ISSN: 2594-6153

Toxicidade de Líquidos Geradores de Espuma (Lge) ao Ambiente Aquático Através Do Bioensaio Utilizando *Daphnia similis.*

Silvana Carmo da Silva, Fabio Hermes Pusceddu, Camilo Dias Seabra Pereira, Luciane Alves Maranho

Universidade Santa Cecília-Santos-SP, Brasil.
Programa de Pós-Graduação em Sustentabilidade de Ecossistemas Costeiros e Marinhos – Universidade Santa Cecília (ECOMAR)

Email: silv.carmo@hotmail.com

Resumo: Os compostos perfluorados integram uma classe de substâncias com propriedades químicas que têm recebido grande atenção devido aos seus efeitos adversos à biota, principalmente no ambiente aquático. O uso de líquidos geradores de espuma (LGE) tem sido relacionado à contaminação ambiental, seguindo o manuseio, armazenamento e uso, em especial, no combate a incêndios de classe B. Estudos associaram o uso de LGE a efeitos tóxicos provenientes de seus compostos perfluorados ao ecossistema aquático, o que levou a Convenção de Estocolmo restringir seu uso. No Brasil, apesar do uso em grande escala, não há dados do uso ou comercialização anual desse produto. Esse estudo avaliou a toxicidade de algumas marcas de LGE empregadas no incêndio do Terminal Aratu/Tequimar em 2015, através da aplicação de bioensaios agudos utilizando o microcrustáceo dulcícola *Daphnia similis*. As diluições ambientalmente seguras para esta espécie são muito abaixo daquelas recomendadas nos rótulos dos produtos. Este estudo fornece informações básicas para o desenvolvimento de políticas públicas voltadas para uma gestão dos poluentes LGE em ecossistemas de água doce.

Palavras-chave: Espuma Formadora de Película Aquosa, Toxicidade, Ecossistema Aquático Dulcícola, *Daphnia*.

Toxicity of Aqueous Film Forming Foams (AFFF) in Aquatic Environment Through Bioassay using *Daphnia similis.*

Abstract: Perfluorinated compounds are a class of substances with chemical properties which received great attention because of their adverse effects on biota, especially in the aquatic environment. The use of aqueous film-forming foam (AFFF) has been related to environmental contamination, following the handling, storage and use, especially in class B firefighting. Studies have associated the use of AFFF to toxic effects from its 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 the annual use or commercialization of this product. This study evaluated the toxicity of some brands of AFFF used in the Aratu / Tequimar Terminal fire in 2015, through the application of acute bioassays using the microcrustacean *Daphnia similis*. Environmentally safe dilutions for this species are well below those recommended on product labels. This study provides basic information for the development of public policies for the management of AFFF pollutants in freshwater ecosystems.

Keywords: Aqueous Film Forming Foam, Toxicity, Aquatic Ecosystem, *Daphnia.*

Introdução

Os principais Agentes Extintores de Incêndios (AEI), utilizado no combate ao fogo, são a água, espuma aquosa, gases inertes e pós-químicos. As espumas com capacidade de gerar um filme aquoso é exclusividade dos Líquidos Geradores de Espuma (LGE), compostos perfluorados (PFC) cujo seu principal agente é o ácido perfluoroctano sulfônico - PFOS [7]. Diversos estudos realizados têm mostrado uma distribuição global de PFOS e fluoreto de perfluoroctanossulfonato - PFOA [17] persistentes no meio ambiente [4,10] e que possuem propriedades de acumulação no tecido adiposo de organismos vivos [10].

Considerando o perfil de risco transmitido através do Comitê de Revisão de Poluentes Orgânicos Persistentes, a Convenção de Estocolmo decidiu restringir a produção e uso intencionais, incluindo o PFOS e o PFOA no Anexo B da Convenção. No Brasil, não há dados oficiais sobre uso ou comercialização anual de LGE em combate a incêndios. Apesar do uso em grande escala para essa finalidade, como os que ocorreram na plataforma de Petróleo Cherne II, em Campos (RJ) em 2011, no Terminal Petroquímico Aratu/Tequimar, em Santos (SP) em 2015, [11] e na Refinaria do Planalto Paulista (Replan), em Paulínia (SP) em 2018 [8], não há estudos sobre sua toxicidade em água doce. Sabe-se que, a exemplo do combate ao incêndio ocorrido no município de Santos/SP, os resíduos oriundos da mistura dos LGEs, tem como destino os ecossistemas aquáticos adjacentes, representando assim, grande risco ambiental.

Objetivo

Avaliar a toxicidade de quatro marcas de LGE em ambiente aquático dulcícola através de bioensaio agudo utilizando o microcrustáceo *Daphnia similis*.

Material e métodos

Para o início das diluições, foi usada uma solução estoque de cada LGE já diluídas a 10% de água destilada, para concentração inicial (Ci). As LGEs comerciais testadas foram: Kidde Sintex $3\%_X6\%$, Ageofoam, Coldfire, F-500 Fire. Inicialmente foram testadas as diluições recomendadas pelos fabricantes e então diluições mais baixas a fim de encontrar a Concentração Efetiva em 50% dos organismos expostos (CE_{50}), maior concentração de efeito não observável aos organismos teste (CENO) e a Concentração de Efeito Observado (CEO).

O organismo teste utilizado foi a *D. similis.* Para os bioensaios, foram utilizados cinco neonatas por tubo de ensaio, sendo quatro réplicas para cada diluição e quatro réplicas para o controle-água (salinidade 6, pH 7,2 e dureza 42). Em seguida, os tubos foram protegidos da luz, com papel alumínio e levados à câmara de germinação por 48 horas. Após às 48h de exposição, os

frascos foram observados e contado o número de organismos imóveis e móveis. 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). Seguindo o protocolo descrito por OECD (2004) e pela norma técnica NBR 12713 (ABNT, 2016b) para *D. similis.*

Os resultados foram analisados utilizando o *Software GraphPad Prism Inc*®, por meio de regressão não linear com os intervalos de confiança a 95%. Os conjuntos de dados foram submetidos à avaliação de normalidade pelo teste de Kolmogorov-Smirnov e homocedasticidade pelo teste de Bartlett. Sendo confirmada tal condição, os resultados 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.

Resultados

Os resultados obtidos apontam a F-500 Fire como a formulação de maior toxicidade, seguido pela Ageofoam, Coldfire e Kidde Sintex 3% e 6% (Tabela 2).

Tabela 2. Concentrações de mortalidade a 50% ($CE5_0$) concentrações de efeito não observável (CENO), concentrações de efeito observável (CEO) e desvio padrão (DP) obtidos a partir do teste de toxicidade agudo utilizando *Daphnia similis*.

LGE	CENO%	CEO%	CE_{50} %	DP%
Kidde Sintex 3% x 6%	0,250	0,500	0,356	0,040
Ageofoam	0,021	0,028	0,027	0,002
Cold Fire	0,028	0,038	0,048	0,004
F-500 Fire	0,000001	0,000010	0,000011	0,0000027

Discussão

Todas as LGE testadas trazem em seu rótulo a informação de ser um composto "*environmental friendly*". Porém, nossos resultados mostram que para que essas espumas realmente não sejam tóxicas, a diluição dessas espumas deve ser muito mais alta do que aquela recomendada pelos fabricantes: 1%, 3% e 6%. Os fabricantes comercializam esses produtos para aeroportos, bases militares e portos sem atestar, de fato, os fatores de biodegradabilidade e toxicidade desses produtos, que muitas vezes tem como destino final o ambiente aquático.

A liberação de surfactantes fluorados em águas de superfície não é recomendada pelos fabricantes de LGE como rota de escoamento em águas residuais [1]. Porém, estes são predominantemente liberados sob a forma de espuma líquida em incêndios, aumentando assim, o potencial de impacto em ambientes aquáticos. Por se tratar de um novo tipo de contaminante,

não estão incluídos na rotina do controle de qualidade da água. Estudos têm abordado o uso de LGE como origem exclusiva de PFAS em águas subterrâneas [12], potável [19], superficiais [3,16] e biota [13,9]. A presença desses compostos no meio ambiente é preocupante [13] já que podem bioacumular em diversos tecidos biológicos como já constatado em sangue, fígado, rim, ovos e tecidos adiposo e muscular em peixes [13,4,18], tartarugas [10,16] e até seres humanos [10,16].

Conclusões

O presente estudo aporta informações sobre a toxicidade destes compostos a fim de propor ferramentas para o biomonitoramento e inclusão de limites ambientais seguros na legislação ambiental, estabelecendo as bases do conhecimento sobre os impactos ambientais de LGE em ambientes aquáticos. Cabe aos órgãos competentes de regulamentação normativa estabelecer níveis seguros desses agentes químicos em ecossistemas aquáticos a fim de preservar o meio ambiente.

Agradecimentos

Ao apoio recebido da equipe do laboratório de Ecotoxicologia *Prof. Caetano Belliboni* na Universidade Santa Cecília – Unisanta.

Referências bibliográficas

1. 3M (3M Company). Material Safety Data Sheet for FC-95 Fluorad Brand Fluorochemical Surfactant. St. Paul: 3M Company;1999.
2. ABNT NBR 12713 (2016b) Ecotoxicologia aquática - Toxicidade Aguda Método de Ensaio com *Daphnia* spp. (Crustacea, Cladocera).
3. Ahrens L. Polyfluoroalkyl compounds in the aquatic environment: a review of their occurrence and fate.(2011). Journal of Environmental Monitoring, v. 13, n. 1: 20-31.
4. Awad E, Zhang X, Bhavsar SP, Petro S, Crozier PW, Reiner EJ, Fletcher R, Tittlemier SA, Braekevelt E. Longterm environmental fate of perfluorinated compounds after accidental release at Toronto airport. *Environmental Science & Technology.* (2011). *45* (19), 8081-8089.
5. CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente). Resolução nº 357, de 17/03/2005.
6. Convenção de Estocolmo – Poluentes Orgânicos Persistentes. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/informma/itemlist/category/113-convencao-de-estocolmo-poluentes-organicos-persistentes > Acesso em: 25 Jul. 2017.
7. Daltin D. Tensoativos química, propriedades e aplicações. 1ª reimpressão (2012) pág.16 Ltda. Acesso em 25 Jul. 2017. Disponível em: http://www.usp.br/massa/2014/qfl2453/pdf/Tensoativos-livrodeDecioDaltin_Capitulo1.pd
8. Figueiredo RCR, RIBEIRO, FA, & SABADIN E. Ciências de Espumas - Aplicação na Extinção de Incêndios. (1999). Química Nova; v. 22 (1), 126-130.

9 .Gewurtz SB, Bhavsar SP, Petro S, Mahon CG, Zhao X, Morse D, Reiner EJ, Tittlemier SA, Braekevelt E, Drowllard K. High levels of perfluoroalkyl acids in sport fish species

downstream of a firefighting training facility at Hamilton International Airport, Ontario, Canada. Environment International. (2014). v. 67, n. 1, p. 1–11.

10. Giesy JP, Kannan K. Global distribution of perfluorooctane sulfonate and related compounds in wildlife. *Environmental Science and Technology. (2001)* (*35),* 1339–1342.
11. Martins R. G1. Globo Santos e região. Acesso em: 30/04/2017. Disponível em: http://g1.globo.com/sp/santosregiao/noticia/2015/04/aposfogodiminuir-novo-vazamento-aumenta-chamas-eincendio-continua.html.
12. Moody CA, Field JA. Perfluorinated surfactants and the environmental implications of their use in fire-fighting foams. *Environmental science & technology*. (2000)*34* (18), 3864-3870
13. Oakes KD, Benskin JP, Martin JW, Ings JS, Heinrichs JY, Dixon DG, Servos MR. Biomonitoring of perfluorochemicals and toxicity to the downstream fish community of Etobicoke Creek following deployment of aqueous film-forming foam. Aquatic Toxicology. (2010). v. 98, n. 2, p. 120–129.
14. OECD Guideline for Testing of Chemicals (2004) *Daphnia* sp. Acute Immobilization test.
15. 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/82caa7c7-e777-4082-8.pdf> Acesso em: 18 Fev. 2018.
16. Solla SR, Silva AO, Letcher RJ. 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*. (2012) *39*(1), 19-26.
17. Suja F, Pramanik BK, Zain SM.Contamination, bioaccumulation and toxic effects of perfluorinated chemicals (PFCs) in the water environment: areview paper. *Water Science and Technology*. (2009) *60* (6), 1533 - 1544.
18. Taniyasu S, Kannan K, Yeung LWY, Kwok KY, Lam PKS, 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. (2008) v. 619, n. 2, p. 221-230.
19. Weiss O, Wiesmuller GA, Bunte A, Goen T, Schmidt CK, 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. (2012) v. 215, n. 2, p. 212–215.