

## Revisão de Literatura

# Sorção de poluentes orgânicos emergentes em lodo de esgoto

*Sorption of emerging organic pollutants on wastewater sludge*

Simone Bittencourt<sup>1</sup>, Miguel Mansur Aisse<sup>2</sup>, Beatriz Monte Serrat<sup>3</sup>, Júlio César Rodrigues de Azevedo<sup>4</sup>

## RESUMO

O uso de lodo de esgoto na agricultura promove a reciclagem de nutrientes e de matéria orgânica, trazendo benefícios ao desenvolvimento vegetal e à conservação do solo e da água. No entanto, é crescente a preocupação com poluentes orgânicos que possam estar no lodo de esgoto. A presença de medicamentos (antibióticos, tranquilizantes, antiepilépticos), hormônios (naturais e sintéticos), perfumes, bactericidas, entre outros poluentes orgânicos, em diferentes compartimentos ambientais é uma questão emergente, devido à escassez de informações sobre o impacto potencial associado à sua ocorrência, seu destino e efeitos ecotoxicológicos. Esses compostos, denominados poluentes orgânicos emergentes, podem ser removidos durante o tratamento de esgoto por degradação, transformação biológica, volatilização e/ou sorção ao lodo. Esses processos são influenciados pelas propriedades físicas e químicas do poluente e pelas condições de tratamento do esgoto. Informações sobre características físico-químicas, como potencial de acidez e hidrofobicidade, são importantes para compreender os mecanismos de remoção e para adoção de medidas que favoreçam a remoção de tais poluentes, como por exemplo a alteração nas condições operacionais e/ou adoção de tecnologias. A presente revisão bibliográfica apresenta as características físico-químicas de poluentes orgânicos emergentes e seu potencial de sorção em lodo de esgoto.

**Palavras-chave:** biosólidos; micropoluentes; Resolução Conama 375/06.

## ABSTRACT

The agricultural use of wastewater sludge promotes the recycling of nutrients and organic matter, bringing benefits to the plant development and the soil and water conservation. However, there is a growing concern about organic pollutants that may be in wastewater sludge. The presence of pharmaceuticals (antibiotics, tranquilizers, antiepileptics), hormones (natural and synthetic), musk fragrances, bactericides, and other organic pollutants in various environmental compartments is an emerging issue due to the lack of information on the potential impact associated with their occurrence, their fate and ecotoxicological effects. These compounds, termed emerging organic pollutants, may be removed during sewage treatment due to degradation, biological transformation, volatilization and/or sorption onto sludge particles. These processes are influenced by the physical-chemical properties of the pollutant and the conditions of sewage treatment. Information on physical and chemical characteristics, such as potential acidity and hydrophobicity, are important for understanding the patterns of removal and to adopt measures that favor the removal of these pollutants, such as changes in operating conditions and/or adoption of technologies. This literature review presents the physico-chemical emerging organic pollutants characteristics and their potential sorption on wastewater sludge.

**Keywords:** biosolids; micropollutants; Conama Resolution 375/06.

## INTRODUÇÃO

A aplicação controlada de lodo de esgoto em áreas agrícolas apresenta-se como forma de destino final sustentável, uma vez que o material é fonte de matéria orgânica para o solo e de nutrientes para o desenvolvimento das plantas. Essa destinação proporciona benefícios à sociedade e ao ambiente, pois contribui para o cultivo agrícola e para conservação do solo e da água. No entanto, apesar dos benefícios do uso

agrícola, é necessária a adoção de critérios de monitoramento e de aplicação do lodo de esgoto no solo. Isso porque uma mistura de diversos contaminantes, originários do esgoto afluente à estação de tratamento de esgoto (ETE), pode estar presente no lodo.

No Brasil, a disposição de lodo de esgoto doméstico na agricultura segue a Resolução nº 375, de 29 de agosto de 2006, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (Resolução Conama 375/06) (BRASIL, 2006). Entre as

<sup>1</sup>Doutora em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental pela Universidade Federal do Paraná (UFPR). Engenheira Agrônoma da Companhia de Saneamento do Paraná (SANEPAR) – Curitiba (PR), Brasil.

<sup>2</sup>Doutor em Engenharia Civil pela Universidade de São Paulo (USP). Professor do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental da UFPR – Curitiba (PR), Brasil.

<sup>3</sup>Doutora em Solos e Nutrição de Plantas pela USP. Professora Sênior do Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo da UFPR – Curitiba (PR), Brasil.

<sup>4</sup>Doutor em Ecologia de Ambientes Aquáticos Continentais pela Universidade Estadual de Maringá (UEM). Professor do curso de Engenharia e de Tecnologia em Química Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) e do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental da UFPR – Curitiba (PR), Brasil.

**Endereço para correspondência:** Simone Bittencourt – Rua Engenheiro Antônio Batista Ribas, 151, casa 1 – Tarumã – 82800-130 – Curitiba (PR), Brasil – E-mail: sbittencourt@sanepar.com.br

**Recebido:** 19/06/13 – **Aceito:** 21/12/15 – **Reg. ABES:** 119334

medidas de controle está o estabelecimento de limites máximos de concentração para contaminantes inorgânicos (metais), agentes patogênicos e indicadores bacteriológicos.

Em relação a poluentes orgânicos, a Resolução Conama 375/06 (BRASIL, 2006) estabelece que 34 substâncias orgânicas devem ser monitoradas no lodo de esgoto, não determinando limites máximos de concentração. Estão listados compostos orgânicos industriais e agrotóxicos, incluindo os 12 poluentes orgânicos persistentes (POP) contidos na Convenção de Estocolmo (UNEP, 2013), cuja produção e uso estão proibidos no Brasil desde 2004. A inclusão das substâncias orgânicas na Conama 375/06 foi fundamentada em resultados preliminares de pesquisas nacionais e em legislações internacionais, uma vez que no Brasil são escassos os estudos sobre o tema.

Recentemente, outros compostos orgânicos vêm sendo estudados mundialmente, devido aos níveis crescentes de utilização e ao risco potencial à saúde e ao ambiente. Entre esses, uma vasta categoria de compostos químicos presentes em produtos comerciais, que inclui antibióticos, analgésicos, antiepilépticos, contraceptivos, antissépticos, fragrâncias, reguladores de colesterol, plastificantes, agentes tensoativos e retardantes de chama. Esses compostos ainda não são usualmente monitorados e regulamentados em legislações e são denominados micropoluentes (SIEGRIST *et al.*, 2003; JOSS *et al.*, 2006), químicos traço (URASE & KIKUTA, 2005), micropoluentes orgânicos emergentes (HOSPIDO *et al.*, 2010), compostos orgânicos traços (STEVENS-GARMON *et al.*, 2011), poluentes ou contaminantes emergentes (KUSTER *et al.*, 2008; LA FARRÉ *et al.*, 2008; MUÑOZ *et al.*, 2008; SILVA & COLLINS, 2011). No presente artigo foi adotado o termo poluentes orgânicos emergentes (POE) para designar tais compostos.

Avaliações de risco, a partir de dados de ecotoxicidade, vêm sendo realizadas para verificar o possível impacto dos POE tanto para ecossistemas quanto para a saúde humana (BALK & FORD, 1999; STUER-LAURIDSEN *et al.*, 2000; SCHREURS *et al.*, 2004; BOUND & VOULVOULIS, 2006; FLIPPIN; HUGGETT; FORAN, 2007). É necessário incluir nas avaliações o caso da aplicação de lodo de esgoto na agricultura, que pode ser uma das rotas de entrada dos POE para o ambiente.

A concentração de compostos orgânicos em lodo de esgoto, além das características do esgoto afluente a uma estação de tratamento de esgoto (ETE), depende também do processo de tratamento empregado no esgoto e no lodo. Dessa forma, uma avaliação sobre POE em lodo de esgoto deve considerar as variações devido à origem do lodo de esgoto, que é influenciada pelo tipo de esgoto coletado (doméstico e/ou industrial), pelo comportamento físico-químico da substância estudada e pelo tipo de processo empregado no tratamento do esgoto e no lodo.

Informações sobre as propriedades físico-químicas (volatilização, sorção, acidez, etc.) dos POE devem ser consideradas para compreender, e até mesmo prever, os mecanismos de remoção desses compostos

durante o tratamento do esgoto. Essas informações podem ser utilizadas para avaliar o destino dos POE durante o tratamento do esgoto, evitar dispendiosas e demoradas análises laboratoriais e para a adoção de medidas que favoreçam a remoção de tais compostos.

O presente artigo apresenta uma revisão de literatura sobre as características físico-químicas de poluentes orgânicos emergentes, com ênfase no potencial de sorção ao lodo de esgoto. A revisão foi realizada com base em publicações internacionais, uma vez que ainda são incipientes os trabalhos científicos brasileiros relacionados à ocorrência desses poluentes orgânicos em lodo de esgoto.

## REMOÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS EMERGENTES EM ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ESGOTO

Uma grande variedade de compostos orgânicos de origem antropogênica regularmente entra nos sistemas de tratamento de esgoto doméstico, incluindo hormônios, compostos farmacêuticos, produtos de higiene pessoal, produtos químicos domésticos, plastificantes, agentes tensoativos, retardantes de chama, entre outros (HALLING-SØRENSEN *et al.*, 1998; KOLPIN *et al.*, 2002; MCADELL *et al.*, 2003; HYLAND *et al.*, 2012). Esses compostos caracterizam-se por suas baixas concentrações, níveis crescentes de utilização e escassez de informações sobre o impacto potencial associado à sua ocorrência, seu destino e efeitos ecotoxicológicos (SIEGRIST *et al.*, 2003; URASE & KIKUTA, 2005; JOSS *et al.*, 2006; MUÑOZ *et al.*, 2008; HOSPIDO *et al.*, 2010; STEVENS-GARMON *et al.*, 2011).

O progresso na instrumentação e o desenvolvimento de métodos analíticos têm possibilitado a detecção e identificação desses compostos, contribuindo para o melhor entendimento dos impactos causados pelos POE (SILVA & COLLINS, 2011). Como acontece em compartimentos ambientais, no esgoto também é grande a variedade de estruturas químicas de POE e, devido às baixas concentrações ( $\mu\text{g.L}^{-1}$  e  $\text{ng.L}^{-1}$ ), é necessário um esforço considerável para o desenvolvimento de métodos de quantificação (SUÁREZ *et al.*, 2008; LEITE; AFONSO; AQUINO, 2010).

Pesquisas em diferentes países têm mostrado uma redução significativa na concentração de POE na fase líquida durante o tratamento do esgoto (TERNES, 1998; STUMPF *et al.*, 1999; HEBERER, 2002; GOLET *et al.*, 2003; TERNES *et al.*, 2004). Na ETE, os mecanismos de remoção desses compostos incluem a degradação química (por processo abiótico, como a hidrólise), biodegradação, volatilização e a sorção à fase sólida do tratamento (ROGERS, 1996; STEVENS-GARMON *et al.*, 2011; HYLAND *et al.*, 2012).

Os dois principais processos responsáveis pela redução da concentração dos POE na fase aquosa, durante o tratamento de esgoto, são a biodegradação e a sorção à fase sólida.

No tratamento de esgoto, a volatilização não é um processo importante na remoção dos compostos polares, solúveis em água (SCHWARZENBACH; GSCHWEND; IMBODEN, 2003; HYLAND *et al.*, 2012). Stevens-Garmon *et al.* (2011) indicaram, em estudo de sorção em lodo, que para a maioria dos 34 POE pesquisados a volatilização era insignificante como mecanismo de remoção desses compostos.

A constante de volatilidade adimensional de Henry (H), relação entre a concentração do composto na fase gasosa e na fase aquosa em condições de equilíbrio químico, também chamada de coeficiente de partição ar-água (SANDER, 2015), é utilizada para indicar o potencial de volatilidade dos POE. Em estudo sobre remoção de POE em tratamento de esgoto, Joss *et al.* (2006) e Suárez *et al.* (2008), com base em H, citam que a volatilização é desprezível ( $H < 10^{-5}$ ) para os compostos farmacêuticos e hormônios avaliados. No caso dos hormônios estrogênicos, o baixo valor de H torna esses compostos menos susceptíveis à volatilização sob pressão e temperatura normal (KHANAL *et al.*, 2006; ESTRADA-ARRIAGA & MIJAYLOVA, 2010).

A biotransformação é, muitas vezes, o processo de remoção dominante para alguns POE (CLARA *et al.*, 2005; URASE & KIKUTA, 2005; JOSS *et al.*, 2006; WICK *et al.*, 2009). No entanto, uma determinação exata das taxas de biodegradação é difícil, devido à geração de um grande número de produtos de degradação (TERNES *et al.*, 2004).

Com o objetivo de verificar o potencial de biodegradação de POE, Joss *et al.* (2006) determinaram a constante de degradação de pseudo-primeira ordem ( $k_{\text{biol}}$  em  $\text{g}_{\text{SST}}^{-1} \cdot \text{dia}^{-1}$ , onde SST são os sólidos suspensos totais) para 35 compostos farmacêuticos, hormônios e fragrâncias, estabelecendo a seguinte relação:

- $k_{\text{biol}} < 0,1 \text{ L} \cdot \text{g}_{\text{SST}}^{-1} \cdot \text{dia}^{-1}$ : não ocorre significativa remoção por biodegradação (<20%);
- $k_{\text{biol}} > 0,1$  e  $< 10 \text{ g}_{\text{SST}}^{-1} \cdot \text{dia}^{-1}$ : compostos moderadamente removidos por biodegradação (remoção entre 20 e 90%); e
- $k_{\text{biol}} > 10 \text{ g}_{\text{SST}}^{-1} \cdot \text{dia}^{-1}$ : mais de 90% de remoção por degradação biológica, a eficiência da degradação depende fortemente da configuração do reator biológico.

A biodegradação de POE em ETE é dependente das propriedades físico-químicas do composto e das condições de tratamento do esgoto (XIA *et al.*, 2005). Segundo Jørgensen e Halling-Sørensen (2000), durante o processo de tratamento de esgoto o composto original pode ser:

1. completamente transformado em  $\text{CO}_2$ ;
2. parcialmente transformado, gerando metabólitos; ou
3. inalterado.

Em situação de degradação anaeróbia não é provável que aconteça a biodegradação para os compostos orgânicos persistentes (TERNES *et al.*, 2004). Leite, Afonso e Aquino (2010) sugerem que vários poluentes, como os alquilbenzenos sulfonados de cadeia linear (LAS), bisfenol A e bezafibrato,

não foram satisfatoriamente removidos no processo anaeróbio, mas apresentaram degradação significativa durante o pós-tratamento aeróbio.

Para alguns POE, são as características físico-químicas do composto que determinam o mecanismo de remoção na ETE, não sendo influenciado pelas condições de tratamento do esgoto. Suárez *et al.* (2008) verificaram eficiências de remoção de diclofenaco, ibuprofeno e fragrâncias bastante semelhantes para ETE de diversos países, indicando que a configuração específica de cada ETE não afetou a remoção desses compostos durante o tratamento de esgoto.

Os tempos de detenção hidráulica podem ser menores do que os tempos de meia-vida para muitos produtos farmacêuticos e de higiene pessoal que entram em ETE (HALLING-SØRENSEN *et al.*, 1998), resultando em descarte de compostos orgânicos solúveis no efluente, antes da degradação acontecer. Em uma ETE, devido à recirculação do lodo entre as unidades de tratamento, o tempo de residência dos sólidos biológicos (idade do lodo) é superior ao tempo de retenção hidráulica da fase líquida, podendo chegar até 30 dias (HAMMER & HAMMER JUNIOR, 2001). Entretanto, a idade do lodo ainda pode ser menor do que a meia-vida de alguns fármacos (HALLING-SØRENSEN *et al.*, 1998).

A sorção à fase sólida durante o tratamento de esgoto é uma importante via de remoção de POE do efluente final. Os compostos pouco solúveis que possuem caráter hidrofóbico particionam para os sólidos do lodo. Dessa forma, a entrada no ambiente de POE não degradados em ETE pode acontecer não somente a partir da descarga do efluente final em corpos hídricos, mas também com a destinação final dada ao lodo de esgoto.

## PARÂMETROS DE SORÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS EMERGENTES EM LODO DE ESGOTO

Em uma ETE, a taxa de remoção de POE da fase líquida, devido à sorção à fase sólida, pode ser prevista com base nos valores do coeficiente de distribuição sólido-líquido ( $K_d$ ) (SCHWARZENBACH; GSCHWEND; IMBODEN, 2003; TERNES *et al.*, 2004), no qual, para um composto em condições de equilíbrio, a concentração do composto sorvido no lodo ( $C_{\text{sorvido}}$ ) é proporcional à sua concentração na solução ( $C_{\text{solúvel}}$ ), conforme a Equação 1.

$$C_{\text{sorvido}} = K_d \text{ SST } C_{\text{solúvel}} \quad (1)$$

Onde:

$C_{\text{sorvido}}$  = concentração do composto sorvido sobre o lodo ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ );

$K_d$  = coeficiente de distribuição sólido-líquido do composto ( $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$ );

SST = concentração de sólidos em suspensão no esgoto bruto ou produção de sólidos em suspensão no tratamento primário e/ou secundário por litro de esgoto ( $\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$ ); e

$C_{\text{solúvel}}$  = concentração do composto dissolvido na fase líquida ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ).

Para compostos orgânicos hidrofóbicos, não ionizados, que possuem característica de partição à matéria orgânica,  $K_d$  pode ser obtido a partir do coeficiente de distribuição normalizado para o teor de carbono orgânico ( $K_{oc}$ ) (SCHWARZENBACH; GSCHWEND; IMBODEN, 2003), conforme a Equação 2.

$$K_d = f_{oc} K_{oc} \quad (2)$$

Onde:

$K_d$  = coeficiente de distribuição sólido-líquido do composto ( $\text{L.kg}^{-1}$ );  
 $K_{oc}$  = coeficiente de distribuição normalizado pelo carbono orgânico ( $\text{L.kg}_{oc}^{-1}$ ); e  
 $f_{oc}$  = fração de carbono orgânico presente no sólido ( $\text{kg}_{oc}.\text{kg}_{\text{SST}}^{-1}$ ).

Para estimar o  $K_{oc}$ , diversos autores (MATTER-MÜLLER *et al.*, 1980; SABLJIĆ *et al.*, 1995; SCHWARZENBACH; GSCHWEND; IMBODEN, 2003; STEVENS-GARMON *et al.*, 2011; HYLAND *et al.*, 2012) têm utilizado o coeficiente de partição octanol-água ( $K_{ow}$ ), conforme a Equação 3.

$$\log K_{oc} = a \log K_{ow} + b \quad (3)$$

Onde:

$K_{oc}$  = coeficiente de distribuição normalizado pelo carbono orgânico ( $\text{L.kg}_{oc}^{-1}$ );  
 a e b = constantes estimadas a partir de dados empíricos; e  
 $K_{ow}$  = coeficiente de partição octanol-água.

O  $K_{ow}$  é utilizado para prever a sorção não específica de um composto na matéria orgânica, servindo para identificar se o composto tem caráter hidrofóbico, ou seja, é propenso à partição à matéria orgânica e, em alguns casos, propenso à partição em organismos vivos (bioacumulação). Essa constante é adimensional e corresponde à razão das concentrações do soluto no solvente orgânico octanol e na água (SCHWARZENBACH; GSCHWEND; IMBODEN, 2003).

Segundo Rogers (1996), a tendência de um composto para acumular nos sólidos de lodo de esgoto pode ser avaliada usando as seguintes relações:

- $\log K_{ow} < 2,5$ : baixo potencial de sorção;
- $\log K_{ow} < 2,5$  e  $< 4,0$ : médio potencial de sorção e
- $\log K_{ow} > 4,0$ : alto potencial de sorção.

Segundo Hyland *et al.* (2012), a previsão de sorção em lodo, com base nos valores  $K_{ow}$ , é uma abordagem razoável para compostos orgânicos

neutros. No entanto, a sorção ao lodo, de substâncias orgânicas com carga, pode ser regulada por interações eletrostáticas.

Ternes *et al.* (2004) verificaram que 9 dos 11 POE estudados em lodo primário e secundário não particionaram ou sorveram ao lodo. No mesmo estudo, os autores verificaram valores de  $K_d$ , para alguns fármacos, tais como diclofenaco e ciclofosfamida, diferentes em lodo primário e secundário, sugerindo que a composição e o pH do lodo são determinantes nos casos de interações específicas de sorção.

Suárez *et al.* (2008) citam que a capacidade de sorção do antibiótico trimetoprima ( $\log K_d$  2,3), apesar do composto não ter caráter lipofílico ( $\log K_{ow}$  0,9 a 1,4), é conduzida principalmente por adsorção, pois a um pH próximo ao neutro as espécies dicatiónicas representam cerca de 50% da concentração total do composto.

Ternes *et al.* (2004) relacionaram o  $K_d$  a dois mecanismos principais, os quais são:

- absorção: interações hidrofóbicas de grupos alifáticos e aromáticos de um composto com a membrana celular lipofílica dos microrganismos e as frações lipídicas do lodo. Está relacionada com a lipofilicidade da substância, caracterizada pelo coeficiente  $K_{ow}$ ;
- adsorção: interações eletrostáticas de grupos químicos carregados positivamente com a carga negativa da superfície dos microrganismos. Está associada à tendência de uma substância a ser ionizada ou dissociada em fase aquosa, a qual é caracterizada pela constante de dissociação ( $pK_a$ ).

Dessa forma, o potencial de sorção de um POE é função tanto do seu caráter lipofílico ( $K_{ow}$ ) quanto da sua constante de acidez ( $pK_a$ ). Para os POE, que contêm grupos funcionais que podem ser protonados e desprotonados, o pH do lodo pode ter um papel crucial (TERNES *et al.*, 2004; JONES; VOULVOULIS; LESTER, 2006; CARBALLA *et al.*, 2008; HÖRSING *et al.*, 2011). Assim, determina-se o coeficiente de distribuição octanol-água dependente do pH ( $D_{ow}$ ), conforme a Equação 4 para compostos ácidos, e conforme a Equação 5 para compostos básicos (SCHWARZENBACH; GSCHWEND; IMBODEN, 2003).

$$\log D_{ow} = \log K_{ow} + \log (1/(1 + 10^{pH - pK_a})) \quad (4)$$

$$\log D_{ow} = \log K_{ow} + \log (1/(1 + 10^{pK_a - pH})) \quad (5)$$

Onde:

$D_{ow}$  = coeficiente de distribuição octanol-água dependente do pH;  
 $pK_a$  = constante de dissociação; e  
 $K_{ow}$  = coeficiente de partição octanol-água.

Hyland *et al.* (2012), numa pesquisa com 19 POE (incluindo anti-inflamatórios, tranquilizantes e antidepressivos) observaram, para

compostos aniônicos, que havia correlação entre  $\log K_{oc}$  e  $\log D_{ow}$ , quando o  $\log D_{ow}$  era superior a 2. A mesma situação foi verificada por Stevens-Garmon *et al.* (2011), para POE aniônicos ( $\log D_{ow} > 2$ ), os quais seguiram a mesma tendência de sorção ao lodo determinada para as espécies neutras. Assim, a sorção de compostos orgânicos com carga nos sólidos de lodo não se correlaciona com a sua hidrofobicidade, como acontece com os compostos neutros. Isso implica que interações eletrostáticas podem estar dirigindo a sorção, mas não é possível determinar de forma exata a natureza específica desses mecanismos (HYLAND *et al.*, 2012).

## INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE TRATAMENTO DE ESGOTO NA SORÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS EMERGENTES EM LODO DE ESGOTO

As diferentes características de lodos — lodo primário, lodo secundário e lodo digerido — podem gerar diferenças nos valores de  $K_d$  para um mesmo composto orgânico. Ao verificar que os valores de  $K_d$  de alguns fármacos foram diferentes em lodos primários e secundários, Ternes *et al.* (2004) concluem que a composição e o pH do lodo influenciam na sorção dos compostos que possuem interações eletrostáticas específicas de sorção, sendo que no lodo secundário os microrganismos representam a maior parte dos sólidos em suspensão, enquanto o lodo primário contém menor quantidade de microrganismos e grande fração de lipídios.

Outros autores não observaram diferenças significativas nos valores de  $K_d$  para um mesmo composto em lodos de diferentes origens. Stevens-Garmon *et al.* (2011) não verificaram diferença significativa na sorção dos 34 POE avaliados em sólidos de lodos primários e de lodos ativados (lodo secundário) de uma mesma ETE e entre sólidos de lodos ativados provenientes de tanques de nitrificação de ETE diferentes.

Hyland *et al.* (2012) não encontraram diferenças significativas entre os valores de  $\log K_d$ , em estudo sobre sorção de POE em lodos secundários (lodos ativados) de seis diferentes ETE dos EUA, sendo que os valores eram semelhantes aos descritos na literatura para lodos secundários. Os resultados desse estudo mostraram pouca variação nas propriedades da fase sólida ( $f_{oc}$  e capacidade de troca de cátions – CTC) dos lodos amostrados, apesar das diferenças de localização geográfica e de condições operacionais das ETE. A fração de carbono orgânico ( $f_{oc}$ ) de todas as amostras de sólidos variou entre 43 e 47%, com uma média de  $44 \pm 1\%$ . Da mesma forma, os valores de CTC dos sólidos dos lodos estudados não diferiram estatisticamente entre si, sendo encontrados valores de 54 a  $75 \text{ meq} \cdot 100\text{g}^{-1}$ .

Em experimento com três reatores idênticos de lodos ativados, operados em escala de bancada, diferindo apenas na idade do lodo (3, 7 e 17 dias) e utilizando o cetoprofeno, o diazepam e a fluoxetina,

como compostos representativos, respectivamente, ácido, neutro e básico, Hyland *et al.* (2012) não verificaram correlação linear de valores  $\log K_d$  com a idade do lodo. No entanto, os três POE apresentaram um padrão semelhante de sorção, sendo mais alto para idade de lodo de 7 dias e menor para a idade de lodo de 17 dias.

Carballa *et al.* (2008) determinaram o  $K_d$  e  $K_{oc}$ , a partir da medição da concentração de sete fármacos, três estrogênios e duas fragrâncias nas fases aquosa e sólida do efluente de uma planta piloto de digestão anaeróbica, comparando os resultados com os valores de  $K_d$  modelados com base no  $K_{ow}$  dos compostos (Equações 2 a 5). Os valores de  $K_d$  obtidos foram similares aos relatados na literatura, para lodo primário e secundário, sendo que os principais desvios dos valores de  $K_{oc}$  modelados foram para iopromida, sulfametoxazol e roxitromicina em 1 a 3 ordens de grandeza mais baixa do que os valores medidos.

Diferentes métodos são utilizados para determinação de  $K_d$ , entre os quais destaca-se o método de medição em laboratório em *batch experiments* (análise em batelada) (TERNES *et al.*, 2004; ANDERSEN *et al.*, 2005; ESTRADA-ARRIAGA & MIJAYLOVA, 2010; DORIVAL-GARCÍA *et al.*, 2013), medição em experimentos de campo (GÖBEL *et al.*, 2005) e modelagem com base no  $K_{ow}$  (CARBALLA *et al.*, 2008). Segundo a *United States Environmental Protection Agency* (USEPA, 1999), cada método utilizado para o cálculo dos valores de  $K_d$ , a partir de dados experimentais, tem seu próprio conjunto de premissas, e dessa forma, espera-se que os valores de  $K_d$  medidos por métodos diferentes, como os descritos em ISO/TS 21268-2 (ISO, 2007) e OECD 106 (OECD, 2000), resultem em valores diferentes.

## POLUENTES ORGÂNICOS EMERGENTES: CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DE SORÇÃO À FASE SÓLIDA DE LODO DE ESGOTO

A Tabela 1, com base na revisão de literatura realizada, apresenta propriedades físico-químicas de POE relacionadas aos mecanismos de remoção em ETE.

Não constam na Tabela 1 compostos farmacêuticos amplamente utilizados nos Estados Unidos (XIA *et al.*, 2005), como amoxicilina e besilato, que são solúveis em água, bem como acetaminofeno (paracetamol), atenolol, hidroclorotiazida e aspirina, que devido ao  $\log K_{ow}$ , menor do que 2,5; possuem baixo potencial de sorção ao lodo (ROGERS, 1996).

Conforme pode ser verificado na Tabela 1, nos valores do coeficiente adimensional de Henry (H), as perdas por volatilização são quase insignificantes para as fragrâncias tonalide (AHTN) e galaxolide (HHCB) e bastante significativas para celestolide (ADBI) (SUÁREZ *et al.*, 2008).

Os compostos ciprofloxacina, norfloxacina, amitriptilina, ADBI, AHTN, HHCB, triclocarban e triclosan são os que apresentam maior potencial de sorção ao lodo ( $\log K_d > 3,5$ ) (Tabela 1).

Ternes *et al.* (2004), que consideram a remoção por sorção em ETE negligenciável para valores de  $K_d$  menores do que  $500 \text{ L.kg}_{\text{SST}}^{-1}$ , determinaram valores de  $K_d$  de 5.300 e  $4.900 \text{ L.kg}_{\text{SST}}^{-1}$ , respectivamente, para AHTN e HHCB.

Observa-se na Tabela 1 que o potencial de sorção dos hormônios estrogênicos aos sólidos de lodo de esgoto ( $\log K_d$  2,2 a 3,3) é próximo ao das fragrâncias ( $\log K_d$  3,1 a 4,4), no entanto os hormônios apresentam menor hidrofobicidade ( $\log K_{ow}$  2,8 a 4,2) do que as fragrâncias

( $\log K_{ow}$  4,6 a 6,6). Segundo Carballa *et al.* (2008), devido às elevadas concentrações de sólidos suspensos totais (SST) de lodos digeridos (cerca de  $35 \text{ g.L}^{-1}$ ), 80 a 99% das fragrâncias (HHCB e AHTN) e hormônios estrogênicos (estrona,  $17\beta$ -estradiol e  $17\alpha$ -etinilestradiol) ficaram sorvidos ao lodo e menos de 20% ficaram na forma dissolvida, no entanto, o mesmo não foi verificado para os fármacos estudados (carbamazepina, ibuprofen, naproxen,

**Tabela 1 - Propriedades físico-químicas e cinética de biodegradabilidade para poluentes orgânicos emergentes.**

Composto	CAS number*	S (mg.L <sup>-1</sup> )	H	pK <sub>a</sub>	log K <sub>ow</sub>	log K <sub>d</sub>			k <sub>biol</sub> (L <sub>SS</sub> <sup>-1</sup> .dia <sup>-1</sup> )
						Lodo primário	Lodo biológico	Lodo digerido	
Tranquilizantes									
Diazepam	439-14-5	50,0	$1,5 \times 10^7$	3,3-3,4	2,5-3,0	1,6-2,5	1,3-2,5	-	<0,03
Anti-inflamatórios									
Diclofenaco	15307-86-5	2,4	$1,9 \times 10^{10}$	4,0-4,5	4,5-4,8	<1,5-2,7	<1,5-2,5	1,3-2,2	<0,1
Naproxen	22204-53-1	16,0	$1,4 \times 10^8$	4,1-4,2	3,2	<1,5	<1,5-2,4	1,0-1,7	0,4-1,9
Ketoprofen	22071-15-4	51,0	-	4,5	3,1	-	1,9-2,6	-	-
Ibuprofen	15687-27-1	21,0	$6,1 \times 10^6$	4,5-5,7	3,5-4,5	<1,3	0,9-2,6	1,0-1,8	9-35
Antibióticos									
Sulfametoxazol	723-46-6	610,0	$2,6 \times 10^{11}$	1,8; 5,6-6,0	0,5-0,9	<1,5	<1,5-2,9	0,8-1,9	<0,1
Eritromicina	114-07-8	1,4	$2,2 \times 10^{27}$	8,9	2,5-3,0	-	2,2	-	0,5-1,0
Trimetoprima	738-70-5	400,0	$9,8 \times 10^{13}$	6,6-7,2	0,9-1,4	2,4	2,1-2,3	-	-
Roxitromicina	80214-83-1	$2 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{24}$	9,2	2,1-2,8	-	2,3-2,6	1,1-1,9	<0,3
Ciprofloxacina	85721-33-1	$3 \times 10^{-4}$	-	5,9-6,1	-1,1-1,3	-	4,3	-	-
Norfloxacina	70458-96-1	$1,8 \times 10^{15}$	-	6,3-6,4	-1,0-1,48	-	4,2	-	-
Antidepressivos									
Citalopram	59729-33-8	31,0	$1,1 \times 10^9$	9,6	2,9-3,7	-	-	-	-
Amitriptilina	50-48-6	9,7	-	9,4	4,9	3,8	2,5-3,7	-	-
Fluoxetina	54910-89-3	60,0	$3,6 \times 10^6$	10,1	4,1	-	2,9-3,3	-	-
Hormônios estrogênicos									
Estrona (E1)	53-16-7	30,0	$1,6 \times 10^8$	10,4	3,1-4,1	2,8	2,4-2,9	2,2-2,8	200-300
17 -Estradiol (E2)	50-28-2	3,6	$1,5 \times 10^9$	10,4	3,9-4,0	2,7	2,3-2,8	2,3-2,5	300-800
17 -Ethinilestradiol (EE2)	57-63-6	11,3	$3,3 \times 10^{10}$	10,4-10,7	2,8-4,2	2,4-3,0	2,5-3,2	2,3-3,3	7,0-9,0
Antiepiléticos									
Carbamazepina	298-46-4	17,7	$4,4 \times 10^9$	<1; 7,0-14,0	2,3-3,2	<1,3; 1,8-2,5	0,1-2,37	1,3-1,8	<0,01
Contrastes de raio X									
Iopromide	73334-07-3	23,8	$4,1 \times 10^{27}$	9,9	-2,3	<0,7	1,0	0,7-1,5	1,0-2,5
Fragrâncias									
Celestolide (ADBI)	13171-00-1	$22 \times 10^{-2}$	$7,3 \times 10^1$	-	5,4-6,6	3,7	3,9	-	-
Tonalide (AHTN)	21145-77-7	1,20	$5,1 \times 10^3$	-	4,6-6,4	3,7	3,1-4,2	3,7-4,4	<0,02
Galaxolide (HHCB)	1222-05-5	1,80	$4,5 \times 10^3$	-	5,9-6,3	3,7	3,2-3,9	3,5-4,3	<0,03
Regulador lipídico									
Gemfibrozil	25812-30-0	10,9	-	4,70	4,8	-	1,68-2,44	-	-
Antimicrobiano									
Triclocarban	101-20-2	$2,4 \times 10^{-2}$	-	-	4,9	-	4,4	-	-
Triclosan	3380-34-5	9,6	-	8,1-8,4	4,8	-	3,3-4,0	-	-
Anti-histamínico									
Difenidramina	58-73-1	3060,0	-	8,98	3,3	-	2,3-2,6	-	-
Antiulceroso									
Cimetidina	51481-61-9	9380,0	-	6,8	0,4	-	2,4-2,8	-	-

\*Número no *Chemical Abstracts Service*; s: solubilidade em água; H: coeficiente adimensional de Henry (concentração na fase gasosa/concentração na fase aquosa em equilíbrio químico); pK<sub>a</sub>: constante de dissociação; K<sub>ow</sub>: coeficiente de partição octanol-água; K<sub>d</sub>: coeficiente de distribuição lodo-líquido; k<sub>biol</sub>: constante de degradação biológica de pseudo-primeira ordem

Fonte: dados obtidos de Golet *et al.* (2003), Carballa *et al.* (2008), Suárez *et al.* (2008), Stevens-Garmon *et al.* (2011), Durán-Álvarez, Prado-Pano e Jiménez-Cisneros (2012), Hyland *et al.* (2012), Dorival-García *et al.* (2013), SRC (2013).

diclofenaco, iopromide, sulfametoxazol e roxitromicina), sendo menor a sorção no lodo digerido.

Verifica-se na Tabela 1 que a capacidade de sorção do antibiótico trimetoprima ( $\log K_d 2,3$ ) é semelhante à dos hormônios ( $\log K_d 2,2$  a  $3,3$ ) no entanto, para a trimetoprima a interação com lodo é principalmente por adsorção, uma vez que esse composto não é lipofílico ( $\log K_{ow}$  0,9 a 1,4) (SUÁREZ *et al.*, 2008). Outros compostos farmacêuticos conhecidos por suas interações eletrostáticas em lodo são as fluoroquinonas, como a ciprofloxacina e a norfloxacina, com  $\log K_d$  de 4,3 e 4,2, respectivamente (GOLET *et al.*, 2003). Em geral, as moléculas carregadas positivamente serão mais favorecidas à adsorção devido a interações do tipo Van der Waals do que as aniônicas, tais como as de compostos ácidos, como o naproxeno, que não irão adsorver ao lodo (SUÁREZ *et al.*, 2008). Amitriptilina, fluoxetina, trimetoprima e verapamil são compostos que apresentam diferença significativa em valores de  $K_d$  devido a alterações de pH (HÖRSING *et al.*, 2011).

Stevens-Garmon *et al.* (2011) verificaram que os compostos farmacêuticos com carga positiva — amitriptilina, clozapina, verapamil, risperidona e hidroxizina — apresentaram maior potencial de sorção ao lodo,  $\log K_d$  entre 2,8 a 3,8, quando comparados como os compostos neutros e aniônicos. Fato também observado por Hyland *et al.* (2012) para os compostos carregados positivamente, fluoxetina, com  $\log K_d$  3,08 e amitriptilina, com  $\log K_d$  2,9, os quais mostraram considerável remoção da fase aquosa por sorção ao lodo.

A iopromida, composto utilizado como agente contraste de raio X, é moderadamente biodegradada e possui baixo potencial de sorção ao lodo (Tabela 1). Esse tipo de composto possui estrutura química complexa, pois foi criado para permanecer inalterado durante a sua aplicação e, portanto, é excretado do organismo humano com sua forma inalterada (BOURIN; JOLLIET; BALLEREAU, 1997).

## PRESENÇA DE POLUENTES ORGÂNICOS EMERGENTES EM LODO DE ESGOTO

Como já relatado, a presença e concentração de POE em lodo de esgoto depende das características do esgoto afluente a ETE, do comportamento físico-químico do POE e do processo empregado para o tratamento do esgoto e do lodo. Devido a essas condições, a concentração de POE em lodo de esgoto é extremamente variável.

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) realizou, nos anos de 2006 e 2007, a Pesquisa Nacional sobre Lodo de Esgoto (*Targeted National Sewage Sludge Survey* – TNSSS), avaliando em 74 ETE a presença de 145 substâncias, entre as quais 72 fármacos e 15 hormônios. O objetivo foi identificar poluentes tóxicos que podem estar presentes no lodo de esgoto e, se apropriado, definir normas para esses poluentes (USEPA, 2009).

Dos 72 fármacos pesquisados na TNSSS, 3 (triclocarban, ciprofloxacina e difenidramina) foram encontrados em 100% das amostras e

10 deles estavam em pelo menos 90% das amostras (Tabela 2). A concentração média desses compostos variou de  $36 \mu\text{g.kg}^{-1}$  para eritromicina até mais de  $39.000 \mu\text{g.kg}^{-1}$  para triclocarban. Em relação aos 15 hormônios pesquisados, o  $17 \alpha$ -etinilestradiol não foi detectado em nenhuma das amostras, já o  $17 \beta$ -estradiol e a estrona foram encontrados respectivamente em 13 e 71,4 % das amostras, com concentrações entre  $22$  e  $355 \mu\text{g.kg}^{-1}$  e  $26,7$  e  $965 \mu\text{g.kg}^{-1}$ , respectivamente, e 5 hormônios foram encontrados em menos de 6 amostras (USEPA, 2009).

Kinney *et al.* (2006) analisaram 9 diferentes lodos de esgoto nos EUA e encontraram que esteroides, metabólitos de detergentes e compostos de fragrâncias, constituíram cerca 90% da carga de poluentes orgânicos nos lodos, independentemente da sua origem.

No Brasil, ainda são incipientes as pesquisas sobre o tema. Machado (2010), em análise de hormônios sexuais femininos no esgoto afluente e no efluente da ETE Atuba Sul de Curitiba, Paraná, verificou uma variação na redução da concentração do  $17 \alpha$ -etinilestradiol de 6 a 47% e da progesterona de 26 a 63%. Também observou, em uma avaliação pontual, baixa concentração de estrogênios no lodo gerado na ETE, sendo encontrada uma concentração de  $126,66 \mu\text{g.kg}^{-1}$  para o  $17 \beta$ -estradiol, de  $133,10 \mu\text{g.kg}^{-1}$  para o  $17 \alpha$ -etinilestradiol e menor do que  $2,5 \mu\text{g.kg}^{-1}$  para a estrona, indicando que não ocorreu uma transferência significativa dos poluentes para o lodo. Na análise do lodo higienizado com cal encontrou concentrações de  $13,03 \mu\text{g.kg}^{-1}$  para o  $17 \beta$ -estradiol; de  $89,36 \mu\text{g.kg}^{-1}$  para o  $17 \alpha$ -etinilestradiol e menor do que  $2,5 \mu\text{g.kg}^{-1}$  para a estrona. Para progesterona a concentração no lodo anaeróbico foi de  $2.230,89 \mu\text{g.kg}^{-1}$ , no lodo higienizado com cal, de  $229,30 \mu\text{g.kg}^{-1}$ , e no lodo proveniente do tratamento físico-químico, de  $59,67 \mu\text{g.kg}^{-1}$ .

**Tabela 2** – Principais substâncias farmacêuticas detectadas em lodo de esgoto na Pesquisa Nacional sobre Lodo de Esgoto (*Targeted National Sewage Sludge Survey*)

Substância	Frequência de detecção (%)	Concentração ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ )		
		Mínima	Média	Máxima
Triclocarban	100,0	187	39.433	441.000
Triclosan	92,4	334	16.097	133.000
Ciprofloxacina	100,0	75	10.502	40.800
Ofloxacina	98,5	25	8.573	58.100
Tetraciclina	97,5	38	1.332	8.330
Cimetidina	89,9	4	1.278	5.270
Miconazol	95,8	7	1.239	9.210
4-epitetraciclina	96,0	41	1.135	4.380
Difenidramina	100,0	37	871	5.730
Doxiciclina	92,8	34	877	5.090
Azitromicina	96,0	8	831	5.205
Fluoxetina	96,1	10	245	3.130
Carbamazepina	96,0	9	135	6.030
Eritromicina	92,9	2	36	180

Fonte: USEPA (2009).

## POLUENTES ORGÂNICOS EMERGENTES: TOXICIDADE

Em relação à toxicidade de POE que podem ser encontrados em lodo de esgoto, Langdon, Warne e Kookanaz (2010) em estudo com 45 compostos farmacêuticos, de higiene pessoal e de desregulação endócrina, anteriormente detectados em lodo de esgoto, concluíram que dez dos compostos (tonalide, galaxolide,  $17\beta$ -estradiol,  $17\alpha$ -etinilestradiol, ciprofloxacina, doxiciclina, norfloxacina, ofloxacina, triclosan e triclocarban) representavam um risco elevado para os ecossistemas aquáticos (quociente de risco  $>1,0$ ). O método do quociente de risco (URBAN & COOK, 1986) compara concentrações ambientais máximas previstas com as concentrações mais baixas relatadas que causam toxicidade. No estudo de Langdon, Warne e Kookanaz (2010), 22% dos compostos não puderam ser avaliados devido à falta de dados físico-químicos e/ou dados de toxicidade aquática e 56% representavam um risco baixo ou moderado, indicando que mesmo as concentrações máximas dos compostos já detectadas em lodo não são suficientes para afetar negativamente os ecossistemas aquáticos.

Toxicidade aquática a  $5 \mu\text{g.L}^{-1}$  (*Oryzias latipes* em concentração de efeito não observado – CENO) foi relatada para o antidepressivo fluoxetina (FORAN *et al.*, 2004) e para o antibiótico ciprofloxacina (*Microcystis aeruginosa* em concentração que causa efeito adverso em 50% dos indivíduos observados – EC50) (HALLING-SØRENSEN *et al.*, 2000). Já o triclosan, agente antimicrobiano contido em muitos produtos de higiene pessoais, apresentou maior grau de toxicidade aquática ( $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$  para *Scenedesmus subspicatus* em CENO) (ORVOS *et al.*, 2002). Os compostos estrogênicos têm sido relatados como de alta toxicidade (na ordem de  $\text{ng.L}^{-1}$ ) especificamente o estrogênio sintético  $17\alpha$ -etinilestradiol (EE2) (METCALFE *et al.*, 2001).

Em uma avaliação, sob o ponto de vista ambiental, do uso agrícola de lodo de esgoto digerido anaerobiamente, Hospido *et al.* (2010) concluíram que apenas 6 POE (galaxolide, tonalide, diazepam, ibuprofeno, sulfametoxazol e  $17\alpha$ -etinilestradiol) dos 13 compostos orgânicos analisados apresentavam impacto para o ambiente. O trabalho quantificou o impacto ambiental associado à aplicação de lodo digerido em solo agrícola em termos de eutrofização, aquecimento global, bem como a toxicidade humana e terrestre.

O triclosan tem demonstrado ser capaz de produzir aumento de resistência a microrganismos frente a outros antimicrobianos e a antibióticos (CARSON *et al.*, 2008). O triclosan tem sido encontrado tanto em organismos aquáticos como humanos (ADOLFSSON-ERICI *et al.*, 2002).

Em solo, POE podem prejudicar o desenvolvimento de espécies vegetais (MIGLIORE; COZZOLINO; FIORI, 2003) e de microrganismos (ZHOU *et al.*, 2008). Kinney *et al.* (2008) observaram bioacumulação de POE em minhocas, em solo adubado com esterco e lodo de esgoto. Esiobu, Armenta e Ike (2002) verificaram aumento de resistência de bactérias a antibióticos, em solo adubado com esterco de gado leiteiro. Outros impactos ambientais, devido à presença de antibióticos em solo, são tema de revisões bibliográficas apresentadas por Jjemba (2002), Regitano e Leal (2010) e Pereira *et al.* (2012).

## CONCLUSÕES

Informações sobre as propriedades físico-químicas (volatilização, sorção, acidez, etc.) de poluentes orgânicos emergentes devem ser consideradas para compreender, e até mesmo prever, os mecanismos de remoção desses compostos durante o tratamento do esgoto. Essas informações podem ser utilizadas para avaliar o destino dos POE durante o tratamento do esgoto, evitar dispendiosas e demoradas análises laboratoriais e para adoção de medidas que favoreçam a remoção de tais compostos.

Dos POE atualmente relatados na literatura, os compostos com caráter hidrofóbico ( $\log K_{ow} > 4,0$ ), amitriptilina, fluoxetina, tonalide (AHTN), galaxolide (HHCB), celestolide (ADBI), triclosan e triclocarban são os que possuem maior potencial de sorção ao lodo ( $\log K_d > 3,0$ ).

Os compostos ciprofloxacina e norfloxacina, apesar de não possuírem caráter hidrofóbico ( $\log K_{ow} < 2,5$ ), possuem potencial de sorção ( $\log K_d > 3,0$ ), devido a interações eletrostáticas de grupos químicos carregados positivamente desses compostos com as superfícies aniônicas do lodo.

Estudos devem ser realizados com o objetivo de verificar, no caso de uso agrícola, se processos de condicionamento e tratamento do lodo de esgoto como o desaguamento, a secagem térmica, a compostagem e a estabilização alcalina promovem a remoção dos compostos sorvidos ao lodo, de modo a evitar a sua entrada ao ambiente.

## REFERÊNCIAS

ADOLFSSON-ERICI, M.; PETTERSSON, M.; PARKKONEN, J.; STURVE, J. (2002) Triclosan, a commonly used bactericide found in human milk and in the aquatic environment in Sweden. *Chemosphere*, v. 46, n. 9-10, p. 1485-1489.

ANDERSEN, H.R.; HANSEN, M.; KJØLHOLT, J.; STUER-LAURIDSEN, F.; TERNES, T.; HALLING-SØRENSEN, B. (2005) Assessment of the importance of sorption for steroid estrogens removal during activated sludge treatment. *Chemosphere*, v. 61, n. 1, p. 139-146.

BALK, F. & FORD, R.A. (1999) Environmental risk assessment for the polycyclic musks AHTN and HHCB in the EU-I: fate and exposure assessment. *Toxicology Letters*, v. 111, n. 1-2, p. 57-79.

BOUND, J.P. & VOULVOULIS, N. (2006) Predicted and measured concentrations for selected pharmaceuticals in UK rivers: implications for risk assessment. *Water Research*, v. 40, n. 15, p. 2885-2892.



- BOURIN, M.; JOLLIET, P.; BALLEREAU, F. (1997) An overview of the clinical pharmacokinetics of X-ray contrast media. *Clinical Pharmacokinetics*, v. 32, n. 3, p.180-193.
- BRASIL. (2006) Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução Conama n. 375, de 29 de agosto de 2006. Define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados. Brasília: *Diário Oficial República Federativa do Brasil*; 2006. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res06/res37506.pdf>. Acesso em: 25 jan. 2013.
- CARBALLA, M.; FINK, G.; OMIL, F.; LEMA, J.M.; TERNES, T. (2008) Determination of the solid water distribution coefficient ( $K_d$ ) for pharmaceuticals, estrogens and musk fragrances in digested sludge. *Water Research*, v. 42, n. 1-2, p. 287-295.
- CARSON, R.T.; LARSON, E.; LEVY, S.B.; MARSHALL, B.M.; AIELLO, A.E. (2008) Use of antibacterial consumer products containing quaternary ammonium compounds and drug resistance in the community. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, v. 62, n. 5, p. 1160- 1162.
- CLARA, M.; STRENN, B.; GANS, O.; MARTINEZ, E.; KREUZINGER, N.; KROISS, H. (2005) Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. *Water Research*, v. 39, n. 19, p. 4797-4807.
- DORIVAL-GARCÍA, N.; ZAFRA-GÓMEZ, A.; NAVALÓN, A.; GONZÁLEZ, J.; VÍLCHEZ, J.L. (2013) Removal of quinolone antibiotics from wastewaters by sorption and biological degradation in laboratory-scale membrane bioreactors. *Science of the Total Environment*, v. 442, p. 317-328.
- DURÁN-ÁLVAREZ, J.C.; PRADO-PANO, B.; JIMÉNEZ-CISNEROS, B. (2012) Sorption and desorption of carbamazepine, naproxen and triclosan in a soil irrigated with raw wastewater: estimation of the sorption parameters by considering the initial mass of the compounds in the soil. *Chemosphere*, v. 88, n. 1, p. 84-90.
- ESIÖBU, N.; ARMENTA, L.; IKE, J. (2002) Antibiotic resistance in soil and water environments. *International Journal of Environmental Health Research*, v. 12, n. 2, p. 133-144.
- ESTRADA-ARRIAGA, E.B. & MIJAYLOVA, N.P. (2010) A comparison of biodegradation kinetic models applied to estrogen removal with nitrifying activated sludge. *Water Science and Technology*, v. 62, n. 9, p.2183-2189.
- FLIPPIN, J.L.; HUGGETT, D.; FORAN, C.M. (2007) Changes in the timing of reproduction following chronic exposure to ibuprofen in Japanese medaka, *Oryzias latipes*. *Aquatic Toxicology*, v. 81, n. 1, p.73-78.
- FORAN, C.M.; WESTON, J.; SLATTERY, M.; BROOKS, B.W.; HUGGETT, D.B. (2004) Reproductive assessment of Japanese medaka (*Oryzias latipes*) following a four-week fluoxetine (SSRI) exposure. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 46, n. 4, p. 511-517.
- GÖBEL, A.; THOMSEN, A.; MCARDELL, C.S.; JOSS, A.; GIGER, W. (2005). Occurrence and sorption behavior of sulfonamides, macrolides and trimethoprim in activated sludge treatment. *Environmental Science and Technology*, v. 39, n. 11, p. 3981-3989.
- GOLET, E.M.; XIFRA, I.; SIEGRIST, H.; ALDER, A.C.; GIGER, W. (2003) Environmental exposure assessment of fluoroquinolone antibacterial agents from sewage to soil. *Environmental Science and Technology*, v. 37, n. 15, p. 3243-3249.
- HALLING-SØRENSEN, B.; LÜTZHØFT, H.; ANDERSEN, H.R.; INGERSLEV, F. (2000) Environmental risk assessment of antibiotics: comparison of mecillinam, trimethoprim and ciprofloxacin. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, v. 46, suppl. A, p. 53-58.
- HALLING-SØRENSEN, B.; NIELSEN, S.N.; LANZKY, P.F.; INGERSLEV, F.; LÜTZHØFT, H.C.H.; JØRGENSEN, S.E. (1998) Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment: a review. *Chemosphere*, v. 36, n. 2, p. 357-393.
- HAMMER, M.J. & HAMMER JUNIOR, M.J. (2001) *Water and wastewater technology*. 4 ed. New Jersey: Prentice Hall. 536 p.
- HEBERER, T. (2002) Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology Letters*, v. 131, n. 1-2, p. 5-17.
- HÖRSING, M.; LEDIN, A.; GRABIC, R.; FICK, J.; TYSKLIND, M.; JANSEN, J.C.; ANDERSEN, H.R. (2011) Determination of sorption of seventy-five pharmaceuticals in sewage sludge. *Water Research*, v. 45, n. 15, p. 4470-4482.
- HOSPIDO, A.; CARBALLA, M.; MOREIRA, M.; OMIL, F.; LEMA, J.M.; FEIJOO, G. (2010) Environmental assessment of anaerobically digested sludge reuse in agriculture: potential impacts of emerging micropollutants. *Water Research*, v. 44, n. 10, p. 3225-3233.
- HYLAND, K.C.; DICKENSON, E.R.; DREWES, J.E.; HIGGINS, C.P. (2012) Sorption of ionized and neutral emerging trace organic compounds onto activated sludge from different wastewater treatment configurations. *Water Research*, v. 46, n. 6, p. 1958-1968.
- ISO - INTERNATIONAL STANDARDIZATION ORGANIZATION. (2007) ISO TS 21268-2:2007: soil quality - leaching procedures for subsequent chemical and ecotoxicological testing of soil and soil materials - Part 2: Batch test using a liquid to solid ratio of 10 L/kg of dry matter. Geneva: ISO. Disponível em: <https://shop.austrian-standards.at/Preview.action;jsessionid=586CF5553A38533DC4F43318EF426F25?preview=&dokkey=357285&selectedLocale=en>. Acesso em: 11 fev. 2016.
- JJEMBA, P.K. (2002) The potential impact of veterinary and human therapeutic agents in manure and biosolids on plants grown on arable land: a review. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, v. 93, n. 1-3, p.267-278.
- JONES, O.A.H.; VOULVOULIS, N.; LESTER, J.N. (2006) Partitioning behavior of five pharmaceutical compounds to activated sludge and river sediment. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 50, n. 3, p. 297-305.
- JØRGENSEN, S.E. & HALLING-SØRENSEN, B. (2000) Drugs in the environment. *Chemosphere*, v. 40, n. 7, p. 691-699.
- JOSS, A.; ZABCZYNSKI, S.; GÖBEL, A.; HOFFMANN, B.; LÖFFLER, D.; MCARDELL, C.S.; TERNES, T.A.; THOMSEN, A.; SIEGRIST, H. (2006) Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: proposing a classification scheme. *Water Research*, v. 40, n. 8, p. 1686-1696.

- KHANAL, S.K.; XIE, B.; THOMPSON, M.L.; SUNG, S.; ONG, S.K.; VAN LEEUWEN, J. (2006) Fate, transport, and biodegradation of natural estrogens in the environment and engineered systems. *Environmental Science and Technology*, v. 40, n. 21, p. 6537-6546.
- KINNEY, C.A.; FURLONG, E.T.; KOLPIN, D.W.; BURKHARDT, M.R.; ZAUGG, S.D.; WERNER, S.L.; BOSSIO, J.P.; BENOTTI, M.J. (2008) Bioaccumulation of pharmaceuticals and other anthropogenic waste indicators in earthworms from agricultural soil amended with biosolid or swine manure. *Environmental Science and Technology*, v. 42, n. 6, p. 1863-1870.
- KINNEY, C.A.; FURLONG, E.T.; ZAUGG, S.D.; BURKHARDT, M.R.; WERNER, S.L.; CAHILL, J.D.; JORGENSEN, G.R. (2006) Survey of organic wastewater contaminants in biosolids destined for land application. *Environmental Science and Technology*, v. 40, n. 23, p. 7207-7215.
- KOLPIN, D.W.; FURLONG, E.T.; MEYER, M.T.; THURMAN, E.M.; ZAUGG, S.D.; BARBER, L.B.; BUXTON, H.T. (2002) Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999-2000: a national reconnaissance. *Environmental Science and Technology*, v. 36, n. 6, p. 1202-1211.
- KUSTER, M.; ALDA, M.J.L.; HERNANDO, M.D.; PETROVIC, M.; MARTÍN-ALONSO, J.; BARCELÓ D. (2008). Analysis and occurrence of pharmaceuticals, estrogens, progestogens and polar pesticides in sewage treatment plant effluents, river water and drinking water in the Llobregat river basin (Barcelona, Spain). *Journal of Hydrology*, v. 358, n. 1-2, p. 112-123.
- LA FARRÉ, M.; PÉREZ, S.; KANTIANI, L.; BARCELÓ, D. (2008). Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 27, n. 11, p. 991-1007.
- LANGDON, K.A.; WARNE, M.S.; KOOKANAZ, R.S. (2010) Aquatic hazard assessment for pharmaceuticals, personal care products, and endocrine-disrupting compounds from biosolids-amended land. *Integrated Environmental Assessment and Management*, v. 6, n. 4, p. 663-676.
- LEITE, G.S.; AFONSO, R.J.C.F.; AQUINO, S.F. (2010) Caracterização de contaminantes presentes em sistemas de tratamento de esgotos, por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas tandem em alta resolução. *Química Nova*, v. 33, n. 3, p. 734-738.
- MACHADO, K.S. (2010) *Determinação de hormônios sexuais femininos na bacia do alto Iguaçu, Região Metropolitana de Curitiba - PR*. 116 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) – Universidade Federal do Paraná, Santa Catarina.
- MATTER-MÜLLER, C.; GUJER, W.; GIGER, W.; STUMM, W. (1980) Non-biological elimination mechanisms in biological sewage treatment plant. *Progress in Water Technology*, v. 12, p. 299-314.
- MCARDELL, C.S.; MOLNAR, E.; SUTER, M.J.F.; GIGER, W. (2003) Occurrence and fate of macrolide antibiotics in wastewater treatment plants and in the Glatt Valley Watershed, Switzerland. *Environmental Science and Technology*, v. 37, n. 24, p. 5479-5486.
- METCALFE, C.D.; METCALFE, T.L.; KIPARISSIS, Y.; KOENIG, B.G.; KHAN, C.; HUGHES, R.J.; CROLEY, T.R.; MARCH, R.E.; POTTER, T. (2001) Estrogenic potency of chemicals detected in sewage treatment plant effluents as determined by in vivo assays with Japanese medaka (*Oryzias latipes*). *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 20, n. 2, p. 297-308.
- MIGLIORE, L.; COZZOLINO, S.; FIORI, M. (2003) Phytotoxicity to and uptake of enrofloxacin in crop plants. *Chemosphere*, v. 52, n. 7, p. 1233-1244.
- MUÑOZ, I.; GÓMEZ, M.J.; MOLINA-DÍAZ, A.; HUIJBREGTS, M.A.; FERNÁNDEZ-ALBA, A.R.; GARCÍA-CALVO, E. (2008) Ranking potential impacts of priority and emerging pollutants in urban wastewater through life cycle impact assessment. *Chemosphere*, v. 74, n. 1, p. 37-44.
- OECD - ORGANIZATION FOR THE ECONOMIC COOPERATION AND DEVELOPMENT (2000) OECD Guidelines for the Testing of Chemicals. Section 1: Physical-chemical properties. Test no. 106: adsorption - desorption using a batch equilibrium method. Disponível em: <http://www.oecd-ilibrary.org/docserver/download/9710601e.pdf?expires=1455194085&id=id&accname=guest&checksum=19D7213B2E787E85A00996C8DC8BD530>. Acesso em: 11 fev. 2016.
- ORVOS, D.R.; VERSTEEG, D.J.; INAUEN, J.; CAPDEVIELLE, M.; ROTHENSTEIN, A.; CUNNINGHAM, V. (2002) Aquatic toxicity of triclosan. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 21, n. 7, p. 1338-1349.
- PEREIRA, L.A.; JARDIM, I.C.S.F.; FOSTIER, A.H.; RATH, S. (2012) Ocorrência, comportamento e impactos ambientais provocados pela presença de antimicrobianos veterinários em solos. *Química Nova*, v. 35, n. 1, p. 159-169.
- REGITANO, J.B. & LEAL, R.M.P. (2010) Comportamento e impacto ambiental de antibióticos usados na produção animal brasileira. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 34, n. 3, p. 601-616.
- ROGERS, H.R. (1996) Sources, behaviour and fate of organic contaminants during sewage treatment and in sewage sludges. *Science of the Total Environment*, v. 185, n. 1-3, p. 3-26.
- SABLJIĆ, A.; GÜSTEN, H.; VERHAAR, H.; HERMENS, J. (1995) QSAR modelling of soil sorption. Improvements and systematics of log K<sub>oc</sub> vs. log K<sub>ow</sub> correlations. *Chemosphere*, v. 31, n. 11-12, p. 4489-4514.
- SANDER, R. (2015) Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent. *Atmospheric Chemistry and Physics*, v. 15, p. 4399-4981.
- SCHREURS, R.H.; LEGLER, J.; ARTOLA-GARICANO, E.; SINNIGE, T.L.; LANSER, P.H.; SEINEN, W.; VAN DER BURG, B. (2004) In vitro and in vivo antiestrogenic effects of polycyclic musks in zebrafish. *Environmental Science and Technology*, v. 38, n. 4, p. 997-1002.
- SCHWARZENBACH, R.P.; GSCHWEND, P.M.; IMBODEN, D.M. (2003) *Environmental Organic Chemistry*. 2 ed. New York: Wiley-Interscience. 1313 p.
- SIEGRIST, H.; JOSS, A.; ALDER, A.; MCARDELL-BÜRGISSER, C.; GÖBEL, A.; KELLER, E.; TERNES, T.A. (2003) Micropollutants: le traitement des eaux usées face à un nouveau défi? *EAWAG News* 57, p. 7-10. Disponível em: [http://library.eawag.ch/EAWAG-Publications/openaccess/Without\\_EAWAG\\_number/eawagnews/www\\_en57/en57f\\_printer/en57f\\_siegrist\\_p.pdf](http://library.eawag.ch/EAWAG-Publications/openaccess/Without_EAWAG_number/eawagnews/www_en57/en57f_printer/en57f_siegrist_p.pdf). Acesso em: 11 fev. 2016.
- SILVA, C.G.A. & COLLINS, C.H. (2011) Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. *Química Nova*, v. 34, n. 4, p. 665-676.

- STEVENS-GARMON, J.; DREWES, J.E.; KHAN, S.J.; MCDONALD, J.A.; DICKENSON, E.R. (2011) Sorption of emerging trace organic compounds onto wastewater sludge solids. *Water Research*, v. 45, n. 11, p. 3417-3426.
- STUER-LAURIDSEN, F.; BIRKVED, M.; HANSEN, L.P.; LÜTZHØFT, H.C.; HALLING-SØRENSEN, B. (2000) Environmental risk assessment of human pharmaceuticals in Denmark after therapeutic use. *Chemosphere*, v. 40, n. 7, p. 783-793.
- STUMPF, M.; TERNES, T.A.; WILKEN, R.D.; RODRIGUES, S.V.; BAUMANN, W. (1999) Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. *Science of the Total Environment*, v. 225, n. 1-2, p. 135-141.
- SRC - SYRACUSE RESEARCH CORPORATION. *Data from SRC physprop database*. Disponível em: <http://esc.syrres.com/fatepointer/search.asp>. Acesso em: 15 jan. 2013.
- SUÁREZ, S.; CARBALLA, M.; OMIL, F.; LEMA, J.M. (2008). How are pharmaceutical and personal care products (PPCPs) removed from urban wastewaters? *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, v. 7, p. 125-138.
- TERNES, T.A. (1998) Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Research*, v. 32, n. 11, p. 3245-3260.
- TERNES, T.A.; HERRMANN, N.; BONERZ, M.; KNACKER, T; SIEGRIST, H.; JOSS, A. (2004) A rapid method to measure the solid-water distribution coefficient ( $K_d$ ) for pharmaceuticals and musk fragrances in sewage sludge. *Water Research*, v. 38, n. 19, p. 4075-4084.
- UNEP - UNITED NATIONS ENVIRONMENTAL PROGRAM. *Stockholm convention on persistent organic pollutants*. Disponível em: [http://www.pops.int/documents/convtext/convtext\\_en.pdf](http://www.pops.int/documents/convtext/convtext_en.pdf). Acesso em: 25 fev. 2013.
- URASE, T. & KIKUTA, T. (2005) Separate estimation of adsorption and degradation of pharmaceutical substances and estrogens in the activated sludge process. *Water Research*, v. 39, n. 7, p. 1289-1300.
- URBAN, D.J. & COOK, N.J. (1986) *Standard evaluation procedures: ecological risk assessment*. Washington: USEPA. Disponível em: <http://nepis.epa.gov/EPA/html/DLwait.htm?url=/Exe/ZyPDF.cgi/91012PC3.PDF?Dockey=91012PC3.PDF>. Acesso em: 29/07/2015.
- USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. (1999) *Understanding variation in partition coefficient, Kd, values*. Volume I: The Kd model, measurement methods, and application of chemical reaction codes [EPA 402-R-99-004A]. Disponível em: <http://nepis.epa.gov/EPA/html/DLwait.htm?url=/Exe/ZyPDF.cgi/OO000DAA.PDF?Dockey=OO000DAA.PDF>. Acesso em: 15 fev. 2016. Acesso em: 28 jul. 2015.
- USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. (2009) *Targeted National Sewage Sludge Survey: Overview Report*. Washington: Office of Water (4301T). EPA-822-R-08-014. Disponível em: <http://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/P1003RNO.PDF?Dockey=P1003RNO.PDF>. Acesso em: 24 nov. 2011.
- WICK, A.; FINK, G.; JOSS, A.; SIEGRIST, H.; TERNES, T.A. (2009) Fate of beta blockers and psycho-active drugs in conventional wastewater treatment. *Water Research*, v. 43, n. 4, p. 1060-1074.
- XIA, K.; BHANDARI, A.; DAS K.; PILLAR, G. (2005) Occurrence and fate of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in biosolids. *Journal of Environmental Quality*, v. 34, n. 1, p. 91-104.
- ZHOU, X.; CHEN, C.; YUE, L.; SUN, Y.; DING, H.; LIU, Y. (2008) Excretion of enrofloxacin in pigs and its effect on ecological environment. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, v. 26, n. 3, p. 272-277.