

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo desta Dissertação de Mestrado será disponibilizado somente a partir de 20/08/2018.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Instituto de Biociências - Campus do Litoral Paulista



Avaliação da toxicidade de Agentes Extintores de Incêndios em
misturas com Gasolina: contribuição para o estudo do incêndio
no Terminal Petroquímico da Ultracargo (Santos, SP, Brasil)

GABRIELA DANIEL

São Vicente – SP
2018

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE
MESQUITA FILHO”**

Instituto de Biociências - Campus do Litoral Paulista

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIODIVERSIDADE AQUÁTICA

Avaliação da toxicidade de Agentes Extintores de Incêndios em
misturas com gasolina: contribuição para o estudo do incêndio no
Terminal Petroquímico da Ultracargo (Santos, SP, Brasil)

Gabriela Daniel

Orientador: Dr. Denis Moledo de Souza Abessa

Dissertação apresentada à Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita filho" Campus do Litoral Paulista, para obtenção do título de Mestre em Ciências, área de Biodiversidade Aquática, pelo Programa de Pós Graduação em Biodiversidade Aquática.

**São Vicente – SP
2018**

574.5222 Daniel, Gabriela
D221 Avaliação da toxicidade de Agentes Extintores de Incêndios em misturas com Gasolina: contribuição para o estudo do incêndio no Terminal Petroquímico da Ultracargo (Santos, SP, Brasil) / Gabriela Daniel. - São Vicente, 2018.
81 p.: il, figs., gráfs.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Campus do Litoral Paulista - Instituto de Biociências.
Orientador: Denis Moledo de Souza Abessa

1. Ecotoxicologia. 2. Impacto ambiental. 3. Compostos perfluorados. 4. Agentes extintores de incêndio. I. Título.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca da UNESP
Campus do Litoral Paulista



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus do Litoral Paulista



CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Avaliação da Toxicidade de Agentes Extintores de Incêndios em misturas com gasolina: contribuição para o estudo do incêndio no Terminal Petroquímico da Ultracargo (Santos, SP, Brasil)

AUTORA: GABRIELA DANIEL

ORIENTADOR: DENIS MOLEDO DE SOUZA ABESSA

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestra em BIODIVERSIDADE AQUÁTICA, área: BIODIVERSIDADE pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. DENIS MOLEDO DE SOUZA ABESSA
Instituto de Biociências - Câmpus do Litoral Paulista / UNESP

Dr. BAUER RODARTE DE FIGUEREDO RACHID
BR Ambiental / BR Ambiental

Prof. Dr. CAMILO DIAS BEABRÁ PEREIRA
Departamento de Ciências do Mar - Campus Baixada Santista / UNIFESP

São Vicente, 20 de fevereiro de 2018

*“O homem é parte da natureza, e sua guerra
contra a natureza é inevitavelmente uma
guerra contra si mesmo.”*

Rachel Carson

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que participaram das experiências e aprendizados vividos durante esses dois anos.

Aos meus pais e ao meu irmão por todo o carinho, apoio, por compreenderem meus momentos de ausência e sempre acreditarem em mim. A minha sobrinha Helena, você se tornou a luz dos meus dias!

Da mesma forma agradeço meus amigos, aos antigos e aos que fiz durante o mestrado, pela paciência, companheirismo em todos os momentos, sou muito grata por ter vocês em minha vida!!!

Ao Prof. Dr. Denis Abessa pela orientação e as valiosas contribuições para esse estudo, agradeço muito pela confiança e oportunidade.

Aos funcionários e professores da UNESP/CLP pela competência e auxílio em diversos momentos.

A família NEPEA por toda ajuda em laboratório, pelas diversas conversas produtivas, além de todos os momentos de descontração, sempre muito valiosos e energizantes.

Aos queridos da equipe do laboratório de ecotoxicologia (Lecotox) da Universidade Santa Cecília, pela parceria, prestatividade de sempre e diversas contribuições.

Aos colegas do laboratório LETAL da Universidade de Aveiro, pela receptividade e por toda ajuda com as misturas. E a Profa. Dra. Susana Loureiro, pela supervisão do estágio, por ceder o espaço e pelos conhecimentos repassados para a realização dessa pesquisa.

Ao IBAMA e ao Corpo de Bombeiros do Estado de São Paulo pelo fornecimento das amostras e informações a respeito do incêndio.

A FAPESP pelo financiamento da pesquisa no país (processo nº 2016/04768-9) e no exterior – BEPE (processo nº 2017/04461-2).

Muito obrigada!

LISTA DE ABREVIACÕES

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

AEI – Agentes Extintores de Incêndios

AFFF – *Aqueous Film-Forming Foam* (Espuma formadora de filme aquoso)

ASTM - *American Society for Testing and Materials*

CA - Concentração de Adição

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

CI₅₀ - Concentração que causou inibição em 50% dos organismos

CL₅₀ – Concentração que causou 50% de letalidade aos organismos

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

DL - *Dose Level-dependent* (Dependente da Dose)

DR - *Dose Ratio* (Dependente do Químico)

EFSA – European Food Safety Authority

FIG - Fração Insolúvel da Gasolina

FSG – Fração Solúvel da Gasolina

HPA - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

IA - Ação Independente

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis

IT - Isolantes Térmicos

LGE – Líquido Gerador de Espuma

MoA - Modo de Ação

OECD - *Organisation for Economic Co-operation and Development*

PFCA - Ácidos Carboxílicos Perfluorados

PFC - Compostos Perfluorados

PFOA- Ácido Perfluorooctanóico

PFOS - Ácido Perfluorooctano Sulfônico

PFSA - Ácido Sulfônico Perfluorado

SES - Sistema Estuarino de Santos

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Liberação dos gametas dos indivíduos adultos de <i>Echinometra lucunter</i> ; (A) macho e (B) Fêmea.....	19
Figura 2 - Larva de <i>Echinometra lucunter</i> em estágio pluteus. (Foto: Valéria Prósperi; Maria Milena de Araújo).....	21
Figura 3 - (A) Eclosão de cistos de <i>Artemia</i> sp. e (B) Náuplio após 48h de eclosão.....	22
Figura 4 - (A) Indivíduo adulto de <i>Daphnia similis</i> . Foto: Daniel Domingues/Eduardo Bertoletti; (B) Cultivo em condições controladas de <i>Daphnia similis</i>	24
Figura 5 - Combate ao Incêndio ocorrido no Terminal Petroquímico da Ultracargo em 2015, liberação de grande volume de LGE - AFFF e Isolantes Térmicos, Santos –SP. Foto: Diego Lameiro/ Corpo de Bombeiros da PMESP.....	28
Figura 6 - Taxa média do desenvolvimento embrio-larval (%) e os respectivos desvios padrões de <i>Echinometra lucunter</i> exposto a Fração Solúvel da Gasolina após 42h.....	29
Figura 7 - Taxa média de sobrevivência (%) e os respectivos desvios padrões de <i>Artemia</i> sp. exposta a Fração Solúvel da Gasolina após 48h.....	30
Figura 8 - Taxa média de organismos móveis (%) e os respectivos desvios padrões de <i>Daphnia similis</i> exposta a Fração Solúvel da Gasolina após 48h.....	33
Figura 9 - Desenho Experimental dos testes com misturas de <i>D. similis</i> com as concentrações das soluções testes (%) dos compostos; (A) Cold Fire com Fração Solúvel da Gasolina (FSG); (B) Ageofoam com FSG; (C) Kidde Sintex 1% com FSG.....	39
Figura 10 - Desenho Experimental dos testes com misturas de <i>Artemia</i> sp. com as concentrações das soluções testes (%) dos compostos; (A) Cold Fire com Fração Solúvel da Gasolina (FSG); (B) Ageofoam com FSG; (C) Kidde Sintex 1% com FSG.....	39
Figura 11 - Representação gráfica (2D) da exposição de <i>Daphnia similis</i> ao Cold Fire e a FSG em mistura binária, mostrando um ajuste aos Modelos de Concentração - CA (A) e Ação Independente - IA (B) e seus desvios.....	43

Figura 12 - Representação gráfica (2D) da exposição de <i>Daphnia similis</i> ao Ageofoam e a FSG em mistura binária mostrando um ajuste aos Modelos de Concentração - CA (A) e Ação Independente - IA (B).....	44
Figura 13 - Representação gráfica (2D) da exposição de <i>Daphnia similis</i> ao Kidde Sintex 1% e a FSG em mistura binária mostrando um ajuste aos Modelos de concentração - CA (A) e seus desvios; e Ação Independente - IA (B).....	45
Figura 14 - Representação gráfica (2D) da exposição de <i>Artemia</i> sp. ao Cold Fire e a FSG em mistura binária, mostrando um ajuste aos Modelos de Concentração – CA (A) e Ação Independente - IA (B) e seus desvios.....	46
Figura 15 - Representação gráfica (2D) da exposição de <i>Artemia</i> sp. ao Ageofoam e a FSG em mistura binária mostrando um ajuste aos Modelos de Concentração – CA (A) e Ação Independente – IA (B).....	48
Figura 16 - Representação gráfica (2D) da exposição de <i>Artemia</i> sp. ao Kidde Sintex 1% e a FSG em mistura binária mostrando um ajuste aos Modelos de Concentração - CA (A) e seus desvios; e Ação Independente - IA (B).....	49
Figura 17 - Localização da região de Santos - São Vicente e o Sistema Estuarino. Fonte: Google maps.....	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resumo das condições do sistema-teste utilizado para <i>Echinometra lucunter</i>	20
Tabela 2 - Resumo das condições do sistema-teste utilizado para <i>Artemia</i> sp.....	23
Tabela 3 - Descrição do sistema-teste utilizado para <i>Daphnia similis</i>	25
Tabela 4 - Concentrações de inibição a 50% dos embriões de <i>Echinometra lucunter</i> (CI _{50-42h}) e Concentrações de Efeito não Observável (CENO) e de Efeito Observável (CEO) dos Agentes Extintores de Incêndios.....	26
Tabela 5 - Concentrações Letais a 50% de <i>Artemia</i> sp. após 48h de exposição (CL _{50-48h}) e Concentrações de Efeito não Observável (CENO) e de Efeito Observável (CEO) dos Agentes Extintores de Incêndios.....	27
Tabela 6 - Concentrações de imobilidade a 50% de <i>D. similis</i> (CE _{50-48h}), Concentrações de Efeito não Observável (CENO) e Concentrações de Efeito Observável (CEO), dos Agentes Extintores de Incêndios.....	28
Tabela 7 - Parâmetros de referência dos modelos CA e IA.....	41

RESUMO

Em episódios de emergências ambientais, principalmente em incêndios causados por compostos inflamáveis, a extinção do fogo utilizando apenas água apresenta limitações. Como alternativa, nos últimos anos surgiram Agentes Extintores de Incêndios - AEI. Em 2015 no município de Santos, um grave incêndio ocorreu em tanques de gasolina e etanol. Para a extinção do fogo, foram utilizadas grandes quantidade de AEI que juntamente com os combustíveis dos tanques escorreram para os ecossistemas aquáticos adjacentes. Apesar do amplo uso desses compostos, há falta de informação sobre a composição e toxicidade das formulações, de modo que os Compostos Perfluorados (PFC) são relatados como o princípio ativo dessas substâncias. Assim, o objetivo foi avaliar os efeitos tóxicos dos diferentes AEI utilizados no incêndio e a Fração Solúvel da Gasolina (FSG) em testes isolados e em misturas. Os testes isolados foram realizados com *Echinometra lucunter*, *Artemia* sp. e *Daphnia similis*. Os testes com misturas foram realizados com *Artemia* sp. e *D. similis* utilizando os modelos conceituais de Concentração de Adição (CA) e Ação Independente (IA) com os desvios de Sinergismo, Antagonismo, DL (dependente da dose) e DR (dependente do químico). Para *E. lucunter* os resultados de CI_{50-42h} foram de 0,11% para FSG e estiveram entre 0,0002 a 0,01% para AEI; para *Artemia* sp. os valores de CL_{50-48h} foram de 0,11% para FSG e variaram entre 0,02 e 0,2% para AEI. Para *D. similis* as CE_{50-48h} foram de 1,10% para FSG e estiveram entre 0,03 a 0,3% para AEI. Para as misturas, todos os testes foram significativamente ajustados aos modelos de referência; em alguns casos apresentando desvios, indicando ações antagônicas ou sinérgicas. Para *Artemia* sp., foram identificados efeitos antagônicos e sinérgicos, dependendo das concentrações e das combinações dos químicos; para *D. similis* observou-se efeitos aditivos, antagônicos e sinérgicos, também considerando fatores de concentração e combinação de cada químico na mistura. Assim, o estudo forneceu informações sobre os efeitos desses compostos no ambiente, tanto isolados quanto em misturas binárias.

Palavras-chave: AFFF; Ecotoxicologia; Emergência Química; Impacto ambiental; LGE; Misturas.

ABSTRACT

In environmental emergencies, and special in those caused by flammable compounds, extinguishing fires by using only water has some limitations, requiring the use of Fire Suppression Agents (FSA). In 2015, a severe fire occurred in gasoline and ethanol tanks from a petrochemical plant located in the Santos city. To combat that fire, lots of FSA were diluted in estuarine and applied on the tanks resulting in an “effluent” containing fuels and FSAs. There is a lack of information about the toxicity of FSA’s commercial formulations, but the major active principles in these formulations are the Perfluorinated Compounds (PFCs). The aim of this study was evaluate the toxic effects of different FSAs and Gasoline Water Soluble Fraction (GWSF) in isolated and binary mixtures tests. The isolated analyses were performed with *Echinometra lucunter*, *Artemia* sp. and *Daphnia similis*. The mixture tests were performed with *Artemia* sp. and *D. similis*, using the conceptual models for CA and IA with deviations as synergism, antagonism, DL (*Dose Level-dependent*) and DR (*Dose Ratio*). The toxicity of isolated compounds to *E. lucunter* showed IC_{50-42h} was 0.11% for GWSF and values ranging from 0.0002 to 0.01% for FSA; to *Artemia* sp. LC_{50-48h} was 0.11% for GWSF and values ranging from 0.02 to 0.2% for FSA. To *D. similis* EC_{50-48h} was 1.10% for GWSF and ranged from 0.03 to 0.3% for FSA. For mixture responses, all tests were significantly adjusted to CA (Concentration Addition) and IA (Independent Action) models, and in some cases the results showed deviations, indicating antagonistic or synergistic interactions. For *Artemia* sp. antagonistic and synergistic effects occurred, depending on the concentrations and combinations of the chemicals. *D. similis* showed additive, antagonistic and synergistic effects, in this case was also considering concentration and combination of each chemical in the mixture. This study provided information on the effects of these compounds in the environment, in isolated forms or binary mixtures.

Keywords: AFFF; Chemical Emergency; Ecotoxicology; Environmental Impact; LGE; Mixtures.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	I
LISTA DE ABREVIACÕES.....	II
LISTA DE FIGURAS.....	III
LISTA DE TABELAS.....	V
RESUMO	VI
ABSTRACT.....	VII
1. INTRODUÇÃO	10
2. OBJETIVO	15
3. Capítulo I – Ensaios de Toxicidade com Substâncias Isoladas.....	16
3.1. MATERIAIS E MÉTODOS.....	16
3.1.1. Substâncias Utilizadas	16
3.1.1.1. Agentes Extintores de Incêndios (AEI)	16
3.1.1.2. Fração Solúvel da Gasolina (FSG)	17
3.1.2. Ensaios de Toxicidade.....	18
3.1.2.1. <i>Echinometra lucunter</i>	18
3.1.2.2. <i>Artemia</i> sp.....	21
3.1.2.3. <i>Daphnia similis</i>	23
3.1.3. Análise dos Resultados.....	25
3.2. RESULTADOS.....	25
3.2.1. Agentes Extintores de Incêndios.....	26
3.2.1.1. <i>Echinometra lucunter</i>	26
3.2.1.2. <i>Artemia</i> sp.....	27
3.2.1.3. <i>Daphnia similis</i>	27
3.2.2. Fração Solúvel da Gasolina.....	28
3.2.2.1. <i>Echinometra lucunter</i>	28
3.2.2.2. <i>Artemia</i> sp.....	29
3.2.2.3. <i>Daphnia similis</i>	29
3.3 DISCUSSÃO.....	30
3.4. CONCLUSÃO	37
4. Capítulo II – Ensaios de Toxicidade com Misturas Binárias	38
4.1. MATERIAIS E MÉTODOS.....	38
4.1.1. Substâncias Utilizadas	38

4.1.1.1. Agentes Extintores de Incêndios (AEI)	38
4.1.1.2. Fração Solúvel da Gasolina (FSG)	38
4.1.2. Ensaio com misturas binárias.....	38
4.1.3. Análise dos Resultados.....	40
4.2. RESULTADOS.....	41
4.2.1. <i>Daphnia similis</i>	42
4.2.1.1. Cold Fire.....	42
4.2.1.2. Ageofoam.....	43
4.2.1.3. Kidde Sintex 1%.....	44
4.1.1. <i>Artemia</i> sp.	45
4.1.1.1. Cold Fire.....	45
4.1.1.1. Ageofoam.....	47
4.1.1.1. Kidde Sintex 1%.....	48
4.3. DISCUSSÃO.....	49
4.4. CONCLUSÃO.....	52
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	53
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	54
Apêndice I – Parâmetros físico-químicos dos ensaios isolados com AEI e FSG para <i>Echinometra lucunter</i>	63
Apêndice II - Parâmetros físico-químicos dos ensaios isolados com AEI e FSG para <i>Artemia</i> sp.....	65
Apêndice III - Parâmetros físico-químicos dos ensaios isolados com AEI e FSG para <i>Daphnia similis</i>	67
Apêndice IV – Resultado dos ensaios com as substâncias de referência.....	69
Apêndice V – Parâmetros físico-químicos dos ensaios com misturas de AEI e FSG para <i>Artemia</i> sp.....	70
Apêndice VI - Parâmetros físico-químicos dos ensaios com misturas de AEI e FSG para <i>Daphnia similis</i>	73
Apêndice VII – Resultados dos ensaios de <i>Daphnia similis</i> com os modelos de referência CA e IA utilizando o MIXTOX.....	76
Apêndice VIII - Resultados dos ensaios de <i>Artemia</i> sp.com os modelos de referência CA e IA utilizando o MIXTOX.....	77

1. INTRODUÇÃO

A expansão e a diversificação das atividades industriais trouxeram inúmeros benefícios para o desenvolvimento tecnológico, econômico e social, determinando enormes mudanças na forma de produção e consumo mundial. No entanto, centrais de armazenamento de produtos químicos, instalações industriais e especialmente os setores petroquímicos contribuíram no aumento e na gravidade de episódios de acidentes ambientais, exibindo um número elevado de explosões e incêndios nas últimas décadas (CHANG; LIN, 2006).

Em episódios de emergências ambientais como incêndios de grandes proporções, o combate ao fogo utilizando apenas água não é recomendado; essa abordagem apresenta algumas limitações, como a dificuldade na penetração no material em combustão devido à sua tensão superficial. Além disso, em virtude da sua baixa viscosidade, a água pode escorrer rapidamente pela superfície e em casos de incêndios causados por líquidos inflamáveis, os jatos de água podem ocasionar o extravasamento do material em combustão, e com isso, alastrar ainda mais o incêndio (FIGUEREDO et al., 1999).

Com a evolução da tecnologia, nos últimos anos foram desenvolvidas alternativas a fim de aumentar a eficiência no combate a incêndios (SÄRDQVIST, 2002). Retardantes de chama à base de PBDE (éteres de difenilas polibromadas) e seus congêneres passaram a ser empregados de modo a prevenir incêndios (PESTANA et al., 2008). Além disso, ao tratar de incêndios de alta complexidade, principalmente os causados por substâncias inflamáveis e líquidos voláteis (Classe B), tem sido requerido o uso de Agentes Extintores de Incêndios (AEI) mais eficientes, como os Líquidos Geradores de Espumas (LGE) (BOURGEOIS et al., 2015), e mais recentemente os Isolantes Térmicos (IT).

Essas formulações comerciais tem sido utilizadas em escala mundial para o combate a incêndios em indústrias (KISH et al., 2008), aeroportos (AWAD et al., 2011), florestas (BOULTON et al., 2003), instalações militares (BACKE et al. 2013), áreas portuárias e tanques de armazenamento de combustíveis (MARTINS, 2015). Nesses casos, os AEI mais comumente utilizados são do tipo LGE - AFFF (*Aqueous Film Forming Foams*) que formam espumas com um fino filme aquoso, proporcionando um recobrimento contínuo e o resfriamento da superfície do material em combustão,

suprimindo e impedindo o reinício do fogo (FIGUEREDO et al., 1999); e os Isolantes Térmicos, que por sua vez possuem maior capacidade de resfriamento, pois penetram no material em combustão e possuem agentes encapsuladores de fogo que proporcionam uma diminuição de temperatura mais efetiva, dessa forma extinguindo e detendo o reinício das chamas. Além disso, esses compostos têm a capacidade de reduzir a densidade da fumaça gerada pelo incêndio (HTC, 2013; CFTB, 2017).

Apesar da ampla utilização dos LGE e IT, as informações a respeito da composição química desses compostos não são fornecidas pelas empresas que comercializam tais produtos. Sabe-se que essas formulações comerciais incluem um conjunto de substâncias químicas, como solventes, diferentes classes de surfactantes fluorados e compostos aditivos (MOODY; FIELD, 2000; PLACE; FIELD, 2012). Diversos estudos relatam que esses produtos baseiam-se especialmente em compostos perfluorados (PFC) (MOODY; FIELD, 2000; KISH et al., 2008; BADUEL et al., 2017). Essas são substâncias que possuem forte polaridade na ligação de carbono-flúor, favorecendo assim a estabilidade das moléculas químicas (KEY, 1997), de modo que essa propriedade química pode estar associada à longa vida dos PFC (BOUDREAU et al., 2003).

Dentre o grupo dos PFC, destacam-se os PFOS (ácido perfluorooctano sulfônico) e os PFOA (ácido perfluorooctanóico), os quais são as últimas formas de degradação dos PFC (MONTAGNOLLI, 2015). Esses compostos apresentam alta persistência nos ecossistemas, com ocorrência em diversos compartimentos ambientais, incluindo locais remotos (SUJA et al., 2009). Em adição aos relatos de sua presença no ambiente, diversos estudos reportaram o potencial tóxico desses químicos aos organismos aquáticos (HAN; FANG, 2010; HUANG et al., 2010), bem como a bioacumulação em diversos grupos de animais, como répteis (SOLLA et al., 2012), mamíferos (GIESY; KANNAN 2001; KANNAN et al., 2001), peixes (GIESY; KANNAN 2001; GULKOWSKA et al., 2006), aves (GIESY; KANNAN 2001), moluscos e crustáceos (GULKOWSKA et al., 2006). Pela ampla distribuição global desses produtos químicos, eles têm sido considerados substâncias de elevado interesse ecológico.

Outro importante contaminante dos ecossistemas aquáticos são os produtos derivados do petróleo, como petróleo bruto, diesel e a gasolina. Esses compostos são constituídos por misturas bastante complexas, cujas composições químicas podem variar em relação à natureza das substâncias, quantidade de cadeias de carbono e peso

molecular (PETERSON, 1994). A maior contribuição para o aparecimento dessas substâncias no ambiente ocorre por fontes antrópicas, principalmente, por meio de acidentes em estações de armazenamento, refinarias, oleodutos e no transporte; bem como por pequenos e constantes derramamentos urbanos e no abastecimento de embarcações (GUNSTER et al., 1993; CUTTER; JI 1997; KHAN; ABASSI 1999; CHANG; LIN 2006; SOARES-GOMES et al., 2010; CETESB, 2017).

A fração solúvel dos compostos derivados do petróleo desempenha um papel importante na contaminação ambiental, já que geralmente está associada às maiores causas de toxicidade aos organismos aquáticos (ANDERSON et al., 1974). Geralmente, é nessa porção que se encontram os hidrocarbonetos de menor peso molecular (PETERSON, 1994), além disso, esta fração pode espalhar-se por regiões não atingidas inicialmente pelos derramamentos e causar efeitos adversos tempos após a sua introdução no ambiente (NAVAS et. al., 2006).

Assim, incêndios causados por combustíveis podem ter uma enorme contribuição para a contaminação dos ecossistemas, e nesses casos, a situação pode ser agravada em decorrência da introdução do combustível simultaneamente com substâncias de combate a incêndios no ambiente. Foi esse o caso do acidente ocorrido em abril de 2015 no município de Santos litoral de São Paulo – Brasil, em que um incêndio de grandes proporções ocorreu no Terminal Petroquímico de armazenamento de combustíveis da empresa Ultracargo, pertencente ao Grupo Aratu/Tequimar. Esse episódio teve duração de nove dias, sendo considerado o maior acidente do gênero já registrado no país. Em consequência, para auxiliar na supressão do fogo e resfriamento dos cinco tanques de gasolina e um de etanol que se encontravam em chamas, às equipes responsáveis pelo controle da emergência utilizaram grandes quantidades de água do Sistema Estuarino de Santos (SES), juntamente com diferentes marcas de LGE - AFFF e IT (MARTINS, 2015).

Os resíduos provenientes dessa mistura, juntamente com os combustíveis dos tanques, escorreram e atingiram os ecossistemas aquáticos adjacentes, os quais incluem uma lagoa contígua ao terminal portuário e o SES, incluindo os manguezais (CETESB, 2016). Como consequência da liberação desses efluentes, ocorreu uma mortalidade massiva de cerca de oito toneladas de peixes, pertencentes a 142 espécies, incluindo algumas que até então não haviam sido descritas para a região, além também, da mortandade de diversos invertebrados (ROTUNDO et al., 2015; VICENTINI, 2015). A

saber, em decorrência disso, os órgãos competentes emitiram uma autuação para a empresa por danos ambientais (SAP, 2015).

Com o grande aporte de substâncias químicas presentes no ambiente, constantemente o destino final dos compostos são os corpos de água doce, oceanos ou águas subterrâneas (KISHI; ARAI, 2008). Neste cenário, com a preocupação da conservação dos ecossistemas, a partir da década de 1950 houve o desenvolvimento da ecotoxicologia, como subsídio para solucionar problemas ambientais relacionados com a poluição. Esta ciência permitiu avançar no conhecimento do efeito da interação das substâncias com os organismos, em diferentes níveis biológicos (RAND et al., 1995; SOUSA, 2002). Dessa forma, os ensaios ecotoxicológicos passaram a serem solicitados para avaliação da poluição na legislação brasileira pelas Resoluções CONAMA nº357/2005 (BRASIL, 2005) e nº430/2011 (BRASIL, 2011).

Dentro da Ecotoxicologia, uma abordagem importante que vem sendo utilizada diz respeito ao estudo da interação de misturas de substâncias químicas, de modo que quando diferentes compostos são liberados concomitantemente no ambiente, seus efeitos biológicos combinados podem ser variados. Sendo a exposição às misturas químicas uma realidade, essa consciência vem trazendo um crescente interesse por parte dos pesquisadores e dos órgãos reguladores em estudos sobre os potenciais riscos das exposições combinadas de substâncias nos últimos anos, de modo que devem ser reconhecidas como parte da avaliação do risco ambiental e da proteção a saúde pública (GROTEN, 2000).

Com base nisso, para as abordagens com misturas surgiram modelos de predição do comportamento das substâncias químicas, com aporte em modelos matemático de Concentração de Adição (CA); esse modelo parte do princípio de que os químicos possuem o mesmo Modo de Ação (MoA), portanto, o mesmo local de ação no organismo (LOEWE; MUISCHNEK, 1926) e o modelo de Ação Independente (IA); que é baseado no conceito de que os químicos possuem diferentes MoA, ou seja, seus efeitos ocorrem em sítios de ação diferentes (BLISS, 1939). Ainda, as respostas para esses modelos podem ser de adição, onde o efeito combinado é igual à soma dos efeitos das substâncias isoladas; ou ainda, apresentarem desvios como Sinergismo onde o efeito observado é superior ao esperado; Antagonismo em que o efeito é inferior ao esperado; além disso, os efeitos podem ser dependentes da dose - DL (*Dose Level-dependent*) em que a toxicidade depende da dose dos compostos; ou ocorrer em razão das doses - DR

(*Dose Ratio*) em que a toxicidade depende da composição da mistura (JONKER et al., 2005).

O uso de modelos considerando as toxicidades de misturas binárias e/ou complexas proporciona um melhor entendimento das interações entre os compostos. Estudos abordando misturas de substâncias interagindo no ambiente são ainda incipientes, embora nos últimos anos tenha aumentado o número de trabalhos publicados abordando a interação de compostos como herbicidas (PEREZ et al., 2011), inseticidas (PAVLAKI et al., 2011), metais (FIGUEREDO et al. 2016), agentes antimicrobianos e fungicidas (SILVA et al., 2015).

Entretanto, estudos tratando sobre a toxicidade das misturas de compostos como a gasolina e Agentes Extintores de Incêndios são nulas. Em virtude disso, a avaliação da disposição in natura das formulações comerciais dos AEI e da gasolina e a interação desses compostos em misturas são relevantes, já que essas substâncias possuem potencial em causar impactos ambientais e de ocorrerem concomitantemente no ambiente. Nesse sentido, na tentativa de sanar a lacuna de informações a respeito dessas substâncias, o presente estudo foi realizado em dois capítulos: I. Ensaio de Toxicidade com Substâncias Isoladas e II. Ensaio de Toxicidade com Misturas Binárias.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O aporte de combustíveis líquidos e de substâncias utilizadas para inibir a formação de chamas é comum em treinamentos e acidentes, porém os efeitos de tais aportes para o ambiente são pouco conhecidos. O presente estudo forneceu evidências sobre o risco do despejo in natura dos Líquidos Geradores de Espumas (LGE), Isolantes Térmicos (IT) e Gasolina nos ecossistemas, destacando-se o papel dos LGE e dos IT, pois esses compostos causaram elevada toxicidade aos organismos aquáticos. Além disso, a exposição à fração solúvel da gasolina (FSG), com seus consequentes efeitos tóxicos nos organismos aquáticos, também foi destacada, de modo que a FSG também deve ser considerada como um importante contaminante ambiental, capaz de causar efeitos adversos para a biota aquática.

Os resultados mostraram também os riscos potenciais advindos da exposição combinada a Agentes Extintores de Incêndios e Fração Solúvel da Gasolina, tendo sido demonstrado que a interação gerou, em certas situações, a potencialização de toxicidade, trazendo riscos aos ecossistemas.

Por tratar-se de substâncias com importante utilização em situações de emergência, é necessário levar em consideração a relação de eficiência das formulações comerciais atrelada aos potenciais efeitos adversos aos organismos aquáticos. Portanto, para auxiliar na tomada de decisão do uso desses compostos do ponto de vista ecotoxicológico, inicialmente para o combate aos incêndios, poderia ser considerado o uso de formulações que apresentaram menor toxicidade aos organismos. Em adição, durante ações de emergência, é desejável a adoção de medidas de contenção e captação desses produtos antes de chegarem ao ambiente, se possível permitindo o encaminhamento das substâncias para algum tipo de tratamento posterior, de modo a evitar ou mitigar os impactos ambientais.

Além disso, mais estudos fazem-se necessários, visando avaliar misturas complexas contendo três ou mais formulações, pois em geral as ações de combate ao fogo acabam utilizando diferentes tipos de agentes, de marcas, composições e toxicidades diferentes, levando a uma situação complexa de contaminação ambiental.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABESSA, D. M. S.; CARR, R. S.; SOUSA, E.C.P.M.; RACHID, B. R. F.; ZARONI, L. P.; GASPARRO, M. R.; PINTO, Y. A.; BÍCEGO, M. C.; HORTELLANI, M. A.; SARKIS, J. E.; MUNIZ, P. 2008. Integrative Ecotoxicological Assessment of Contaminated Sediments in a Complex Tropical Estuarine System. In: T. N. Hofer (Ed.), *Marine Pollution: New Research: Nova Science Publishers* p. 125-312.
- ABNT NBR 15350 (2012). Ecotoxicologia aquática – Toxicidade crônica de curta duração –Método de ensaio com ouriço do mar (Echinodermata: Echinoidea).
- ABNT NBR 16530 (2016a) - Ecotoxicologia aquática - Toxicidade aguda Método de ensaio com *Artemia* sp (Crustacea, Brachiopoda).
- ABNT NBR 12713 (2016b) Ecotoxicologia aquática – Toxicidade Aguda Método de Ensaio com *Daphnia* spp. (Crustacea, Cladocera).
- ANDERSON, J.W.; NEFF, J.M.; COX, B.A.; TATEM, H.E.; & HIGHTOWER, G.M. (1974). Characteristics of dispersions and water-soluble extracts of crude and refined oils and their toxicity to estuarine crustaceans and fish. *Marine biology*, 27(1), 75-88.
- ARAGÃO, M.A; ARAÚJO, R.P.A(2008) Métodos de Ensaio de Toxicidade com Organismos Aquáticos. In: ZAGATTO, P. A.; BERTOLETTI, E. *Ecotoxicologia Aquática: Princípios e Aplicações*. 2 ed., São Carlos: RiMa Editora. 486p. 2008.
- ASTM (1980) Standard Practice for Conducting Acute Toxicity Tests with Fishes, Macroinvertebrates and Amphibians. (Unpublished Rep. E-729- 90). American Standards for Testing and Materials. Philadelphia
- AWAD, E.; ZHANG, X.; BHAVSAR, S.P.; PETRO, S.; CROZIER, P.W.; REINER, E.J.; FLETCHER, R.; TITTELMIER, S.A.; BRAEKEVELT, E. (2011). Long-term environmental fate of perfluorinated compounds after accidental release at Toronto airport. *Environmental Science & Technology*. 45 (19), 8081-8089.
- BACKE, W. J.; DAY, T. C.; FIELD J. A. (2013) Zwitterionic, Cationic, and Anionic Fluorinated Chemicals in Aqueous Film Forming Foam Formulations and Groundwater from U.S. Military Bases by Non-aqueous Large-Volume Injection HPLC-MS/MS. *Environmental Science and Technology*, 47 (10), 5226-5234.
- BADUEL, C., MUELLER, J. F., ROTANDER, A., CORFIELD, J., GOMEZ-RAMOS, M. J. (2017). Discovery of novel per-and polyfluoroalkyl substances (PFASs) at a fire fighting training ground and preliminary investigation of their fate and mobility. *Chemosphere*, 185, 1030-1038.
- BETTIM, F. L., GALVAN, G. L., CESTARI, M. M., YAMAMOTO, C. I., & DE ASSIS, H. C. S. (2016). Biochemical responses in freshwater fish after exposure to water-soluble fraction of gasoline. *Chemosphere*, 144, 1467-1474.

- BOLDEN, A. L., KWIATKOWSKI, C. F., & COLBORN, T. (2015). New look at BTEX: are ambient levels a problem?. *Environmental science and technology*, 49 (9), 5261-5276.
- BOULTON, A.J.; MOSS, G.L.; SMITHYMAN, D. (2003) Short-term effects of aerially-applied fire-suppressant foams on water chemistry and macroinvertebrates in streams after natural wild-fire on Kangaroo Island, South Australia. *Hydrobiologia*, 498(1-3), 177-189.
- BLISS, C. I. (1939) The toxicity of poisons applied jointly. *Annals of Applied Biology*, 26 (3), 585-615.
- BRASIL. Lei Federal nº 430, de 13 de maio de 2011. Ministério do Meio Ambiente. CONAMA. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Visualizado em 12/05/2015.
- BRASIL – Presidência da República (2000). Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=366>. Acessado em: 27/01/2018.
- BRASIL – Presidência da República (2012). Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/2002/d4136.htm. Acessado em: 15/01/2018.
- BRASIL. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Ministério do Meio Ambiente. CONAMA. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>. Visualizado em 12/05/2015.
- BOUDREAU, T.M., SIBLEY, P.K., MABURY, S.A., MUIR, D.G.C., SOLOMON, K.R.(2003) laboratory Evaluation of the Toxicity of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) on *Selenastrum capricornutum*, *Chlorella vulgaris*, *Lemna gibba*, *aphnia magna*, and *Daphnia pulex*. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, (44), 307–313.
- BOURGEOIS, A.; BERGENDAHL, J.; RANGWALA, A. (2015) Biodegradability of fluorinated fire-fighting foams in water. *Chemosphere*, (131), 104-109.
- CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (2001). Sistema Estuarino Santos-São Vicente. Relatório técnico.
- CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (2016). Disponível em: <http://cetesb.sp.gov.br/blog/2016/03/18/ultracargo-paga-16-milhoes-de-multa-por-danos-ambientais/>. Acessado em: 24/10/2016.
- CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (2017) Disponível em: <http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/emergencia/relatorio.php>. Visualizado em: 03/02/2017.

- CFTB – Cold Fire Technical Book (2017). Disponível em:
<http://www.firefreeze.com/wp-content/uploads/2017/03/Cold-Fire-Technical-Book>. Acessado em: 04/12/2017.
- CHANG, J. I., & LIN, C. C. (2006). A study of storage tank accidents. *Journal of loss prevention in the process industries*, 19(1), 51-59.
- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente (2000) Disponível em:
<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=271>. Acessado em: 20/12/2017.
- CORSEUIL, H. X., & FERNANDES, M. (1999). Efeito do etanol no aumento da solubilidade de compostos aromáticos presentes na gasolina brasileira. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, 4(1), 71-75.
- CUTTER, S. L., & JI, M. (1997). Trends in US hazardous materials transportation spills. *The Professional Geographer*, 49(3), 318-331.
- DOMINGUES, D.F; BERTOLETTI, E. (2008) Seleção, manutenção e cultivo de organismos aquáticos. In: ZAGATTO, P. A.; BERTOLETTI, E. *Ecotoxicologia Aquática: Princípios e Aplicações*. 2 ed., São Carlos: RiMa Editora. 486p. 2008.
- EFSA – European Food Safety Authority (2014). Disponível em:
<https://www.efsa.europa.eu/en/supporting/pub/en-784>. Visualizado em: 23/02/2018.
- FEDATO, R.P.; SIMONATO, J.D.; MARTINEZ, C.B.R.; SOFIA, S.H. 2010. Genetic damage in the bivalve mollusk *Corbicula fluminea* induced by the water-soluble fraction of gasoline. *Mutation Research - Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 700 (1), 80-85.
- FIGUEREDO, L.P., NILIN, J., DA SILVA, A.Q., DAMASCENO, É.P., LOUREIRO, S., & COSTA-LOTUFO, L.V. (2016). Zinc and nickel binary mixtures act additively on the tropical mysid *Mysidopsis juniae*. *Marine and Fresh water Research*, 67 (3), 301-308.
- FIGUEREDO, R. C., RIBEIRO, F. A., & SABADINI, E. (1999). Ciência de espumas - aplicação na extinção de incêndios. *Química Nova*, 22 (1), 126-130.
- GALVAN, G. L. *Efeitos ecotoxicológicos da fração solúvel do petróleo e gasolina: integrando relevantes organismos e biomarcadores*. Curitiba, 2015. 194-p. Tese (Doutorado em Ecologia e Conservação) – Programa de Pós-Graduação em ecologia e conservação, Universidade Federal do Paraná.
- GIESY J.P.; KANNAN K 2001 Global distribution of perfluorooctane sulfonate and related compounds in wildlife. *Environmental Science and Technology* (35), 1339–1342.

- GIRLING, A. E., MARKARIAN, R. K., & BENNETT, D. (1992). Aquatic toxicity testing of oil products-some recommendations. *Chemosphere*, 24(10), 1469-1472.
- GROTEN, J. P. 2000. Mixtures and interactions. *Food and Chemical Toxicology*, 38, S65-S71.
- GROTEN, J. P., FERON, V. J., & SÜHNEL, J. (2001). Toxicology of simple and complex mixtures. *Trends in pharmacological sciences*, 22(6), 316-322.
- GULKOWSKA, A.; JIANG, Q.; SO, M.K.; TANIYASU, S.; LAM, P.K.; YAMASHITA, N. (2006) Persistent perfluorinated acids in seafood collected from two cities of China. *Environmental Science and Technology*, 40(12), 3736-3741.
- GUNSTER, D. G., GILLIS, C. A., BONNEVIE, N. L., ABEL, T. B., & WENNING, R. J. (1993). Petroleum and hazardous chemical spills in Newark Bay, New Jersey, USA from 1982 to 1991. *Environmental Pollution*, 82 (3), 245-253.
- GURJÃO, H; JOVITO, M. (2016) - Cooperaportos Ambiental Contingências Ambientais – GT ABEPH – Os novos procedimentos do Porto de Santos. Disponível em: <http://portal.antaq.gov.br/wp-content/uploads/2016/12/Plano-de-Aux%C3%ADlio-M%C3%BAtuo-%E2%80%93-PAM.pdf>. Acessado: 30/02/2018.
- HCT – Hazard Control Technologies (2013). Disponível em: http://www.hct-world.com/wpcontent/uploads/2013/08/Standard%20Operating%20Guidelines/SOG_F5_AM_00-F-500%20SOG%20Manual_V2. Acessado em: 22/11/2017.
- HAGENAARS, A., MEYER, I. J., HERZKE, D., PARDO, B. G., MARTINEZ, P., PABON, M., & KNAPEN, D. (2011). 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*, 104(3), 168-176.
- HAN, J., & FANG, Z. (2010). Estrogenic effects, reproductive impairment and developmental toxicity in ovoviparous swordtail fish (*Xiphophorus helleri*) exposed to perfluorooctane sulfonate (PFOS). *Aquatic toxicology*, 99(2), 281-290.
- HUANG, H., HUANG, C., WANG, L., YE, X., BAI, C., SIMONICH, M. T., & DONG, Q. (2010). Toxicity, uptake kinetics and behavior assessment in zebrafish embryos following exposure to perfluorooctane sulphonacid (PFOS). *Aquatic Toxicology*, 98(2), 139-147.
- KANNAN K.; KOISTENEN J.; BECKMAN K.; EVANS T.; GORZELANY J.; JONES P.D.; GIESY J.P. (2001) Accumulation of Perfluorooctane Sulfonate in Marine Mammals. *Environmental Science and Technology* 35(8):1593–1598.

- IMO – International Maritime Organization (1973). Disponível em: [http://www.imo.org/en/about/conventions/listofconventions/pages/international-convention-for-the-prevention-of-pollution-from-ships-\(marpol\).aspx](http://www.imo.org/en/about/conventions/listofconventions/pages/international-convention-for-the-prevention-of-pollution-from-ships-(marpol).aspx). Acessado em: 15/01/2018.
- JONKER, M.J.; SVENDSEN, C.; BEDAUX, J.J.M.; BONGERS M.; KAMMENG J.E. 2005. Significance testing of synergistic/antagonistic, dose level-dependent, or dose ratio-dependent effects in mixture dose-response analysis. *Environ. Toxicol. Chem.* 24:2701–2713.
- KANNAN K.; KOISTENEN J.; BECKMAN K.; EVANS T.; GORZELANY J.; JONES P.D.; GIESY J.P. (2001) Accumulation of Perfluorooctane Sulfonate in Marine Mammals. *Environ Sci Technol* 35 (8):1593–1598.
- KHAN, F. I., & ABBASI, S. A. (1999). Major accidents in process industries and an analysis of causes and consequences. *Journal of Loss Prevention in the process Industries*, 12 (5), 361-378.
- KEY, B. D., HOWELL, R. D., & CRIDDLE, C. S. (1997). Fluorinated organics in the biosphere. *Environmental science & technology*, 31(9), 2445-2454.
- KISHI, T.; ARAI, M. (2008) Study on the generation of perfluorooctane sulfonate from the aqueous film-forming foam. *Journal of Hazardous Materials*, 159 (1), 81–86.
- LEE, R. F.; PAGE, D. S. (1997). Petroleum hydrocarbons and their effects in subtidal regions after major oil spills. *Marine Pollution Bulletin*, 34(11), 928-940.
- LOEWE, S., & MUISCHNEK, H. (1926). Über Kombinationswirkungen [On Combination Effects]. *Naunyn-Schmiedeberg's Archiv Für Experimentelle Pathologie Und Pharmakologie*, 114 (5), 313–326.
- LOUREIRO, S., SVENDSEN, C., FERREIRA, A.L., PINHEIRO, C., RIBEIRO, F., & SOARES, A.M. (2010). Toxicity of three binary mixtures to *Daphnia magna*: comparing chemical modes of action and deviations from conceptual models. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 29 (8), 1716-1726.
- LA FARRE, M., PÉREZ, S., KANTIANI, L., & BARCELÓ, D. (2008). Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. *Trends in Analytical Chemistry*, 27 (11), 991-1007.
- MARTINS, R. (2015). Disponível em: <http://g1.globo.com/sp/santos-regiao/noticia/2015/04/apos-fogo-diminuir-novo-vazamento-aumenta-chamas-e-incendio-continua.html>. Acessado em: 30/04/2016.
- MCDONALD, S. F., HAMILTON, S. J., BUHL, K. J., & HEISINGER, J. F. (1997). Acute toxicity of fire retardant and foam suppressant chemicals to *Hyalella azteca* (Saussure). *Environmental Toxicology and Chemistry*, 16(7), 1370-1376.

- MIRANDA, L. B.; CASTRO, B. M.; KJERFVE, B.. *In: Principios de oceanografia física de estuários*. São Paulo: EDUSP, 2002.
- MOHAMMED, A. (2005) Toxicity of water-soluble fractions of four fuels for *Metamysidopsis insularis*, an indigenous tropical mysid species. *Environmental monitoring and assessment*, 104 (1), 37-44.
- MONTAGNOLLI, R.N. *Incêndios de petróleo e pretoquímicos: biorremediação de áreas afetadas*. Rio Claro, 2015. 267-p. Tese (Doutorado em Ciências Biológicas) – Programa de Pós-Graduação em Ciências Biológicas - Microbiologia Aplicada, Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, Unesp.
- MONTAGNOLLI, R.N., LOPES, P.R.M., CRUZ, J.M., CLARO, E.M.T., QUITERIO, G. M., & BIDOIA, E.D. (2017). Metabolical shifts towards alternative BTEX biodegradation intermediates induced by perfluorinated compounds in firefighting foams. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 173, 49-60.
- MOODY, C.A.; FIELD, J.A. (2000) Perfluorinated surfactants and the environmental implications of their use in fire-fighting foams. *Environmental science & technology*, 34 (18), 3864-3870.
- MURRAY, D. A., LOCKHART, W. L., & WEBSTER, G. R. B. (1984). Analysis of the water-soluble fraction of crude oils and petroleum products by gas chromatography. *Oil and Petrochemical Pollution*, 2(1), 39-46.
- NAVAS, J. M., BABÍN, M., CASADO, S., FERNÁNDEZ, C., & TARAZONA, J. V. (2006). The Prestige oil spill: a laboratory study about the toxicity of the water-soluble fraction of the fuel oil. *Marine environmental research*, (62), S352-S355.
- OECD Guideline for Testing of Chemicals (2004) *Daphnia* sp. Acute Immobilization test.
- PAVLAKI, M. D., PEREIRA, R., LOUREIRO, S., & SOARES, A. M. (2011). Effects of binary mixtures on the life traits of *Daphnia magna*. *Ecotoxicology and environmental safety*, 74 (1), 99-110.
- PÉREZ, J., DOMINGUES, I., SOARES, A. M., & LOUREIRO, S. (2011). Growth rate of *Pseudokirchneriella subcapitata* exposed to herbicides found in surface waters in the Alqueva reservoir (Portugal): a bottom-up approach using binary mixtures. *Ecotoxicology*, 20(6), 1167-1175.
- PESTANA, C.R.; BORGES, K.B.; FONSECA, P.D.; OLIVEIRA, D.P.D. (2008) Risco ambiental da aplicação de éteres de difenilas polibromadas como retardantes de chama. *Revista Brasileira de Toxicologia*, (21), 41-8.
- PETERSON, D. R. (1994). Calculating the aquatic toxicity of hydrocarbon mixtures. *Chemosphere*, 29(12), 2493-2506.

- PLACE, B. J., & FIELD, J. A. (2012). Identification of novel fluorochemicals in aqueous film-forming foams used by the US military. *Environmental science & technology*, 46(13), 7120-7127.
- POFFO, I. R. F., XAVIER, J. C. D. M., & SERPA, R. R. (2001). A história dos 27 anos de vazamento de óleo no litoral norte do estado de São Paulo (1974-2000). *Revista Meio Ambiente Industrial*, 30, 98-104.
- PRÓSPERI, V.A.; ARAÚJO, M.M.S. (2002) Teste de toxicidade crônica de curta duração com *Lytechinus variegatus* Lamarck, 1816 e *Echinometra lucunter*, Linnaeus 1758 (Echinodermata: Echinoidea). In: NASCIMENTO, I. A; SOUSA, E. C. P. M.; NIPPER, M. *Métodos em ecotoxicologia marinha. Aplicações no Brasil*. São Paulo: Artes Gráficas e Indústria Ltda, p. 99-110.
- RAND, G. M.; WELLS, P. G.; MCCARTY, L. S. Introduction to aquatic toxicology. In: RAND, G. M. *Fundamentals of Aquatic Toxicology: Effects, Environmental Fate, and Risk Assessment*. 2ed, Nova York: Taylor & Francis, 1995. p. 3 - 28.
- RODRIGUES, R. V., MIRANDA-FILHO, K. C., GUSMÃO, E. P., MOREIRA, C. B., ROMANO, L. A., & SAMPAIO, L. A. (2010). Deleterious effects of water soluble fraction of petroleum, diesel and gasoline on marine pejerrey *Odontesthes argentinensis* larvae. *Science of the Total Environment*, 408 (9), 2054-2059.
- ROTINI, A., MANFRA, L., CANEPA, S., TORNAMBÈ, A., MIGLIORE, L. (2015). Can Artemia hatching assay be a (sensitive) alternative tool to acute toxicity test?. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 95(6), 745-751.
- 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: uma abordagem funcional-evolutiva*. 7 ed., São Paulo: Roca, 2005. 1168 p.
- SAFETY DATA SHEET (2007) Based on Regulation (EC) No 1907/2006 (REACH) Article 31.
- SALAZAR, S. M. (1985). *Toxicity of Aqueous Film forming Foams to Marine Organisms: Literature Review and Biological Assessment* (No. NOSC/TD-825). NAVAL OCEAN SYSTEMS CENTER SAN DIEGO CA.
- SAP – Sistema Ambiental Paulista (2015). Disponível em: <http://www.ambiente.sp.gov.br/cetesb-multa-ultracargo-em-mais-de-22-milhoes-pelo-incendio-no-terminal-da-alemoa/>. Acessado em: 14/10/2017.

- SARDQVIST, S., (2002) *Water and Other Extinguishing Agents*, 4^aed. Swedish Rescue Services Agency Karlstad.
- SILVA, A. R. R., CARDOSO, D. N., CRUZ, A., LOURENÇO, J., MENDO, S., SOARES, A. M., & LOUREIRO, S. (2015). Ecotoxicity and genotoxicity of a binary combination of triclosan and carbendazim to *Daphnia magna*. *Ecotoxicology and environmental safety*, 115, 279-290.
- SIMONATO, J. D., FERNANDES, M. N., & MARTINEZ, C. B. (2013). Physiological effects of gasoline on the freshwater fish *Prochilodus lineatus* (Characiformes: Prochilodontidae). *Neotropical Ichthyology*, 11 (3), 683-691.
- SOARES-GOMES, A.; NEVES, R.L.; AUCÉLIO, R.; VAN DER VEN, P.H.; PITOMBO, F.B.; MENDES, C.L.; ZIOLLI, R.L. (2010). Changes and variations of polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations in fish, barnacles and crabs following an oil spill in a mangrove of Guanabara Bay, Southeast Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 60: 1359-1363.
- SOHLENIUS, A.-K.; ERIKSSON, A.M.; HÖGSTRÖM, C.; KIMLAND, M.; DEPIERRE, J. W. (1993) *Pharmacology and Toxicology*. 72, 90-93.
- SOLLA, S.R.; SILVA, A.O.; LETCHER, R.J. (2012) 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*, 39(1), 19-26.
- SONTAKE, A.R.; WAGH, S.M. (2014) The Phase-out of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and the Global Future of Aqueous Film Forming Foam (AFFF), Innovations in Fire Fighting Foam. *Chemical Engineering and Science*, 2(1), 11-14.
- SOUSA, E.C.P. Toxicologia Marinha: Histórico. in: NASCIMENTO, I.A.; SOUSA, E.C.P.; NIPPER, M. G. *Métodos em Ecotoxicologia Marinha: aplicações no Brasil*. Salvador: Artes Gráficas e Indústria Ltda, 2002. p. 9-12.
- SUJA, F.; PRAMANIK, B.K.; ZAIN, S.M. (2009) Contamination, bioaccumulation and toxic effects of perfluorinated chemicals (PFCs) in the water environment: areview paper. *Water Science and Technology*, 60 (6), 1533 - 1544.
- TOMS, L. M., THOMPSON, J., ROTANDER, A., HOBSON, P., CALAFAT, A. M., KATO, K., ... & MUELLER, J. F. (2014). Decline in perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate serum concentrations in an Australian population from 2002 to 2011. *Environment international*, 71, 74-80.
- UPHAM, B. L.; DEOCAMPO, N. D.; WURL, B.; TROSKO, J. E. (1998) *International Journal of Cancer*. 78, 491-495.
- VEIGA, L.F.; VITAL, N. (2002) Testes de toxicidade aguda com o microcrustáceo *Artemia* sp.. In: Nascimento IA, Souza ECPM, Nipper M. Métodos de

ecotoxicologia marinha. *Métodos em ecotoxicologia marinha: aplicações para o Brasil*. São Paulo: Artes Gráficas e Industria Ltda, p. 111-22.

VERDOUW, H., VAN ECHTELD, C.J.A., DEKKERS, E.M.J., (1978). Ammonia determination based on indophenol formation with sodium salicylate. *Water Research*, 12, 399–402.

VICENTINI, R.A. (2015) Disponível em: <https://www.portogente.com.br/noticias/meio-ambiente/85698-o-outro-lado-do-incendio-da-ultracargo>. Acessado em: 05/02/2016.

WEIß, O., WIESMÜLLER, G. A., BUNTE, A., GÖEN, T., SCHMIDT, C. K., WILHELM, M., & HÖLZER, J. (2012). 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*, 215(2), 212-215.