Marcus Emmanuel Mamana da Matta

Índice de perigo para subsidiar a aplicação de lodo de esgoto em solo agrícola

**Tese apresentada à Faculdade de
Medicina da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Doutor em Ciências.**

**Programa de Patologia
Orientadora: Profa. Dra. Gisela de
Aragão Umbuzeiro**

**(Versão corrigida. Resolução CoPGr 5890, de 20 de Dezembro de 2010.
A versão original está disponível na Biblioteca FMUSP)**

**São Paulo
2011**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Preparada pela Biblioteca da
Faculdade de Medicina da Universidade de São Paulo

©reprodução autorizada pelo autor

Matta, Marcus Emmanuel Mamana da
Índice de perigo para subsidiar a aplicação de lodo de esgoto em solo agrícola /
Marcus Emmanuel Mamana da Matta. -- São Paulo, 2011.
Tese(doutorado)--Faculdade de Medicina da Universidade de São Paulo.
Programa de Patologia.
Orientadora: Gisela de Aragão Umbuzeiro.

Descritores: 1.Índice de perigo 2.Lodos domésticos 3.Eliminação de resíduos
sólidos 4.Resíduos perigosos

USP/FM/DBD-152/11

Aos meus tios e padrinhos Moysés e Alice Chasin, que abriram meus horizontes para a Ciência.

À minha esposa Estela Nunes C. da Matta, que me incentivou e apoiou nesses tantos anos de Universidade.

Agradecimentos

À querida Dra. Gisela Umbuzeiro, por todo brilhantismo e paixão nos ensinamentos da Ciência Ecotoxicologia, pela realização de tantos projetos inovadores e inspiradores e que, entre tantos ensinamento, me ensinou as palavras de Oduvaldo Vianna Filho, *para achar a água é necessário descer terra adentro, encharcar-se no lodo, mas há os que preferem olhar os céus e esperar pelas chuvas.*

À Faculdade de Medicina da USP, em especial ao professor Paulo H. N. Saldiva, que numa palestra em 2003 me despertou para o uso de bioindicadores na tomada de decisão, e anos mais tarde me recebeu no Laboratório de Poluição Atmosférica Experimental da faculdade para participar do programa de avaliação de lodo de esgoto. Às amigas que me auxiliariam nessa jornada Eleni Stark Rodrigues, Ana Cristina Mielli e Adriana Pires. À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro para realização do projeto.

À CETESB, onde participei dos projetos de implantação e validação de métodos para avaliação toxicológica de lodo de esgoto e do projeto de caracterização de amostras de lodo de esgoto, inéditos no Brasil, que foram imprescindíveis para o teste do Índice de Perigo de Lodo de Esgoto. Além da Dra. Gisela que coordenou o primeiro projeto, agradeço em especial aos amigos que também me auxiliaram nessa jornada, Maria Inês Zanoli Sato, Rúbia Kuno, Fábio Kummrow, Samira Issa, Gilson Alves Quinágua, Daniela Dayrell, Wallace Soares, Célia Maria Rech, Carlos A. Coimbra, Elaine Cristina Ruby, Francisco Viana.

À InterTox, que me propiciou a entrada para a vida profissional e o contato e formação em trabalhos práticos com acadêmicos brilhantes. Além dos meus tios, agradeço em especial Fausto Azevedo, por inúmeros ensinamentos e desafios lançados, e a todos que colaboraram com a minha formação.

A atitude científica é produto da partilha de rotinas com mestres treinados em orientar sua paixão para a formulação de hipóteses pertinentes que serão validadas com escrupulo e esmero num jogo de distinções analíticas.

Luis Carlos Restrepo

Esta tese está de acordo com as seguintes normas, em vigor no momento desta publicação:

Referências: adaptado de *International Committee of Medical Journals Editors* (Vancouver)

Universidade de São Paulo. Faculdade de Medicina. Serviço de Biblioteca e Documentação. *Guia de apresentação de dissertações, teses e monografias*. Elaborado por Anneliese Carneiro da Cunha, Maria Julia de A. L. Freddi, Maria F. Crestana, Marinalva de Souza Aragão, Suely Campos Cardoso, Valéria Vilhena. 3a ed. São Paulo: Divisão de Biblioteca e Documentação; 2011.

Abreviaturas dos títulos dos periódicos de acordo com *List of Journals Indexed in Index Medicus*.

Sumário

LISTA DE TABELAS

LISTA DE SIGLAS

Resumo

Summary

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Objetivo.....	5
1.2. Delineamento do trabalho.....	5
2. REVISÃO DA LITERATURA	7
2.1. Toxicologia e Ecotoxicologia.....	7
2.2. Lodo de esgoto	14
2.2.1. Características dos efluentes sanitários tratados no Brasil.....	17
2.2.2. Regulamentação para uso agrícola de lodo de esgoto.....	23
2.3. Índice e indicador.....	38
2.3.1. Sistema Globalmente Harmonizado de Classificação e Rotulagem de Produtos Químicos (GHS).....	41
2.3.2. Índice de qualidade de água (IQA)	43
2.3.3. Potencial de Periculosidade Ambiental (PPA)	45
2.3.4. Índice PEEP.....	46
3. MATERIAL E MÉTODOS	49
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
4.1. Relação entre Índice de Perigo de Lodo de Esgoto e conformidade química para seu uso agrícola	71
4.2. Análise de incertezas e limitações do Índice de Perigo de Lodo de Esgoto	78
5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	83
6. ANEXO.....	86
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Limites de poluentes no esgoto tratado para o lançamento em sistema de esgotamento	20
Tabela 2 – Características das Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos (UGRHI) onde se localizam as ETEs amostradas na primeira fase do projeto	21
Tabela 3 – Vias de exposições consideradas para a avaliação de risco pela USEPA Part 503	26
Tabela 4 – Via de exposição mais restritiva de acordo com a avaliação risco realizada pela USEPA – Part 503	27
Tabela 5 – Comparação da concentração máxima permitida de elementos potencialmente tóxicos em solos tratados com lodo de esgoto, no Brasil, Estados Unidos e Europa	30
Tabela 6 – Concentração máxima aceitável de Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn em lodo de esgoto (mg/kg base seca) para aplicação em solo agrícola no Brasil, Estados Unidos e Europa.....	31
Tabela 7 – Concentração máxima aceitável de As, Ba, Co, Mo e Se em lodo de esgoto (mg/kg base seca) para aplicação em solo agrícola definido em marco regulatório no Brasil, Estados Unidos e Europa	32
Tabela 8 – Proposta Européia de redução progressiva da concentração aceitável de metais pesados e orgânicos (mg/kg base seca) em lodo de esgoto para uso agrícola.....	35
Tabela 9 – Concentração (mg/Kg base seca) de compostos orgânicos emergentes em lodo de esgoto.....	37
Tabela 10 – Características dos bioensaios de pequena escala utilizados pelo índice PEEP	46
Tabela 11 – Características e dados do tipo de tratamento efetuado pelas Estações de Tratamento de Esgotos do estado de São Paulo analisados pela CETESB.....	50
Tabela 12 – Avaliação dos índices por premissa estabelecida para concepção do Índice de Perigo de Lodo de Esgoto	54

Tabela 13 - Testes ecotoxicológicos escolhidos para o desenvolvimento do IPLE, tipo de organismo, efeito medido, unidade e metodologia utilizada na caracterização de amostras de lodo de esgoto.....	56
Tabela 14 – Correlação (Pearson) entre os resultados dos testes de fitotoxicidade realizados pela CETESB (2008)	65
Tabela 15 – Correlação (Pearson) entre os resultados dos testes de toxicidade e fitotoxicidade realizados pela CETESB (2008; 2009b). ..	66
Tabela 16 – Índice de Perigo de Lodo de Esgoto (IPLE) e respostas dos bioensaios obtidos em quatro campanhas de amostragem em sete ETE do estado de São Paulo, Brasil	67
Tabela 17 – Concentração de metais e orgânicos no lodo de esgoto caracterizado pela CETESB (Cetesb 2009b) por Estação de Tratamento de Esgoto e comparativo de resultados obtidos com o lodo de esgoto de outros países.	69
Tabela 18 – Resultado do Índice de Perigo de Lodo de Esgoto e da caracterização química (mg/kg base seca) por amostra caracterizada pela CETESB (2008)	72
Tabela 19 – Concentração máxima aceitável de poluentes no lodo de esgoto estabelecido em diferentes normas para aplicação em solo agrícola	73
Tabela 20 – Frequência relativa de amostras não conformes com a concentração máxima aceitável de poluentes por norma de uso agrícola de lodo de esgoto, por faixa de Índice de Perigo de Lodo de Esgoto (IPLE) calculado para as amostras caracterizadas pela CETESB (2009b)	75
Tabela 21 – Parâmetros que devem ser atendidos para não ocorrer interferência nos resultados de ensaios ecotoxicológicos com <i>V. fischeri</i> e <i>D. magna</i> espécies aquáticas.....	80

LISTA DE SIGLAS

CETESB: Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

CONAMA: Conselho Nacional de Meio Ambiente

DEHP: Di (2-etil-hexil) ftalato

ETE: Estação de Tratamento de Esgoto

GHS: Sistema Globalmente Harmonizado de Classificação e Rotulagem de
Produtos Químicos

HPA: Hidrocarboneto policíclico aromático

IPLE: Índice de Perigo de Lodo de Esgoto

LAS: Linear Alquil Sulfonado

MAPA: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

OECD: Organisation for Economic Co-operation and Development

PCBs: Bifenilas Policloradas

PCDD/F: policloro-p-dibenzodioxinas e policloro-p-dibenzofuranos

PNRS: Política Nacional de Resíduos Sólidos

REACH: Registro, Avaliação, Autorização e Restrição de Substâncias
Químicas

UGRHI: Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos

USEPA: U.S. Environmental Protection Agency

Resumo

Matta M. E. M. da. *Índice de perigo para subsidiar a aplicação de lodo de esgoto em solo agrícola* [tese]. São Paulo: Faculdade de Medicina, Universidade de São Paulo; 2011. 101p.

A ampliação dos sistemas de tratamento de esgoto sanitário implica diretamente no aumento da geração de lodos de esgoto, que precisam ser adequadamente dispostos. Devido aos benefícios agronômicos, a incorporação de lodo de esgoto em solo agrícola tem sido, em diversos países, a forma mais sustentável para aproveitamento deste resíduo. A Resolução Conama 375 de 2006 normatiza essa prática no Brasil, e os critérios para a tomada de decisão quanto a ocorrência de poluentes químicos no lodo de esgoto se restringe a determinação de onze compostos inorgânicos, o que gera preocupação em relação a outros compostos presentes na matriz e que podem proporcionar riscos ao ecossistema e à saúde humana. Para complementar a avaliação de matrizes complexas como lodo de esgoto, efluentes, sedimentos, solos contaminados, se tem preconizado o uso de testes de toxicidade, os quais fornecem evidências do perigo da mistura como um todo. O objetivo da tese foi desenvolver um índice para avaliar a periculosidade de lodo de esgoto, utilizando ensaios ecotoxicológicos de curta duração e baixo custo, com objetivo de subsidiar decisões mais rápidas quanto a sua aplicação em solo agrícola. O Índice de Perigo de Lodo de Esgoto (IPLE) integrou os resultados de teste de ecotoxicidade com *Vibrio fischeri*, *Daphnia similis* e teste de inibição do alongamento de raiz e da germinação de sementes. A fórmula do IPLE desenvolvido foi: log natural de um somado ao número de testes positivos, multiplicado pela ecotoxicidade média obtida nos testes, convertidos em unidade tóxica. O IPLE foi calculado utilizando os dados publicados pela CETESB de caracterização química e ecotoxicológica de 28 amostras de lodo de esgoto coletadas em 7 Estações de Tratamento de Esgoto (ETE) do Estado de São Paulo. O IPLE foi testado pela avaliação do percentual de amostras não conformes por faixa de índice, considerando para tanto os limites de substância química estabelecidos em diferentes normas de uso agrícola de lodo. As amostras com IPLE acima de 2 (n=15) apresentaram maior frequência de não conformidade quando comparado com as amostras com índice abaixo de 2 (n=13). O IPLE parece ser um bom indicador preliminar do perigo de amostras de lodo de esgoto, sugerindo reprovação e aprovação precoce de seu uso agrícola e como instrumento para acompanhamento e gestão da qualidade do lodo e comunicação de perigo.

Descritores: índice de perigo, lodos domésticos, eliminação de resíduos sólidos, resíduos perigosos.

Summary

Matta M. E. M. da. Hazard index for the decision-making process of sludge agricultural use [thesis]. São Paulo: "Faculdade de Medicina, Universidade de São Paulo"; 2011. 101p.

The expansion of urban wastewater treatment plants increases the generation of sewage sludge, that must be properly disposed. Due to the agronomic benefits, the incorporation of sewage sludge on agricultural land has been in several countries, the most sustainable use of this waste. CONAMA Resolution 375 of 2006 regulates the practice in Brazil, and the criteria for chemical pollutants in the sewage sludge are based on the concentration of eleven inorganic compounds, which raises concern in relation to other compounds present in matrix that could provide risk to the ecosystem and human health. Ecotoxicology evaluation of complex samples as sewage sludge, wastewater, sediments, contaminated soils, has been often recommended to provide evidence of the whole mixture. The aim of this thesis was to develop a Sewage Sludge Hazard Index (SSHl) based on short term and low cost bioassays, to be a complementary tool for the decision-making process of sewage sludge application to agricultural land. SSHl integrated results from *Vibrio fischeri*, *Daphnia similis* and seed elongation/germination test. Sewage Sludge Hazard Index (SSHl) was calculated as the natural logarithm of one plus the number of positive toxic responses multiplied by the average of the toxic units obtained in each bioassay. The index was calculated using data generated by CETESB from chemical and ecotoxicological characterization of 28 samples collected in 7 different wastewater treatment plants (WWTP) of Sao Paulo State. SSHl was tested by assessing the percentage of samples non-compliances for index-ranks, considering chemical thresholds of pollutants in sewage sludge from different norms for agricultural use of sludge. All samples with SSHl above 2 ($n = 15$) had higher incidence of non-compliance than samples below 2 ($n = 13$). SSHl seems to be a good primary indicator of the hazard of sewage sludge samples, suggesting early approval or disapproval to agricultural use, also as a tool for monitoring and managing the quality of sludge, and for hazard communication.

Descriptor: hazard index, domestic sludges, refuse disposal, hazardous waste

1. INTRODUÇÃO

O modelo de desenvolvimento adotado a partir da sociedade moderna, com o rápido progresso da Ciência e da Tecnologia, conquistou o poder de transformar de inúmeras maneiras, e em escala sem precedentes, o meio ambiente (Stockholm, 1972). A população mundial cresceu de 2,5 bilhões, em 1950, para 6,8 bilhões no ano de 2010, e poderá chegar a 9 bilhões de habitantes em 2050 (Bureau, 2010).

A pressão deste contingente humano cada vez maior sobre o consumo de recursos naturais, e a geração de resíduos e emissão de poluentes decorrente, vem alarmando a sociedade quanto à capacidade de suporte do planeta. Brown (2009) ressalta que a escassez de alimentos será o elo fraco da atual civilização, as tendências que levam a isso são (i) a erosão do solo, (ii) o esvaziamento de aquíferos, (iii) as ondas de calor que afetam as plantações, (iv) as camadas de gelo que se dissolvem provocando elevação do nível dos mares e (v) o derretimento das geleiras que alimentam sistemas de irrigação.

O adensamento populacional em grandes centros urbanos trouxe a necessidade da construção de infraestrutura, como a de saneamento básico, que envolve o provisionamento de água e o manejo de resíduos e efluentes. No Brasil, no ano de 2008, 50,8% dos municípios destinavam os resíduos sólidos em vazadouros a céu aberto, conhecidos como “lixões”, enquanto 22,5% os destinavam a aterros controlados e 27,7% a aterro sanitário (IBGE, 2010).

O novo marco regulatório estabelecido pela *Política Nacional de Resíduos Sólidos* (PNRS) implica em que todos os municípios se adequem quanto ao manejo de resíduos sólidos (Brasil, 2010), adotando programas para minimização de rejeitos enviados aos aterros, que tanto sofrem com a limitação do espaço físico para destino final do inservível.

Quanto ao manejo de efluentes sanitários no Brasil, entre os anos de 2000 e 2008 houve aumento de 3% em relação ao número de municípios que possuem rede geral de esgoto, passando de 52,2% para 55,2% (IBGE, 2010). Os municípios que coletam e tratam o esgoto passaram de 20,2%, em 2000, para 28,5%, em 2008 (IBGE, 2010). O incremento do setor fica evidenciado pelo indicador do volume de esgoto tratado, que passou de 35,3% do esgoto coletado em 2000, para 68,8% do esgoto coletado em 2008, ou seja, neste período teve a ampliação dos serviços de esgotamento sanitário nos municípios já atendidos, em relação à instalação do serviço em novos municípios (IBGE, 2010).

Os serviços de esgotamento sanitário têm-se intensificado nas últimas décadas, o que pode promover a melhora da qualidade dos recursos hídricos. A ampliação do volume de esgoto tratado implica diretamente no aumento da geração de lodo de esgoto. A disposição do lodo de esgoto no Brasil é predominantemente em aterros sanitários, o que, dado ao grande volume gerado, conduz celeremente à insustentabilidade de tal prática.

Os países Europeus e os Estados Unidos, que implementaram seus sistemas de esgotamento sanitário praticamente um século antes do que faz o Brasil, lidam há mais tempo com a busca por soluções para destinação de

lodo de esgoto (Elsner et al., 1912; DeTurk, 1935; Chaney, 1973). A disposição oceânica de lodo de esgoto nas cidades costeiras dos Estados Unidos, Europa e Austrália foi a prática mais utilizada até o fim da década de 1980, contudo, em 1988 foi banida nos Estados Unidos (USEPA, 1988) e, depois, nos demais países.

Destacam-se as seguintes alternativas para o uso de lodo de esgoto (i) reuso industrial (produção de agregados leves, fabricação de tijolos e cerâmica e produção de cimento); (ii) incineração exclusiva e co-incineração com resíduos sólidos urbanos; (iii) conversão em óleo combustível; (iv) recuperação de solos (recuperação de áreas degradadas e de mineração); (v) *landfarming* e uso agrícola e florestal (aplicação direta no solo, compostagem, fertilizante e solo sintético) (Bettiol e Camargo, 2006).

A aplicação de lodo de esgoto em solo agrícola, em decorrência da riqueza de matéria orgânica e nutrientes dessa matriz, tem sido a maneira mais difundida de disposição em diversos países do mundo. Estima-se que nos EUA 54% do lodo de esgoto produzido são aplicados em solo agrícola, enquanto no Reino Unido 64%, França e Irlanda 62%, Dinamarca 55%, Luxemburgo 47%, República Checa 45%, Bulgária 40%, Bélgica e Itália 32%, Alemanha 30%, Hungria 26%, Polônia 14%, Áustria e Finlândia 12%. Segundo (Alméri, 2010) estima-se que no Brasil apenas 3% do lodo de esgoto gerado seja aplicado em solo agrícola.

A incorporação de lodo de esgoto em solo agrícola se tornou então uma alternativa viável para destinação deste resíduo. Atende às prerrogativas da PNRS de minimização de rejeitos (Brasil, 2010), e é

entendida no Registro de Emissão e Transferência de Poluentes (RETP), recentemente implementado pelo Ministério do Meio Ambiente, como uma transferência de resíduo para a finalidade de reciclagem (MMA, 2010). Nesta prática, além da incorporação de nutrientes, uma infinidade de poluentes orgânicos e inorgânicos podem estar presentes nesta matriz (Villar et al., 2006), representando uma ameaça aos solos agriculturáveis.

No Brasil, a aprovação de lotes de lodo de esgoto provenientes de ETE para uso agrícola deve atender à Resolução CONAMA nº 375, de 2006, que estabelece os critérios de qualidade do lodo de esgoto e procedimentos para aplicação em solo agrícola (Brasil, 2006a). O modelo utilizado para caracterização química das amostras de lodo de esgoto apresenta limitações quanto à ocorrência de poluentes orgânicos e à avaliação de efeito relativo à interação química dos poluentes, gerando demanda de concepção de uma ferramenta moderna para auxiliar na aprovação para uso de lotes de lodo de esgoto, reduzindo incertezas, de forma custo eficiente, como já realizado para outras matrizes complexas (Burton et al., 2002; Burton et al., 2002; Grapentine et al., 2002; Blaise e Férard, 2005; Chapman e Anderson, 2005; Chapman, 2007).

Então é relevante que se estude formas alternativas para se avaliar a periculosidade dessas matrizes com o objetivo de desenvolver maneiras mais eficientes e de menor custo para viabilizar com segurança o aproveitamento do lodo de esgoto. Para fundamentar esse trabalho três temas foram pesquisados:

- (i) a evolução do conhecimento toxicológico, destacando os limites e consequências do uso de substâncias químicas sem o conhecimento prévio dos efeitos sobre o homem e os ecossistema, chegando-se assim à Ecotoxicologia,
- (ii) as características dos efluentes sanitários tratados no Brasil, com enfoque no lodo de esgoto, destacando-se no marco regulatório a viabilidade de transferência de poluentes em efluentes, e discutidas as bases da regulamentação de uso agrícola de lodo de esgoto,
- (iii) a utilização de índices e sua aplicação em diferentes cenários ambientais.

1.1. Objetivo

- Desenvolver um índice para avaliar a periculosidade de lodo de esgoto, utilizando ensaios de curta duração e baixo custo, com objetivo de subsidiar decisões mais rápidas quanto a sua aplicação em solo agrícola.

1.2. Delineamento do trabalho

O trabalho desenvolveu-se nas seguintes etapas:

- Estruturação de banco de dados contendo informações químicas e ecotoxicológicas de amostras de lodo de esgoto tratado. Os dados foram gerados em projeto realizado pela CETESB e comparados com os produzidos em outros países.
- Revisão da literatura sobre o desenvolvimento de índices de perigo e a criação de um índice de perigo de lodo de esgoto integrando testes ecotoxicológicos de curta duração e de baixo custo.

- Desenvolvimento e aplicação de um índice de perigo utilizando os dados ecotoxicológicos disponíveis para as amostras de lodo de esgoto analisadas no projeto desenvolvido pela CETESB e verificação de sua aplicabilidade como ferramenta para tomada de decisão.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Toxicologia e Ecotoxicologia

A etimologia da palavra *toxicologia* tem origem do grego *toxikón*, que seria o produto intencionalmente obtido e adequado para se lambuzar as pontas de flechas e lanças, com finalidade bélica ou de caça (Fukushima e Azevedo, 2008). A toxicologia se tornou a área do conhecimento humano devotada a compreender os tóxicos, sua existência, sua ocorrência, seus comportamentos e mecanismos de ação (Fukushima e Azevedo, 2008).

A aplicação do conhecimento toxicológico pelas sociedades tem se diversificado com o passar do tempo, desde a distinção de alimentos seguros até a prática da ‘arte’ do envenenamento. A história da Toxicologia remonta aos primórdios da humanidade: um dos primeiros registros deste conhecimento, mantido até os dias de hoje, é o *Papiro de Ebers*, que, elaborado por volta de 1500 A.C., contempla um vasto relato da história médica do antigo Egito, possui 110 páginas e descreve de 700 a 800 princípios ativos então conhecidos (Fukushima e Azevedo, 2008; Oga et al., 2008).

Durante a Idade Média o envenenamento tornou-se uma prática corrente na cena política na Europa. Toffana traficava cosméticos preparados com arsênico. Catarina de Médici, sob a aparência de dádiva de alimento aos doentes e pobres, testou diversas misturas tóxicas, anotando a rapidez da resposta venenosa (início de ação), a eficácia do composto (potência), o grau de resposta das partes do corpo (especificidade, local de ação), e as queixas da vítima (sinais e sintomas) (Casarett e Doulls, 2008).

O início da idade da luz da Toxicologia traz como figura significativa *Paracelsus* (1493-1541), que postulou que “a diferença entre o que cura e o que envenena é a dose”, lançando assim o fundamento da avaliação dose-resposta. Formulou o conceito de agente tóxico primário, em oposição ao conceito grego de preparado ou mistura, e elaborou o primeiro estudo de Toxicologia com foco ocupacional, relatando para a atividade mineradora o risco da exposição a metais (Casarett e Doulls, 2008).

A Toxicologia evoluiu lentamente nos séculos XVII e XVIII, quando os métodos de estudo eram ainda muito empíricos (Oga et al., 2008). A Toxicologia moderna foi fundada por Fontana (1720-1805), que realizou estudos com venenos de serpente, sendo instituída como ciência no século XIX, com as contribuições de Magendiem, Orfila, Caventou e Bernard (Oga et al., 2008).

Com a Revolução Industrial, o mundo se transformou numa velocidade sem precedentes. A química orgânica, que estava iniciando em 1800, já por volta de 1880 sintetizara mais de 10 mil substâncias (Casarett e Doulls, 2008). A determinação do potencial tóxico destas novas substâncias tornou-se o *leitmotiv* da ciência toxicológica tal como é praticada hoje (Casarett e Doulls, 2008).

Inicialmente, as evidências toxicológicas foram utilizadas para o estabelecimento de leis relacionadas à segurança dos trabalhadores, primeiro na Alemanha (1883), depois na Inglaterra (1897), e mais tarde nos Estados Unidos (1910) (Casarett e Doulls, 2008). O uso de remédios em fase de patente provocou vários acidentes de intoxicação, culminando na *Lei*

Wiley Bill (1906), que tratava da segurança de alimentos e medicamentos nos Estados Unidos. A sulfamida, empregada para o combate de doenças bacterianas, era vendida em solução de glicol. A falta de conhecimento prévio dos efeitos tóxicos da metabolização do glicol causou a morte de vários doentes por insuficiência renal aguda, provocando a aprovação da *lei Coplan* em (1938), nos Estados Unidos, que suscitou a formação do FDA (*Food and Drug Administration*) (Casarett e Doulls, 2008).

Em 1920 o químico suíço Paul Muller descobriu as propriedades inseticidas do DDT (diclorodifeniltricloroetano), um inseticida efetivo para o controle de uma vasta gama de artrópodes, sendo amplamente utilizado para o controle da malária e tifo nos EUA e na Europa durante a II Guerra Mundial. O fato rendeu ao autor o Prêmio Nobel de Medicina em 1948 (Casarett e Doulls, 2008). Anos mais tarde, em 1962, Rachel Carlson publicou o livro *Primavera Silenciosa*, que questionava os efeitos secundários desse praguicida, mostrando que o DDT acumulava-se na cadeia trófica, era persistente e impunha risco não apenas aos insetos, mas também a outros organismos do ecossistema (Carson, 1962). Carlson foi uma das pioneiras da conscientização ambiental e a polêmica suscitada por sua descoberta fez com que a humanidade questionasse a falta de conhecimento toxicológico acerca dos produtos químicos empregados no mundo.

O avanço tecnológico pós revolução industrial contribuiu para o desenvolvimento das *ciências toxicológicas*, principalmente com a

instrumentação na área analítica, colaborando para as análises toxicológicas e para o estudo da toxicocinética e toxicodinâmica dos xenobióticos.

Nas décadas de 1950 e 1960, foram conduzidos estudos para identificação dos agentes tóxicos presentes no ambiente e suas fontes de poluição. Em paralelo, diversos países estabeleceram critérios e padrões para permitir o lançamento desses agentes em concentrações seguras para manter, por exemplo, a potabilidade dos recursos hídricos (Zagatto e Bertolotti, 2006). Apenas os EUA e a então União Soviética desenvolveram também critérios que incluíam a proteção da vida aquática (Zagatto e Bertolotti, 2006).

A humanidade deixou a era de total obscurantismo a respeito dos efeitos da poluição, passando para a era regulatória, tendo como marco a fundação, em diversos países, das agências regulatórias de Meio Ambiente ou equivalentes. No Brasil, a CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo) foi criada em 1968 e, nos Estados Unidos, a USEPA (U.S. Environmental Protection Agency), em 1970. Segundo Azevedo (2010)

“...a Toxicologia ganha o dístico de *Ciência dos Limites*, o limite entendido como o grau máximo de exposição a que um ser vivo pode se submeter sem que disso decorra, salvo melhor juízo, prejuízo para sua saúde. O melhor juízo fica por conta do permanente e revisor avanço dos conhecimentos científicos toxicológicos que tanto e tanto têm derrubado limites até então assumidos como seguros”

O termo Ecotoxicologia foi proposto pelo professor francês René Truhaut durante a reunião do *Committee of the International Council of Scientific Unions* (ICSU) realizada em Estocolmo, no ano de 1969 (Truhaut,

1977). Truhaut cunhou a palavra a partir de *eco* (do grego *oîkos*, que significa casa, domicílio, habitat, meio ambiente: ecologia) e da palavra *toxicologia*, que é a ciência dos agentes tóxicos, dos venenos e da intoxicação (Azevedo e Chasin, 2003).

Tal termo foi discutido pelo grupo de trabalho sobre Problemas Ambientais (SCOPE, do inglês, *Scientific Committee on Problems of the Environment*), no âmbito do Comitê Internacional Científico (ICSU, do inglês, *International Council for Science*), sendo publicada pelo grupo uma monografia, em 1976, com a seguinte definição:

“Ecotoxicologia é a ciência que estuda os efeitos das substâncias naturais ou sintéticas sobre os organismos vivos, populações e comunidades, animais ou vegetais, terrestres ou aquáticos, que constituem a biosfera, incluído assim a interação das substâncias com o meio nos quais os organismos vivem num contexto integrado” (Zagatto e Bertolotti, 2006).

De acordo com Zagatto e Bertolotti (2006) este mesmo grupo definiu os direcionamentos dos estudos da ecotoxicologia, compreendendo três principais áreas:

1. estudo das emissões e entradas de poluentes no ambiente abiótico, distribuição e destino nos diferentes compartimentos;
2. estudo da entrada e destino dos poluentes nas cadeias biológicas e suas formas de transferência como alimento via cadeia trófica;
3. estudo qualitativo e quantitativo dos efeitos tóxicos dos poluentes ao ecossistema, com consequências para o homem.

Enquanto a Toxicologia tradicional tem interesse em estudar os efeitos tóxicos em organismos individuais, a Ecotoxicologia se ocupa em estudar o efeito tóxico em populações, do homem à diversidade biológica dos ecossistemas (Truhaut, 1977). Trata-se, então, de uma ciência multidisciplinar, que integra principalmente os conhecimentos da toxicologia, da ecologia, e da química ambiental.

A relação desproporcional entre a capacidade humana de desenvolver novos produtos químicos e a geração de conhecimento (eco)toxicológico para elucidar os efeitos e os perigos destes na ecoesfera é alarmante. No ano de 2010, o registro de substâncias inorgânicas e orgânicas cadastradas pela Sociedade Americana de Química atingiu a marca de 62 milhões, dos quais 43 milhões são produtos químicos possíveis de comercialização no mundo e apenas 281 mil, ou 0,65%, foram regulamentados (CAS, 2010).

A gestão do risco químico nos países vem sendo balizada, cada vez mais, pelo estudo do perigo das substâncias e pela mensuração da exposição, parâmetros necessários para a avaliação do risco, cujo cerne é a ciência Toxicologia. A União Europeia tem se destacado no cenário mundial, implementando o REACH, no qual para “produtos que não possuam informações sobre perigos ao meio ambiente, não há mercado” (von Waldow et al., 2008). Neste sistema, todos os produtos químicos fabricados ou importados na União Europeia acima de uma tonelada devem ser registrados num banco de dados central, contendo informações que os

classifiquem, considerados seus perigos, no sistema GHS¹, de tal forma que a tendência seja restringir o uso e a comercialização de produtos tidos como Persistentes, Bioacumulativos e Tóxicos (PBT) e muito Persistentes e muito Bioacumulativos (vPvB).

Nesse sentido, os testes de ecotoxicidade aguda e crônica têm servido para classificar e avaliar preliminarmente o potencial de periculosidade de amostras e substâncias, e podem ser aplicados: (i) a estudos de monitoramento, (ii) à derivação de critérios de qualidade de água para lançamento seguro em corpos hídrico ou, ainda, (iii) ao atendimento de requisitos legais (Blaise e Férard, 2005).

Devido à demanda cada vez maior de avaliação do efeito de amostras ambientais complexas, o desenvolvimento e uso de testes de toxicidade em pequena escala (também chamados de testes em microescala) têm aumentado. Isso ocorre devido à simplicidade e possibilidade de rápida execução e obtenção de resultados validados internacionalmente, com necessidade de pouco volume de amostra, e com sensibilidade reconhecida e custo relativamente baixo quando comparado a testes com organismos de topo da cadeia trófica, além de não necessitarem de aprovação por Comissão de Ética em Pesquisa (Blaise e Férard, 2005).

Blaise e Férard (2005) ressaltam os seguintes objetivos envolvendo a avaliação da toxicidade: i) avaliar desempenho, sensibilidade e relevância para especificação de escopo de uso; ii) otimizar o potencial de diagnóstico de baterias de testes para avaliação de periculosidade; iii) promover a

¹ GHS, apresentado no capítulo 2.3.1.

aplicação de baterias de testes visando à caracterização preliminar do perigo de amostras complexas de forma custo-eficiente.

2.2. Lodo de esgoto

O tratamento de esgoto sanitário em estações de tratamento de esgoto (ETE) objetiva, por meio de diferentes sistemas, a aceleração da depuração da matéria orgânica presente no esgoto e a remoção de substâncias indesejáveis por processos físicos, químicos e biológicos, viabilizando, assim, seu lançamento no corpo receptor, atendendo às concentrações de poluentes estabelecidas na - cada vez mais exigente - regulamentação (Resolução CONAMA 357, de 2005) (Brasil, 2005). O lodo de esgoto é o resíduo sólido gerado nos processos de tratamento de esgoto sanitário nos níveis primário e secundário (Brasil, 2006a). Independentemente da finalidade de transferência dos resíduos, o lodo de esgoto deve atender a requisitos mínimos de estabilidade e desidratação entre 15 e 40% de sólidos.

O lodo primário é formado por sólidos sedimentados nos decantadores primários, ou em tanques sépticos, sendo que, neste caso, permanece em condições controladas em tanques fechados, proporcionando a digestão anaeróbia (Sperling, 2005). O lodo secundário pode ser formado em diferentes processos. Em sistemas de lodos ativados convencionais, ou reatores aeróbios com biofilme (alta carga), o lodo biológico gerado não se estabiliza. Este lodo compreende a biomassa de microrganismos anaeróbios gerada pelo consumo de matéria orgânica presente no esgoto. Ele deve ser estabilizado por um processo de digestão para não emanar maus odores

quando disposto de forma não controlada, devido à decomposição anaeróbia (Sperling, 2005).

Os sistemas de lodos ativados com aeração prolongada e reatores aeróbios com biofilme (baixa carga) também são constituídos predominantemente por microrganismos aeróbios, porém o processo disponibiliza menos matéria orgânica e retém a biomassa por mais tempo, predominando a respiração endógena. Em decorrência, a biomassa utiliza as próprias reservas de matéria orgânica de composição do protoplasma celular, proporcionando um lodo de esgoto estabilizado (digerido) (Sperling, 2005).

Nos sistemas com lagoas de estabilização (lagoas facultativas; lagoas anaeróbias-facultativas, lagoas aeradas de mistura completa e lagoas de decantação) e reatores anaeróbios (UASB), o processo de estabilização ocorre em condições anaeróbias, formando biomassa a partir da matéria orgânica do meio (Sperling, 2005). Nesses sistemas, a matéria orgânica sofre hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese, reduzindo o teor de matéria orgânica e formando um lodo estabilizado (Haandel e Lettinga, 1994).

Os lodos de esgoto gerados nesses ou em outros sistemas de tratamento, são conduzidos para o tratamento da fase sólida, visando atender aos requisitos para destinação final como resíduo sólido ou rejeito. A recém-publicada *Política Nacional de Resíduos Sólidos* (PNRS) conceitua resíduo sólido como:

“material, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade, a cuja destinação final se procede, se propõe proceder ou se está obrigado a proceder, nos estados sólido ou semissólido, bem como gases contidos em recipientes e líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos d’água, ou exijam para isso soluções técnica ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível” (Brasil, 2010).

Com a instituição da PNRS, o gerenciamento de resíduos sólidos nas ETEs deve atender aos princípios, objetivos, instrumentos, diretrizes, metas e ações instituídas pela lei, com vistas à gestão integrada e ao gerenciamento ambientalmente adequado dos resíduos sólidos. Nesse sentido, o gerenciamento de resíduos deve seguir a seguinte ordem de prioridade: “não geração, redução, reutilização, reciclagem, tratamento dos resíduos sólidos e disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos” (Brasil, 2010). A PNRS denomina rejeitos como os

“resíduos sólidos, depois de esgotadas todas as possibilidades de tratamento e recuperação por processos tecnológicos disponíveis e economicamente viáveis, não apresentem outra possibilidade que não a disposição final ambientalmente adequada” (Brasil, 2010).

Antes da PNRS ser sancionada, 670 ETEs já estavam licenciadas pela CETESB no Estado de São Paulo (CETESB, 2009b). Um dos maiores problemas relacionados às ETEs do país está na falta de planejamento da etapa final do processo, a destinação do lodo chega a representar 50% dos custos operacionais da estação (Bettiol e Camargo, 2006).

O lodo de esgoto pode ter outros usos benéficos para não se tornar rejeito. Salientando algumas alternativas antes mencionadas: (i) reuso industrial; (ii) incineração; (iii) conversão em óleo combustível; (iv) recuperação de solos; *landfarming* e uso agrícola e florestal (Bettiol e Camargo, 2006).

A resolução Conama 375, de 2006, que estabelece critérios e procedimentos para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário, define lodo de esgoto como o

“resíduo gerado nos processos de tratamento de esgoto sanitário”, no qual o esgoto sanitário compreende o “despejo líquido constituído de esgotos predominantemente domésticos, água de infiltração e contribuição pluvial parasitária” (Brasil, 2006a).

O Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) regulamenta o uso de fertilizantes orgânicos: segundo a Instrução Normativa SDA nº. 25, de 23 de julho de 2009, lodo de esgoto é a “matéria-prima proveniente do sistema de tratamento de esgotos sanitários, possibilitando um produto de utilização segura na agricultura”, classificado como fertilizante classe “D”, para o qual a Instrução Normativa SDA nº. 27, de 5 de junho de 2006, estabelece limites de contaminantes.

2.2.1. Características dos efluentes sanitários tratados no Brasil

Segundo Bettiol e Camargo (2006), a quantidade e qualidade do lodo de esgoto dependem (i) da composição do esgoto tratado, (ii) do tipo e nível de tratamento empregado e (iii) do caráter sazonal. Um lodo de esgoto típico apresenta em torno de 40% de matéria orgânica, 4% de nitrogênio, 2% de

fósforo, macro e micronutrientes, e outros elementos potencialmente tóxicos e patogênicos (Bettiol e Camargo, 2006).

Quando uma região é dotada de rede coletora de esgoto sanitário, os efluentes, tanto domésticos quanto industriais, devem ser lançados nesta. Quando não existe a rede, os efluentes podem ser tratados em sistemas individuais ou lançados em corpo hídrico (Sperling, 2005). Padrões de qualidade do efluente devem ser atendidos tanto para o lançamento na rede quanto para no corpo receptor.

No Brasil, a regulamentação de padrões de qualidade de corpos hídricos e emissões para efluentes teve início, na esfera Federal, pela Portaria Minter nº. GM 0013, de 15 de janeiro de 1976. No Estado de São Paulo, esses padrões foram fixados pelo Decreto nº 8468, de 08 de setembro de 1976, que regulamentou a Lei nº 997, de 31 de maio de 1976, a qual subsidia a ação de prevenção e controle da poluição no meio ambiente (Basso e Guazelli, 2004). Em 1986, a Portaria GM 0013 foi substituída pela Resolução nº 20 do Conama, a qual foi, por sua vez, substituída pela Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, e, finalmente, alterada pela Resolução nº 397, de 2008.

O lançamento de efluentes industriais em redes coletoras deve atender aos limites de substâncias químicas conforme art. 34, da antes citada Resolução Conama 357 alterada pela Resolução 397. Para o Estado de São Paulo, o Art. 19A do Decreto estadual nº 8468, de 1976 (tabela 1), é que fixa as regras.

O efluente deve também respeitar limites para variação de temperatura e pH, e concentração de materiais sedimentáveis, óleos e graxas e ausência de materiais flutuantes. Além de atender os padrões de emissão, o lançamento do efluente não poderá alterar a qualidade do corpo receptor em função da sua classe de enquadramento. Valerá o que for mais restritivo. Em geral, as ETEs têm volumes de lançamento relativamente altos, o que faz com que para muitos desses e outros parâmetros os limites de lançamento sejam muito menores que aqueles apresentados na tabela 1. A composição do esgoto recebido e tratado pelas ETEs pode ser extremamente variável e a transferência de diversos poluentes recalcitrantes ao tratamento para o lodo de esgoto é esperada. Na Europa, em decorrência de diretivas cada vez mais exigentes para o lançamento de efluentes, incluindo poluentes orgânicos prioritários, tem havido um aumento do controle de emissão na fonte pelas indústrias, conseqüentemente diminuindo o aporte nas ETEs e reduzindo a preocupação de sua ocorrência em doses elevadas no lodo de esgoto (EC, 2010).

Tabela 1 – Limites de poluentes no esgoto tratado para o lançamento em sistema de esgotamento

Poluente	Brasil: Resolução Conama 397/08 (mg/L)	São Paulo: Decreto 8468/76 art.19A (mg/L)
Arsênio total	0,5	0,2
Bário total	5	
Boro total	5	
Cádmio total	0,2	0,2
Chumbo total	0,5	0,5
Cianeto total	1	0,2
Cianeto livre (destilável por ácidos fracos)	0,2	
Cobre dissolvido	1	1
Cromo hexavalente	0,1	0,5
Cromo total		5
Cromo trivalente	1	
Estanho total	4	4
Ferro dissolvido	15	30
Fluoreto total	10	10
Manganês dissolvido	1	
Mercúrio total	0,01	0,01
Níquel total	2	2
Nitrogênio amoniacal total	20	
Prata total	0,1	0,1
Selênio total	0,3	0,2
Sulfeto	1	50
Zinco total	5	5
Parâmetros orgânicos		
Clorofórmio	1	
Dicloroeteno (somatório de 1,1 + 1,2 cis + 1,2 trans)	1	
Fenóis totais (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina)	0,5	5
Tetracloroeto de carbono	1	
Tricloroeteno	1	

Os estudos envolvendo a caracterização de amostras de lodo de esgoto no Brasil avaliaram principalmente os teores de metais pesados, sendo recorrente a citação da limitação quanto ao conhecimento da ocorrência de compostos orgânicos (Bettiol e Camargo, 2006). Até o ano de 2006, apenas Tsutiya havia publicado uma caracterização de alguns compostos orgânicos em ETEs do estado de São Paulo (Tsutiya, 2001). Um estudo mais abrangente foi realizado pela CETESB, com apoio do FEHIDRO (Fundo Estadual de Recursos Hídricos), durante os anos de 2007 e 2008.

Foram coletadas quatro amostras de lodo de esgoto em sete ETES de São Paulo e caracterizadas quanto aos poluentes inorgânicos, alguns orgânicos tidos como prioritários, patógenos e bioensaios (CETESB, 2009b). As ETES selecionadas neste estudo estavam localizadas em três bacias hidrográficas do estado, com diferentes tipologias de uso e ocupação do solo (tabela 2) e que recebiam efluentes com diferentes proporções de urbano e industrial.

Tabela 2 – Características das Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos (UGRHI) onde se localizam as ETES amostradas pela CETESB (2009b)

UGRHI	Nº de ETES amostradas	População em 2007		Principais produtos do setor primário	Principais atividades industriais
		Urbana (número de habitantes)	Rural (número de habitantes)		
Alto Tietê (AT)	3	18.679.061	542.413	Hortifruti diversificados	Eletrônicos, química, metalurgia, mecânica, agroindústria, têxtil
Piracicaba/Capivari/Jundiaí (PCJ)	3	4.702.830	209.426	Cana-de-açúcar e laranja	Vegetais, papel e celulose, usinas de açúcar e álcool
Sapucaí-Mirim/Grande (SMG)	1	652.688	32.752	Soja, cana-de-açúcar, milho e café	Siderurgia e petroquímica

FONTE: (CETESB, 2009b)

A localização das ETES por UGRHI foi utilizada para codificação de seus nomes em artigos e teses publicadas com amostras dessas ETES antes da divulgação do relatório da CETESB (CETESB, 2009b). A identificação da ETE, a codificação utilizada e as características detalhadas dos efluentes tratados estão apresentadas abaixo:

- ETE Barueri (AT-1) - trata esgoto sanitário de São Paulo (regiões Sul, Oeste, partes da região Norte e do Centro), Cotia, Jandira, Itapevi,

Barueri, Santana do Parnaíba, Carapicuíba, Osasco, Taboão da Serra e de parte dos esgotos coletados nos municípios de Embu e Itapeverica da Serra. O esgoto recebe contribuição de efluentes domésticos e industriais em proporções variadas que chegam pela rede coletora e por caminhões.

- ETE Suzano (AT-2) - trata esgoto sanitário de Suzano, Poá, parte do esgoto dos municípios de Mogi das Cruzes e Ferraz de Vasconcelos. O esgoto recebe contribuição de efluentes domésticos e industriais em proporções variadas. As indústrias são predominantemente químicas, farmacêuticas, metalúrgicas e de corantes.
- ETE Parque Novo Mundo (AT-3) - trata esgoto predominantemente urbano (98%) proveniente de parte das Zonas Leste e Central de São Paulo, e Zona Norte.
- ETE Americana (PCJ-1) - trata esgoto sanitário, no qual há mistura de efluentes domésticos e industriais, sendo que predominam os efluentes provenientes de indústrias têxteis e de tinturarias, que chegam pela rede coletora.
- ETE Jundiaí (PCJ-2) - trata esgoto sanitário na proporção de 40% urbano e 60% industrial, havendo o predomínio de efluentes provenientes de indústrias de fiação, compensado, alimentos e bebidas.
- ETE Vinhedo (PCJ-3) - trata esgoto sanitário predominantemente doméstico.

- ETE Franca (SMG) - trata esgoto predominantemente urbano, com contribuição de poucas indústrias de pequeno porte que chegam por rede coletora, incluindo pequenos curtumes e caminhões limpa fossa (efluentes domésticos).

2.2.2. Regulamentação para uso agrícola de lodo de esgoto

A utilização de esgoto doméstico para irrigação de solos agrícolas com a finalidade de fertilização é uma prática antiga. Apesar da experiência milenar chinesa do uso de fertilizantes orgânicos, o primeiro registro dessa prática foi em 1559 na cidade de Bunzlau na Alemanha. Apenas 300 anos depois essa prática foi difundida e expandida para as áreas agriculturáveis de Berlim (DeTurk, 1935). A incorporação de lodo de esgoto em solos agrícolas teve primeiro registro na década de 1910, nos Estados Unidos, nas regiões de Chicago Milwaukee, Houston Texas e Urbana Illinois (DeTurk, 1935).

Os benefícios agronômicos do uso de lodo de esgoto como alternativa para disposição final, face ao crescente número de Estações de Tratamento de Esgoto que estavam sendo implantadas nos EUA e Europa foi reconhecido em 1912, encorajando a prática nos países (Elsner et al., 1912). Os efeitos nocivos do uso agrícola de lodo de esgoto começaram a ser discutidos em 1973, com a realização da Conferência “*Recycling Municipal Sludges and Effluents on Land*”, realizada em Champaign, Illinois, Estados Unidos, que contou com especialistas de agências de meio ambiente, universidades e empresas de tratamento de esgoto. A preocupação dos

especialistas estava associada à acumulação de boro, cádmio, chumbo, cobalto, cobre, cromo, mercúrio, níquel e zinco, cujo excesso poderia inibir o crescimento das culturas, assim como bioacumular e afetar a cadeia alimentar. Por tal motivo, seria necessário estabelecer limites para incorporação desses poluentes no solo (Chaney, 1973).

Evidências de efeito fitotóxico devido ao aumento da concentração de zinco no solo e risco potencial de bioacumulação do cádmio em plantas em níveis nocivos à saúde humana, propiciaram a publicação, pela USEPA, em 1979, da primeira regulamentação federal CRF 40 *Part 257* “Critérios para classificação das utilidades e prática da disposição de resíduos sólidos” (USEPA, 1979). Esta contemplou, também, a aplicação de lodo de esgoto em solo agrícola. Tal regulamentação adotou critérios para limitação da aplicação de cádmio em solos agriculturáveis, considerando parâmetros de pH e capacidade de troca catiônica do solo; outra restrição foi o controle de patógenos.

A Comissão da Comunidade Europeia iniciou, em 1972, o programa COST 68, no qual 13 países membros formaram grupos de trabalho para cooperação científica e tecnológica para estudar, inicialmente, o tratamento e uso de lodo de esgoto (Bruce, 1986). Aspectos de engenharia, econômicos e de avaliação de risco de metais e patógenos foram tratados por comitês neste programa até 1983 e, com base no conhecimento científico alcançado na época, foi regulamentada a prática pela Diretiva 86/278/EEC (Council, 1986), que intentou encorajar os países membros ao uso agrícola de lodo de esgoto, para proteção de efeitos nocivos no solo, vegetação, animais e

homem. A Diretiva estabeleceu limites de metais pesados e patógenos no lodo de esgoto, nível máximo de metais pesados no solo após aplicação do lodo no solo, e critérios agronômicos e de estabilidade. Com a evolução do conhecimento científico sobre efeitos nocivos de poluentes no lodo de esgoto e interação com o solo específico das regiões, alguns países membros reduziram os limites de metais aceitáveis no solo e no lodo de esgoto (EC, 2010).

Nos Estados Unidos, a regulamentação específica para lodo de esgoto foi publicada pela USEPA em 1993, regulamentação federal 40 CFR *Part* 503 (USEPA, 1993). Ela estabeleceu os limites de alguns metais no lodo de esgoto para aplicação em solo agrícola, requerimentos de redução de atração de vetores e patógenos e padrões operacionais para emissões atmosféricas provenientes da incineração de lodo de esgoto. O estabelecimento de limites de poluentes no lodo de esgoto foi realizado a partir de avaliação de risco conduzida por especialistas da USEPA, considerando 14 cenários de exposição (tabela 3) (USEPA, 1992a; 1992b). Neste estudo foi realizada a caracterização química de 411 poluentes contidos em amostras oriundas de 180 ETEs, chegando-se a 31 poluentes considerados prioritários. Apenas para os metais existiam dados suficientes para a condução dos estudos e estabelecimento de limites no lodo de esgoto para aplicação em solo agrícola.

O limite de cada metal no lodo de esgoto foi o valor mais restritivo nos cenários avaliados (tabela 4), sendo a ingestão direta de lodo de esgoto por criança o cenário mais restritivo encontrado para a maioria dos metais. O modelo de avaliação de risco adotado foi contestado por Harrison et al.

(1999), que destacaram não terem sido consideradas as exposições por múltiplas vias, efeito aditivo e efeito potencial, tão pouco foram consideradas as características do solo que interferem na biodisponibilidade das substâncias.

Tabela 3 – Vias de exposições consideradas para a avaliação de risco pela USEPA Part 503

	Rota de exposição	Cenário de maior exposição individual
1	Lodo → solo → planta → homem	Humano (exceto jardineiro): ingestão durante toda a vida de plantas cultivadas em solo com lodo de esgoto
2	Lodo → solo → planta → homem	Humano (jardineiro): ingestão durante toda a vida de plantas cultivadas em solo com lodo de esgoto
3	Lodo → homem	Humano (criança): ingestão de lodo de esgoto
4	Lodo → solo → animal → homem	Humano: ingestão durante toda a vida de produtos de origem animal (animais criados em solo com lodo de esgoto)
5	Lodo → solo → animal → homem	Humano: ingestão durante toda a vida de produtos de origem animal (animais que ingeriram diretamente lodo de esgoto)
6	Lodo → solo → planta → animal	Animal: ingestão durante toda a vida de plantas cultivadas em solo com lodo de esgoto
7	Lodo → solo → animal	Animal: ingestão durante toda a vida de lodo de esgoto
8	Lodo → solo → planta	Planta: toxicidade devido a absorção de poluentes no cultivo em solo com lodo de esgoto
9	Lodo → solo → organismo	Organismo de solo: ingestão de solo misturado com lodo de esgoto
10	Lodo → solo → predador	Predador ou organismo de solo: exposto a solo com lodo de esgoto
11	Lodo → solo → pó em suspensão → homem	Humano (adulto): inalação durante toda a vida de particulado (motorista de trator lavrando o campo)
12	Lodo → solo → água superficial → homem	Humano: ingestão por toda a vida de água superficial e peixe contendo poluentes lixiviados do lodo de esgoto
13	Lodo → solo → ar → homem	Humano: inalação por toda a vida de poluentes volatilizado do lodo de esgoto
14	Lodo → solo → águas subterrâneas → homem	Humano: ingestão por toda a vida de água de poço contaminado por poluentes que migraram de lodo de esgoto aplicado em solo

FONTE: USEPA (1992a)

Tabela 4 – Via de exposição mais restritiva de acordo com a avaliação risco realizada pela USEPA – Part 503

Substância	Via de exposição mais restritiva
Arsênico	Ingestão de lodo por criança
Cadmio	Ingestão de lodo por criança
Cobre	Fitotoxicidade
Chumbo	Ingestão de lodo por criança
Mercúrio	Ingestão de lodo por criança
Molibdênio	Alimentação animal
Níquel	Fitotoxicidade
Selênio	Ingestão de lodo por criança
Zinco	Fitotoxicidade

FONTE: USEPA (1992a)

No Brasil, a regulamentação do uso agrícola de lodo de esgoto teve início nas normalizações estaduais de São Paulo e Paraná. Em São Paulo, a prática foi normalizada em 1999, pela CETESB, com a Norma Técnica P. 4230 (CETESB, 1999), elaborada com base na regulamentação federal dos Estados Unidos (USEPA, 1993), sem adequações à realidade nacional. No Paraná, a Sanepar (Companhia de Saneamento do Paraná) publicou manuais técnicos de orientação para aplicação de resíduos para uso agrícola (Pires, 2006).

No âmbito Federal, foi publicada a Resolução Conama nº 375, de 2006, que estabeleceu os critérios de qualidade do lodo de esgoto e procedimentos para aplicação em solo agrícola a ser licenciada pelo órgão de meio ambiente competente, que foi baseada na lei federal dos Estados Unidos, a 40 CFR 503, e apenas para o molibdênio (abundante no solo brasileiro e no lodo) e para o cromo foram estabelecidos valores mais restritivos. O processo de decisão sobre a aprovação de lodo de esgoto para uso agrícola é baseado em quatro tipos de indicadores: (i) potencial agronômico, cuja concentração de nitrogênio disponível é fator limitante da quantidade de lodo de esgoto a ser aplicado no solo. (ii) Concentração de metais que devem atender aos limites no lodo e de carga acumulada no

solo. (iii) Patogenicidade avaliada pela concentração de coliformes, *Salmonella*, vírus e ovos de helmintos. (iv) Estabilidade, parâmetro que visa assegurar a não geração de odores e atração de vetores. A frequência de monitoramento desses parâmetros depende da quantidade de lodo transferido por ano, que pode ser anual para 60 ton/ano, semestral de 60 a 240 ton/ano, trimestral de 240 a 1500 ton/ano, bimestral de 1500 a 15000 ton/ano e mensal acima de 15000 ton/ano (Brasil, 2006a). Para subsidiar a tomada de decisão, o artigo 8º da Resolução CONAMA 375 de 2006, que estabelece que “O órgão ambiental competente poderá solicitar, mediante motivação, outros ensaios e análises não listados nesta Resolução” (Brasil, 2006a), gerando a necessidade de decisão sobre quais testes devem ser usados e como ele pode subsidiar a tomada de decisão. No caso, a ferramenta pretendida é um índice de perigo que integre resultados de testes ecotoxicológicos.

O MAPA, que regulamenta o registro de fertilizantes orgânicos para serem produzidos, importados ou comercializados no Brasil, considera lodo de esgoto como “matéria-prima proveniente do sistema de tratamento de esgotos sanitários, possibilitando um produto de utilização segura na agricultura” e, para tanto, define parâmetros agronômicos e limites máximos de metais e patógenos nos fertilizantes orgânicos classe “D”. Os limites para metais pesados estão publicados na Instrução Normativa SDA nº 27, de 5 de junho de 2006 (Brasil, 2006b), e são mais restritivos que a Conama 375, de 2006 (Brasil, 2006a). Neste caso o lodo de esgoto pode ser misturado com outros resíduos para a formulação do fertilizante.

No Brasil, a taxa de aplicação de lodo de esgoto é função da concentração de nutrientes necessários para o solo específico, o que é estabelecido a partir do nutriente mais abundante, o nitrogênio disponível. Essa taxa deve também considerar a transferência e acumulação de poluentes para o solo agrícola. Nesse sentido, a aprovação da aplicação do lote de lodo de esgoto numa região depende da qualidade do solo e da qualidade do lodo. Quanto à qualidade do solo, a Resolução Conama 375, de 2006 (Brasil, 2006a), estabelece a necessidade de atender aos valores orientadores de solo definidos pelo órgão de meio ambiente competente. Alguns países consideram nesse critério a tipologia de solo (argiloso-arenoso), seu pH e estabelecem valores específicos para diferentes regiões (tabela 5). Os Estados Unidos aplicam valores mais permissíveis que a Europa, na qual cada país possui valores bastante distintos, sendo a Holanda o país mais restritivo. No caso do Estado de São Paulo, a Cetesb estabeleceu *Valores de Prevenção* (VP), isto é, a concentração acima da qual podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo e *Valores de Intervenção* (VI), ou a concentração no solo acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerado um cenário de exposição genérico (CETESB, 2005).

Tabela 5 – Comparação da concentração máxima permitida (mg/kg base seca) de elementos potencialmente tóxicos em solos tratados com lodo de esgoto, no Brasil, Estados Unidos e Europa

	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Brasil(1)							
CETESB – VP	1,3	75	60	0,5	30	72	300
CETESB – VI	3	150	200	12	70	180	450
EUA (2)	20	1450	775	9	230	190	1500
Diretiva 86/278/EEC(3)	1-3	100-150	50-140	1-1,5	30-75	50-300	150-300
Alemanha							
Alemanha	1,5	100	60	1	50	100	200
Alemanha							
Argila	1,5	100	60	1	70	100	200
Silte	1	60	40	0,5	50	70	150
Areia	0,4	30	20	0,1	15	40	60
Áustria							
Baixa Áustria	1,5/lh)	100	60	1	50	100	200
Alta Áustria	1	100	100	1	60	100	300/150
Burgenland	2	100	100	1,5	60	100	300
Vorarlberg	2	100	100	1	60	100	300
Steiermark	2	100	100	1	60	100	300
Caríntia se 5 <pH <5,5	0,5	50	40	0,2	30	50	100
se 5.5 <pH <6,5	1	75	50	0,5	50	70	150
Se pH > 6,5	1,5	100	100	1	70	100	200
Bélgica, Flandres	0,9	46	49	1,3	18	56	170
Bélgica, da Valónia	2	100	50	1	50	100	200
Bulgária							
pH = 6-7,4	2	200	100	1	60	80	250
pH > 7,4	3	200	140	1	75	100	300
Chipre	1-3	100-150	50-140	1-1,5	30-75	50-300	150-300
Dinamarca	0,5	30	40	0,5	15	40	100
Eslováquia	1	60	50	0,5	50	70	150
Eslovénia	1	100	60	0,8	50	85	200
Espanha pH do solo <7	1	100	50	1	30	50	150
O pH do solo > 7	3	150	210	1,5	112	300	450
Estónia	3	100	50	1,5	50	100	300
Finlândia	0,5	200	100	0,2	60	60	150
França	2	150	100	1	50	100	300
Grécia	3	-	140	1,5	75	300	300
Holanda	0,8	10	36	0,3	30	35	140
Hungria	1	75/1	75	0,5	40	100	200
Irlanda	1	-	50	1	30	50	150
Itália	1,5	-	100	1	75	100	300
Letónia	0,5-0,9	40-90	15-70	0,1-0,5	15-70	20-40	50-100
Lituânia	1,5	80	80	1	60	80	260
Luxemburgo	1-3	100-200	50-140	1-1,5	30-75	50-300	150-300
Malta							
pH 5 <6	0,5	30	20	0,1	15	70	60
pH 6-7	1	60	50	0,5	50	70	150
pH > 7	1,5	100	100	1	70	100	200

Continua

Tabela 5 – Comparação da concentração máxima permitida (mg/kg base seca) de elementos potencialmente tóxicos em solos tratados com lodo de esgoto, no Brasil, Estados Unidos e Europa - conclusão

	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Polónia solo leve	1	50	25	0,8	20	40	80
solo médio	2	75	50	1,2	35	60	120
solo pesado	3	100	75	1,5	50	80	180
Portugal pH do solo <5,5	1	50	50	1	30	50	150
5,5 solo <7	3	200	100	1,5	75	300	300
pH do solo > 7	4	300	200	2	110	450	450
Reino Unido	3	400	135	1	75	300	20
Roménia	3	100	100	1	50	50	300
Suécia	0,4	60	40	0,3	30	40	100

FONTE: 1 – CETESB (2005); 2 - USEPA (1993); 3 – Council (1986); Países Europeus EC (2010).

As concentrações de substâncias químicas potencialmente tóxicas no lodo de esgoto aceitas pelos órgãos de meio ambiente para aplicação em solo agrícola, também são distintas entre países (tabela 6). Alguns países incluem na lista a regulamentação de outros metais tóxicos (tabela 7).

Tabela 6 – Concentração máxima aceitável de Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn em lodo de esgoto (mg/kg base seca) para aplicação em solo agrícola no Brasil, Estados Unidos e Europa

	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Brasil – CONAMA (1)	39	1000	1500	17	420	300	2800
Brasil – MAPA(2)	3	200		1	70	150	
EUA/EQ(3)	39	1200	1500	17	420	300	2800
Diretiva 86/278/EEC(4)	20-40	-	1000-1750	16-25	300-400	750-1200	2500-4000
Alemanha	10	900	800	8	200	900	2500
Alemanha	2	80	(600)	1,4	60	100	(1500)
Áustria							
Áustria Baixa	2	50	300	2	25	100	1500
Áustria Alta	10	500	500	10	100	400	2000
Burgenland	10	500	500	10	100	500	2000
Voralberg	4	300	500	4	100	150	1800
Steiermark	10	500	500	10	100	500	2000
Carinthia	2,5	100	300	2,5	80	150	1800
Bélgica (Flanders)	6	250	375	5	100	300	900
Bélgica (Walloon)	10	500	600	10	100	500	2000
Bulgária	30	500	1600	16	350	800	3000
Chipre	20-40	-	1000-1750	16-25	300-400	750-1200	2500-4000
Dinamarca	0,8	100	1000	0,8	30	120	4000
Eslováquia	10	1000	1000	10	300	750	2500
Eslovénia	0,5	40	30	0,2	30	40	100
Espanha	20	1000	1000	16	300	750	2500

Continua

Tabela 6 – Concentração máxima aceitável de Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn em lodo de esgoto (mg/kg base seca) para aplicação em solo agrícola no Brasil, Estados Unidos e Europa – conclusão

	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Espanha	40	1750	1750	25	400	1200	4000
Estônia	15	1200	800	16	400	900	2900
Finlândia	3	300	600	2	100	150	1500
França	20	1000	1000	10	200	800	3000
Grécia	20-40	500	1000-1750	16-25	300-400	750-1200	2500-4000
Holanda	1,25	75	75	0,75	30	100	300
Hungria	10	1000/1	1000	10	200	750	2500
Irlanda	20		1000	16	300	750	2500
Itália	20		1000	10	300	750	2500
Letônia	20	2000	1000	16	300	750	2500
Lituânia	-	-	-	-	-	-	-
Luxemburgo	20-40	1000-1750	1000-1750	16-25	300-400	750-1200	2500-4000
Malta	5	800	800	5	200	500	2000
Polônia	10	500	800	5	100	500	2500
Portugal	20	1000	1000	16	300	750	2500
Reino Unido	Regulamentado por limites no solo						
República Tcheca	5	200	500	4	100	200	2500
Roménia	10	500	500	5	100	300	2000
Suécia	2	100	600	2,5	50	100	800

FONTE: 1 – Brasil (2006a); 2 – Brasil (2006b); 3 - USEPA (1993); 4 – Council (1986); Países Europeus EC (2010).

Tabela 7 – Concentração máxima aceitável de As, Ba, Co, Mo e Se em lodo de esgoto (mg/kg base seca) para aplicação em solo agrícola definido em marco regulatório no Brasil, Estados Unidos e Europa

	As	Ba	Co	Mo	Se
Brasil – CONAMA (1)	41	1300		50	100
Brasil – MAPA (2)	20				80
US. EPA (3)	41				36
Baixa Áustria			10		
Steiermark	20		100	20	
Bélgica (Flandres)	150				
Dinamarca	25				
Holanda	15				
República Checa	30				
Hungria	75		50	20	
Eslováquia	20				

FONTE: 1 – Brasil (2006a); 2 – Brasil (2006b); 3 - USEPA (1993); Países Europeus EC (2010).

A regulamentação de compostos orgânicos no lodo de esgoto tem sido um desafio para as agência de meio ambiente. Nos Estados Unidos o *Clean Water Act*, (USEPA, 1972) estabelece a necessidade de revisão

bianual da regulamentação de lodo de esgoto 40 CFR 503 (USEPA, 1993), visando à incorporação de critérios para outros poluentes tóxicos. Esse procedimento é realizado pela condução de avaliações de risco, as quais dependem da disponibilidade de informações sobre o poluente, existência de técnicas analíticas apropriadas para determinação do poluente na matriz lodo e dados estatísticos da ocorrência do poluente em lodo de esgoto. A USEPA (USEPA, 2007; 2009) preconiza as seguintes propriedades intrínsecas das substâncias para condução da avaliação de risco:

- peso molecular,
- solubilidade,
- pressão de vapor,
- constante de Henry,
- coeficiente de partição solo-água,
- coeficiente de adsorção no solo (K_d ou K_{oc}),
- taxa de degradação nos diferentes meios,
- coeficiente de partição água-óleo ($\text{Log } K_{ow}$),
- difusividade em ar e água,
- fator de transferência Ar-planta,
- fator de absorção de raízes para vegetação acima do solo,
- fator de concentração em raízes,
- fator de bioacumulação em animais.

A USEPA iniciou, em 1999, a investigação dos níveis nacionais de dioxinas e furanos (PCDD/F) e bifenilas policloradas (PCBs) em amostras de lodo de esgoto gerados nas ETE dos Estados Unidos. Durante cinco anos

de investigação, 6857 amostras foram coletadas em diferentes ETEs e apenas 61 amostras apresentaram níveis de PCDD/F/PCB acima de 300 ppt, considerado como o limite aceitável no lodo de esgoto quanto ao risco à saúde humana (USEPA, 2002). Em decorrência da baixa incidência de níveis elevados destes compostos, o risco à saúde humana foi considerado aceitável e a USEPA decidiu não regulamentar PCDD/F/PCB no lodo de esgoto para aplicação em solos agrícolas (USEPA, 2003).

As revisões (bianuais) realizadas pela USEPA nos anos de 2005 e 2007 avaliaram a ocorrência de cerca de 800 substâncias químicas no lodo de esgoto, porém apenas 40 poluentes tinham informações suficientes para a Agência proceder à avaliação da exposição e risco e verificar a necessidade de ações regulatórias (USEPA, 2007). Mais recentemente, no ano de 2009, foi realizada amostragem randômica em 74 ETEs e foram investigadas 145 novas substâncias, contemplando 28 metais, 4 HPAs (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos), 11 retardantes de chama, 72 compostos farmacêuticos e 25 esteróides e hormônios. A Agência continua avaliando os resultados para decidir sobre a necessidade de novas ações (USEPA, 2009).

A investigação de poluentes orgânicos em lodo de esgoto gerado na Europa se intensificou na última década. A Comunidade Européia publicou uma revisão do assunto em 2001 (EC, 2001). A lista de poluentes detectados no lodo inclui substâncias geradas pela combustão incompleta (HPAs, PCBs e dioxinas), solventes (por exemplo, as parafinas cloradas), os retardadores de chama (por exemplo, éteres difenil polibromados),

plastificantes (ftalatos), produtos químicos agrícolas (praguicidas), os resíduos de detergentes (alquil sulfonatos de cadeia linear LAS, etoxilatos de nonilfenol), produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais (antibióticos, hormônios endógenos e sintéticos, triclosan).

Assim como ocorre nos Estados Unidos e Reino Unido, na regulamentação de lodo de esgoto para uso agrícola da Comunidade Européia não existem limites para orgânicos. Alguns países membros definiram limites próprios, como no caso da Alemanha, que estabeleceu limites para PCBs e dioxinas; a França, para HPAs e PCBs; e a Dinamarca, que fixou limites para uma série de orgânicos, incluindo LAS, nonilfenol e etoxilatos de nonilfenol e DEHP (EC, 2010).

Na comunidade Européia está em discussão, desde o ano de 2000, um documento que propõe a redução progressiva da concentração máxima aceitável de metais pesados no lodo de esgoto para uso agrícola e introduz limites para compostos orgânicos (EC, 2000) (tabela 8).

Os compostos orgânicos propostos nesse documento são os considerados prioritários para inclusão na revisão da Diretiva 86/278/EEC, porém estudo de avaliação de risco conduzido recentemente pelo INERIS (*Institut National de l'Environnement Industriel et des riSques*) (EFAR, 2008) indicou que apenas os HPAs e PCBs, dentre os demais compostos orgânicos mencionados na proposta europeia, representam risco potencial à saúde humana pela ingestão de alimentos e animais produzidos em solo que recebeu lodo de esgoto.

Tabela 8 – Proposta Europeia de redução progressiva da concentração aceitável de metais pesados e orgânicos (mg/kg base seca) em lodo de esgoto para uso agrícola

Poluente	Working Document on Sludge 3 rd Draft		
	Proposta	2015	2025
Cd	10	5	2
Cr	1000	800	600
Cu	1000	800	600
Hg	10	5	2
Ni	300	200	100
Pb	750	500	200
Zn	2500	2000	1500
AOX ¹	500		
LAS ²	2600		
DEHP ³	100		
NPE ⁴	50		
HPA ⁵	6		
PCB ⁶	0,8		
PCDD/F ⁷	0,0001		

Fonte: EC (2000)

1 - Soma de compostos orgânicos halogenados.

2 - alquilbenzeno linear sulfonado

3 - Di(2-etilhexil) ftalato

4 - Compreende a substância nonilfenol e nonilfenol etoxilato com um ou dois grupos etoxi

5 - Soma dos seguintes hidrocarbonetos aromáticos policíclicos: acenafteno, fenantreno, fluoreno, fluoranteno, pireno, benzo (b j k) fluoranteno, benzo(a)pireno, benzo (ghi)perileno, indeno (1, 2, 3-c, d) pireno.

6 - Soma das bifenilas policloradas de números 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180.

7 - Policlorodibenzodioxinas / dibenzofuranos.

Outros compostos químicos orgânicos tidos como emergentes têm sido o foco de preocupação da agência regulamentadora dos Estados Unidos e de alguns países da Europa. Os emergentes são substâncias químicas presentes em produtos largamente utilizados pela sociedade contemporânea e que devido à persistência, o destino após consumo é o esgoto. Clarke (2011) apresentou a revisão dos estudos que contemplaram a quantificação desses compostos no lodo de esgoto de diferentes países (tabela 9), mostrando que a aplicação de lodo de esgoto, com as concentrações encontradas desses poluentes, em solo agrícola é uma fonte prioritária de risco à saúde humana e o ecossistema.

Tabela 9 – Concentração (mg/Kg base seca) de compostos orgânicos emergentes em lodo de esgoto

Contaminante	n	Média	Min	Max
Antibióticos e medicamentos				
4-Epitetracilina	84	1,1	0,04	4,38
Azitromicina	84	0,8	0,008	5,21
Bisfenol A	91	0,3	0,004	~325
Carbamazepina	84	0,1	0,009	6,03
Cimetidina	84	1,3	0,004	8,33
Ciprofloxacina	96	9,5	0,075	40,8
Difenidramina	84	0,9	0,037	5,73
Doxiciclina	94	0,9	0,034	5,09
Eritromicina (Total)	84	0,0	0,002	0,18
Fluoxetina	84	0,2	0,01	3,13
Miconazol	84	1,2	0,007	9,21
Norfloxacina	12	1,6	0,1	4,2
Ofloxacina	94	7,7	0,025	58,1
Tetraciclina	84	1,3	0,038	5,27
Organoestênicos				
Monobutilestano (MBTtin)	109	0,93	0,1	6
Dibutilestano (DBT)	112	1,28	0,41	7,5
Tributilestano (TBT)	133	0,86	0,02	6
Trifenilestano (TfT)	90	0,63	<0,02	9
Phthalate acid esters (PAEs)				
DEHP	306	58	<0,02	3514
Difenil éteres polibromados (PBDEs)				
BDE47	272	0,226	0,0002	5
BDE99	290	0,248	0,0004	4
BDE209	288	1,039	0,003	18,63
ΣPBDEs	123	1,36	0,005	4,69
Alcanos policlorados (PCAs)				
sPCA	16	49	7	200
mPCA	23	910	1,8	9700
Naftalenos policlorados (PCNs)	24	0,044	0,001	0,19
Polidimetilsiloxanos (PDMSs)	13	632	122	5155
Perfluoroquímicos				
PFOS	37	0,196	0,005	3,12
PFOA	30	0,075	0,001	0,244
Compostos quaternários de amônia (QACs)				
DTDMAC	26	1328	22	5870

continua

Tabela 9 – Concentração (mg/Kg base seca) de compostos orgânicos emergentes em lodo de esgoto - conclusão

Contaminante	n	Média	Min	Max
Esteróides				
Estigmastanol Beta	84	168	3,44	1330
Campesterol	84	101	2,84	524
Colestanol	84	680	3,86	4590
Colesterol	84	1129	2,34	5390
Coprostanol	84	4367	7,72	43700
Epicoprostanol	84	1703	0,87	6030
Estigmasterol	84	321	0,46	569
17 α -etinilestradiol	90	0,005	<0,004	0,355
17 β -estradiol	90	0,02	0,005	0,355
Oestriol	86	0,01	0,01	0,232
Estrona	90	0,0053	<dl	0,965
Almíscar sintético				
AHTN (tonalide)	80	3,65	0,12	16
HHCB (galaxolide)	80	14,06	1,9	81
Triclosan	189	4,41	0,09	133
Triclocarban	108	24,2	0,19	441

FONTE: adaptado de (Clarke and Smith 2011)

No Brasil não foram encontrados na literatura científica estudos de caracterização de amostras de lodo de esgoto contemplando os compostos orgânicos emergentes.

2.3. Índice e indicador

A palavra índice tem origem no latim *index*, “o que anuncia, mostra, denuncia, indicador, revelador, índice, inscrição, registro, catálogo, lista, inscrição” e está ligado ao verbo latino *indico, is, dixi, dictum, ère* “dar a saber, anunciar, denunciar” (HOUAISS, 2009). Na Língua Portuguesa a palavra índice é utilizada em diferentes contextos e tem como sinonímia *predição*. Dentre as definições apresentadas por HOUAISS (2009), os seguintes conceitos, que serão trabalhados, estão relacionados ao de índices:

- relação entre valores de qualquer medida ou gradação;

- padrão indicador, guia de capacidade, tamanho ou função;
- número obtido por meio de uma média, ou outro procedimento similar, capaz de representar um conjunto de valores;
- qualquer fenômeno (ou grupo de fenômenos) suscetível de observação e medição, que se usa para indicar a presença de outro fenômeno que não pode ser medido de forma direta ou conveniente.

Índice e indicador aparecem como sinônimos, o que gera confusão no entendimento do conceito. Para elucidar, Ness et al. (2007) conceitua indicador como uma medição simples, geralmente quantitativa que no contexto da sustentabilidade pode representar o estado econômico, social ou ambiental de uma região. Quando diferentes indicadores são integrados num valor único, tem-se um índice (Ness et al., 2007). Neste sentido, o resultado de um teste de ecotoxicidade é um indicador, a integração de testes ou de outros parâmetros num valor único numérico é um índice.

O conceito de índice aparece também na semiótica de Peirce. Semiótica, da raiz grega *semeion*, quer dizer signo, logo semiótica é a “ciência dos signos, é a ciência de toda e qualquer linguagem... tem por objeto de investigação todas as linguagens possíveis, ou seja, o exame dos modos de constituição de todo e qualquer fenômeno de produção de significado e de sentido” (Santaella, 1983). Índice é uma qualidade de signo, a qual possibilita ao interpretador entender, com base em experiências vivenciadas, o significado aportado pelo índice. Nesse contexto, índices são utilizados como elemento de comunicação social uma vez que carregam em

si um significado. Como exemplo, o Sistema Globalmente Harmonizado de Classificação e Rotulagem de Produtos Químicos (GHS), que possibilita transformar propriedades intrínsecas do produto químico num índice classificatório, o qual é comunicado para gestores de risco e para a sociedade por meio de símbolos, palavras de alerta e frases de advertência (ONU, 2009). Aprofundaremos adiante as considerações acerca desse índice.

Indicadores e índices têm sido amplamente utilizados para direcionar políticas públicas, em âmbito nacional e internacional. A OECD publica anualmente, para os países membros, uma relação de indicadores ambientais e socioeconômicos, que servem para avaliação histórica de tendências e comparação entre regiões, balizando ações com vistas à sustentabilidade, tais como: mudanças climáticas, destruição da camada de ozônio, qualidade do ar, resíduos, qualidade da água, recursos hídricos, recursos florestais, recursos haliêuticos, biodiversidade, população, consumo, energia, transportes e agricultura (OCDE, 2002).

A integração de indicadores de saúde, econômicos e sociais é utilizada para o cálculo, pela ONU, do *Índice de Desenvolvimento Humano* (IDH - desenvolvido em 1990 pelos economistas Amartya Sen e Mahbub ul Haq), que há 20 anos tem feito a classificação comparativa do desenvolvimento humano entre países, mostrando a evolução histórica e indicado caminhos para o progresso (UNDP, 2010).

Em estudos de ecologia são utilizados índices para avaliar a integridade de ambientes, como os índices de Jaccard e de Sorensen para

verificar a similaridade entre comunidades em ambientes, e o índice de dominância e o índice de diversidade (Jaccard, 1902; Shannon, 1948; Wilhm e Dorris 1968).

Assim como o GHS, outros índices são utilizados para avaliação de perigo, visando à tomada de decisão, como no caso do *Índice de Qualidade de Água* (IQA), o *Potencial de Periculosidade Ambiental* (PPA), para o registro de praguicidas, e o *Índice de Potencial Efeito Ecotóxico* (PEEP) que serão descritos a seguir.

2.3.1. Sistema Globalmente Harmonizado de Classificação e Rotulagem de Produtos Químicos (GHS)

O Sistema Globalmente Harmonizado de Classificação e Rotulagem de Produtos Químicos (GHS) foi desenvolvido no âmbito das Nações Unidas (ONU) com o objetivo de estabelecer critérios harmonizados de classificação e comunicação de perigo de substâncias e produtos químicos, uma vez que diferenças de critérios nacionais possibilitavam que o mesmo produto fosse considerado tóxico e inflamável no país de origem e não perigoso no país de destino, por exemplo (ONU, 2009). O GHS contribui assim para o uso seguro de produtos químicos e a desoneração com o atendimento de múltiplos regulamentos para o comércio exterior. O Brasil, que não possuía um sistema nacional com essa finalidade, se beneficiou adotando o GHS como sistema oficial, contemplado na revisão da Norma Brasileira (NBR) nº 14725, de 2009, a qual atende a requisito do Decreto nº 2.657, de 03 de julho de 1998.

A base da pirâmide do GHS é a classificação de perigo do produto químico (figura 1). A NBR 14725:2009 conceitua perigo como a “fonte potencial de dano e característica intrínseca do produto”. Neste sistema, critérios são definidos para enquadrar o produto em 10 classes de perigo à saúde humana, duas classes de perigo ao ambiente aquático e 16 classes de perigos físicos.

A classificação dos perigos é realizada a partir de resultados e evidências obtidos em testes de toxicidade, ecotoxicidade e propriedades físico-químicas dos produtos químicos. Em cada classe de perigo existem categorias que representam a severidade do perigo. Com base nessa informação, são elaborados documentos de comunicação de perigo, Rótulos e Fichas de Informação de Segurança de Produto Químico (FISPQs). A empresa que recebe o produto, com base nesses documentos que indicam os perigos específicos do produto, e conhecendo os cenários de exposição de trabalhadores ou ambientes em caso de acidentes, pode programar ações para gerenciamento dos riscos, atingindo assim o objetivo de segurança no uso dos produtos químicos. Portanto, os elementos de comunicação de perigo do GHS são também índices de perigo.

No caso específico de classificação de perigo ao ambiente aquático, o GHS considera apenas a menor dose dentre os resultados de testes de ecotoxicidade que podem ser realizados em até três níveis tróficos. Esse valor classifica o produto em classes de perigo, de acordo com a severidade apresentada pelo produto, quanto menor a classe maior o perigo, o menos perigosos é o não classificado.

Figura 1 – Elementos de Classificação e Comunicação do GHS

Adaptado de (ABNT, 2005)

2.3.2. Índice de qualidade de água (IQA)

O *Índice de Qualidade de Água* (do inglês *Water Quality Index - WQI*) foi desenvolvido pela *National Sanitation Foundation* (NSF) em 1970 (Brown et al, 1970) para integrar parâmetros de qualidade de água obtidos no tempo e espaço em um único valor numérico. O objetivo do índice foi transformar informações complexas de parâmetros de qualidade da água em informação inteligível para o público usuário.

O IQA é calculado pelo produto ponderado das qualidades de água correspondentes aos parâmetros: temperatura da amostra, pH, oxigênio dissolvido, demanda bioquímica de oxigênio (5 dias, 20°C), coliformes

termotolerantes, nitrogênio total, fósforo total, resíduo total e turbidez (equação x).

$$IQA = \prod_{i=1}^n q_i^{w_i} \quad (\text{equação x})$$

Onde:

IQA : Índice de Qualidade das Águas, um número entre 0 e 100;

q_i : qualidade do i-ésimo parâmetro, um número entre 0 e 100, obtido da respectiva "curva média de variação de qualidade", em função de sua concentração ou medida e

w_i : peso correspondente ao i-ésimo parâmetro, um número entre 0 e 1, atribuído em função da sua importância para a conformação global de qualidade, sendo que:

$$\sum_{i=1}^n w_i = 1$$

Onde:

n: número de parâmetros que entram no cálculo do IQA.

O IQA vem sendo utilizado por diversos estados do Brasil para o monitoramento e comunicação da qualidade da água. No caso do estado de São Paulo, a CETESB utilizou o IQA para o gerenciamento da qualidade das águas superficiais nas 22 UGRHs dos anos de 1975 a 2001, a partir de 2002, a Companhia passou a utilizar índices específicos para os principais usos do recurso hídrico (CETESB, 2010):

- águas destinadas para fins de abastecimento público (IAP);

- águas destinadas para a proteção da vida aquática (IVA) e
- águas destinadas para o banho - Classificação das Praias.

2.3.3. Potencial de Periculosidade Ambiental (PPA)

Os praguicidas produzidos, importados, exportados, comercializados e utilizados no Brasil devem ser registrados nos órgãos federais competentes: Ministério da Agricultura, Ministério da Saúde (Anvisa) e Ministério do Meio Ambiente (Ibama), conforme Lei 7.802, de 11 de julho de 1989, e Decreto 98.816, de 11 de janeiro de 1990, Decreto 991, de 24 de novembro de 1993, e Decreto 4.074, de 04 de janeiro de 2002.

O Ibama exige a classificação do produto formulado e do produto técnico conforme a metodologia de avaliação do Potencial de Periculosidade Ambiental (PPA) (Portaria IBAMA nº 84, 15/10/96). No sistema de avaliação do PPA são consideradas múltiplas linhas de evidência. Por exemplo, a positividade nos testes de mutagênese, teratogênese, reprodução em mamíferos e carcinogênese é decisiva à reprovação do registro e não entra com evidências na classificação de perigo. Enquanto os parâmetros de persistência e bioacumulação recebem peso de evidência 2, os de transporte e a ecotoxicidade peso 1. O resultado da ponderação, conforme o sistema de classificação, atribui um índice quantitativo: Classe I - Produto Altamente Perigoso; Classe II - Produto Muito Perigoso; Classe III - Produto Perigoso (medianamente); Classe IV - Produto Pouco Perigoso.

2.3.4. Índice PEEP

O Índice PEEP (*Potential Ecotoxic Effects Probe*) foi desenvolvido pelo órgão ambiental de meio ambiente do Canadá (*Environment Canada*) para avaliar a carga tóxica de efluentes lançados por diferentes indústrias no rio *Saint-Lawrence* (Blaise e Férard, 2005). O PEEP integra testes de pequena escala, agudos e crônicos, em diferentes níveis tróficos (tabela 10). O efluente é avaliado antes e depois de sofrer biodegradação, estimando-se, assim, a persistência e toxicidade de poluentes secundários.

Tabela 10 – Características dos bioensaios de pequena escala utilizados pelo índice PEEP

Nível trófico	Teste de toxicidade	Efeito biológico medido
Decompositor	Bactéria <i>Vibrio fischeri</i> Microtox® toxicidade	Toxicidade aguda inibição de luz (15' exposição)
Decompositor	Bactéria <i>Escherichia coli</i> SOS Cromosteste genotoxicidade	Indução de reparo de DNA com e sem ativação metabólica (2h de exposição)
Produtor primário	Alga <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> Teste em microplaca	Inibição no crescimento crônico subletal (96h exposição)
Consumidor primário	Cladócero <i>Ceriodaphnia dubia</i>	Inibição da mobilidade aguda (48h exposição)
	Cladócero <i>Ceriodaphnia dubia</i>	Letalidade crônica (7d de exposição) Inibição de reprodução subletal crônico (7d de exposição)
Consumidor secundário	Cnidário <i>Hydra attenuata</i>	Letalidade aguda (96h exposição) Letalidade aguda indicada por mudança morfológica (96h exposição)

Fonte: Blaise e Férard, 2005

A seguinte fórmula é aplicada no cálculo do índice PEEP:

$$P = \log_{10} \left[1 + n \times \left(\frac{\sum_{i=1}^N T_i}{N} \right) \times Q \right]$$

onde:

P = valor numérico na escala PEEP

n = Número de testes que exibiram resultado positivo

N = Quantidade de testes realizados

Ti= Resultado dos testes de toxicidade expressos em unidade tóxica

Q= Vazão do efluente (m³/h)

O resultado esperado do índice PEEP pode variar de 0 até infinito, porém a variação esperada nessa escala de perigo é de 0 a 8. Quanto maior o índice, maior a carga tóxica do efluente. As seguintes vantagens foram elencadas para utilização deste índice:

- A escala do PEEP é uma ferramenta custo-eficiente para determinar o potencial de carga tóxica em lançamento de efluente por fontes pontuais, por utilizar testes de pequena escala.
- A fórmula do PEEP é fácil de usar e interpretar e pode acomodar qualquer quantidade de resultados de teste de toxicidade, podendo ser aplicada internacionalmente.
- A aplicação do índice PEEP tem alta eficiência na discriminação de efluentes com baixa e alta carga tóxica potencial.

- Devido à fácil compreensão por gestores ambientais, industriais, e públicos em geral, o PEEP possibilita a rápida identificação de fontes prioritárias para ações de tratamento de efluentes para redução da carga tóxica emitida.

O uso do PEEP pela agência de meio ambiente do Canadá, para avaliar os efluentes lançados por diferentes indústrias no rio *Saint-Lawrence* não gerou ações punitivas baseadas no modelo de comando-e-controle. A publicação do ranqueamento das indústrias na escala PEEP nos jornais da região foi suficiente para mobilização das empresas para reduzir a carga tóxica de seus efluentes (Blaise e Férard, 2005).

3. MATERIAL E MÉTODOS

O desenvolvimento do Índice de Perigo de Lodo de Esgoto (IPLE) foi realizado a partir da análise crítica e adaptação matemática de modelos utilizados para avaliação de perigo de substâncias químicas, índice de qualidade de água e índice de carga tóxica de efluentes. O modelo utilizado para o desenvolvimento do IPLE se baseou nas seguintes premissas:

- Possibilidade de integração de múltiplos resultados de testes de toxicidade em um único índice;
- Proporcionalidade direta entre índice de perigo e ocorrência de toxicidade em mais de um teste;
- Comparabilidade inteligível de resultados quanto à escala e proporcionalidade, ou seja, quanto maior o índice maior o perigo.

A base de dados utilizada para testar o IPLE foi obtida de dois projetos realizados pela CETESB, um deles, como já citado, com financiamento do Fundo Estadual de Recursos Hídricos (FEHIDRO) (CETESB, 2008, 2009b). Nesses projetos foram realizadas a caracterização físico-química, microbiológica, parasitológica e ecotoxicológica de amostras de lodos de esgoto coletados durante os anos de 2007 e 2008 em estações de tratamento de esgoto (ETEs) de importância para o estado de São Paulo: Barueri, Suzano, Parque Novo Mundo, Americana, Jundiaí, Vinhedo e Franca. As características das ETEs avaliadas pela CETESB foram apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11 – Características e dados do tipo de tratamento efetuado pelas Estações de Tratamento de Esgotos do estado de São Paulo analisados pela CETESB

ETEs	Processo de tratamento		Qa (L/s)	Lodo gerado (ton/dia)	Adiciona ao processo de condicionamento			Idade do lodo (dia)	Tempo de detenção no digestor
	Fase líquida	Fase sólida			Cal	FeCl ₃	Polímero		
AT-1 Barueri	Lodo ativado convencional	Digestor (T 25°C) e filtro prensa	7000	300	B	Sim	Sim	5	19
AT-2 Suzano	Lodo ativado convencional	Digestor (T 19-25°C) e filtro prensa	750	37	Sim	Sim	B	6	60
AT-3 Parque Novo Mundo	Lodo ativado por alimentação escalonada	Flotadores seguidos de filtro prensa	2300	88	Sim	Sim	b	6	c
PCJ-1 Americana	Filtro biológico	Digestor (T 27-28°C), centrífuga e leito de secagem (15 dias)	110	7	B	b	Sim	d	10,5
PCJ-2 Jundiaí	Lagoas Aeradas de Mistura Completa seguidas de Lagoas de Sedimentação.	Centrífuga e secagem ao ar por mais de 40 dias em leiras com revolvimento	900	28	B	b	Sim	4-5	c
PCJ-3 Vinhedo	Lodo ativado com aeração prolongada	Prensa desaguadora	125	10-12	B	b	Sim	20	c
SMG Franca	Lodo ativado convencional	Digestor (T 24°C) e filtro esteira	480	100	B	Sim	Sim	4,4	25-30

FONTE: (CETESB, 2009b)

T = Temperatura

Qa = vazão afluente.

b = não é efetuada adição do condicionante

c = a ETE não possui digestor

d = idade do lodo não é pertinente para filtro biológico

Os parâmetros utilizados para concepção do índice foram restritos a resultados de testes de ecotoxicidade, os quais estabelecem indicadores da caracterização de perigo da matriz testada. Os seguintes critérios foram utilizados para seleção dos parâmetros:

- disponibilidade de resultado químico e de teste de ecotoxicidade na mesma amostra;
- resultado do teste de ecotoxicidade expresso em concentração efetiva 50% ou concentração letal 50%, realizado com metodologia padronizada e disponível em laboratórios do Brasil;
- teste ecotoxicológico de baixo custo.

Para os testes de ecotoxicidade com mais de uma espécie e efeito medido (*endpoint*), os dados foram avaliados quanto à complementariedade para o índice. Essa avaliação foi realizada por meio do teste estatístico de correlação Pearson usando o software SPSS 13.0 (SPSS, 2004).

Para análise estatística os resultados dos testes de toxicidade foram transformados em Unidade Tóxica (UT) (equação 1), estratégia bastante empregada na avaliação de toxicidade para transformar a dose num valor diretamente proporcional à toxicidade (Blaise e Férard, 2005). Nas amostras que obtiveram resultado “não tóxico” e $UT < 1$, os seus resultados foram respectivamente convertidos para 0 e 1.

Equação (1)

$$UT = \frac{100}{CE50(\%)}$$

Onde:

UT = Unidade Tóxica adimensional

CE50(%) = Concentração Efetiva 50% expresso em % da amostra

O resultado das determinações químicas de poluentes nas amostras de lodo de esgoto determinadas pela CETESB (2008) foram comparadas com os resultados encontrados em diferentes países, por meio da tabulação por ETE dos valores mínimos e máximos restritos aos poluentes regulamentados.

A verificação da relação entre IPLE e conformidade de parâmetros em diferentes normas foi realizada utilizando o software Excel. Para tanto foi organizado um banco de dados contendo para cada amostra de lodo de

esgoto caracterizada pela CETESB (2008), o resultado calculado do IPLE e o resultado da determinação química dos poluentes presentes em normas para aplicação de lodo em solo agrícola. Esse banco de dados foi organizado em ordem decrescente de IPLE. Para cada poluente foi acrescentada uma linha contendo os limiares praticados nas normas federais do Brasil (Brasil 2006a, 2006b), dos Estados Unidos (USEPA, 1993), da União Europeia (Council, 1986), do documento em discussão na Europa (EC, 2000) e devido à grande amplitude de limites utilizados em cada país Europeu, foi calculado para cada poluente o percentil 10% dos limites praticados nesses países, sendo uma opção mais restritiva para avaliação dos resultados (EC, 2010).

A partir dessas informações foi elaborada uma matriz lógica que indicou para cada amostra, poluente, e regulamentação, a resposta “0” para conformidade e “1” para não conformidade, transformando o valor da quantificação química em dado binário passível de fornecer a frequência percentual de não conformidades por faixa de IPLE, ratificando a assertividade do Índice.

A análise de incertezas é um processo fundamental para a validação de resultados, possibilitando o julgamento da sua aplicabilidade para a tomada de decisão. O cálculo de incerteza no caso de testes de laboratório é baseado em análise estatística, no qual se avalia a ocorrência de erros nas medições e as implicações destes nos resultados (Eisenhart, 1962). Dado a natureza dessa pesquisa, em que foram assumidos os resultados gerados pela caracterização da CETESB (2009b), a análise de incerteza foi

conduzida de forma qualitativa para o IPLE e parâmetros utilizados na integração dos resultados, explicitando as incertezas e a confiabilidade do índice.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A concepção do Índice de Perigo de Lodo de Esgoto (IPLE) foi baseada na análise dos modelos de índices desenvolvidos para outras matrizes ambientais, apresentados no capítulo (2.3), verificando-se o atendimento às premissas estabelecidas na metodologia (tabela 12). Essa avaliação indicou que o PEEP seria o formato mais adequado.

Tabela 12 – Avaliação dos índices por premissa estabelecida para concepção do Índice de Perigo de Lodo de Esgoto

Critério	GHS^a	IQA^b	PPA^c	PEEP^d
Integra múltiplos indicadores	não	sim	sim	sim
Considera como peso a ocorrência de toxicidade em mais de um teste	não	não	não	sim
Tem escala e proporcionalidade do índice inteligível	não	sim	não	sim

^a Sistema harmonizado globalmente para a classificação e rotulagem de produtos químicos

^b Índice de Qualidade de Água

^c Potencial de Periculosidade Ambiental

^d *Potential Ecotoxic Effects Probe*

Para elaboração do IPLE, lastreada no modelo PEEP, retirou-se o parâmetro vazão (Q), por não se tratar de efluente, e o log na base decimal foi substituído por log natural, o que possibilita a obtenção do Índice numa escala teórica de 0 a infinito. Porém, tal escala é limitada à máxima toxicidade. Nesse sentido, o IPLE deve variar de 0 a 5, o que podemos considerar uma escala adequada para interpretação dos resultados.

O Índice estabelecido foi, então, o seguinte:

$$IPLE = Ln \left[1 + n \times \left(\frac{\sum_{i=1}^N Ti}{N} \right) \right]$$

Onde:

IPLE = valor numérico na escala de índice de perigo

n = número de testes que exibiram resultado positivo

N = quantidade de testes realizados

Ti= resultado dos testes de toxicidade expressos em unidade tóxica

Na fórmula do IPLE, o número de positivos (n) multiplicado pela somatória da toxicidade (Ti) dividida pelo número de testes realizados (N), implica nas seguintes possibilidades:

- Para amostras que apresentem toxicidade em todos os indicadores (n = N), o Índice será igual ao logaritmo natural da soma de 1 com o total das Unidades Tóxicas (UTs).
- Para amostras que apresentem toxicidade para alguns indicadores (n < N), o Índice será igual ao logaritmo natural da soma de 1 com um valor que será menor que a soma das Unidades Tóxicas (UTs).
- Para amostras em que nenhum indicador apresente toxicidade (n = 0), o Índice resultará no logaritmo natural de 1, que é zero.

Com base na curva neperiana (figura 2), pode-se perceber que na faixa de baixos valores, de 0 a 2, o Índice é bastante sensível, pois pequenas variações no eixo de Unidades Tóxicas implicam em grandes variações na resposta do índice.

Figura 2 – Curva neperiana do Índice de Perigo de Lodo de Esgoto (IPLE) em relação a somatória das unidades tóxicas (UTs) na amostra

A seleção dos parâmetros ecotoxicológicos para integração no IPLE foi limitada à disponibilidade de dados presentes nos relatórios da CETESB (CETESB, 2008, 2009b). Na presente tese foram considerados apenas os testes de baixo custo e com rapidez de resposta (Tabela 13). Desta forma, o teste de mutação reversa com *Salmonella typhimurium* não foi considerado devido a seu elevado custo.

Tabela 13 - Testes ecotoxicológicos escolhidos para o desenvolvimento do IPLE, tipo de organismo, efeito medido, unidade e metodologia utilizada na caracterização de amostras de lodo de esgoto

Testes realizados	Tipo de Organismo	Efeito Medido	Unidade	Metodologia
Teste de toxicidade com bactérias luminescentes <i>Vibrio fischeri</i>	Bactéria	Toxicidade aguda	CE50 15 min	CETESB L5.227
Teste de toxicidade aquática com <i>Daphnia similis</i>	Microcrustáceo	Toxicidade aguda	CE(I)50 48h	SQ PR/LB-77 - norma ABNT-NBR 12713/2004
Teste de fitotoxicidade <i>Lactuca sativa</i> e <i>Brassica juncea</i>	Planta	Desenvolvimento radicular Germinação de semente	CE50 CL50	USEPA OPPTS 850.4200/1996

FONTE: (CETESB, 2008, 2009b).

Além de atender a essas premissas, a seleção dos testes ecotoxicológicos deve atender aos objetivos do Índice, que é de subsidiar decisões mais rápidas para sua aplicação em solo agrícola. Os testes devem ser capazes de expressar o perigo do lodo de esgoto quanto aos efeitos causados nos organismos do solo, no desenvolvimento das plantas, nos organismos aquáticos quando ocorre a lixiviação, e ainda a acumulação de poluentes nas culturas fertilizadas.

A utilização de múltiplos testes em diferentes níveis tróficos é importante para se obter resultados significativos, uma vez que os resultados de testes de toxicidade têm se mostrado complementares e com diferentes sensibilidades às classes de compostos químicos (Keddy et al., 1995; Gabrielson et al., 2003; Blaise e Férard, 2005; Chapman, 2007).

- ***V. fischeri***

O teste com *V. fischeri* foi desenvolvido por Bulich, em 1979, e patentado comercialmente pela Beckman Instruments Inc., em 1982, como Sistema Microtox. Esse teste tem tido crescente aplicabilidade para monitoramento e avaliação preliminar de toxicidade em efluentes, sedimentos e solos contaminados, demonstrando sensibilidade a baixas concentrações de poluentes, rapidez (15 a 30 minutos de exposição) e custo eficiência (Doherty, 2001; Blaise e Férard, 2005).

No caso de amostras de sedimento e solo, que podem ter composição semelhante ao lodo de esgoto, o teste tem sido realizado em diferentes preparados de amostra, tais como extrato aquoso, solubilizado, lixiviado,

extrato orgânico ou ainda na fase sólida (Doherty, 2001). Cada tipo de preparação de amostra tem vantagens e limitações. As amostras preparadas com metodologias que utilizam água para extrair os poluentes não conterão aqueles que forem insolúveis em água. No caso do teste com extrato orgânico, ocorre a interferência da toxicidade do solvente utilizado. No caso do teste com fase sólida, a turbidez da amostra pode interferir na medição da luminosidade da bactéria (Doherty, 2001).

Os testes descritos na tabela 13 foram realizados nos extratos aquosos do lodo de esgoto, preparados de acordo com Matthews e Hastings (1987), cuja metodologia tem como objetivo avaliar compostos orgânicos no teste com *V. fischeri*². O comportamento da solubilidade de substâncias em misturas complexas é pouco conhecido, pois os estudos de caracterização de solubilidade, adsorção e transporte geralmente são realizados para um soluto ou poucos solutos em água (USEPA, 1991). Em termos gerais, nesse procedimento de preparação do extrato aquoso, as substâncias químicas tendem a entrar em equilíbrio com o meio, ocorre partição entre água e matéria orgânica, e formam-se complexos (Stumpe e Marschner, 2010). A concentração de carbono orgânico dissolvido na amostra tende a ser um importante componente para facilitar o transporte de poluentes orgânicos

² Foram colocados em recipiente de polietileno 100 g de lodo de esgoto *in natura* e 400 mL de água ultrapura, o recipiente foi deixado em temperatura ambiente em agitador mecânico (por tombamento) a 0,6 g durante 24 horas, depois centrifugado por 30 minutos a 5000 g. A fase líquida foi filtrada em membrana de microfibras de vidro AP20 (Millipore) e, em seguida, em membrana de acetato de celulose de 1,2 e 0,45 µm (Millipore) e armazenada em geladeira para realização dos ensaios em até 7 dias (CETESB, 2009b).

adsorvidos (Stumpe e Marschner, 2010), e pode limitar a biodisponibilidade de poluentes (Beesley et al., 2010).

Os trabalhos que comparam os resultados do teste de toxicidade aguda com *V. fischeri* realizados com amostras de sedimento extraídas com água e com solvente orgânico, mostram uma porcentagem maior de obtenção do efeito tóxico com o uso de solventes orgânicos (Kwan e Dutka, 1990; Doherty, 2001). Kwan e Dutka (1990) avaliaram a sensibilidade e especificidade do uso de dimetilsulfóxido (DMSO) e metanol para extrair compostos de 16 sedimentos coletados no Rio Tamisa, Ontário, e compararam com água ultrapura. Os autores reportaram que o método utilizando água ultrapura foi mais simples, teve menor custo e foi eficaz na extração de toxicantes, porém o metanol mostrou uma capacidade superior em extrair os compostos.

Estudos com *V. fischeri* apontaram a capacidade do teste em detectar toxicidade para baixas concentrações das seguintes substâncias: hidrocarbonetos aromáticos, hidrocarbonetos clorados e naftaleno (Schiewe et al., 1985), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) totais (Jacobs et al., 1993), PCBs totais, e triclorobenzeno, chumbo (Santiago et al., 1993), benzo(a)pireno, fenantreno (Demuth et al., 1993) cobre e óleos e graxas (True e Heyward, 1990), azo corantes (Neamtu et al., 2003), clorofenóis (Zona et al., 1999).

(Mantis et al., 2005) avaliaram o perigo ao meio ambiente de amostras de lodo de esgoto de duas ETEs da região Tessalônica, Grécia, uma com influência predominantemente urbana e outra industrial. Foram

realizados dois tipos de extração de lixiviado das amostras (USEPA, 1990; EC, 2002), análises químicas de PCBs, HPAs, carbono orgânico total, metais (As, Cd, Cr, Cu, Pb, Mn, e Zn) e análise ecotoxicológica com *V. fischeri*. Ambos os lodos atenderam aos limites de metais para uso agrícola. Os métodos de extração resultaram em diferentes caracterizações químicas e ecotoxicológicas. O método EC mostrou maior sensibilidade aos poluentes e teve correlação do efeito no *V. fischeri* com as concentrações de PCBs e As no lixiviado. A aplicação do teste com *V. fischeri* foi apontada como promissora na complementação da caracterização de lodos de esgoto para uso agrícola.

Ortiz et al. (1995) compararam a toxicidade para *V. fischeri* do extrato aquoso de lodo proveniente de estação de tratamento de esgoto de indústria galvânica, em relação ao atendimento às normas espanhola e da União Europeia para ânions e metais pesados em resíduos. O teste indicou que 3 de 9 amostras eram perigosas, enquanto a análise química de metais (Ag, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb and Zn) e ânions (CN^- , Cl^- , e SO_4^{2-}) classificou as nove amostras como perigosas ou muito perigosas, porque pelo menos um dos parâmetros químicos analisados excedeu seu limite. Esse achado pode estar relacionado à baixa sensibilidade do *V. fischeri* para detecção de metais.

- ***Daphnia***

O teste de toxicidade com *Daphnia* tem sido amplamente utilizado no mundo. Mais de sete mil artigos a esse respeito já foram publicados desde

1855. O teste ganhou importância por ser a *Daphnia* um organismo abundante em água doce, ter ampla distribuição geográfica e relevante papel no ecossistema aquático. Ela é um consumidor primário e secundário para algas, bactérias e protozoários e serve de alimento para os peixes (Shaw et al., 2008). O teste pode avaliar a toxicidade aguda ou crônica nas espécies *Daphnia magna*, *Daphnia pulex*, *Ceriodaphnia spp* (Shaw et al., 2008). No Brasil, a CETESB emprega para o monitoramento da qualidade da água a *Daphnia similis* (Bertoletti, 2008), enquanto o Instituto Ambiental do Paraná (IAP) emprega a *Daphnia magna* (IAP, 1997). Diferentes efeitos tóxicos podem ser avaliados, como: a imobilização, a mortalidade, a inibição da reprodução (Hermens et al., 1984; Shaw et al., 2008).

Os resultados de testes de imobilização com *Daphnia* têm mostrado sensibilidade para detecção de metais. Mark e Solbé (1998) compararam a sensibilidade da *Daphnia* (CE50, 48h imobilização) para seis poluentes. Relativamente a outros organismos (insetos, anelídeos, moluscos, crustáceos e platelmintos), a *Daphnia* foi mais sensível para cádmio, dinitrato de dietilenoglicol e monômero de acrilamida. Neste estudo a *Daphnia* também se mostrou sensível a outros compostos como cobre, paration, lindano, linear alquilbenzeno sulfonado (LAS).

Seco et al. (2003) realizaram estudo comparativo da sensibilidade da *Daphnia magna* (CE50, 24 h, imobilização) para metais individualmente e amostra de lixiviado de diferentes resíduos industriais contaminados por metais. Individualmente os compostos apresentaram toxicidade para a *Daphnia*, a CE50 foi de 0,4 mg/L para o Cr, 1,9 mg/L para o Cd, 5,5 mg/L

para o Pb, 5,7 mg/L para o As, 10,6 mg/L para o Ni e 11,6 mg/L para o Zn, o que comparado com outros estudos da literatura mostrou variação da sensibilidade, muito possivelmente pelo grau de oxidação do metal. Os autores tentaram correlacionar individualmente a concentração dos metais no lixiviado do resíduo com a toxicidade observada no ensaio, e não foi possível estabelecer uma correlação direta, em função de outros fatores que interferem na amostra, como a oscilação de pH e a ocorrência de outras substâncias não avaliadas na matriz química (Seco, Fernández-Pereira et al. 2003).

Os testes com *V. fischeri* e *Daphnia* se mostram complementares na sensibilidade de resposta para metais e alguns orgânicos. Ambos são representativos do ecossistema aquático e têm sido utilizados para avaliação preliminar de outras matrizes ambientais, como solo, sedimento, resíduos, lodo de esgoto, sendo relevantes para integração no IPLE.

- **Fitotoxicidade**

O teste de fitotoxicidade tem por objetivo avaliar o efeito tóxico agudo do extrato aquoso da amostra no processo de germinação das sementes e no desenvolvimento das raízes das plântulas nos primeiros dias de alongamento (USEPA, 1996; OECD, 2003), e sua aplicação tem sido para o registro de praguicidas e avaliação da toxicidade de solos, sedimentos e resíduos orgânicos (USEPA, 1996; Adam e Duncan, 2002; Czerniawska-Kusza et al., 2006; Valerio et al., 2007; Oleszczuk, 2010; Oleszczuk et al., 2011). Existe no mercado um *kit* para realização de ensaio de fitotoxicidade,

que utiliza a amostra em estudo misturada com solo de referência (Phytotoxkit, 2004; Oleszczuk, 2008; Oleszczuk, 2010; Oleszczuk et al., 2011). O Phytotoxkit que foi desenvolvido para testar de forma custo-eficiente, rápida e sensível, podendo empregar de uma a dez espécies de plantas.

Nos testes de fitotoxicidade preconiza-se a utilização de mais de uma espécie de planta. Por exemplo, o registro de praguicidas nos Estados Unidos estabelece o uso de no mínimo dez espécies de planta, que podem ser selecionadas pela importância econômica ou ecológica de uma região, ou de uma relação de sugestões padronizadas (USEPA, 1996).

Valerio et al. (2007) estudaram a toxicidade para a alface (*Lactuca sativa*) do extrato aquoso de solo contaminado com Pb, As, Zn, Co e Ni e mediram quatro indicadores: germinação de semente (GS); alongamento da raiz (AR), taxa de germinação (TG) e necrose radicular (NR). Os resultados indicaram que TG e NR são mais sensíveis para metais e os autores concluíram que o teste pode ser usado para caracterização de solos contaminados por poluentes solúveis em água.

Oleszczuk (2008) estudou a fitotoxicidade do lodo de esgoto amostrado em quatro ETEs no sudeste da Polônia, antes e depois de ser compostado por 76 dias, e sua relação com propriedades físico-químicas, concentração de metais pesados e HPAs. O teste foi realizado com o Phytotoxkit apenas para a espécie *Lepidium sativum* (agrião), nas misturas de 6% e 24% de amostra de lodo (massa bruta) com o solo de referência. Foram medidos os seguintes indicadores: germinação de semente (GS),

alongamento da raiz (AR) e produção de biomassa (PB). O teste da mistura a 6% não apresentou redução significativa de toxicidade após o processo de compostagem. O teste da mistura a 24% mostrou atenuação significativa da toxicidade após o processo de compostagem. Tal atenuação foi associada à degradação dos compostos orgânicos, enquanto que em poucos casos nos quais houve um aumento de toxicidade após a compostagem, suspeitou-se de formação de compostos secundários mais tóxicos.

A avaliação da fitotoxicidade se torna de extrema pertinência para a integração do IPLE. Ela pode ser realizada com diferentes espécies, o que garante maior abrangência na avaliação do perigo do uso agrícola de lodo de esgoto. O método de avaliação de fitotoxicidade que utiliza diretamente a mistura da amostra com o solo de referência agrega informações complementares ao teste feito com o extrato aquoso da amostra de lodo de esgoto.

Os testes com *V. fischeri*, *D. similis* e de fitotoxicidade têm sido amplamente utilizados em caracterizações de perigo de amostras complexas, e mostraram sensibilidade distinta para poluentes importantes de serem controlados na aplicação em solo agrícola de lodo de esgoto, sendo recomendados para o uso no IPLE. A metodologia de caracterização do extrato aquoso de lodo de esgoto utilizada pela CETESB (2008, 2009b) avalia globalmente a fração móvel e biodisponível da amostra, que corresponde ao principal fluxo de absorção de poluentes pelas plantas (Peralta-Videa et al., 2009), bem como a fração que pode transferir poluentes para a água superficial e subterrânea (Stumpe e Marschner,

2010). Como complementação a ser considerada para integração no IPLE, poderia contar com o teste de fitotoxicidade com a massa bruta e do teste de *V. fischeri* com o extrato orgânico e o lixiviado de lodo.

Os resultados obtidos na caracterização da CETESB (2008, 2009b) foram avaliados quanto a complementariedade. A fitotoxicidade foi testada com duas espécies, alface (*Lactuca sativa*) e mostarda (*Brassica juncea*) e, em ambas, dois efeitos foram medidos, germinação de semente (GS) e alongamento da raiz (AR). Para a integração no IPLE apenas um dado de fitotoxicidade é necessário. Alguns estudos indicam que AR é mais sensível que GS na caracterização da fitotoxicidade de amostras de lodo de esgoto (Fuentes et al., 2006; Oleszczuk, 2008). Devido à similaridade observada nos efeitos medidos nessas espécies a partir dos dados do relatório CETESB (2008), demonstrada pela correlação de Pearson apresentada na tabela 14, foi selecionado para o cálculo do IPLE apenas o resultado mais restritivo por amostra testada.

Tabela 14 – Correlação (Pearson) entre os resultados dos testes de fitotoxicidade realizados pela CETESB (2008)

Teste		Alface Alongamento da raiz	Mostarda Alongamento da raiz	Alface Germinação da semente
<i>Mostarda</i> Alongamento da raiz	C.P.	0,72**		
	N	12		
<i>Alface</i> Germinação da semente	C.P.	0,86**	0,44	
	N	15	13	
<i>Mostarda</i> Germinação da semente	C.P.	0,80**	0,92**	0,66*
	N	13	13	14

Alface (*Lactuca sativa*); Mostarda (*Brassica juncea*)

C.P. = Correlação de Pearson; n = número de amostras; *p <0,05; **p <0,01

Os testes de *V. fischeri* e *D. similis*, que conforme foi apontado na discussão possuem sensibilidade diferente aos metais e compostos orgânicos, não apresentaram correlação de Pearson significativa (tabela 15), ou seja, houve situações que a amostra foi mais tóxica para uma espécie do que para a outra, e vice-versa. Portanto o ensaio com uma das espécies não substitui a outra, sendo ambos de fato complementares.

Tabela 15 – Correlação (Pearson) entre os resultados dos testes de toxicidade e fitotoxicidade realizados pela CETESB (2008; 2009b)

Teste		<i>Vibrio fischeri</i>	<i>Daphnia similis</i>
<i>Daphnia similis</i>	C.P.	-0.06	
	n	27	
Fitotoxicidade	C.P.	0.84**	0.30
	n	16	16

C.P. = Correlação de Pearson; n = samples; *p <0,05; **p <0,01

No entanto, *V. fischeri* apresentou correlação com os dados mais restritivos de fitotoxicidade, achado que deve ser olhado com cautela tendo em vista o menor número de resultados disponíveis para este último ensaio. Se houver uma validação dessa correlação, o teste com *V. fischeri* pode ser suficiente para indicar a fitotoxicidade do extrato aquoso. Assim, para o cálculo do IPLE os três ensaios foram considerados complementares.

O IPLE foi calculado com os resultados dos testes selecionados, transformados em Unidade Tóxica (UT) e os resultados foram apresentados na tabela 16.

Daphnia similis foi o organismo mais sensível ao extrato aquoso de lodo de esgoto e apresentou suscetibilidade tóxica para todas as amostras.

Tabela 16 – Índice de Perigo de Lodo de Esgoto (IPLE) e respostas dos bioensaios obtidos em quatro campanhas de amostragem em sete ETE do estado de São Paulo, Brasil

ETE	C	<i>Vibrio fischeri</i> TU	<i>Daphnia similis</i> TU	Fitotoxicidade TU	Resultados positivos	IPLE
AT-1	1	1	2,9	2,1	3	1,9
	2	1	4,5	2,7	3	2,2
	3	1,3	5,9	1	3	2,2
	4	1	5,5	1	3	2,1
AT-2	1	7,6	1,6	12,3 ^a	3	3,1
	2	3,7	2,5	12,3 ^a	3	3,0
	3	6,9	1,9	12,3 ^a	3	3,1
	4	103,1	2,5	12,3 ^a	3	4,8
AT-3	1	2,2	3,4	1,5	3	2,1
	2	1	33,3	3	3	3,6
	3	2,7	4,2	2,1	3	2,3
	4	5,8	3,6	2,5	3	2,6
PCJ-1	1	9,3	5,3	11,6	3	3,3
	2	1,8	3,9	5,4	3	2,5
	3	5,2	33,3	5,8	3	3,8
	4	1	1,9	1,1	3	1,6
PCJ-2	1	1	1,9	0 ^a	2	1,1
	2	0	1	0 ^a	1	0,3
	3	1	12,8	0 ^a	2	2,3
	4	0	3,2	0 ^a	1	0,7
PCJ-3	1	0	1,7	0	1	0,4
	2	1,5	1	1,1	3	1,5
	3	0,9	1	1,1	3	1,4
	4	1	1	1	3	1,4
SMG	1	0	3,4	0 ^a	1	0,8
	2	1	3	0 ^a	2	1,3
	3	1	3,8	0 ^a	2	1,4
	4	1 ^b	3,6	0 ^a	2	1,4

FONTE: CETESB, 2009b.

C = Campanha de amostragem

a = Dado assumido com base em estudo prévio (CETESB, 2009a)

b = Dado assumido com base na mediana das campanhas prévias

A faixa de toxicidade obtida para o *Vibrio fischeri* foi a maior, os resultados variaram de não tóxico a 103 UT, seguido de *Daphnia similis*, cuja amplitude de variação foi de 1 a 33 UT e por fim fitotoxicidade, que oscilou de não tóxico a 12 UT.

Os resultados obtidos com o IPLE indicaram maior toxicidade para as amostras coletadas nas ETEs localizadas na Região Metropolitana de São Paulo (Barueri, Suzano e Parque Novo Mundo) e na ETE de Americana, as quais, conforme as características dos efluentes tratados nessas estações (já apresentadas no item 2.2.1) foram as que tratam uma carga elevada de esgoto industrial e urbano de região com alta densidade demográfica.

Os resultados dos poluentes regulamentados no lodo de esgoto para aplicação em solo agrícola caracterizados pela CETESB (2008) foram sumarizados por ETE (tabela 17). Para HPAs e PCBs, os resultados foram somados conforme preconizado pela proposta em discussão na Europa (EC, 2000). Na mesma tabela foi apresentada a faixa de valores obtidos no lodo de esgoto gerado em ETEs de outros países, conforme dados apresentados por Fytili e Zabaniotou (2008) para os compostos inorgânicos e por Harrison et al. (2006) para compostos orgânicos.

Essa caracterização química contou com amostragem trimestral durante um ano ($n=4$), e confirma a ocorrência de variabilidade da composição química do lodo ao longo do tempo, a qual pode estar associada às características dos esgotos tratados e às condições de operação das ETEs.

Tabela 17 – Concentração de metais e orgânicos no lodo de esgoto caracterizado pela CETESB (CETESB, 2009b) por Estação de Tratamento de Esgoto e comparativo de resultados obtidos com o lodo de esgoto de outros países.

Poluentes	Lodo de esgoto Mundo (mg/kg base seca)		Lodo de esgoto do estado de São Paulo (min-max mg/kg base seca)						
	min – max	mediana	AT-1 (n=4)	AT-2 (n=4)	AT-3 (n=4)	PCJ-1 (n=4)	PCJ-2 (n=4)	PCJ-3 (n=4)	SMG (n=4)
Arsênio	1,1 - 230 ⁵	10	<2,00 - 5,34	<2,00 - 12,2	<2,00 - 4,4	<2,00 - 2,24	<2,00 - 4,32	<2,00 - 2,64	<2,00 - 2,58
Bário	-		304 – 446	173 - 258	151 - 228	63,5 - 573	518 - 624	323 - 567	119 - 273
Cádmio	1 – 3.400 ⁵	10	1,85 - 9,11	1,43 - 4,59	0,7 - 5,58	5,41 - 10,9	4,16 - 11	<0,50 - 2,03	<0,50 - 1,61
Chumbo	13 – 26.000 ⁵	500	87,1 – 138	112 - 209	15,9 - 63,8	102 – 143	153 - 222	4,68 - 31,9	21,8 - 67,2
Cobre	84 – 17.000 ⁵	800	715 – 978	300 - 463	405 - 1075	77,9 – 344	203 - 366	196 - 289	140 - 380
Cromo	10 – 990.000 ⁵	500	566 – 773	242 - 1508	298 - 631	95,2 – 724	261 - 368	22,9 - 52,3	12 - 344
Mercúrio	0,6 - 56 ⁵	6	1,23 - 2,64	0,52 - 2,7	0,4 - 0,79	<0,10 - 2,16	<0,10 - 2	0,38 - 0,53	0,14 - 0,57
Molibdênio	0,1 - 214 ⁵	4	<15,0 - 31,5	101 - 434	<15,0 - 15,9	<15,0 - 2,68	<15,0 - 48,3	<15,0 - 16,8	<15,0
Níquel	2 – 5.300 ⁵	80	<4,00 – 334	<4,00 - 811	95,6 - 138	51,7 – 115	31,2 - 42,6	8,73 - 25,9	18,6 - 87,1
Selênio	1,7 - 17,2 ⁵	5	<2,00 - 3,54	<2,00 - 5,11	<2,00	<2,00 - 4,2	<2,00	<2,00 - 2,02	<2,00 - 2,19
Zinco	101 – 49.000 ⁵	1700	1397 – 2132	659 - 5923	571 - 4688	1095 - 1525	1244 - 1644	282 - 787	238 - 930
DEHP ¹	nd-58.300 ^{6,7}	-	<0,005	<0,005 - 54,7	<0,005 - 128	<0,005 - 15,4	<0,005 - 95,2	<0,005	<0,005
HPA ²	nd-199 ^{6,8}	-	9,4E-01 - 2,8E+00	1,9E-01 - 9,1E+00	<0,005 - 1,4E+00	<0,005 - 1,0E+02	<0,005	<0,005 - <0,005	<0,005 - 6,5E-02
Outros HPA		-	6,1E-01 - 2,2E+00	5,0E-02 - 2,4E+00	<0,005 - 3,2E-01	1,1E-02 - 1,8E+01	4,5E-02 - 7,2E+00	<0,005 - <0,005	<0,005 - 2,2E-02
PCB ³	nd-765 ^{6,9}	-	1,3E-01 - 1,7E+01	5,3E-02 - 3,1E-01	7,3E-03 - 5,7E-02	9,4E-03 - 2,9E-02	1,7E-02 - 1,2E+00	2,5E-03 - 5,8E-03	9,0E-04 - 3,8E-03
Outros PCB		-	1,1E-01 - 2,3E+01	4,3E-02 - 2,3E-01	1,7E-03 - 7,2E-02	3,7E-03 - 2,3E-02	2,1E-02 - 1,9E+00	1,1E-03 - 8,6E-03	6,0E-04 - 7,5E-03
PCDD/F ⁴	1,1E-06-4,1E-03 ⁶	-	5,1E-06 - 3,2E-05	3,8E-05 - 9,9E-05	2,0E-06 - 1,1E-05	2,3E-05 - 8,3E-05	6,0E-06 - 6,5E-06	8,2E-08 - 9,2E-07	6,2E-07 - 1,1E-05
Clorobenzenos	Nd-184 ⁶	-	<0,005 - 1,0E-01	2,2E-01 - 5,9E-01	<0,005 - 3,7E-02	<0,005 - 8,0E-03	<0,005	<0,005	<0,005 - 1,0E-01

FONTE: Adaptado de CETESB, 2009b; 5 = (Fytli and Zabaniotou 2008); 6 = (Harrison, Oakes et al. 2006); 7 = Ftalatos; 8 = HPA total; 9 – PCB congêneres

1 = Dietilexil ftalato; 2 = Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos: acenafteno, fenantreno, fluoreno, fluoranteno, pireno, benzo (b+j+k)fluoranteno, benzo(a)pireno, benzo (ghi) perileno, indeno (1, 2, 3-c,d) pireno; 3 = Bifenilas policloradas números 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180; 4 = policloro-p-dibenzodioxinas policloro-p-dibenzofuranos.

Essa variação proporcionou que a mesma ETE tivesse lodos com a concentração de um determinado poluente abaixo da mediana apresentada na revisão bibliográfica (Fytili e Zabaniotou, 2008) e ora acima desse valor de referência, como nos seguintes casos: arsênio na ETE AT-2, que variou de não detectado a 12,2 mg/kg base seca de lodo; cádmio na ETE PCJ-2, que variou de 4,2 a 11 mg/kg base seca de lodo; cromo na ETE AT-2, que variou de 242 a 1508 mg/kg base seca de lodo; níquel na ETE AT-2, que variou de não detectado a 811 mg/kg base seca de lodo; zinco na ETE AT-3, que variou de 571 a 4688 mg/kg base seca de lodo, entre outros.

Os valores máximos encontrados de compostos inorgânicos nas amostras de lodo de esgoto caracterizadas pela CETESB (2008), quando comparados com os valores apresentados por Fytili e Zabaniotou (2008), foram próximos à mediana, exceto para o molibdênio que esse valor foi excedido em amostras de cinco ETEs. No caso extremo da ETE de Suzano, a concentração máxima de molibdênio superou o valor máximo encontrado por Fytili e Zabaniotou (2008), o que confirma a importância da regulamentação brasileira em restringir essa substância no lodo de esgoto para uso agrícola.

Harrison et al. (2006) apresentaram apenas a faixa de variação encontrada para os compostos orgânicos em lodo de esgoto de outros países, neste caso as amostras de lodo de esgoto do estado de São Paulo foram em geral de 2 a 3 ordens de grandeza abaixo das concentrações máximas encontradas nessas outras ETEs contempladas no estudo.

Nesse sentido, as amostras caracterizadas pela CETESB (2009b) pelo viés da concentração de compostos orgânicos e inorgânicos, indicam um baixo a médio grau de contaminação comparado às amostragens realizadas em outros países, e então é esperado que a escala do IPLE atinja valores superiores aos encontrados na ETE de Suzano.

4.1. Relação entre Índice de Perigo de Lodo de Esgoto e conformidade química para seu uso agrícola

A relação entre IPLE e conformidade com os parâmetros químicos de concentração no lodo de esgoto para uso agrícola foi avaliada para as amostras caracterizadas pela CETESB (2009b) em relação a diferentes limites de concentração de poluentes no lodo de esgoto, praticados nas regulamentações do Brasil e outros países para aplicação deste em solo agrícola. Essa avaliação foi realizada pela determinação da frequência percentual de amostras não conformes para diferentes normas, por faixa de IPLE.

A primeira etapa foi a tabulação dos dados de IPLE e compostos químicos regulamentados, por amostra de lodo de esgoto, na ordem decrescente de IPLE. Depois os valores das análises químicas marcados como abaixo do limite de detecção ou não quantificados para o parâmetro específico, como ocorreu em algumas campanhas para os PCDD/Fs, foram substituídos por zero (tabela 18). Essa abordagem possibilitou confrontar os valores obtidos nas amostragens com os diferentes limites de substância química no lodo de esgoto praticados no Brasil e em outros países nas normas de uso agrícola.

Tabela 18 – Resultado do Índice de Perigo de Lodo de Esgoto e da caracterização química (mg/kg base seca) por amostra caracterizada pela CETESB (2008)

ETE	IPLE	Arsênio	Bário	Chumbo	Mercúrio	Selênio	Cádmio	Cobre	Cromo	Molibdênio	Níquel	Zinco	DEHP	PCB alvo	PCDD/F	PAH
AT-2-4	4,8	12,2	173	140	0,95	0	4,59	386	503	155	0	659	0	0,2065	0,00E+00	0,185
PCJ-1-3	3,8	0*	470	140	2,16	0	6,47	344	289	0	73,3	1478	15,4	0,0094	3,80E-05	100,65
AT-3-2	3,6	0	191	46,8	0,46	0	3,57	536	555	0	138	4688	0	0,0073	2,01E-06	0
PCJ-1-1	3,3	0	573	102	0,4	4,2	5,41	317	106	0	51,7	1095	0	0,0151	8,30E-05	0
AT-2-1	3,1	5,54	244	209	1,6	0	1,84	300	242	434	129	3850	54,7	0,0774	9,90E-05	1,581
AT-2-3	3,1	0	258	112	0,52	0	1,43	463	1508	295	0	5923	51,6	0,3096	6,00E-05	9,107
AT-2-2	3,0	2,24	220	158	2,7	5,11	2,16	357	1038	101	811	4431	0	0,0531	3,80E-05	4,9
AT-3-4	2,6	4,4	151	15,9	0,79	0	0,7	405	298	0	95,6	571	0	0,026	0,00E+00	0
PCJ-1-2	2,5	0	63,5	140	1,55	0,22	10,9	77,9	95,2	0	115	1503	0	0,0117	2,28E-05	79,25
PCJ-2-3	2,3	0	518	153	0,2	0	4,16	203	285	16,9	31,2	1395	95,2	0,0342	0,00E+00	0
AT-3-3	2,3	0	185	52,9	0,69	0	5,58	679	474	15,9	137	858	128	0,0567	1,08E-05	1,449
AT-1-2	2,2	1,5	346	103	2,64	3,54	5,63	853	737	0	334	1397	0	0,1342	5,10E-06	2,76
AT-1-3	2,2	5,34	304	87,1	1,23	0	4,41	715	566	31,5	0	1622	0	16,61	1,97E-05	2,551
AT-1-4	2,1	0	435	130	1,38	0	1,85	978	591	6,1	277	2132	0	0,2144	0,00E+00	1,347
AT-3-1	2,1	0	228	63,8	0,4	0	2,64	1075	631	0	133	691	0	0,0094	6,70E-06	0
AT-1-1	1,9	0	446	138	1,58	0	9,11	840	773	0	3	1950	0	0,1273	3,23E-05	0,935
PCJ-1-4	1,6	2,24	377	143	1,27	0	6,87	257	724	2,68	95,3	1525	0	0,0294	0,00E+00	5,182
PCJ-3-2	1,5	0	482	31,9	0,51	2,02	1,01	196	28,2	0	25,9	754	0	0,0058	8,30E-07	0
SMG-3	1,4	0	273	36,9	0,35	0	0,68	210	292	0	87,1	930	0	0,0038	1,07E-05	0,065
PCJ-3-3	1,4	0	323	24,9	0,53	0	2,03	289	22,9	16,8	15,3	658	0	0,0039	8,20E-08	0
SMG-4	1,4	2,58	229	67,2	0,57	2,19	1,61	140	344	0	73,8	505	0	0,003	0,00E+00	0
PCJ-3-4	1,4	2,64	531	4,68	0,38	0	0,13	221	52,3	2,65	22,6	787	0	0,0048	0,00E+00	0
SMG-2	1,3	0	175	36,4	0,26	0,43	0	380	12	0	35,1	238	0	0,001	6,20E-07	0
PCJ-2-1	1,1	0	624	209	0,26	0	11	366	368	0	34,3	1611	0	0,0167	6,00E-06	0
PCJ-2-2	0,8	0	549	167	2	0	6,66	260	261	0	36,8	1244	0	0,0267	6,50E-06	0
SMG-1	0,8	1,83	119	21,8	0,14	0,62	0	180	122	0	18,6	297	0	0,0009	1,54E-06	0
PCJ-2-4	0,7	4,32	607	222	0,64	0	6,42	323	342	48,3	42,6	1644	0	1,19	0,00E+00	0
PCJ-3-1	0,4	0	567	27,9	0,45	0	0	220	28,1	0	8,73	282	0	0,0025	9,20E-07	0

* Para efeito de cálculo os valores apresentados como 0, representam: < limite de detecção, ou análise não realizada.

Os limites de concentrações máximas aceitáveis de poluentes no lodo de esgoto para uso agrícola, previamente apresentados nas tabelas 6, 7 e 8, foram sumarizados na tabela 19, na qual se substituíram os valores praticados nos países europeus por um valor único restritivo referente ao percentil 10% do praticado nestes países.

Tabela 19 – Concentração máxima aceitável de poluentes [9mg/kg base seca) no lodo de esgoto estabelecido em diferentes normas para aplicação em solo agrícola

Norma	As	Ba	Pb	Hg	Se	Cd	Cu	Cr	Mo	Ni	Zn	DEHP	PCB	PCDD/F	PAH
Brasil (1)	41	1300	300	17	100	39	1500	1000	50	420	2800				
Brasil (2)	20		150	1	80	3		200		70					
EUA/EQ			300	17		39	1500	1200		420	2800				
Diretiva 86/278/EEC			750	16		20	1000	-		300	2500				
Europa Percentil 10%	18		100	1,52	36	2	300	79,5	20	34	820				
WDS			500	5		5	800	800		200	2000	100	0,8	1,00E-04	6

Brasil (1) Resolução Conama 375 de 2006 [11]; Brasil (2) Instrução Normativa SDA nº 27, de 5 de junho de 2006; EUA/EQ [9]; Diretiva 86/278/EEC(Council 1986); Europa (Percentil 10%) considerando limites estabelecidos em normas dos seguintes países: Alemanha, Áustria, Bélgica, Bulgária, Chipre, Dinamarca, Eslováquia, Eslovênia, Espanha, Estônia, Finlândia, França, Grécia, Holanda, Hungria, Irlanda, Itália, Letônia, Lituânia, Luxemburgo, Malta, Polônia, Portugal, Reino Unido, República Tcheca, Romênia, Suécia; WDS = European Community Working Document on Sludge - 3rd Draft [16].

Foram elaboradas um conjunto de seis tabelas (anexo), transformando os resultados da caracterização química de poluentes nas amostras de lodo de esgoto (tabela 18) em dados binários (0 ou 1) frente a cada um dos seis dispositivos legais relacionados na tabela 19. Nessas tabelas, o “0” significa que o resultado analítico obtido para aquele poluente mostrou-se abaixo (conformidade) do limite proposto pela norma legal em consideração, e o “1” que estava acima (não conformidade). No final de cada uma das seis tabelas (anexo) foram adicionadas duas novas colunas: uma com a somatória das não conformidades, e outra indicando, por amostra, a conclusão “0” para conformidade e “1” para pelo menos uma não conformidade.

A definição das faixas de IPLE para o cálculo da frequência relativa foi baseada na amplitude de variação do índice, que teve distribuição simétrica entre os valores 0,4 e 4,8, uma vez que a média e a mediana coincidiram em 2,1. Para tanto, foram definidas três faixas de IPLE com intervalo de uma unidade, $IPLE < 1$; $IPLE \geq 1$ e < 2 ; $IPLE \geq 2$ e < 3 ; uma faixa com intervalo de duas unidades, pois apenas uma amostra teve índice acima de 4, $IPLE \geq 3$ e < 5 , e duas faixas dividindo os resultados do Índice a partir da mediana $IPLE < 2$; $IPLE \geq 2$.

Avaliando o indicador de total de parâmetros não conformes nas tabelas binárias, verificou-se que algumas amostras ficaram em não conformidade por terem ultrapassado o limite de uma substância química, enquanto outra amostra, situação extrema, ultrapassou o limite em sete substâncias químicas. No caso do cálculo da frequência percentual de amostras não conformes (ANC%) por faixa de IPLE, essa relação do total de parâmetros não conformes por amostra não é considerada, uma vez que a frequência percentual foi obtida com base no número de amostras com pelo menos um parâmetro não conforme por faixa de Índice.

Nesse sentido, um novo indicador para a avaliação da assertividade do Índice foi estabelecido: a razão de parâmetros não conformes por faixa de IPLE (R). Esse indicador foi calculado pela soma de parâmetros não conformes por intervalo, dividido pelo número de amostras do intervalo (tabela 20).

No caso da comparação realizada para os limites de substâncias químicas estabelecidos pela Resolução Conama 375, de 2006 (Brasil,

2006a), todas as amostras que tiveram IPLE abaixo de 2 (n=13) estavam em conformidade para aplicação em solo agrícola, enquanto que 33% das amostras que tiveram índice acima de 2 (n=15) estavam em não conformidade.

Tabela 20 – Frequência relativa de amostras não conformes com a concentração máxima aceitável de poluentes por norma de uso agrícola de lodo de esgoto, por faixa de Índice de Perigo de Lodo de Esgoto (IPLE) calculado para as amostras caracterizadas pela CETESB (2009b)

	Índice de Perigo de Lodo de Esgoto (IPLE)					
	< 1 (n=4)	1 -- 2 (n=9)	2 --3 (n=8)	3 --5 (n=7)	< = 2 (n=13)	> 2 (n=15)
Brasil (1) ^a						
ANC %	0	0	0	71	0	33
R	0,0	0,0	0,0	1,6	0,0	0,7
Brasil (2) ^b						
ANC %	50	56	100	100	54	100
R	1,8	1,6	2,9	2,7	1,6	2,8
EUA/EQ ^c						
ANC %	0	0	0	57	0	27
R	0,0	0,0	0,0	0,9	0,0	0,4
Diretiva 86/278/EEC ^d						
ANC %	0	0	25	57	0	40
R	0,0	0,0	0,3	0,7	0,0	0,5
Europa (Percentil 10%) ^e						
ANC %	75	78	100	100	77	100
R	3,5	2,8	4,9	6,1	3,0	5,5
WDS ^f						
ANC %	50	33	75	86	38	80
R	0,8	0,4	1,5	1,6	0,5	1,5

n = número de amostras no intervalo

ANC% = Frequência relativa de amostras não em conformidade com o limite de poluentes no lodo de esgoto para uso agrícola

R = Razão de parâmetros não conformes por faixa de IPLE

^a Resolução Conama 375 de 2006 (Brasil, 2006a)

^b Instrução Normativa SDA nº 27, de 5 de junho de 2006 (Brasil, 2006b)

^c EUA/EQ (USEPA 1993)

^d Diretiva 86/278/EEC (Council 1986);

^e Europa (Percentil 10%) considerando limites estabelecidos em normas dos seguintes países: Alemanha, Áustria, Bélgica, Bulgária, Chipre, Dinamarca, Eslováquia, Eslovênia, Espanha, Espanha, Estônia, Finlândia, França, Grécia, Holanda, Hungria, Irlanda, Itália, Letônia, Lituânia, Luxemburgo, Malta, Polônia, Portugal, Reino Unido, República Tcheca, Romênia, Suécia (EC, 2010)

^f WDS = European Community Working Document on Sludge - 3rd Draft (EC, 2000)

Quanto à Instrução Normativa do SDA nº. 27, de 5 de junho de 2006, do MAPA, os limites de poluentes em fertilizantes orgânicos “classe D”, que contém lodo de esgoto na composição, são bastante restritivos. Isso fez com que um alto número de não conformidades fosse estabelecido, como explicitado pelo indicador R (tabela 20). No grupo das amostras com IPLE menor que 2, apenas 46% estavam em conformidade com os parâmetros químicos; as não conformidades ocorreram em função do Cr (7 vezes), Cd (5 vezes), Hg (3 vezes), Ni (3 vezes) e Pb (3 vezes). Quanto às amostras com IPLE acima de 2, todas estavam em não conformidade com os parâmetros químicos.

A norma legal dos Estados Unidos (USEPA, 1993), por ser menos restritiva, implicou em conformidade em todas as amostras que tiveram IPLE < 3, enquanto na faixa de IPLE ≥ 3 , 57% das amostras estavam em não conformidade. A Diretiva Europeia (Council, 1986) acarreta o mesmo comportamento, exceto na faixa do IPLE ≥ 2 e < 3, que atingiu 25% de não conformidade pelo limite mais restritivo do cobre e níquel. No caso da comparação com os critérios do EUA, apenas 27% das amostras com IPLE > 2 estavam em não conformidade, enquanto que para os da União Europeia essa porcentagem subiu para 40.

Para o caso extremo, considerando como limite o percentil 10% do praticado nas normas dos países europeus, verifica-se que 77% das amostras com IPLE ≤ 2 estavam em não conformidade com os parâmetros químicos, enquanto as amostras com IPLE > 2 todas apresentaram não conformidade.

No caso da proposta em discussão na União Europeia (EC, 2000), 38% das amostras que tiveram $IPLE \leq 2$ estavam em não conformidade, sendo que em todos esses casos o motivo foi a concentração de cádmio, e uma amostra também excedeu o limite de cobre e, outra, de PCB. Para as amostras com $IPLE > 2$, 80% dos casos estavam em não conformidade, tendo os seguintes compostos acima dos limites: cádmio (5 vezes), cobre (3 vezes), cromo (2 vezes), níquel (3 vezes), zinco (5 vezes), DEHP (1 vez), PCB (1 vez), PAH (3 vezes).

Para todas as normas de uso agrícola de lodo de esgoto, tanto a porcentagem de não conformidades (ANC %), quanto a razão de parâmetros não conformes (R), tiveram aumento de incidência da faixa de $IPLE \leq 2$ para a faixa > 2 .

Comparando os limites apresentados na tabela 19 da norma legal brasileira (Brasil, 2006a) com a norma em discussão na Europa (EC, 2000), verifica-se que os limites praticados no documento europeu são mais restritivos para os compostos inorgânicos regulados e também inclui compostos orgânicos prioritários. Retomando nesta mesma comparação os dados da tabela 20, e estabelecendo um critério para aplicação da ferramenta do IPLE em que as amostras com $IPLE \geq 2$ sejam reprovadas para o uso agrícola, diríamos que 67% dos casos foram vetados erroneamente para a norma nacional, enquanto para a norma em discussão na Europa essa proporção foi de 20%. Essa redução percentual indica positivamente a assertividade do IPLE para uso como ferramenta na tomada de decisão na gestão da destinação de lodos de esgoto.

Esse exercício de verificação da percentagem de não conformidades nas faixas de IPLE foi restrito a poucos compostos químicos para os quais havia limites estabelecidos em normalizações. Uma série de outros compostos tóxicos que estão presentes nas amostras e podem contribuir com o efeito obtido nos indicadores que compõem o índice.

4.2. Análise de incertezas e limitações do Índice de Perigo de Lodo de Esgoto

O modelo matemático desenvolvido para o IPLE mostrou robustez na capacidade de integrar múltiplos resultados de testes de toxicidade em um valor numérico adimensional, em escala apropriada para interpretação do perigo. Os parâmetros utilizados no IPLE foram: (i) número de resultados positivos, (ii) número de testes realizados e (iii) resultados de testes de ecotoxicidade. Os dois primeiros parâmetros não trazem fatores de incerteza, tendo como única restrição para a comparabilidade de amostras a necessidade de uso da mesma bateria de testes.

Já em relação a fitotoxicidade, o cálculo do IPLE realizado neste trabalho apresentou uma incerteza quanto aos resultados desse tipo de teste para as amostras de lodo de esgoto das ETEs AT-2, PCJ-2 e SMG, que foram assumidos de campanhas prévias realizadas pela CETESB (CETESB, 2008). Seria esperado uma variação de resultados ao longo das campanhas, como ocorreu com os demais resultados nas outras ETEs. Foi verificado também a correlação positiva entre fitotoxicidade e toxicidade aguda em *V. fischeri* (tabela 15). Esse achado reforça que a fitotoxicidade das amostras da ETE AT-2 sejam positivos e que das ETEs PCJ-2 e SMG sejam

negativos, tornando aceitáveis os valores assumidos de fitotoxicidade nas ETEs elencadas.

O teste do IPLE teve limitações quanto a representatividade das amostras de lodo de esgoto, no qual foram contempladas apenas ETEs com tratamento aeróbio. Outro fator foi a amostragem restrita a 1% das ETE do Estado de São Paulo (7 de 670 licenciadas).

Os resultados dos testes de ecotoxicidade, principalmente quando se trata de matriz complexa como lodo de esgoto, possuem incertezas que devem ser discutidas. Podemos elencar duas principais interferências nos resultados do Índice, o processamento das amostras, e os fatores de mascaramento dos testes selecionados:

- **Processamento das amostras**

A preparação das amostras utilizadas nos testes ecotoxicológicos realizados pela CETESB (2009b) envolveu a extração aquosa do lodo de esgoto. Esta extração retira as substâncias hidrossolúveis do lodo, potencialmente capazes de afetar os organismos do solo e as plantas, ou ainda, migrar para corpos hídricos e sub-superfície (Bispo et al., 1999). A forma de preparação das amostras foi diferente daquela do solubilizado e de lixiviado de resíduos necessários para classificação de resíduos segundo a norma ABNT NBR 10006 (ABNT, 2004). O método adaptado de (Mathews e Hastings, 1987) tem tempo de agitação superior e tempo de repouso antes da filtragem inferior ao preconizado pela ABNT, o que possibilita melhor extração dos poluentes.

Nesse contexto, os testes utilizados no IPLE avaliaram o perigo indireto das amostras de lodo de esgoto numa condição extrema de solubilização. A limitação do teste com extrato aquoso é que ele não contempla os compostos orgânicos pouco solúveis, apesar de uma parte destes estar presente na matéria orgânica dissolvida. Dentre outras metodologias que podem ser consideradas para complementar a avaliação do lodo de esgoto, citam-se: o teste direto com a amostra *in natura*, e o teste com extrato orgânico.

- **Fatores de mascaramento**

Outro grupo de fatores que podem causar incerteza na avaliação de matrizes ambientais complexas são os que mascaram os resultados por interferirem diretamente na resposta dos organismos, como: pH, temperatura, luz, salinidade, oxigênio dissolvido, e contaminantes naturais do tipo amônia, nitrito e sulfeto de hidrogênio (Blaise e Férard, 2005). Os seguintes fatores de mascaramento foram apontados nos testes de ecotoxicidade aquática realizados na caracterização da CETESB (2009b) (tabela 21).

Tabela 21 – Parâmetros que devem ser atendidos para não ocorrer interferência nos resultados de ensaios ecotoxicológicos com *V. fischeri* e *D. magna* espécies aquáticas

Ensaio	pH	O ₂ (% sat)	Nitrito (mg/L)	Amônia (mg/L) (°C. pH, sal)	Sulfeto (mg/L)	Cl (g/L)	Condutividade e µS/mm	Salinidade e (‰)
<i>Vibrio fischeri</i>	6-8,5	>30	<70	<1000 (15,8, 32)	< 3,3	< 20	<4600	18-35
<i>Daphnia magna</i> (agudo)	5,5- 9,5	> 20	< 10	< 60 (20, 7,5, nn)	< 2,8	< 650	-	-

FONTE: Postma et al, 2001 - Ecotoxicology and Environmental Safety 53, 226)237 (2002) - Confounding Factors in Bioassays with Freshwater and Marine Organisms

Os testes de ecotoxicidade aquática realizados pela CETESB tiveram controle e adequação do pH e salinidade para o *V. fischeri* e pH para *D.*

similis, sendo que uma parte desses interferentes como sulfeto, nitrito, amônia e cloro não foram considerados para realização dos ensaios, sendo um fator de incerteza.

No caso da discussão dos resultados feita pela CETESB para *D. similis*, foi avaliado a interferência provocada pelos níveis de amônia e oxigênio dissolvido que foram determinadas no extrato aquoso das amostras. Foi possível estabelecer em alguns casos uma relação parcial do fator de mascaramento com o efeito observado (CETESB, 2009b). Conforme já mencionado na literatura, a combinação dos efeitos simultâneos dos contaminantes é imprevisível, o que se torna uma limitação nos estudos que tentam correlacionar individualmente a ocorrência dos compostos avaliados com os efeitos biológicos.

A interação dos poluentes na mistura pode resultar nos seguintes comportamentos: (a) antagônico, quando o efeito observado da toxicidade é menor do que o esperado; (b) sinérgico, quando a toxicidade é maior que o esperado; (c) neutro, quando o efeito observado se mantém; (d) aditivo, quando a toxicidade final equivale à soma das toxicidades (Dutka e Kwan, 1982). Chen e Lu (2002) compararam a ocorrência desses efeitos em 44 combinações binárias de compostos orgânicos testados com *E. coli* e em dados da literatura com *V. fischeri*. Os resultados neste estudo indicaram que em apenas 13% dos casos o efeito combinatório da mistura foi semelhante para ambas as espécies, mostrando que a interação de compostos resulta em efeitos diferentes em cada espécie. Porém em ambos os casos, mostrou uma maior probabilidade de que a combinação de

substâncias que tenham o mesmo mecanismo de ação resultem em efeito aditivo ou antagônico, enquanto que substâncias reativas frequentemente resultam em efeito sinérgico.

5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

A partir da concepção e revisão de índices desenvolvidos para auxiliar na tomada de decisão, em diferentes contextos, foi possível desenvolver um Índice de Perigo de Lodo de Esgoto (IPLE), visando subsidiar decisões mais rápidas quanto a aplicação de lodo de esgoto em solo agrícola.

O Índice foi testado com os dados da caracterização química e ecotoxicológica das amostras de lodo de esgoto conduzidas pela CETESB em quatro campanhas de amostragens em sete estações de tratamento aeróbio de esgoto do estado de São Paulo (CETESB, 2008; CETESB, 2009b).

No universo amostra possível, a comparação entre conformidade do lodo de esgoto nos parâmetros de concentração de substâncias químicas para uso agrícola, considerando diferentes regulamentações, e os valores obtidos no Índice, se mostraram proporcionais. Amostras com IPLE maiores que 2 tiveram frequência maior de reprovação para uso agrícola, assim como, frequência maior de reprovações de poluentes por amostra.

Para a norma brasileira (Brasil, 2006a) apenas 33% das amostras que estavam com IPLE acima de 2 também foram reprovadas devido ao excesso de poluentes químicos, o que indicou num primeiro momento uma grande quantidade de falsos positivos, porém quando avaliado em relação a norma em discussão na Europa (EC, 2000), um pouco mais restritiva para metais e que inclui limites de compostos orgânicos, 80% dos casos de IPLE acima de 2 estavam reprovados, o que reitera a importância da tomada de decisão de

uso agrícola de lodo de esgoto com base em testes de ecotoxicidade, que tem como característica a avaliação holística dos efeitos da amostra e não fragmentada de poucos poluentes.

A seleção dos testes para integração no Índice foi limitada à disponibilidade de dados gerados pela CETESB, porém os mesmos se mostraram válidos, por serem complementares, internacionalmente validados, e por atenderem as premissas de curta duração e baixo custo. O IPLE não é uma panaceia para a problemática da disposição de lodo de esgoto, mas é recomendado para uso na tomada de decisão quanto a sua aplicação em solo agrícola, uma vez que corresponde a uma avaliação mais abrangente e holística do perigo da mistura, podendo a partir de uma validação com um número maior de amostras, ter as seguintes aplicações:

- indicador preliminar do perigo de amostras de lodo de esgoto, sugerindo reprovação precoce para uso agrícola quando IPLE for ≥ 2 e aprovação, sem a necessidade de realização de análises químicas de poluentes quando o IPLE for < 2 ;
- instrumento para acompanhamento e gestão da qualidade do lodo, pela empresa responsável pelo tratamento para verificar interferências devido ao tratamento de novos tipos de efluentes ou ineficiência nas etapas de tratamento;
- instrumento de comunicação de perigo para facilitar a compreensão de agricultores e sociedade em uma métrica que represente a periculosidade do lodo de esgoto.

RECOMENDAÇÕES

Considerando a importância do desenvolvimento de ferramentas que viabilizem a aplicação de lodo de esgoto em solo agrícola de forma rápida e segura e das limitações encontradas neste estudo, elencamos algumas recomendações para a continuidade do trabalho:

- O fomento de projetos de caracterização de amostras de lodo de esgoto provenientes de ETEs com diferentes características de tipo de tratamento das fases líquidas e sólidas e de aporte de efluentes, nos quais se incluam a determinação química de compostos orgânicos e a realização de testes de ecotoxicidade utilizando a mesma metodologia empregada neste trabalho. Recomendamos o fomento da pesquisa do uso de outros testes de ecotoxicidade ou do aprimoramento das metodologias dos testes e extração das amostras para complementação ou substituição da bateria utilizada no IPLE. Os objetivos aqui são, metodologia com menor tempo de duração dos testes e obtenção dos resultados, minimização da escala e redução de custos.
- Complementar as avaliações ecotoxicológicas realizadas na massa bruta do lodo de esgoto e do extrato orgânico para verificar se essas análises podem prover informações adicionais na avaliação do perigo dessa matriz.
- Fomentar o ajuste das legislações de uso agrícola de lodo de esgoto, para inclusão do Índice de Perigo de Lodo de Esgoto.

6. ANEXO

Tabela binária utilizada no cálculo da frequência percentual de amostras em não conformidade com diferentes normas.

Tabela 01 – Resultados das determinações químicas realizadas pela CETESB (2008) no formato binário em relação à conformidade com a Resolução Conama 375 de 2006.

ETE	IPLE	As	Ba	Pb	Hg	Se	Cd	Cu	Cr	Mo	Ni	Zn	Σ	+
AT-2-4	4,8	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	1
PCJ-1-3	3,8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
AT-3-2	3,6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1
PCJ-1-1	3,3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
AT-2-1	3,1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	2	1
AT-2-3	3,1	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	1	3	1
AT-2-2	3,0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	4	1
AT-3-4	2,6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
PCJ-1-2	2,5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
PCJ-2-3	2,3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
AT-3-3	2,3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
AT-1-2	2,2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
AT-1-3	2,2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
AT-1-4	2,1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
AT-3-1	2,1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
AT-1-1	1,9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
PCJ-1-4	1,6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
PCJ-3-2	1,5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SMG-3	1,4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
PCJ-3-3	1,4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SMG-4	1,4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
PCJ-3-4	1,4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SMG-2	1,3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
PCJ-2-1	1,1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
PCJ-2-2	0,8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SMG-1	0,8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
PCJ-2-4	0,7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
PCJ-3-1	0,4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Σ = Somatória de parâmetro em não conformidade por amostra

+ = 1 para amostra com pelo menos um parâmetro em não conformidade; 0 para amostra em conformidade.

Tabela 02 – Resultados das determinações químicas realizadas pela CETESB (2008) no formato binário em relação à conformidade com a Instrução Normativa SDA nº 27 de 2006.

ETE	IPLE	As	Pb	Hg	Se	Cd	Cr	Ni	Σ	+
AT-2-4	4,8	0	0	0	0	1	1	0	2	1
PCJ-1-3	3,8	0	0	1	0	1	1	1	4	1
AT-3-2	3,6	0	0	0	0	1	1	1	3	1
PCJ-1-1	3,3	0	0	0	0	1	0	0	1	1
AT-2-1	3,1	0	1	1	0	0	1	1	4	1
AT-2-3	3,1	0	0	0	0	0	1	0	1	1
AT-2-2	3,0	0	1	1	0	0	1	1	4	1
AT-3-4	2,6	0	0	0	0	0	1	1	2	1
PCJ-1-2	2,5	0	0	1	0	1	0	1	3	1
PCJ-2-3	2,3	0	1	0	0	1	1	0	3	1
AT-3-3	2,3	0	0	0	0	1	1	1	3	1
AT-1-2	2,2	0	0	1	0	1	1	1	4	1
AT-1-3	2,2	0	0	1	0	1	1	0	3	1
AT-1-4	2,1	0	0	1	0	0	1	1	3	1
AT-3-1	2,1	0	0	0	0	0	1	1	2	1
AT-1-1	1,9	0	0	1	0	1	1	0	3	1
PCJ-1-4	1,6	0	0	1	0	1	1	1	4	1
PCJ-3-2	1,5	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SMG-3	1,4	0	0	0	0	0	1	1	2	1
PCJ-3-3	1,4	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SMG-4	1,4	0	0	0	0	0	1	1	2	1
PCJ-3-4	1,4	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SMG-2	1,3	0	0	0	0	0	0	0	0	0
PCJ-2-1	1,1	0	1	0	0	1	1	0	3	1
PCJ-2-2	0,8	0	1	1	0	1	1	0	4	1
SMG-1	0,8	0	0	0	0	0	0	0	0	0
PCJ-2-4	0,7	0	1	0	0	1	1	0	3	1
PCJ-3-1	0,4	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Σ = Somatória de parâmetro em não conformidade por amostra

+ = 1 para amostra com pelo menos um parâmetro em não conformidade; 0 para amostra em conformidade.

Tabela 03 – Resultados das determinações químicas realizadas pela CETESB (2008) no formato binário em relação à conformidade com a norma Federal dos Estados Unidos (USEPA, 1993).

ETE	IPLE	Pb	Hg	Cd	Cu	Cr	Ni	Zn	Σ	+
AT-2-4	4,8	0	0	0	0	0	0	0	0	0
PCJ-1-3	3,8	0	0	0	0	0	0	0	0	0
AT-3-2	3,6	0	0	0	0	0	0	1	1	1
PCJ-1-1	3,3	0	0	0	0	0	0	0	0	0
AT-2-1	3,1	0	0	0	0	0	0	1	1	1
AT-2-3	3,1	0	0	0	0	1	0	1	2	1
AT-2-2	3,0	0	0	0	0	0	1	1	2	1
AT-3-4	2,6	0	0	0	0	0	0	0	0	0
PCJ-1-2	2,5	0	0	0	0	0	0	0	0	0
PCJ-2-3	2,3	0	0	0	0	0	0	0	0	0
AT-3-3	2,3	0	0	0	0	0	0	0	0	0
AT-1-2	2,2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
AT-1-3	2,2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
AT-1-4	2,1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
AT-3-1	2,1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
AT-1-1	1,9	0	0	0	0	0	0	0	0	0
PCJ-1-4	1,6	0	0	0	0	0	0	0	0	0
PCJ-3-2	1,5	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SMG-3	1,4	0	0	0	0	0	0	0	0	0
PCJ-3-3	1,4	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SMG-4	1,4	0	0	0	0	0	0	0	0	0
PCJ-3-4	1,4	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SMG-2	1,3	0	0	0	0	0	0	0	0	0
PCJ-2-1	1,1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
PCJ-2-2	0,8	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SMG-1	0,8	0	0	0	0	0	0	0	0	0
PCJ-2-4	0,7	0	0	0	0	0	0	0	0	0
PCJ-3-1	0,4	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Σ = Somatória de parâmetro em não conformidade por amostra

+ = 1 para amostra com pelo menos um parâmetro em não conformidade; 0 para amostra em conformidade.

Tabela 04 – Resultados das determinações químicas realizadas pela CETESB (2008) no formato binário em relação à conformidade com a Diretiva 86/278/EEC de 1986.

ETE	IPLE	Pb	Hg	Cd	Cu	Ni	Zn	Σ	+
AT-2-4	4,8	0	0	0	0	0	0	0	0
PCJ-1-3	3,8	0	0	0	0	0	0	0	0
AT-3-2	3,6	0	0	0	0	0	1	1	1
PCJ-1-1	3,3	0	0	0	0	0	0	0	0
AT-2-1	3,1	0	0	0	0	0	1	1	1
AT-2-3	3,1	0	0	0	0	0	1	1	1
AT-2-2	3,0	0	0	0	0	1	1	2	1
AT-3-4	2,6	0	0	0	0	0	0	0	0
PCJ-1-2	2,5	0	0	0	0	0	0	0	0
PCJ-2-3	2,3	0	0	0	0	0	0	0	0
AT-3-3	2,3	0	0	0	0	0	0	0	0
AT-1-2	2,2	0	0	0	0	1	0	1	1
AT-1-3	2,2	0	0	0	0	0	0	0	0
AT-1-4	2,1	0	0	0	0	0	0	0	0
AT-3-1	2,1	0	0	0	1	0	0	1	1
AT-1-1	1,9	0	0	0	0	0	0	0	0
PCJ-1-4	1,6	0	0	0	0	0	0	0	0
PCJ-3-2	1,5	0	0	0	0	0	0	0	0
SMG-3	1,4	0	0	0	0	0	0	0	0
PCJ-3-3	1,4	0	0	0	0	0	0	0	0
SMG-4	1,4	0	0	0	0	0	0	0	0
PCJ-3-4	1,4	0	0	0	0	0	0	0	0
SMG-2	1,3	0	0	0	0	0	0	0	0
PCJ-2-1	1,1	0	0	0	0	0	0	0	0
PCJ-2-2	0,8	0	0	0	0	0	0	0	0
SMG-1	0,8	0	0	0	0	0	0	0	0
PCJ-2-4	0,7	0	0	0	0	0	0	0	0
PCJ-3-1	0,4	0	0	0	0	0	0	0	0

Σ = Somatória de parâmetro em não conformidade por amostra

+ = 1 para amostra com pelo menos um parâmetro em não conformidade; 0 para amostra em conformidade.

Tabela 05 – Resultados das determinações químicas realizadas pela CETESB (2008) no formato binário em relação à conformidade com o percentil 10% dos limites praticados nos países europeus de substâncias químicas no lodo de esgoto para uso agrícola (EC, 2010).

ETE	IPLE	As	Pb	Hg	Se	Cd	Cu	Cr	Mo	Ni	Zn	Σ	+
AT-2-4	4,8	0	1	0	0	1	1	1	1	0	0	5	1
PCJ-1-3	3,8	0	1	1	0	1	1	1	0	1	1	7	1
AT-3-2	3,6	0	0	0	0	1	1	1	0	1	1	5	1
PCJ-1-1	3,3	0	1	0	0	1	1	1	0	1	1	6	1
AT-2-1	3,1	0	1	1	0	0	1	1	1	1	1	7	1
AT-2-3	3,1	0	1	0	0	0	1	1	1	0	1	5	1
AT-2-2	3,0	0	1	1	0	1	1	1	1	1	1	8	1
AT-3-4	2,6	0	0	0	0	0	1	1	0	1	0	3	1
PCJ-1-2	2,5	0	1	1	0	1	0	1	0	1	1	6	1
PCJ-2-3	2,3	0	1	0	0	1	0	1	0	0	1	4	1
AT-3-3	2,3	0	0	0	0	1	1	1	0	1	1	5	1
AT-1-2	2,2	0	1	1	0	1	1	1	0	1	1	7	1
AT-1-3	2,2	0	0	0	0	1	1	1	1	0	1	5	1
AT-1-4	2,1	0	1	0	0	0	1	1	0	1	1	5	1
AT-3-1	2,1	0	0	0	0	1	1	1	0	1	0	4	1
AT-1-1	1,9	0	1	1	0	1	1	1	0	0	1	6	1
PCJ-1-4	1,6	0	1	0	0	1	0	1	0	1	1	5	1
PCJ-3-2	1,5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SMG-3	1,4	0	0	0	0	0	0	1	0	1	1	3	1
PCJ-3-3	1,4	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1	1
SMG-4	1,4	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	2	1
PCJ-3-4	1,4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SMG-2	1,3	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	2	1
PCJ-2-1	1,1	0	1	0	0	1	1	1	0	1	1	6	1
PCJ-2-2	0,8	0	1	1	0	1	0	1	0	1	1	6	1
SMG-1	0,8	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1	1
PCJ-2-4	0,7	0	1	0	0	1	1	1	1	1	1	7	1
PCJ-3-1	0,4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Σ = Somatória de parâmetro em não conformidade por amostra

+ = 1 para amostra com pelo menos um parâmetro em não conformidade; 0 para amostra em conformidade.

Tabela 06 – Resultados das determinações químicas realizadas pela CETESB (2008) no formato binário em relação à conformidade com a proposta europeia (EC, 2000).

ETE	IPLE	Pb	Hg	Cd	Cu	Cr	Ni	Zn	DEHP	PCB	PCDD/F	PAH	Σ	+
AT-2-4	4,8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
PCJ-1-3	3,8	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1	2	1
AT-3-2	3,6	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	1
PCJ-1-1	3,3	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1
AT-2-1	3,1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	1
AT-2-3	3,1	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0	1	3	1
AT-2-2	3,0	0	0	0	0	1	1	1	0	0	0	0	3	1
AT-3-4	2,6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
PCJ-1-2	2,5	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1	2	1
PCJ-2-3	2,3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
AT-3-3	2,3	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	2	1
AT-1-2	2,2	0	0	1	1	0	1	0	0	0	0	0	3	1
AT-1-3	2,2	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	1
AT-1-4	2,1	0	0	0	1	0	1	1	0	0	0	0	3	1
AT-3-1	2,1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1	1
AT-1-1	1,9	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	2	1
PCJ-1-4	1,6	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1
PCJ-3-2	1,5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SMG-3	1,4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
PCJ-3-3	1,4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SMG-4	1,4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
PCJ-3-4	1,4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SMG-2	1,3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
PCJ-2-1	1,1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1
PCJ-2-2	0,8	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1
SMG-1	0,8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
PCJ-2-4	0,7	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	2	1
PCJ-3-1	0,4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Σ = Somatória de parâmetro em não conformidade por amostra

+ = 1 para amostra com pelo menos um parâmetro em não conformidade; 0 para amostra em conformidade.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. *O QUE É O GHS ? Sistema Harmonizado Globalmente para a Classificação e Rotulagem de Produtos Químicos*. São Paulo: ABIQUIM/DETEC; 2005.

_____. *Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos*. ABNT NBR 10006. Rio de Janeiro: ABNT; 2004.

Adam G. Duncan H. "Influence of diesel fuel on seed germination." *Environ. Pollut.* 2002; 120(2): 363-370.

Alméri N. (). "Lodo de esgoto como adubo na agricultura." *Negócios S.A.*; 2010.

Azevedo FA. A Toxicologia e o Futuro. *Revista Intertox de Toxicologia, Risco Ambiental e Sociedade* 2010; 3(3) 4-17.

Azevedo FA, Chasin AAM. *Metais Gerenciamento da toxicidade*. São Paulo: Atheneu; 2003.

Bassoi LJ, Guazelli MR. Controle Ambiental da Água. In Philippi Jr, A., Romero M. A.; Bruna G. C. *Curso de Gestão Ambiental*. Barueri: Manole; 2004. p.53-100.

Beesley L, Moreno-Jiménez E, Gomez-Eyles JL. Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil. *Environ. Pollut.* 2010; 158(6): 2282-2287.

Bertoletti E. *Controle ecotoxicológico de efluentes líquidos no Estado de São Paulo*. São Paulo: CETESB, 2008.

Bettiol W, Camargo OA. *Lodo de Esgoto: Impactos Ambientais na Agricultura*. Jaguariúna: Embrama Meio Ambiente, 2006.

Bispo A, Jourdain MJ, Jauzein M. Toxicity and genotoxicity of industrial soils polluted by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Org. Geochem.* 1999; 30 (8, Part 2): 947-952.

Blaise C, Féraud *Small-scale Freshwater Toxicity Investigations*. Vol 2 *Hazard Assessment Schemes*. Montreal: Springer, 2005, p. 422.

Brasil. Presidente do Conselho Nacional do Meio Ambiente. Ministério do Meio Ambiente. Resolução 357 de 17 de Março de 2005. *Diário Oficial da União*, Brasília (DF), 2005 18 mar. Seção 1, p.58-63.

_____. Presidente do Conselho Nacional do Meio Ambiente. Ministério do Meio Ambiente. Resolução 375 de 29 de agosto de 2006. *Diário Oficial da União*, Brasília (DF), 2006(a) 30 ago. Seção n.167, seção 1, p.141-146.

_____. Ministerio da Agricultura, Pecuaria e Abastecimento. Instrução Normativa SDA Nº 27. *Diário Oficial da União*, Brasília (DF), 2006b 09 jun. n 110, seção 1, p.15-16.

_____. Leil Nº 12.305, de 2 de agosto de 2010 institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos, altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998. *Diário Oficial da União*, Brasília (DF), 2010 03 ago. n 147, Seção 1, p.3.

Brown LR. Plano B: Mobilização para salvar a civilização. São Paulo: New Content, 2009.

Brown PM, McClelland NI, Deninger RA, Tozer RG. A water quality index - do we dare? *Water & Sewage Word* 1970; 339-343.

Bruce AM. A review of COST 681 Treatment and use of organic sludges and liquid agricultural wastes. *Odour prevention and control of organic sludge and livestock farming*. Barking, England: Elsevier applied science publishers; 1986, p. 2-7.

Bureau, U. S. C. International Data Base (IDB). World Population Summary, 2010.

Burton GA, Batley GE, Chapman PM, Forbes VE, Smith EP, Reynoldson T, Schlekot CE, den Besten PJ, Bailer AJ, Green AS, Dwyer RL. A Weight-of-Evidence Framework for Assessing Sediment (Or Other) Contamination: Improving Certainty in the Decision-Making Process. *Hum. Ecol. Risk Assess.* 2002; 8(7): 1675-1696.

Burton GA, Chapman PM, Smith EP. Weight-of-Evidence Approaches for Assessing Ecosystem Impairment. *Hum. Ecol. Risk Assess.* 2002; 8(7): 1657-1673.

Carson R. *Silent Spring*. Boston: Houghton Mifflin; 1962.

CAS Chemical Abstracts Service. Database Counter. American Chemical Society; 2010.

Casarett Doulls. History and Scope of Toxicology. *Toxicology: The basic science of poisons*. C. D. Klaassen. United States of America: Mc Graw Hill; 2008, p. 3-10.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Aplicação de lodos de sistemas de tratamento biológico em áreas agrícolas - Critérios para projeto e operação: Manual técnico, norma técnica P. 4230 São Paulo: CETESB; 1999 p.32.

_____. Decisão de Diretoria nº 195-2005- E; 2005.

_____. Bioindicadores vegetais: ensaios de alongamento de raiz relatório II - lodo de estação de tratamento de esgoto. São Paulo: CETESB; 2008.

_____. Implantação e Validação de Métodos para Avaliação Toxicológica de Lodos de Esgoto Doméstico. Divisão de Toxicologia, São Paulo: CETESB; 2009a, p. 71.

_____. Caracterização toxicológica, química e microbiológica de amostras de lodo de esgoto do estado de São Paulo. Diretoria de Tecnologia, São Paulo: CETESB; 2009b, p. 144.

_____. Índices. Acessado em 15 de novembro, 2010, disponível em <http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/indice.asp>.

Chaney RL. Crop and food chain effects of toxic elements in sludges and effluents. *Recycling Municipal Sludges and Effluents on Land*. In National Association of State Universities and Land Grant; 1973, p. 129-141.

Chapman PM. Determining when contamination is pollution -- Weight of evidence determinations for sediments and effluents. *Environ. Int.* 2007; 33(4): 492-501.

Chapman PM, Anderson J. A Decision-Making Framework for Sediment Contamination. *Integr Environ Assess Manag.* 2005; 1(3): 163–173

Chen CY, Lu CL. An analysis of the combined effects of organic toxicants. *Sci. Total Environ.* 2002; 289(1-3): 123-132.

Clarke BO, Smith, SR. Review of [']emerging' organic contaminants in biosolids and assessment of international research priorities for the agricultural use of biosolids. *Environ Int.* 2011; 37(1): 226-247.

Council, *Directive 86/278/EEC* de 12 Junho de 1986 on the protection of the environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture; 1986.

Czerniawska-Kusza I, Ciesielczuk T, Kusza G, Cichoń A. Comparison of the Phytotoxkit microbiotest and chemical variables for toxicity evaluation of sediments. *Environ Toxicol.* 2006; 21(4): 367-372.

Demuth S, Casillas E, Wolfe DA, McCain BB. Toxicity of saline and organic solvent extracts of sediments from Boston Harbor, Massachusetts, and the Hudson River-Raritan Bay Estuary, New York, using the Microtox® bioassay. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 1993; 25: 377–386.

DeTurk EE. Sewage Research: Adaptability os sewage sludge as a fertilizer. *Sewage Works Journal.* 1935; 7(4): 597-610.

Doherty FG. A Review of the Microtox super(registered) Toxicity Test System for Assessing the Toxicity of Sediments and Soils. *Water Qual. Res. J. Can.* 2001; 36(3): 475-518.

Dutka BJ, Kwan KK. Application of four bacterial screening procedures to assess changes in the toxicity of chemical in mixtures. *Environ Pollut A.* 1982; 29(2): 125-134.

EC, European Commission. Working Document on Sludge. Third Draft. D. Environment, European Community; 2000, p.18.

___ Organic contaminants in sewage sludge for agricultural use. E. I. a. P. S. UMEG Center for Environmental Measurements, Study coordinated by European Commission and Joint Research Centre and the Institute for Environment and Sustainable Soil and Waste Unit.; 2001, p.73.

____. Environmental, economic and social impacts of the use of sewage sludge on land. E. Commission. Brussels: Milieu Ltd, WRc and RPA. *Part III: Project Interim Reports*; 2010, p.266.

Eisenhart C. Realistic Evaluation of the Precision and Accuracy of Instrument Calibration Systems. *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sec. C*; 1962; 67C(2): 161-187.

Elsner A, Spillner FG, Blunk HC, Allen K, Allen RS, Kuichling E. *Sewage sludge: Treatment and utilization of sludge*. New York: McGraw-Hill book company, 1912.

Fuentes A, Lloréns M, Sáez J, Aguilar MI, Pérez-Marín AB, Ortuño JF. Ecotoxicity, phytotoxicity and extractability of heavy metals from different stabilised sewage sludges. *Environ. Pollut.* 2006; 143(2): 355-360.

Fukushima AR, Azevedo FA. A.História da Toxicologia. Parte I – breve panorama brasileiro. Revista Intertox de Toxicologia, Risco Ambiental e Sociedade 2008; 1(1): 2-32.

Fytilli D, Zabaniotou A. Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods--A review." *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2008; 12(1): 116-140.

Gabrielson J, Kühn I, Colque-Navarro P, Hart M, Iversen A, McKenzie D, Möllby R. Microplate-based microbial assay for risk assessment and (eco)toxic fingerprinting of chemicals. *Anal. Chim. Acta* 2003; 485(1): 121-130.

Grapentine L, Anderson J, Boyd D, Burton GA, DeBarros C, Johnson G, Marvin C, Milani D, Painter S, Pascoe T, Reynoldson T, Richman L, Solomon K, Chapman PM. A Decision Making Framework for Sediment Assessment Developed for the Great Lakes. *Hum. Ecol. Risk Assess.* 2002; 8(7): 1641-1655.

Haandel Acv, Lettinga G. *Anaerobic sewage treatment : a practical guide for regions with a hot climate*. Chichester, New York: J. Wiley, 1994.

Harrison EZ, McBride MB, Bouldin DR. Land Application of Sewage Sludges: An Appraisal of the US Regulations. *Int. J. Environ. Pollut.* 1999; 11(1): 1–36.

Harrison EZ, Oakes SR, Hysell M, Hay A. Organic chemicals in sewage sludges. *Sci. Total Environ.* 2006; 367(2-3): 481-497.

Hermens J, Canton H, Steyger N, Wegman R. Joint effects of a mixture of 14 chemicals on mortality and inhibition of reproduction of *Daphnia magna*. *Aqua. Toxicol.* 1984; 5(4): 315-322.

HOUAISS. Índice. *Dicionário Houaiss da Língua Portuguesa*; 2009 (3).

IAP Instituto Ambiental do Paraná. Manual de métodos para avaliação de toxicidade. Curitiba: IAP; 1997 p.101.

IBGE Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. *Pesquisa nacional de saneamento básico 2008*. Rio de Janeiro: IBGE; 2010 p. 219.

Jaccard P. Lois de distribution florale dans la zone alpine. *Soc. Vaud. Sci. hath. Bull.* 1902; 38(69): 6.

Jacobs MW, Coates JA, Delfino JJ, Bitton G, Davis WM, Garcia KL. Comparison of sediment extract Microtox® toxicity with semi-volatile organic priority pollutant concentrations. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 1993; 24: 461–468.

Keddy CJ, Greene JC, Bonnell MA. Review of Whole-Organism Bioassays: Soil, Freshwater Sediment, and Freshwater Assessment in Canada. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 1995; 30(3): 221-251.

Kwan KK, Dutka B. Simple two-step sediment extraction procedure for use in genotoxicity and toxicity bioassays. *Toxic. Assess.* 1990; 5: 395–404.

Mantis I, Voutsas D, Samara C. Assessment of the environmental hazard from municipal and industrial wastewater treatment sludge by employing chemical and biological methods. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2005; 62(3): 397-407.

Mark U, Solbé J. Analysis of the ecetoc aquatic toxicity (EAT) database V -- The relevance of *Daphnia magna* as a representative test species." *Chemosphere* 1998; 36(1): 155-166.

Mathews JE, Hastings L. Evaluation of toxicity test procedure for screening treat ability potential of waste in soil. *Toxic. Assess. Int. Quart* 1987; 2: 265–281.

MMA Ministério do Meio Ambiente. Registro de Emissão e Transferência de Poluentes – RETP. Gerencia de Resíduos Perigosos. Brasília: MMA. *Volume 4 -Manual Setorial:Organizações declarantes*; 2010, p. 100.

Neamtu M, , Yediler A, Siminiceanu I, Kettrup A. Oxidation of commercial reactive azo dye aqueous solutions by the photo-Fenton and Fenton-like processes. *J Photoch Photobio A.* 2003; 161(1): 87-93.

Ness B, Urbel-Piirsalu E, Anderberg S, Olsson L. Categorising tools for sustainability assessment. *Ecolog. Econ.* 2007; 60(3): 498-508.

OCDE Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico. *Rumo a um Desenvolvimento Sustentável- Indicadores Ambientais*. Bahia: NEAMA, 2002.

_____. OECD Guideline for the testing of chemicals. Proposal for updating guideline 208. Terrestrial Plant Test: 208: Seedling Emergence and Seedling Growth Test. 2003.

Oga S.; Camargo, M. M. A.; Batistuzzo, J. A. O. Introdução à toxicologia. *Fundamentos de Toxicologia*. São Paulo: Atheneu, 2008 p. 1-9.

Oleszczuk P. Phytotoxicity of municipal sewage sludge composts related to physico-chemical properties, PAHs and heavy metals. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2008; 69(3): 496-505.

Oleszczuk P. Testing of different plants to determine influence of physico-chemical properties and contaminants content on municipal sewage sludges phytotoxicity. *Environ. Toxicol.* 2010; 25(1): 38-47.

Oleszczuk P, Josko I, Xing B. The toxicity to plants of the sewage sludges containing multiwalled carbon nanotubes. *J. Hazard. Mat.* 2011; 186(1): 436-442.

ONU, United Nations. Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS). Ginebra, 2009.

Ortiz MI, Ibanez R, Andres A, Irabien A. Ecotoxicological characterization of metal finishing wastes. *Fres. Environ. Bull.* 1995; 4: 189–194.

Peralta-Videa JR, Lopez ML, Narayan M, Saupe G, Gardea-Torresdey J. The biochemistry of environmental heavy metal uptake by plants: Implications for the food chain. *Int. J. Biochem. Cell Biol.* 2009; 41(8-9): 1665-1677.

Phytotoxkit. Seed germination and early growth microbiotest with higher plants. *Standard Operation Procedure*. Nazareth, Belgium: MicroBioTests; 2004, 1-24.

Pires AMM. *Uso agrícola do lodo de esgoto: aspectos legais*. Jaguariúna: EMBRAPA Meio Ambiente, 2006.

Santaella L. *O que é Semiótica*. São Paulo: Brasiliense, 1983.

Santiago S, Thomas RL, Larbaigt G, Rossel D, Echeverria MA, Tarradellas J, Loizeau JL, McCarthy L, Mayfield CI, Corvi C. Comparative ecotoxicity of suspended sediment in the lower Rhone River using algal fractionation, Microtox® and Daphnia magna bioassays. *Hydrobiologia* 1993; 252: 231–244.

Schiewe MH, Hawk EG, Actor DI, Krahn MM. Use of a bacterial bioluminescence assay to assess toxicity of contaminated marine sediments. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 1985; 42: 1244–1248.

Seco JI, Fernández-Pereira C, Vale J. A study of the leachate toxicity of metal-containing solid wastes using *Daphnia magna*. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2003; 56(3): 339-350.

Shannon CE. A mathematical theory of communication. *AT&T Tech J.* 1948; 27: 379-423; 623-656.

Shaw JR, Pfrender ME, Eads BD, Klaper R, Callaghan A, Sibly RM, Colson I, Jansen B, Gilbert D, Colbourne JK. *Daphnia* as an emerging model for toxicological genomics. *Advances in Experimental Biology*. H. Christer e K. Peter: Elsevier, Vol. 2, 2008; p. 165-219, 327-328.

Sperling Mv. *Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgoto*. Belo Horizonte, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais, 2005.

SPSS. Base 13.0 for Windows. SPSS Inc, 2004;

Stockholm. *Report of the United Nations Conference on the Human Environment*, United Nations, 1972

Stumpe B, Marschner B. Dissolved organic carbon from sewage sludge and manure can affect estrogen sorption and mineralization in soils. *Environ Pollut* 2010; 158(1): 148-154.

True CJ, Heyward AA. Relationships between Microtox® test results, extraction methods, and physical and chemical compositions of marine sediment samples. *Toxic Assess* 1990; 5: 29-45.

Truhaut R. Ecotoxicology: Objectives, principles and perspectives. *Ecotoxicol Environ Saf* 1977; 1(2): 151-173.

Tsutiya MT. Características de biossólidos gerados em estações de tratamento de esgoto. *Biossólidos na agricultura*. M. T. Tsutiya, J. B. Comparini, A. P. Sobrinho et al. São Paulo: SABESP 2001, p.89-131.

UNDP United Nations Development Programme. *The Real Wealth of Nations: Pathways to Human Development*. New York, 2010.

USEPA United States Environmental Protection Agency. Federal Water Pollution Control Act - Section 405, 1972.

_____. Criteria for classification of solid waste disposal facilities and practices. C. o. F. R. P. 257. Washington, DC, Federal Register. 44., 1979.

_____. Ocean Dumping Ban Act of 1988. USEPA, 1988.

_____. Solubility, Sorption and Transport of Hydrophobic Organic Chemicals in Complex Mixtures. E. R. Brief. Cincinnati OH, EPA, 1991.

_____. Technical Support Document for Land Application of Sewage Sludge, Vol. I. U. S. E. P. A. Prepared for Office of Water. Washington, DC, Eastern Research Group, Lexington, MA, 1992a.

_____. Technical Support Document for Land Application of Sewage Sludge, Vol. II. U. S. E. P. A. Office of Water. Washington, DC, Eastern Research Group, Lexington, MA, 1992b.

_____. Standards for the use or disposal of sewage sludge: final rule, Federal Regulation, 58. 32: 9248–9415, 1993.

_____. Ecological Effects Test Guidelines OPPTS 850.4200 – Seed germination / Root Elongation Toxicity Test. P. a. T. S. Prevention. Washington D.C., USEPA: 6, 1996.

_____. Statistical Support Document for the Development of Round 2 Biosolids Use or Disposal Regulations: 149, 2002.

_____. Final Action Not to Regulate Dioxins in Land-Applied Sewage Sludge. EPA-822-F-03-007, 2003.

_____. Biennial Review of 40 CFR Part 503 As Required Under the Clean Water Act Section 405(d)(2)(C), U.S. Environmental Protection Agency, 2007.

_____. Biennial Review of 40 CFR Part 503 As Required Under the Clean Water Act Section 405(d)(2)(C). 38, 2009.

_____. Targeted National Sewage Sludge Survey: Overview Report, EPA-822-R-08-014, 2009.

Valerio ME, García JF, Peinado FM. Determination of phytotoxicity of soluble elements in soils, based on a bioassay with lettuce (*Lactuca sativa* L.). *Sci. Total Environ.* 2007; 378(1-2): 63-66.

Villar P, Callejon M, Alonso E, Jimenez JC, Guiraum A. Temporal evolution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sludge from wastewater treatment plants: Comparison between PAHs and heavy metals. *Chemosphere* 2006; 64(4): 535-541.

von Waldow H, Scheringer M, Hungerbühler K. Modelled environmental exposure to persistent organic chemicals is independent of the time course of emissions: Proof and significance for chemical exposure assessments. *Ecol Model* 2008; 219(1-2): 256-259.

Wilhm J,L, Dorris TC. Biological parameters for water quality criteria. *Biosci* 1968; 18: 477-481.

Zagatto PA, Bertoletti E. *Ecotoxicologia Aquática: Princípios e Aplicações*. São Carlos: Rima, 2006.

Zona R, Schmid S, Solar S. Detoxification of aqueous chlorophenol solutions by ionizing radiation. *Water Res.* 1999; 33(5): 1314-1319.