (AFFF) are very toxic to aquatic <u>microcrustaceans</u>
Article Type:	Full research paper
Keywords:	Aqueous Film Forming Foams -AFFFs; Ecotoxicology; Perfluorinated Compounds; Freshwater; <u>Daphnia similis</u>
Corresponding Author:	Luciane Maranhão Universidade Santa Cecília Cádiz, BRAZIL
Corresponding Author's Institution:	Universidade Santa Cecília
First Author:	Silvana Carmo da Silva
Order of Authors:	Silvana Carmo da Silva
	Fabio Hermes Pusceddu, <u>PhD</u>
	Denis Moledo de Sousa Abessa
	Camilo Dias <u>Seabra</u> Pereira
	Luciane Maranhão

7. REFERÊNCIAS

3M (3M COMPANY). Material Safety Data Sheet for FC-95 **Fluorad Brand Fluorochemical Surfactant**. St. Paul: 3M Company;1999.

AHRENS, L. **Polyfluoroalkyl compounds in the aquatic environment: a review of their occurrence and fate**. Journal of Environmental Monitoring. v. 13 n^o. 1 p. 20-31. 2011.

ALVES, A. C; SILVANO, J. **Avaliação da sensibilidade de *Daphnia magna Straus, 1820 (Cladóceras, Crustácea)* ao dicromato de potássio**, Revista do Instituto Adolfo Lutz v. 65 p. 59-61. 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT. **NBR 12713**. Ecotoxicologia aquática - Toxicidade Aguda Método de Ensaio com *Daphnia* spp. (Crustacea, Cladocera), ABNT, 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT. **NBR 12615**. Sistema de Combate a Incêndio por Espuma. ABNT, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT. **NBR 11830**. Líquido Gerador de Espuma de Película Aquosa (AFFF) a 3% para Uso Aeronáutico. ABNT, 1993.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT. **NBR 15511** Líquido gerador de espuma (LGE), de baixa expansão, para combate a incêndios em combustíveis líquidos. ABNT, 2008.

AWAD, E.; ZHANG, X.; BHAVSAR, S.P.; PETRO, S.; CROZIER, P.W.; REINER, E.J.; FLETCHER, R.; TITTLEMIER, S.A.; BRAEKEVELT, E. **Longterm environmental fate of perfluorinated compounds after accidental release at Toronto airport**. *Environmental Science & Technology*, v 45 n^o.19 p.8081-8089. 2011.

BARBIERI, E. **Use of oxygen consumption and ammonium excretion to evaluate the sublethal toxicity of cadmium and zinc on *Litopenaeus schmitti* (Burkenroad, 1936, Crustacea)**. W Environ Res, v 79 n^o.6 p. 641-6. 2007.

BLUM A; BALAN, S.A; SCHERINGER M.;TRIER, X.; GOLDENMAN, G.; COUSINS, I.T.; DIAMOND, M.; FLETCHER, T.; HIGGINS, C.; LIDEMAN, A.E.; PEASLEE, G.; VOOGT, P.; WANG, A.; WEBER, R. **The Madrid statement on poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs)**. Environmental Health Perspectives, v 123 n^o. 5 p. A107–111. 2015.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente (MMA). Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) **Resolução CONAMA 430**. Dispõe sobre condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em

corpos de água receptores. Publicação DOU nº 053, p. 58-63. 2011.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente (MMA). Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução nº 357, de 17/03/2005**, Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento e estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre> Acesso em: 12 mai. 2016.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente (MMA). Convenção de Estocolmo **Poluentes Orgânicos Persistentes**. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/informma/itemlist/category/113> Acesso em: 25 Jul. 2017.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente (MMA). **Plano Nacional da Implementação da Convenção de Estocolmo**. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/images/arquivo/80059/1-%20MMA> acesso em: 12 Jul. 2018.

BRENDEL, S.; FETTER, E.; STAUDE, C.; VIERKE L.; ENGLER, A.B; **Short-chain perfluoroalkyl acids: environmental concerns and a regulatory strategy under REACH**. Environ Sci Eur. V.30 nº.1 p. 9. 2018.

BUTENHOFF, J.; COSTA, G.; ELCOMBE, C.; FARRAR, D.; HANSEN, K.; IWAI, H.; JUNG, R.; KENNEDY, G.JR.; LIEDER, P.; OLSEN, G.; THOMFORD, P. **Toxicity of ammonium perfluorooctanoate in male cynomolgus monkey after oral dosing for 6 months**. Toxicological Sciences, v. 69, nº. 1, p. 244–257. 2002.

CHANG, E.T.; ADAMI, H. O.; BOFFETTA, P.; COLE, P.; STARR, T.B.; MANDEL, J.S. **A critical review of perfluorooctanoate and perfluorooctanesulfonate exposure and cancer risk in humans**, Critical Reviews in Toxicology, v 44 nº 1, p.1-81. 2014.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. CETESB. **Ultracargo paga 16 milhões de Multas por danos ambientais**, 2016. Disponível em: <http://cetesb.sp.gov.br/blog/2016/03/18/> Acesso em: 24 Out. 2017.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. CETESB. **Sistema Estuarino Santos-São Vicente - Relatório técnico**. 2001.

COSTA, C.R.; O LIVI, P.; BOTTA, C.M.R.; ESPINDOLA, C. L. G. **A Toxicidade em Ambientes Aquáticos: discussão e métodos de avaliação**. Química Nova, v.31 nº.7 p. 1820-1830. 2008.

DALTIN, D. **Tensoativos química, propriedades e aplicações**. Disponível em: <http://www.usp.br/massa/2014/qfl2453/pdf/Tensoativos-livrodeDecioDaltin-Capitulo1.pdf> Acesso em 25 Jul. 2017. 2012. p.16

DAVIS K. L.; AUCOIN, M. D.; LARSEN, B. S.; KAISER, M. A.; HARTTEN, A.S. **Transport of ammonium perfluorooctanoate in environmental media near a fluoropolymer manufacturing facility.** Chemosphere, v. 67 n^o.10 p. 2011–2019. 2007.

EN 1568 (EUROPEAN NORM). **Fire extinguishing media - Foam concentrates: Specification for low expansion foam concentrates for surface application to water immiscible/miscible liquids.** 1st ed. Oxford: Fire Industry Association / European Standard, 2000.

FIGUEREDO R. C. R.; RIBEIRO, F. A., & SABADINI, E. **Ciências de Espumas Aplicação na Extinção de Incêndios.** Química Nova, v. 22 n^o.1 p. 126-130. 1999.

FOLHA DE SÃO PAULO. **Plataforma da Petrobras é interditada na bacia de Campos,** 10 de Fevereiro de 2011.

GEWURTZ S.B, BHAYSAR S.P, PETRO S, MAHON C.G.; ZHAO, X.; MORSE, D.; REINER, E. J.; TITTLEMIER, S. A.; BRAEKEVELT, E.; DROUILLARD, K. **High levels of perfluoroalkyl acids in sport fish species downstream of a firefighting training facility at Hamilton International Airport, Ontario, Canada.** Environment International. v. 67, n^o 1, p.1–11. 2014.

GIESY J.P.; KANNAN K. **Global distribution of perfluorooctane sulfonate and related compounds in wildlife.** Environmental Science and Technology n^o35 p. 1339–1342. 2001.

GIFEL. 1998. **Breve descritivo do sinistro em um tanque de óleo diesel na REPLAN da refinaria da Petrobrás em Paulínia/SP.** Disponível em www.gifel.com.br/lisref/Paulinea.htm Acesso em 11 de junho de 2017.

GOLDSTEIN, G.; BERTOLETTI, E. ; ZAGATTO, P.A. **Procedimentos para Utilização de Testes de Toxicidade no Controle de Efluentes Líquidos,** Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB): São Paulo, 1990.

GOOGLE Inc. 2018. **Google Maps.** Disponível em <http://maps.google.com> Acesso em 10 ago. 2018.

GUANG-GUO YING. **Fate, behavior and effects of surfactants and their degradation products in the environment.** Australia Environment International v 32 p. 417-431. 2006.

HAGENAARS, A.; MEYER, I.J.; HERZKE, D.; PARDO, B.G.; MARTINEZ, P.; WEM, C.; PABON, M. J. J.; KNAPEN, D. **The search for alternative aqueous film forming foams (AFFF) with a low environmental impact: Physiological and transcriptomic effects of two Forafac® fluorosurfactants in turbot.** Aquatic toxicology, v 104 n^o. 3, p. 168-176. 2011.

HARDELL, E.; KAARMAN A.; BAVEL B.; BAO, J.; CARLBERG, M.; HARDELL, L. **Case-control study on perfluorinated alkyl acids (PFAAs) and the risk of prostate cancer.** *Environment International*, v 63 p.35-39. 2014.

HIGGINS, C. P.; FIELD, J. A.; CRIDDLE, C. S.; LUTHY, R.G. **Quantitative determination of perfluorochemicals in sediments and domestic sludge.** *Environmental Science and Technology*, v. 39, nº. 11 p. 3946–3956. 2005.

HOUDE, M.; CZUB, G.; SMALL, J. M.; BACKUS, S.; WANG, X.; ALAEE, M.; MUIR, D. C. G. **Fractionation and bioaccumulation of perfluorooctane sulfonate (PFOS) isomers in a Lake Ontario food web.** *Environmental Science and Technology*, v. 42, nº. 4, p. 9397–9403. 2008.

KANNAN, K.; CORSOLINI, S.; FALANDYSZ, J.; FILLMANN, G.; KUMAR, K.S.; LOGANATHAN, B.G.; MOHD, M.A.; OLIVERO, J.; WOUWE, N.V.; YANG, J.H.; ALDOUS, K.M. **Perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in human blood from several countries.** *Environmental Science and Technology*, v. 38 nº. 17 p. 4489–4495. 2004.

KIM, S. K.; KANNAN, K. **Perfluorinated acids in air, rain, snow, surface runoff, and lakes: relative importance of pathways to contamination of urban lakes.** *Environmental Science and Technology*, v 41 nº. 24, p. 8328–8334. 2007.

KLEIN, R. **Focus on foam.** *Fire Engineering Journal and Fire Prevention* v 1 nº.1 p. 40–42. 2004.

LAU, C., LINDSTROM, A.B., SEED, J. **Perfluorinated chemicals 2008, PFAA Days II meeting report and highlights.** *Reproductive Toxicology*, v 27, nº. 1 p. 429–434. 2009.

LI, MEI-HUI. **Toxicity of Perfluorooctane Sulfonate and Perfluorooctanoic Acid to Plants and Aquatic Invertebrates.** *Environmental Toxicology* DOI 10.1002. 2008.

MAESTRI, L.; NEGRI, S.; FERRARI, M.; GHITTORI, S.; FABRIS, F.; DANESINO, P.; IMBRIANI, M. **Determination of perfluorooctanoic acid and perfluorooctanesulfonate in human tissues by liquid chromatography/single quadrupole mass spectrometry;** *Pubmed.gov US National Library of Medicine National Institute of Health* v 20 nº.18 p. 2728-34. 2006.

MAGALHÃES D.P. & FERRÃO FILHO, A.S. **A Ecotoxicologia como Ferramenta no Biomonitoramento de Ecossistemas Aquáticos,** FIOCRUZ, Rio de Janeiro. *Oecol. Bras.*, v 12 nº. 3 p. 355-381. 2008.

MANAHAN, STANLEY E. **Ambiental** – Tradução Félix Nonnenmacher; revisão técnica Wilson de Figueiredo Jardim 9ª edição Porto Alegre: Bookman, 2013,

222p.

MOODY, C. A.; FIELD, J. A. **Determination of perfluorocarboxylates in groundwater impacted by fire-fighting activity.** Environmental Science & Technology, v. 33 n^o. 16 p. 2800-2806. 1999.

MOODY, C.A.; FIELD, J.A. **Perfluorinated surfactants and the environmental implications of their use in fire-fighting foams.** Environmental science & technology, v 34 n^o. 18 p. 3864-3870. 2000.

MOODY, C. A.; HEBERT, G. N.; STRAUSS, S. H.; FIELD, J. A. **Occurrence and persistence of perfluorooctanesulfonate and other perfluorinated surfactants in groundwater at a fire-training area at Wurtsmith Air Force Base, Michigan, USA.** Journal of Environmental Monitoring, v. 5, n^o. 2 p. 341–345. 2003.

MONTAGNELLI, R.N. **Incêndios de petróleo e pretoquímicos: biorremediação de áreas afetadas.** Rio Claro: Unesp 2015. 267-p. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciências Biológicas - Microbiologia Aplicada, Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, UNESP. Rio Claro, 2015.

MU, X.; LE BLANC, G. **Environmental antiectodysteroids alter embryo development in the crustacean *Daphnia magna*.** *Journal of Experimental Zoology Bannerv* v 292 n^o. 1.3 p. 287-292. 2002.

NFPA (NATIONAL FIRE PROTECTION ASSOCIATION). **Fire Protection Handbook**, 17th ed. Quincy: NFPA, 1991.

NFPA (NATIONAL FIRE PROTECTION ASSOCIATION). **Standard for low-, medium-, and high-expansion foam**, 11th ed. Quincy: NFPA, 2005

OAKES, K. D.; BENSKIN, J. P.; MARTIN, J. W.; INGS, J.S.; HEINRICHS, J.Y.; DIXON, G.D; SERVOS, M.R. **Biomonitoring of perfluorochemicals and toxicity to the downstream fish community of Etobicoke Creek following deployment of aqueous film-forming foam.** Aquatic Toxicology, v. 98 n^o. 2 p. 120–129. 2010.

ORGANISATION FOR ECONOMIC COOPERATION AND DEVELOPMENT. OECD. **Co-operation on existing chemicals, hazard assessment of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and its salts.** Environment Directorate. Joint meeting of the chemicals committee and the working party on chemicals, pesticides and biotechnology. ENV/JM/RD(2002)17/FINAL, 21 November 2002; <http://www.oecd.org/env/ehs/risk-assessment/2382880> Acesso em: 10 Jul. 2018.

ORGANISATION FOR ECONOMIC COOPERATION AND DEVELOPMENT. OECD. 2007. **Results of survey on production and use of PFOS, PFAS and PFOA, related substances and products/mixtures containing these**

substances. Disponível em: <http://search.oecd.org/officialdocuments/display>
Acesso: mar. 2017.

RAND, GARY M. **Fundamentals Of Aquatic Toxicology: Effects Environmental Fate and Risk Assessment**, 2ed. Ed. Taylor & Francis. 1995, p.37.

RONCO, A.; BAEZ, M. C. D.; GRANADOS, Y. P. **Em Ensayos Toxicológicos y Métodos de Evaluación de Calidad de Aguas - Estandarización, Intercalibración, Resultados y Aplicaciones**; Morales, G. C., ed.; Centro Internacional de Investigaciones para el Desarrollo: Ottawa, 2004. cap.1.

ROTUNDO, M.M.; LARANJEIRA, M.E; CARDOSO, G.S.; GAMA, L.M.; SOUZA, U.P.; FERREIRA, F.C.; BARRELLA, W.; RAMIRES, M; CLAUZET, M; PETRERE JÚNIOR, M. (2015). **Incêndio na área portuária de Santos (SP): impacto sobre a diversidade de peixes.** *In: Anais XII CONGRESSO DE ECOLOGIA DO BRASIL*, São Lourenço, MG. 2015.

RUPPERT, E. E.; FOX, R. S.; BARNES, R. D. **Zoologia dos Invertebrados** 6 ed., São Paulo: Roca, 1996, p 670-750.

RUPPERT, W. H.; VERDONIK, D. P.; HANAUSKA, C. H. **Environmental impact of firefighting foams.** Baltimore: Hughes Associates Inc.2005.

SAITA, N.; HARADA, K.; INOUE, K.; SASAKI, K.; YOSHINAGA, T.; KOIZUMI, A. **Perfluorooctanoate and perfluorooctane sulfonate concentrations in surface water in Japan.** *Journal of Occupational Health*, v. 46, nº. 1 p. 49–59. 2004.

SANTAPORTAL. Disponível em: <http://santaportal.com.br/> Acesso em: 24 Out. 2018.

SÃO PAULO. Ministério Público - Grupo de Atuação Especial de Defesa do Meio Ambiente - GAEMA Núcleo III - Baixada Santista. **Portaria nº 28/2015.** Disponível em: http://www.mpsp.mp.br/portal/pls/portal!/PORTAL.wwwpob_page. Acesso: 20/12/2018.

SARDQVIST, S. **Water and other extinguishing agents.** 4ªed. Swedish Rescue Services Agency Karlstad. 2002.

SCHERINGER M.; TRIER, X.; COUSINS, I. T.; VOOGT, P.; FLETCHER, T.; ZHANYUM, W.; WEBSTER, T. F. **Helsingør statement on poly- and perfluorinatedalkyl substances (PFASs).** US.National Library of Medicine National Institutes of Health. *Chemosphere* nº.114 p. 337-9. 2014.

SECRETARIADO DA CONVENÇÃO DE ESTOCOLMO. Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente Casa Internacional do Meio Ambiente: **Os nove novos Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs)**, 2010. Disponível em:

<http://simat.mma.gov.br/acomweb/Media/Documentos/> Acesso em: 18 Fev. 2018.

SMIT, E.; LEEFLANG, P.; GOMMANS, S.; BROEK, J.; MIL, S.; WERNARS, K. **Diversity and Seasonal Fluctuations of the Dominant Members of the Bacterial Soil Community in a Wheat Field as Determined by Cultivation and Molecular Methods**. Applied and Environmental Microbiology. v.10.1128/AEM.67.5 p. 2284-2291.2001.

SOLLA, S.R.; SILVA, A.O.; LETCHER, R.J. **Highly elevated levels of perfluorooctane sulfonate and other perfluorinated acids found in biota and surface water downstream of an international airport, Hamilton, Ontario, Canada**. Environment international, v 39 n^o. 1 p. 19-26. 2012.

STICKLEY, A. R. J.; TWEDT, D. J.; HEISTERBERG, J. F.; MOTT, D. F.; GLAHN, J. F. **Surfactant spray system for controlling blackbirds and starlings in urban roosts**. Wildlife Society Bulletin, v. 14, n. 4, p. 412-418, 1986.

SUJA, F.; PRAMANIK, B.K.; ZAIN, S.M. **Contamination, bioaccumulation and toxic effects of perfluorinated chemicals (PFCs) in the water environment: areview paper**. Water Science and Technology, v 60 n^o 6 p. 1533 - 1544. 2009.

SUNDERLAND E.M.; HU, S.C.; DASSUNÇÃO, C.; TOKRANOV, A. K.; WAGNER, C. C.; ALLEN, J. G. **A review of the pathways of human exposure to poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) and present understanding of health effects**:Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology. v. 29 n^o.2 p.131-147. 2018.

TANIYASU, S.; KANNAN, K.; YEUNG, L. W. Y.; KWOK, K. Y.; LAM, P. K. S.; YAMASHITA, N. **Analysis of trifluoroacetic acid and other shortchain perfluorinated acids (C2-C4) in precipitation by liquid chromatography-tandem mass spectrometry: comparison to patterns of long-chain perfluorinated acids (C5-C18)**. Analytica Chimica Acta, v. 619 n^o. 2 p. 221-230. 2008.

TAVARES, L.P., **Avaliação da toxicidade de nanopartículas de óxido de cobre e de óxido de cromo para Daphnia similis e Brachionus calyciflorus**, Alfenas: UFAL, 2014. 50p. Dissertação (Mestrado) Programa de Pós Graduação em Ecologia e Tecnologia Ambiental. Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, MG, 2014.

TÉCNICA SEGURANÇA EM RISCO. Disponível em: <http://www.risco.com.br/NL/MOL/08/Espumas> Acesso em: 14 Nov. 2018.

TON, S.S.; CHANG, S.H.; HSU, L.Y.; WANG, M.H.; WANG, K.S. **Evaluation of acute toxicity and teratogenic effects of disinfectants by Daphnia magna embryo assay**. Environmental Pollution n^o.168 p. 54-61. 2012.

USEPA, **Ecological Effects Test Guidelines, OPPTS 850.1010 Aquatic Invertebrate Acute Toxicity Test, Freshwater Daphnids.** Cornelius I Weber, **Environmental Monitoring and Support Laboratory**, US Environmental Protection Agency, Cincinnati.OH, EPA 712-C-96-114, 1996, p1-8.

USEPA. **Methods for Measuring the Acute Toxicity of Effluents and Receiving Waters to Freshwater and Marine Organisms.** Fifth edition, 2002, 266p.

VICENTINI, R.A, **O outro lado do incêndio da Ultracargo.** Disponível em: <http://www.portogente.com.br/noticias/meio-ambiente> Acesso 05 Dez. 2017.

WARD G.S, PARRISH P.R. **Manual of methods in Aquatic Environment Research.** Part. 6. Toxicity tests. FAO Fish Tesch Pap n^o.185 1982, 23p.

WEISS O, WIESMULLER G.A, BUNTE, A.; GOEN, T.; SCHMIDT, C.K.; WILHELM, M.; HOLZER,J. **Perfluorinated compounds in the vicinity of a fire training area – human biomonitoring among 10 persons drinking water from contaminated private wells in Cologne, Germany.** International Journal of Hygiene and Environmental Health. v. 215 n^o. 2 p. 212–215. 2012.

YAMASHITA, N.; KANNAN, K.; TANIYASU, S.; HORII, Y.; OKAZAWA, T.; PETRICK, G.; GAMO, T. **Analysis of perfluorinated acids at parts-perquadrillion levels in seawater using liquid chromatography-tandem mass spectrometry.** Environmental Science and Technology, v. 38 n^o. 21 p. 5522-5528. 2004.

ZAGATTO, P. A & BERTOLETTI, E. **Ecotoxicologia Aquática: princípios e aplicações,** São Carlos: Rima. 2^a edição, 2008, p. 1-36.

ZHANG, L.; NIU, J.; LI, YANG.; WANG, Y.; SUN, D. **Evaluating the sub-lethal toxicity of PFOS and PFOA using rotifer *Brachionus calyciflorus*,** Environmental Pollution, 180 34 - 40. 2013.

ZHANG, X.; ZHIMING, B.; XUECHENG, F.; CHENG, H.; LISHUAI, J. **Acute toxicity of aqueous film forming foam (AFFF) to zebrafish (*Brachydanio rerio*),** Earth and Environmental Science, v. 199 n^o. 03 p. 1755-1315. 2018.

APÊNDICE

APÊNDICE A – Parâmetros físico-químicos dos ensaios para *D. similis*

Parâmetros	Diluições (%) ColdFire
------------	------------------------

	Controle	0,015817	0,02109	0,0281	0,0375	0,05
pH	7,26	7,26	7,26	7,26	7,26	7,26
OD (mg/L)	5,2	5,2	5,2	5,2	5,2	5,2
Dureza	43	43	43	43	43	43

Parâmetros	Diluições (%) F-500 Fire					
	Controle	0,000001	0,00001	0,0001	0,001	
pH	7,19	7,19	7,19	7,19	7,19	7,19
OD (mg/L)	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Dureza	41	41	41	41	41	41

Parâmetros	Diluições (%) Ageofoam					
	Controle	0,015817	0,02109	0,0281	0,0375	0,05
pH	7,52	7,52	7,52	7,52	7,52	7,52
OD (mg/L)	7,1	7,1	7,1	7,1	7,1	7,1
Dureza	40	40	40	40	40	40

Parâmetros	Diluições (%) Kidde Sintex 3% x 6%					
	Controle	0,125	0,25	0,5	1	
pH	7,26	7,26	7,26	7,26	7,26	7,26
OD (mg/L)	5,2	5,2	5,2	5,2	5,2	5,2
Dureza	43	43	43	43	43	43

Parâmetros	Diluições (%) Kidde Sintex 1% x 3%					
	Controle	0,125	0,25	0,5	1	
pH	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6
OD (mg/L)	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7
Dureza	44	44	44	44	44	44

Parâmetros	Diluições (%) Argus Prime				
	Controle	0,125	0,25	0,5	1
pH	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6
OD (mg/L)	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7
Dureza	44	44	44	44	44

Parâmetros	Diluições (%) Liovac AFFF					
	Controle	0,05	0,06	0,08	0,09	0,1
pH	7,4	7,4	7,4	7,4	7,4	7,4
OD (mg/L)	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4
Dureza	44	44	44	44	44	44

APÊNDICE B – Volume correspondente a cada diluição de LGE utilizada nos ensaios.

Kidde Sintex 3% e 6%

Diluição nº	Diluição %	Solução	Avolumar para
1	1%	10 mL do estoque de 10%	100 mL
2	0,5%	50 mL de solução 1	100 mL
3	0,25%	50 mL de solução 2	100 mL
4	0,125%	50 mL de solução 3	100 mL

F- 500 Fire

Diluição nº	Diluição	Solução	Avolumar para
1	0,001%	0,01 mL do estoque de 10%	100 mL
2	0,0001%	10 mL de solução 1	100 mL
3	0,00001%	10 mL de solução 2	100 mL
4	0,000001%	10 mL de solução 3	100 mL

Cold Fire e Ageofoam

Diluição nº	Diluição	Solução	Avolumar para
1	0,05%	1 mL do estoque de 10%	200 mL
2	0,0375%	150 mL de solução 1	200 mL

3	0,028125%	150 mL de solução 2	200 mL
4	0,02109%	150 mL de solução 3	200 mL
5	0,015817%	150 mL de solução 4	200 mL

K. Sintex 1% x 3%

Diluição nº	Diluição	Solução	Avolumar para
1	0,5%	10 mL do estoque de 10%	200 mL
2	0,4%	160 mL de solução 1	200 mL
3	0,3%	150 mL de solução 2	200 mL
4	0,2%	133,3 mL de solução 3	200 mL
5	0,1%	100 mL de solução 4	200 mL

Argus Prime

Diluição nº	Diluição	Solução	Avolumar para
1	0,25%	2,5 mL do estoque de 10%	100 mL
2	0,125%	50 mL de solução 1	100 mL
3	0,0625%	50 mL de solução 2	100 mL
4	0,03125%	50 mL de solução 3	100 mL

Liovac AFFF

Diluição nº	Diluição	Solução	Avolumar para
1	0,1%	0,5 mL do estoque de 10%	50 mL
2	0,09%	0,45 mL do estoque de 10%	50 mL
3	0,08%	0,4 mL do estoque de 10%	50 mL
4	0,06%	0,3 mL do estoque de 10%	50 mL
5	0,05%	0,25 mL do estoque de 10%	50 mL

APÊNDICE C – Sobrevivência (%) dos organismos expostos às AFFFs no teste

Diluição	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Réplica 4
		AFFF 1		
Controle	100	100	100	100
0,015817%	100	100	100	100
0,02109%	100	100	80	80
0,028125%	40	40	60	40
0,0375%	20	20	0	0
0,05%	0	0	0	0
		AFFF 2		
Controle	100	100	100	100
0,03125%	100	100	100	100

0,0625%	100	100	100	100
0,125%	20	40	0	0
0,25%	0	0	0	0

AFFF 3

Controle	100	100	100	100
0,015817%	100	100	100	100
0,02109%	80	100	100	100
0,028125%	100	80	80	100
0,0375%	40	40	60	20
0,05%	0	0	0	0

AFFF 4

Controle	100	100	100	100
0,000001%	100	100	100	100
0,00001%	60	60	60	40
0,0001%	0	0	0	0
0,001%	0	0	0	0

Diluição	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Réplica 4
AFFF 5				
Controle	100	100	100	100
0,1%	100	100	100	100
0,2%	100	60	40	60
0,3%	20	0	20	40
0,4%	0	0	0	0
0,5%	0	0	0	0

AFFF 6

Controle	100	100	100	100
0,125%	100	100	100	100
0,25%	100	100	100	100
0,5%	80	100	80	80
1%	0	20	20	0

AFFF 7

Controle	100	100	100	100
0,05%	60	40	80	60
0,06%	60	60	80	20
0,08%	20	40	60	60
0,09%	0	0	0	0
0,1%	0	0	0	0

APÊNDICE D – Carta controle dos ensaios com *D. similis*

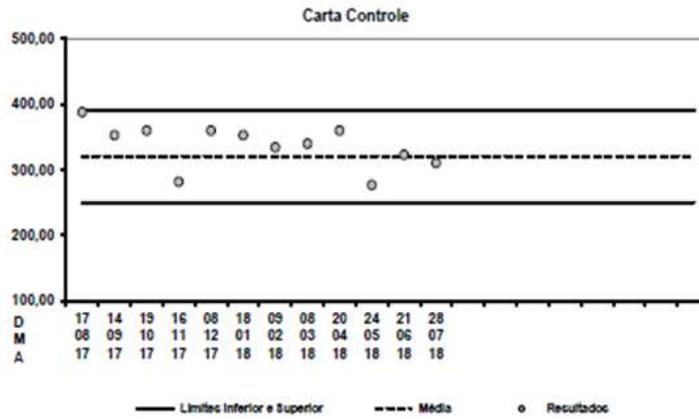


Organismo - teste: *Daphnia similis*
 Método empregado: ABNT NBR 12713
 Substância de referência: Cloreto de potássio

Data de atualização: 28/07/2018

Dados dos testes de sensibilidade utilizados no cálculo da carta controle										
DATA	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4	Teste 5	Teste 6	Teste 7	Teste 8	Teste 9	Teste 10
Resultado	318,77	370,87	310,27	321,20	306,10	363,86	350,76	279,50	338,76	262,17
DATA	Teste 11	Teste 12	Teste 13	Teste 14	Teste 15	Teste 16	Teste 17	Teste 18	Teste 19	Teste 20
Resultado	312,37	306,31	374,90	354,13	276,59	279,05	318,45	267,19	329,28	360,00

Dados estatísticos obtidos na carta controle				
MÉDIA mg/L	DESVIO PADRÃO	LIMITE INFERIOR	LIMITE SUPERIOR	COEFICIENTE DE VARIAÇÃO (%)
320,03	35,20	249,62	390,44	11



ANÁLISE CRÍTICA:


 Eng. Aldo Ramos Santos


 Fernando Sanzi Cortez

ANEXO**ANEXO A – Volumes de LGEs utilizado no incêndio da Ultracargo**


MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE
INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS
Superintendência do Ibama no Estado de São Paulo - SP
Escritório Regional de Santos/Sp
Av. Cel Joaquim Montenegro, Nº 297 Canal 06, Santos - SP
CEP: 11035-001 e (13) 3227-5773, 3227-5776
www.ibama.gov.br

OF 02027.000773/2016-99 ESREG SANTOS/SP/IBAMA

Santos, 30 de março de 2016.

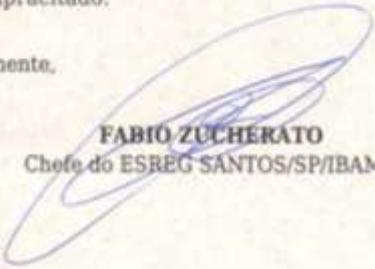
Ao Senhor
Denis Moledo de Souza Abessa
Professor da Unesp Univ Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho
Pça Infante Dom Henrique, s/n
SAO VICENTE - SAO PAULO
CEP.: 11330900

Assunto: Informações sobre Incêndio Tequimar - Ultracargo

Senhor Professor,

1. Considerando que as análises ambientais do incêndio no Tequimar - Ultracargo, ocorrido em abril de 2015, vem sendo realizadas pelo Núcleo de Estudos em Poluição e Ecotoxicologia Aquática da UNESP-CLP por solicitação deste IBAMA, encaminhamos como subsídio técnico informação referente ao volume de espumas utilizado durante o combate ao incêndio supracitado.

Atenciosamente,


FABÍO ZUCHERATO
Chefe do ESREG SANTOS/SP/IBAMA

IBAMA pag. 1/1 30/03/2016 - 14:53



DIGITALIZADO

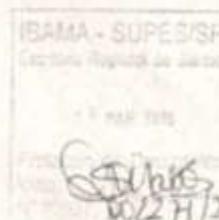
Santos, 09 de março de 2016.
MA UC E n.º 19/2016

Ao

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS
Superintendência do IBAMA no Estado de São Paulo - SP
Escritório Regional de Santos/SP
Av. Cel Joaquim Montenegro, 297 - Casal 06 - Santos/SP

Atm.: Sr. Fábio Zucherato
Chefe da ESREG SANTOS/SP/IBAMA

Ref.: OF 02027.000273/2016-57 ESREG SANTOS/SP/IBAMA



TERMINAL QUÍMICO DE ARATU S.A. - TEQUIMAR ("TEQUIMAR"), companhia com sede na Via Matoin, s/n, Porto de Aratu, Candeias/BA e filial na Avenida Engenheiro Augusto Barata sem número, no Distrito Industrial de Alemoa, Santos/SP, inscrita no CNPJ/ME sob o nº 14.688.220/0011-36, em atendimento à solicitação feita através do ofício supracitado, vem esclarecer o que se segue:

- I. Os volumes de cada líquido gerador de espuma ("LGE") utilizados para o combate ao incêndio durante todo o evento foram os seguintes:

Líquido Gerador de Espuma	Volume adquirida
Argus Prime - 2BE AFB 1% HCTP1	2.200 litros
AGEO FOAM 2133 NB	
Cold Fire - Fire Suppressing	4.500 litros
Kidde Sintex AFFF ARG 1%3%	11.400 litros
Kidde Sintex AFFF ARC 3%6%	11.400 litros
Llovac AFB HC AR 3 3 (Miracema)	26.170 litros
FS00 Fire Suppressing AG	4.000 litros

Cabe esclarecer que não se tem notícia sobre o volume utilizado do LGE identificado como AGEO FOAM 2133 NB, uma vez que o referido produto foi cedido por alguma(s) das empresas que

1



participem dos Planos de Auxílio (PAM do Porto de Santos, PIE/ABTL, PAM de Cubatão ou PAM do ABC) e imediatamente disponibilizado ao Corpo de Bombeiros para gestão das medidas adotadas no combate ao incêndio.

ii. A ordem de aplicação das espumas, incluindo aplicações concomitantes, foi definida e gerida pelo Corpo de Bombeiros do Estado de São Paulo, sendo que cabia ao TEQUIMAR somente disponibilizar o material para uso. Desta forma, não é possível ao TEQUIMAR informar qual foi a sequência definida entre 02/04/15 e 10/04/15 para o consumo LGE, uma vez que havia mais de uma frente de combate.

Se não o que havia para informar neste momento, o TEQUIMAR se mantém à disposição para quaisquer esclarecimentos adicionais que se façam necessários.

Atenciosamente,

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Márcia de Oliveira Fandiño".

TERMINAL QUÍMICO DE ARATU S.A. - TEQUIMAR

Márcia de Oliveira Fandiño
Coordenadora de Meio Ambiente - SSMAQ