



Eficiência do tratamento terciário na ETAR de Olhalvas através de uma tecnologia de filtração

Mestrado em Engenharia da Energia e do Ambiente

António Pedro Ribeiro Antunes Duarte

Leiria, março de 2023



Eficiência do tratamento terciário na ETAR de Olhalvas através de uma tecnologia de filtração

Mestrado em Engenharia da Energia e do Ambiente

António Pedro Ribeiro Antunes Duarte

Trabalho de Projeto realizado sob a orientação da Professora Doutora Helena Manuela Pala Dias de Sousa e da Professora Doutora Judite dos Santos Vieira

Leiria, março de 2023

Originalidade e Direitos de Autor

O presente relatório de projeto é original, elaborado unicamente para este fim, tendo sido devidamente citados todos os autores cujos estudos e publicações contribuíram para o elaborar.

Reproduções parciais deste documento serão autorizadas na condição de que seja mencionado o Autor e feita referência ao ciclo de estudos no âmbito do qual o mesmo foi realizado, a saber, Curso de Mestrado em Engenharia da Energia e do Ambiente, no ano letivo 2021/2022, da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Leiria, Portugal, e, bem assim, à data das provas públicas que visaram a avaliação destes trabalhos.

Agradecimentos

A realização deste projeto foi apenas possível com o apoio de diversas pessoas e entidades, que contribuíram direta ou indiretamente para a sua concretização, e às quais não posso deixar de expressar os meus agradecimentos.

Primeiramente, agradeço às minhas orientadoras Doutora Helena Sousa e Doutora Judite Vieira os conselhos e conhecimentos transmitidos, e a dedicação e disponibilidade que sempre demonstraram, e que tornaram possível a conclusão deste trabalho.

Agradeço à ESTG o acesso aos laboratórios de Análise Instrumental e de Biociências, e a disponibilização dos equipamentos e materiais. O meu especial obrigado aos técnicos superiores André Fonseca e Maria Rodrigues e à Doutora Dorinda Silva pela orientação e ajuda nas determinações analíticas.

Agradeço à empresa Águas do Centro Litoral a oportunidade da realização deste trabalho, e aos membros da equipa da ETAR de Olhalvas, pela simpatia com que me receberam e pela colaboração que me dispensaram. Fico expressamente grato às Engenheiras Joana Vieira, Sandra Jorge e Rita Ribeiro. Incluo também os operadores da ETAR, pelas conversas amigáveis.

Agradeço à empresa InnovWise, e ao seu Diretor Geral Henrique Miranda pela apresentação do sistema de filtração CAFE e pelo acompanhamento e esclarecimentos facultados ao longo de todo o projeto.

Agradeço à Unidade de Investigação LSRE-LCM do Laboratório Associado ALICE do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, na pessoa da Doutora Rita Lado, pelo trabalho analítico relativo aos poluentes emergentes.

Por fim, não posso esquecer a minha família, colegas e amigos. Destes últimos, destaco o encorajamento que sempre recebi do meu amigo Pedro, que desde o primeiro ano de licenciatura me acompanhou no percurso na ESTG.

Este trabalho foi financiado por LA/P/0045/2020 (ALiCE), UIDB/50020/2020 e UIDP/50020/2020 (LSRE-LCM), financiado por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC).



**REPÚBLICA
PORTUGUESA**

Resumo

Um dos mais graves problemas que a humanidade enfrenta atualmente é a disponibilidade e qualidade da água, que são ameaçadas pela poluição, pelo crescimento populacional e pelas alterações climáticas. A gestão sustentável e eficaz dos recursos hídricos é imperativa e, neste âmbito, as medidas de combate à degradação dos meios aquáticos e a procura de fontes alternativas de água assumem um papel fulcral.

As estações de tratamento de águas residuais são uma das principais vias de entrada no ambiente de um elevado número de compostos poluentes que resistem aos tratamentos convencionais, nomeadamente os emergentes, que podem causar danos graves aos ecossistemas e à saúde humana, mesmo em concentrações vestigiais. Por outro lado, as águas residuais tratadas constituem um recurso cujo aproveitamento se torna premente, face à crescente escassez de água. Assim, é cada vez mais importante melhorar a qualidade dos efluentes das estações de tratamento de águas residuais, quer para minimizar a carga poluente nas águas recetoras, quer para permitir a sua reutilização.

Neste estudo é avaliada a eficiência de um tratamento terciário conduzido numa instalação piloto na ETAR de Olhalvas, em Leiria, baseado num sistema de filtração que utiliza um meio granular de vidro ativado. O desempenho do sistema foi analisado através da determinação de vários parâmetros de qualidade de água (sólidos suspensos totais, azoto total, fósforo total, cobre dissolvido, *E. coli*, e coliformes totais), e da percentagem de remoção de 20 poluentes emergentes, incluindo 12 produtos farmacêuticos e 8 pesticidas.

Obtiveram-se percentagens de remoção média significativas para os sólidos suspensos totais (56%). A redução média de azoto total (16%), fósforo total (4%) e microrganismos (67% para as bactérias *E. coli* e 51% para as bactérias coliformes totais), foi inferior ao que seria desejável. Os 20 poluentes emergentes analisados foram identificados em pelo menos uma amostra, sendo os medicamentos anti-inflamatórios os que se encontraram em maiores concentrações, atingindo valores na dezena de microgramas. A mediana da percentagem de remoção dos poluentes emergentes situou-se abaixo dos 30%, com exceção para o Atenolol (36%), o Trimetoprim (90%), o Diurão (41%), o Tiaclopride (55%), a Acetamiprida (64%) e o Tiametoxame (70%).

Em conclusão, o sistema CAFE demonstrou ser uma opção válida para o tratamento terciário de águas residuais quando o objetivo é a remoção de sólidos suspensos. Com um processo posterior de desinfecção, haveria possibilidade de reutilização da água filtrada, nomeadamente para rega. O CAFE revelou-se pouco eficaz na remoção da maioria dos poluentes emergentes, apesar de diminuir o risco ambiental para todos os compostos quantificados.

Palavras-chave: AFM, CAFE, tratamento terciário, filtração, poluentes emergentes

Abstract

One of the most serious problems that humanity faces today is the availability and quality of water, which are threatened by pollution, population growth and climate change. Sustainable and effective management of water resources is imperative, and, in this context, measures to combat the degradation of aquatic resources and the search for alternative sources of water play a key role.

Wastewater treatment plants are one of the main entry routes into the environment for a large number of polluting compounds that resist conventional treatments, namely emerging ones, which can cause serious damage to different ecosystems and human health, even at trace concentrations. On the other hand, treated wastewater is a valuable resource that becomes fundamental in view of the growing scarcity of water. Thus, it is increasingly important to improve the quality of effluents from wastewater treatment plants, both to enable its reuse and to minimise the pollutant load in receiving waters.

This study evaluates the efficiency of a tertiary treatment conducted in a pilot facility at the Olhalvas Wastewater Treatment Plant, in Leiria, based on a filtration system that uses an activated glass granular medium. The performance of the system was analysed by determining several water quality parameters (total suspended solids, total nitrogen, total phosphorus, dissolved copper, *E. coli*, and total coliforms), and the removal rate of 20 emerging pollutants, including 12 pharmaceuticals and 8 pesticides.

Significant mean removal rates were obtained for total suspended solids (56%). The mean reduction of total nitrogen (16%), total phosphorus (4%) and microorganisms (67% for *E. coli* bacteria and 51% for total coliform bacteria), was lower than would be desirable. All 20 emerging pollutants analysed were identified in at least one sample, and anti-inflammatory drugs were the ones found at higher concentrations, reaching values in the tens of micrograms. The median removal rate of emerging pollutants was below 30%, except for Atenolol (36%), Trimethoprim (90%), Diuron (41%), Thiachlopid (55%), Acetamipride (64%) and Thiamethoxam (70%).

In conclusion, the CAFE system proved to be a valid option for tertiary treatment of wastewater when the objective is the removal of suspended solids. With a subsequent disinfection process, there would be the possibility of reuse of the filtered water, namely for irrigation. CAFE appeared to be ineffective in removing most of the emerging pollutants, even though it reduced the environmental risk for all quantified compounds.

Keywords: AFM, CAFE, tertiary treatment, filtration, emerging pollutants

Índice

Originalidade e Direitos de Autor	iii
Agradecimentos	iv
Resumo	v
Abstract	vi
Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	xi
Lista de siglas e acrónimos.....	xii
1. Introdução	1
2. A ETAR de Olhalvas	4
2.1. Localização e abrangência	4
2.2. Tratamento da fase líquida.....	5
2.3. Caracterização do afluente e efluente.....	7
3. A proteção dos recursos hídricos e os poluentes emergentes.....	11
3.1. Proteção e gestão dos recursos hídricos na União Europeia	11
3.2. Poluentes emergentes	13
3.3. Iniciativas e projetos europeus	17
4. O tratamento terciário	21
4.1. Técnicas de desinfecção	22
4.2. Técnicas de separação	23
4.3. Filtração granular	25
5. O sistema de filtração CAFE e o AFM	29
5.1. O funcionamento do sistema CAFE.....	30
5.2. Caracterização e desempenho do AFM.....	33
6. Materiais e métodos.....	43
6.1. Instalação do sistema CAFE na ETAR de Olhalvas	43
6.2. Monitorização do Sistema.....	44

6.2.1.	Amostragem	47
6.2.2.	Parâmetros de qualidade de água	49
6.2.3.	Poluentes Emergentes	51
6.3.	Cálculos e análise estatística	56
7.	Apresentação e discussão de resultados	60
7.1.	Parâmetros de qualidade da água.....	60
7.1.1.	Parâmetros Físicos.....	60
7.1.2.	Parâmetros Químicos	64
7.1.3.	Parâmetros Microbiológicos	68
7.1.4.	Análise integrada.....	73
7.2.	Poluentes emergentes	74
7.3.	Retrolavagem.....	79
8.	Conclusões.....	80
	Referências Bibliográficas	82
	Anexos	97
	Anexo A – Lista de vigilância (<i>Watch List</i>) da União Europeia	98
	Anexo B – Lista de indicadores de desempenho utilizados na Suíça - 2016	104
	Anexo C – Lista de substâncias a serem incluídas na monitorização das ETAR.....	105
	Anexo D – Projeto NOR-WATER – resultados poluentes emergentes nas ETAR ...	106
	Anexo E – Resultados obtidos para os SST.....	107
	Anexo F – Resultados obtidos para o NT e PT	111
	Anexo G – Resultados obtidos para o Cu.....	112
	Anexo H – Resultados obtidos para o <i>E. coli</i>	114
	Anexo I – Resultados obtidos para os CT	115
	Anexo J – Cromatogramas de Ibuprofeno.....	116
	Anexo K – Poluentes emergentes	118

Lista de Figuras

Figura 2.1 – Vista da ETAR das Olhalvas, com a indicação dos processos do tratamento da fase líquida (legenda do autor sobre vista 3D da <i>ETAR de Olhalvas - Google Maps, 2023</i>).....	5
Figura 2.2 – Esquema do tratamento da fase líquida da ETAR de Olhalvas	6
Figura 3.1 – Cronologia dos marcos mais relevantes na investigação e regulamentação de poluentes emergentes (inspirado e adaptado de Rout et al., 2021)	13
Figura 3.2 – O território desconhecido dos riscos associados aos compostos químicos (adaptado de <i>European Environment Agency, 2019</i>)	14
Figura 3.3 – Processos de destino dos contaminantes nas descargas em águas superficiais (adaptado de ECHA, 2016).....	16
Figura 4.1 – Distribuição do tamanho das partículas e gama de remoção dos processos de filtração (adaptado de Weiner, 2013)	25
Figura 4.2 – Esquema ilustrativo dos diversos mecanismos de captura num filtro granular (adaptado de Camp, n.d.).....	27
Figura 4.3 – As 3 fases de filtração: A – amadurecimento, B – filtração eficaz, C – <i>breakthrough</i> (adaptado de Crittenden et al., 2012)	28
Figura 5.1 – Sistema contentorizado à esquerda (<i>Pure Water International, 2022</i>) e não contentorizado à direita (Dr. Howard Dryden, 2020)	30
Figura 5.2 – Esquema do circuito da água no processo de filtração (à esquerda) e na retrolavagem (à direita) do sistema de filtração CAFE.....	31
Figura 5.3 – Mecanismo que ocorre na superfície do AFM (adaptado de Dryden Aqua, 2020a)	34
Figura 5.4 – Desempenho na filtração em função do tamanho das partículas (adaptado de Dryden Aqua, 2019b).....	38
Figura 5.5 – Diferença de pressão em função da massa injetada (adaptado de Dryden Aqua, 2019b)	39
Figura 5.6 – Eficiência da retrolavagem em função do tempo de retrolavagem (adaptado de Dryden Aqua, 2019b).....	40
Figura 6.1 – Instalação do sistema CAFE na ETAR de Olhalvas	43
Figura 6.2 – Integração do sistema CAFE na instalação da ETAR	44
Figura 6.3 – Pontos de amostragem.....	48
Figura 6.4 – Algas a envolver a bomba (à esquerda) e agulhas de cedro a colmatar o impulsor da bomba (à direita)	49
Figura 7.1 – Amostras PRÉ-CAFE, PÓS-CAFE e RETROLAVADA	61
Figura 7.2 – Concentração de SST nas amostras PRÉ-CAFE e PÓS-CAFE, eficiência de remoção e remoção média	63
Figura 7.3 – Concentração de NT nas amostras PRÉ-CAFE, PÓS-CAFE e RETROLAVADA, eficiência de remoção e remoção média	66

Figura 7.4 – Concentração de PT no PRÉ-CAFE, PÓS-CAFE e RETROLAVADA, eficiência de remoção e remoção média	67
Figura 7.5 – Número de colónias de <i>E. coli</i> no PRÉ-CAFE, PÓS-CAFE e RETROLAVADA, eficiência de remoção e remoção média no método <i>Colilert 18</i> (a azul à esquerda) e no método da filtração por membrana (a verde à direita)	71
Figura 7.6 – Número de Unidades Formadoras de colónias (UFC) /100 mL de CT nas amostras PRÉ-CAFE, PÓS-CAFE e RETROLAVADA, eficiência de remoção e remoção média	72
Figura 7.7 – Diagramas de extremos e quartis para a percentagem de remoção dos fármacos detetados nas amostras PRÉ-CAFE e PÓS-CAFE	78
Figura 7.8 – Diagramas de extremos e quartis para a percentagem de remoção dos pesticidas detetados nas amostras PRÉ-CAFE e PÓS-CAFE	78
Figura 7.9 – Número de retrolavagens semanais	79

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 – Volume mensal e volume médio diário de efluente tratado - agosto/2021 a junho/2022	7
Tabela 2.2 – Valores médios mensais do afluente bruto – agosto/2021 a junho/2022	8
Tabela 2.3 – Valores médios mensais do efluente – concentração e eficiência de remoção, agosto/2021 a junho/2022.....	9
Tabela 2.4 – Valores Limite de Emissão na Licença de Utilização dos Recursos Hídricos da ETAR de Olhalvas.....	10
Tabela 5.1 – Capacidade de tratamento de água de vários modelos de CAFE.....	30
Tabela 5.2 – Caracterização química do AFM (adaptado de Dryden Aqua, 2020b)	34
Tabela 5.3 – Especificações do AFM (adaptado de Dryden Aqua, 2020b).....	35
Tabela 5.4 – Desempenho dos cinco meios filtrantes baseado na remoção de sólidos suspensos antes da retrolavagem, no período de 26/11/05 a 17/01/05, na ETAR doméstica (adaptado de WRAP, 2006).....	36
Tabela 6.1 – Os 12 produtos farmacêuticos analisados	46
Tabela 6.2 – Os 8 pesticidas analisados.....	47
Tabela 6.3 – Acondicionamento inicial da coluna <i>Phenomenex</i> Polar C18, HPLC	52
Tabela 6.4 – Acondicionamento final da coluna <i>Phenomenex</i> Polar C18, HPLC	53
Tabela 6.5 – Parâmetros de modo de reação múltipla (MRM) para os compostos analisados	55
Tabela 7.1 – Valores de SST (mg SST/L) e percentagem de remoção: mínimos, máximos, médias e desvios padrão.....	60
Tabela 7.2 – Valores de NT (mg N/L) e percentagem de remoção: mínimos, máximos, médias e desvios padrão.....	64
Tabela 7.3 – Valores de PT (mg P/L) e percentagem de remoção: mínimos, máximos, médias, e desvios padrão.....	65
Tabela 7.4 – Valores de <i>E. coli</i> e percentagem de remoção: valores mínimos e máximos, médias e desvios padrão.....	68
Tabela 7.5 – Valores de CT (ufc/100 mL) e percentagem de remoção: mínimos, máximos, médias e desvios padrão.....	69
Tabela 7.6 – Percentagem de remoção dos parâmetros analisados	73
Tabela 7.7 – Número de amostras conformes com os limites estabelecidos para rega, parâmetro a parâmetro, de acordo com o Decreto-Lei nº 119/2019	73
Tabela 7.8 – Concentrações quantificadas e quociente de risco para a descarga no rio Lis.....	75
Tabela 7.9 – Percentagem de remoção de poluentes emergentes nas 7 campanhas realizadas	77

Lista de siglas e acrónimos

AdCL	Águas do Centro Litoral
AFM	<i>Activated Filter Media</i>
AINE	Anti-inflamatório não esteroide
APA	Agência Portuguesa do Ambiente
CAFE	<i>Clean Aqua for Everyone</i>
CBO	Carência Bioquímica de Oxigénio
CBO ₅	Carência Bioquímica de Oxigénio ao fim de 5 dias
COT	Carbono Orgânico Total
CQO	Carência Química de Oxigénio
CT	Coliformes totais
CWW	<i>Clean Water Wave</i>
DBP	Subprodutos de desinfeção
DDT	Dicloro-difenil-tricloroetano
<i>E. coli</i>	<i>Escherichia coli</i>
e.p.	Equivalente de população
ECHA	<i>European Chemicals Agency</i>
EDC	Químicos disruptores endócrinos
EPA	<i>Environment Protection Agency</i>
ERSAR	Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos
ESI	Ionização por eletropulverização
ESTG	Escola Superior de Tecnologia e Gestão
ETAR	Estação de Tratamento de Águas Residuais
FEDER	Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional
GC	Cromatografia em fase gasosa
IFTS	<i>Institut de la Filtration et des Techniques Séparatives</i>
IPMA	Instituto Português do Mar e da Atmosfera
LC	Cromatografia líquida
LC ₅₀	<i>Lethal Concentration 50%</i>
LD	Limite de deteção
LQ	Limite de quantificação
MRM	Modo de Reação Múltipla

MS	Espectrometria de massa
NQA	Normas de Qualidade Ambiental
NT	Azoto Total
OMS	Organização Mundial de Saúde
PE	Poluentes emergentes
PEC	<i>Predicted Environment Concentration</i>
PET	Tereftalato de Polietileno
PNEC	<i>Predicted No Effect Concentration</i>
POP	Poluentes Orgânicos Persistentes
PT	Fósforo Total
Q-TOF	Quadrupolo de tempo de voo
RQ	<i>Risk Quocient</i>
SIMLIS	Saneamento Integrado dos Municípios do Lis
SIMRIA	Saneamento Integrado dos Municípios da Ria
SST	Sólidos Suspensos Totais
UE	União Europeia
UNESCO	<i>United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization</i>

1. Introdução

A água é um recurso imprescindível para a vida no planeta Terra. É um recurso finito - apenas 3,5% de toda a água existente no planeta é água doce, e apenas 1% está disponível para ser utilizada pelo ser humano (*European Commission*, 2002). Muitos dos problemas que a humanidade enfrenta atualmente estão relacionados com questões de qualidade e disponibilidade de água, que terão tendência a agravar-se no futuro, com as alterações climáticas e o aumento da população (UNESCO, 2020).

Os ecossistemas aquáticos são dinâmicos e complexos, e a poluição resultante da atividade humana pode causar profundas perturbações, às vezes irreversíveis. A *World Wild Fund* estima que houve um declínio de 84% na população de espécies de água doce no período de 1970 a 2016, e que quase uma em cada três destas espécies se encontra ameaçada de extinção. Entre as principais causas para este declínio está a degradação do habitat provocada pela poluição (*World Wildlife Fund*, 2020).

O tratamento adequado das águas residuais é fundamental para a proteção do ambiente e da saúde humana. Contudo, estima-se que cerca de 80% das águas residuais domésticas e industriais a nível mundial sejam ainda descarregadas no ambiente sem tratamento prévio (UNESCO, 2021). A situação na Europa é bem mais favorável, verificando-se que 95% das águas residuais na União Europeia (UE) são recolhidas, e 88% são sujeitas a tratamento biológico (Comissão Europeia, 2020).

Nas últimas décadas foram implementadas na Europa medidas significativas para o tratamento de águas residuais, nomeadamente através da regulamentação dos poluentes industriais e agrícolas, restringindo os níveis de poluição daí decorrentes. Estas medidas têm conduzido a uma melhoria da qualidade da água e a uma maior proteção dos habitats aquáticos. Porém, os poluentes de hoje em dia não são os mesmos de há 30 anos atrás, e a Europa enfrenta agora novos desafios, nos quais se incluem os poluentes emergentes (*European Environment Agency*, 2020).

Os poluentes emergentes (PE), ou poluentes de preocupação emergente, ou em inglês, *Contaminants of Emerging Concern* (CEC) são substâncias químicas (sintéticas ou naturais) ou quaisquer microrganismos, que não sendo habitualmente monitorizados, têm potencial

para se introduzirem no ambiente e produzir efeitos adversos para o ambiente ou para a saúde humana, já conhecidos ou sob suspeita (Rosenfeld & Feng, 2011). Estes poluentes são frequentemente encontrados em concentrações vestigiais em águas subterrâneas e superficiais, em águas residuais e até mesmo em água para o consumo humano, e incluem uma variedade de compostos, como produtos farmacêuticos, pesticidas, drogas ilícitas, hormonas, aditivos industriais, produtos de higiene pessoal e também microplásticos, assim como microrganismos patogénicos, como vírus, bactérias e protozoários.

A descarga de águas residuais, tratadas ou sem tratamento, é uma das principais vias de entrada destes contaminantes no meio ambiente, e é a principal via de difusão no meio aquático. A ameaça destas substâncias reside no facto de resistirem aos tratamentos convencionais operados nas estações de tratamento, que não foram concebidos para os remover. Os efeitos tóxicos da maioria destes compostos no meio ambiente não estão ainda bem estudados, e, além disso, quando estes contaminantes são sujeitos aos tratamentos nas ETAR (Estação de Tratamento de Águas Residuais) podem gerar subprodutos cujas propriedades químicas também não são bem conhecidas, e cuja toxicidade pode ser superior à dos compostos originais (Rosenfeld & Feng, 2011).

A crescente pressão sobre os recursos hídricos, aliada ao aumento do consumo de água, tem reforçado a necessidade da conservação destes recursos, quer adotando medidas que promovam um consumo eficiente, quer através da procura de soluções ambiental e economicamente mais favoráveis. Neste âmbito, a reutilização das águas residuais tratadas assume um papel relevante. Reconhecida como um eixo central da gestão sustentável dos recursos hídricos, é particularmente importante em países da região do mediterrâneo, onde se inclui Portugal, os quais têm vindo a agravar a sua situação de escassez de água. A utilização das águas residuais tratadas, para além de se apresentar como uma fonte de água alternativa para usos não potáveis, nomeadamente para aplicação na irrigação, diminui a carga poluente descarregada nos meios recetores aquáticos, apresentando também, para além da vantagem ambiental, ganhos económicos, numa lógica de circularidade. No entanto, e apesar de uma motivação crescente na reutilização da água residual tratada, o destino das águas residuais tratadas continua a ser maioritariamente a descarga no meio hídrico. Em 2020, as ETAR trataram em Portugal cerca de 700 milhões de m³ de águas residuais, dos quais apenas 8,1 milhões de m³ (1,1%) foram reutilizados (ERSAR, 2022).

Para melhorar a qualidade dos efluentes, de modo a reduzir o risco ambiental das descargas das estações de tratamento nos cursos de água, e, se possível, permitir a reutilização da água tratada, as ETAR devem evoluir no sentido da inclusão de tratamentos que vão para além do tratamento secundário, geralmente designados por tratamentos terciários.

Este trabalho tem como objetivo avaliar a eficiência de uma etapa de tratamento terciário na depuração de águas residuais urbanas, no que se refere à remoção de microrganismos, nutrientes, cobre dissolvido, sólidos suspensos totais (SST) e contaminantes emergentes, usando como caso de estudo a ETAR de Olhalvas, em Leiria. O tratamento envolve a aplicação da tecnologia de filtração CAFE (*Clean Aqua for Everyone*), que utiliza vidro ativado como meio filtrante, o AFM (*Activated Filter Media*). O estudo recorreu a uma unidade piloto instalada naquela ETAR, que trata uma pequena fração (cerca de 1%) do caudal do efluente tratado que se encontra em condições de ser descarregado em meio hídrico, de acordo com a licença de descarga da ETAR.

Este relatório está dividido em oito capítulos: na presente secção, capítulo 1, faz-se uma introdução geral do tema, fazendo o seu enquadramento e demonstrando a sua relevância; no capítulo 2 caracteriza-se a ETAR de Olhalvas, e descrevem-se os processos de tratamento da fase líquida; no capítulo 3 apresenta-se uma breve revisão dos regulamentos europeus e nacionais relativos à proteção dos recursos hídricos da poluição causada pelas descargas de poluentes no meio aquático e descrevem-se iniciativas e projetos atuais relacionados com esta temática, com foco nos poluentes emergentes; no capítulo 4 são abordadas as diferentes tecnologias atualmente utilizadas no tratamento terciário de águas residuais, descrevendo-se com mais detalhe a filtração granular, técnica aplicada na unidade piloto em estudo; o capítulo 5 apresenta em pormenor o sistema de filtração CAFE, caracterizando-se o meio filtrante AFM e relatando-se o seu desempenho em estudos anteriores; no capítulo 6 descrevem-se as especificações da instalação piloto, a sua integração na linha de tratamento da ETAR e os materiais e métodos utilizados na determinação dos parâmetros avaliados; no capítulo 7 apresentam-se e discutem-se os resultados obtidos; por fim, no capítulo 8, apresentam-se as conclusões do projeto desenvolvido.

2. A ETAR de Olhalvas

Neste capítulo é apresentada a ETAR de Olhalvas, local onde foi realizado o presente trabalho, detalhando-se o tratamento da fase líquida, e caracterizando-se a composição do afluente bruto e do efluente tratado.

2.1. Localização e abrangência

A ETAR de Olhalvas, em Leiria, é gerida pela empresa AdCL (Águas do Centro Litoral), que integra o Grupo Águas de Portugal. A AdCL é uma sociedade anónima de direito privado e capitais públicos, constituída pelo Decreto-Lei nº 92/2015, de 29 de maio, como resultado da agregação da SIMRIA (Saneamento Integrado dos Municípios da Ria), SIMLIS (Saneamento Integrado dos Municípios do Lis) e Águas do Mondego. A AdCL é a entidade gestora do ciclo urbano da água na região do Centro Litoral, integrando 30 municípios com uma área total de 5485 km², sendo responsável pelo abastecimento de água e saneamento de águas residuais de 12 municípios com uma população de cerca de 345 mil habitantes e pelo saneamento de águas residuais em 18 municípios, representando 780 mil habitantes equivalentes (AdCL, 2020).

A ETAR de Olhalvas entrou em funcionamento no ano de 1999. Localiza-se na proximidade da confluência do Rio Lis com a Ribeira de Sirol, em plena cidade de Leiria. O seu projeto de construção foi desenvolvido tendo como horizonte temporal o ano de 2035, considerando para o seu dimensionamento um total de 59 596 e.p. (equivalente de população) - 52 096 e.p. para os efluentes domésticos e os restantes 7500 e.p. para os efluentes industriais (Memória Descritiva Olhalvas AdCL, n.d.).

A ETAR de Olhalvas recebe efluentes dos municípios de Leria, Batalha e Ourém, e efetua a descarga das águas residuais tratadas no rio Lis. Este curso de água tem uma extensão de cerca de 40 km, nasce na freguesia de Cortes, a 8 km a sul da cidade de Leiria e desagua na praia da Vieira. No seu percurso até à foz, já fora do centro urbano, encontram-se duas outras ETAR – a de Coimbra e a de Vieira de Leiria (Câmara Municipal de Leiria, 2022).

2.2. Tratamento da fase líquida

O processo de tratamento das águas residuais integra um conjunto variado de processos físicos, químicos e biológicos, para que no final do tratamento a água possa ser descarregada em meio hídrico em condições ambientalmente seguras. Na ETAR de Olhalvas, o tratamento das águas residuais incide sobre três fases: líquida, sólida e gasosa. As operações de tratamento da fase líquida são compostas por tratamento preliminar, tratamento primário e tratamento secundário. A Figura 2.1 apresenta uma vista geral da ETAR, indicando-se os processos de tratamento da fase líquida, esquematizados na Figura 2.2.



Figura 2.1 – Vista da ETAR das Olhalvas, com a indicação dos processos do tratamento da fase líquida (legenda do autor sobre vista 3D da ETAR de Olhalvas - Google Maps, 2023)

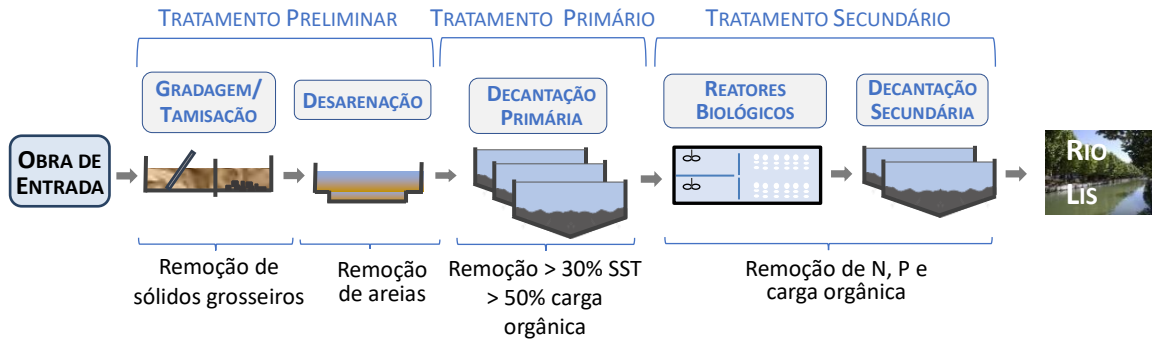


Figura 2.2 – Esquema do tratamento da fase líquida da ETAR de Olhalvas

O tratamento preliminar tem por objetivo a remoção de sólidos de maior dimensão, de areias e, quando necessário, de gorduras. Na ETAR de Olhalvas, as águas residuais a tratar são drenadas graviticamente através dos emissários dos Pousos e de São Romão e entram na obra de entrada, iniciando-se o tratamento preliminar pela passagem através de uma grade que retém os sólidos mais grosseiros. Posteriormente, as águas são escoadas através de um tamizador com uma grade fina de malha de 6 mm, de limpeza automática. Os gradados são enviados diretamente para o contentor de coleta, sendo o destino final a deposição em aterro sanitário. Após a tamização, as águas residuais seguem para um poço, onde são bombeadas para o tanque desarenador/desengordurador. Neste tanque, atualmente, apenas se procede à desarenação, considerando que a quantidade de gorduras afluentes à ETAR é reduzida. As areias e os gradados são encaminhados para destino final adequado. A água isenta de areias segue para a fase de tratamento primário (Memória Descritiva Olhalvas AdCL, n.d.).

O tratamento primário, como é referido no Decreto-Lei nº 152/97, de 19 de junho, corresponde a qualquer processo físico e/ou químico que envolva a decantação das partículas em suspensão, ou a outro processo em que a Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO₅) e os Sólidos Suspensos Totais (SST) sejam reduzidos, respetivamente, de pelo menos 20% e 50%. Na ETAR de Olhalvas existem três decantadores primários, onde ocorre a deposição gravítica dos sólidos suspensos. A distribuição do caudal pelos três decantadores é promovida por uma caixa de repartição de caudais. Os decantadores têm diâmetro útil de 13 m e volume útil de 400 m³ (Memória Descritiva Olhalvas AdCL, n.d.). Os efluentes do tratamento preliminar entram pelo poço de alimentação que se encontra no centro dos decantadores, e aí decorre a deposição gravítica das partículas sedimentáveis, e as pontes raspadoras existentes no fundo do tanque auxiliam na libertação da água retida na fase sólida e na remoção dos sólidos do tanque. A fase líquida segue para o tratamento secundário e a

fase sólida (lama primária) é enviada para o tratamento de lamas, sendo espessadas, digeridas e posteriormente enviadas para valorização.

O tratamento secundário ocorre no reator biológico, através de um processo de lamas ativadas. O reator biológico é constituído por duas linhas, cada uma compreendendo um tanque composto por uma zona anóxica e uma zona aeróbica. Nas zonas anóxicas ocorre a desnitrificação e nas zonas aeróbicas, cujo arejamento ocorre através de um sistema de insuflação de ar, dá-se a oxidação da matéria orgânica e a nitrificação. Na nitrificação ocorre a oxidação da amónia a nitratos via nitritos. De seguida, o efluente passa para os decantadores secundários, onde ocorre a separação das lamas secundárias e da água tratada. A água tratada passa através de um medidor de caudal e é posteriormente descarregada para o rio Lis no descarregador da ETAR. As lamas secundárias são enviadas para o tratamento de lamas, sendo misturadas com as lamas primárias.

2.3. Caracterização do afluente e efluente

O valor de volume máximo mensal afluente à ETAR estabelecido na licença em vigor é de 209 897 m³. Na ETAR de Olhalvas, o caudal é medido no final da linha de tratamento, não havendo medição do caudal afluente bruto. A Tabela 2.1 apresenta o volume total mensal de efluente tratado, referente aos meses de agosto de 2021 a junho de 2022, a que corresponde um caudal médio de 0,058 m³/s.

Tabela 2.1 – Volume mensal e volume médio diário de efluente tratado - agosto/2021 a junho/2022

Ano	Mês	Volume mensal (m ³)	Volume médio diário (m ³)
2021	agosto	148 438	4 788
	setembro	148 134	4 938
	outubro	134 288	4 332
	novembro	173 239	5 775
	dezembro	174 313	5 623
2022	janeiro	181 969	5 870
	fevereiro	123 410	4 408
	março	171 096	5 519
	abril	154 609	5 154
	maio	144 741	4 669
	junho	131 385	4 380

Fonte: AdCL (2022)

Como se pode observar na Tabela 2.1, à exceção do mês de fevereiro, o caudal tratado é superior nos meses de outono/inverno (realçados a azul), em comparação com os meses de primavera/verão (realçados a laranja). Este aumento deve-se provavelmente à maior precipitação nesse período, e à influência da rede de drenagem, em parte unitária, integrando águas pluviais. O mês de fevereiro foi invulgarmente seco, em 2022 (IPMA, 2022).

Na Tabela 2.2 apresentam-se os valores médios mensais do afluente bruto entre agosto de 2021 e junho de 2022, referentes aos parâmetros monitorizados pela ETAR de Olhalvas no controlo do processo, nomeadamente pH, Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO₅), Carência Química de Oxigénio (CQO), Sólidos Suspensos Totais (SST), azoto total (NT) e fósforo total (PT).

Tabela 2.2 – Valores médios mensais do afluente bruto – agosto/2021 a junho/2022

Ano	Mês	Parâmetros					
		pH	CBO ₅ (mg O ₂ /L)	CQO (mg O ₂ /L)	SST (mg/L)	NT (mg N/L)	PT (mg P/L)
2021	agosto	7,4	345	1493	469	118,8	16,0
	setembro	7,2	375	1627	635	92,8	19,0
	outubro	7,5	195	331	133	121,1	12,4
	novembro	7,9	260	445	182	95,7	11,6
	dezembro	7,7	145	287	123	72,5	7,4
2022	janeiro	7,6	315	456	167	63,6	8,7
	fevereiro	7,9	155	256	130	67,7	7,8
	março	7,9	237	342	116	78,6	8,5
	abril	7,7	125	211	107	48,1	5,0
	maio	7,5	340	417	172	75,7	10,3
	junho	7,7	220	552	109	72,1	8,9

Fonte: AdCL (2022)

Verifica-se que à exceção do valor de pH, que se mantém entre os valores 7,2 e 7,9, todos os parâmetros apresentam grande variabilidade no período analisado. Em alguns casos, os valores mais baixos poderão ser justificados pelo efeito de diluição provocada pelo aumento da precipitação, nomeadamente no mês de dezembro de 2021; ou pelo período mais seco, nomeadamente nos meses de agosto e setembro de 2021. No entanto, na generalidade, não se identifica uma clara correlação entre período seco/húmido e as características do afluente bruto. O quociente CBO₅/CQO, indicador da biodegradabilidade da água, variou entre 0,23 e 0,81 (média de 0,5, valor típico para águas residuais urbanas (Monte et al., 2016)), sendo

que, em agosto e setembro de 2021 foram observados valores abaixo de 0,3, indicando uma biodegradabilidade particularmente reduzida do efluente naquele período. Estes valores ocasionais de reduzida biodegradabilidade poderão ser devidos ao facto de também afluírem águas residuais industriais pré-tratadas à ETAR, como é indicado na memória descritiva da estação de tratamento (Fernandes et al., 2021; Memória Descritiva Olhalvas AdCL, n.d.).

Na Tabela 2.3 encontram-se os valores médios mensais do efluente tratado, referentes aos parâmetros monitorizados, no mesmo período. Verifica-se que a ETAR possui uma elevada eficiência de remoção de CBO, CQO e SST, observando-se uma redução sempre superior a 91% (média de 97,5%; 94,3% e 95,9%; respetivamente). Apesar de inferior, constata-se que a remoção de NT é também significativa, com uma média de 78,5% (60% valor mínimo, 93% valor máximo). O PT é o parâmetro que apresenta uma menor redução, com uma média de 45,5% (12% valor mínimo, 75% valor máximo). De notar que o processo de tratamento da ETAR de Olhalvas não contempla a remoção de PT, pelo que esta situação era expetável. Observa-se uma maior variação da percentagem de remoção dos parâmetros NT e PT (desvio padrão de 9,9% para o NT, 16,9% para o PT).

Tabela 2.3 – Valores médios mensais do efluente – concentração e eficiência de remoção, agosto/2021 a junho/2022

Ano	Mês	Parâmetros										
		pH	CBO		CQO		SST		NT		PT	
			mg O ₂ /L	% Rem	mg O ₂ /L	% Rem	mg/L	% Rem	mg N/L	% Rem	mg P/L	% Rem
2021	agosto	7,1	5,0	99	18,0	99	6,5	99	20,0	83,2	6,6	59
	setembro	7,1	6,0	98	23,0	99	7,9	99	10,8	88,4	4,7	75
	outubro	7,3	5,0	97	26,2	92	3,9	97	8,4	93,1	5,7	54
	novembro	7,3	5,0	98	23,4	95	6,2	97	17,1	82,1	5,4	53
	dezembro	7,3	5,0	97	17,0	94	7,6	94	15,1	79,2	5,0	32
2022	janeiro	7,3	5,0	98	22,3	95	3,3	98	25,2	60,4	3,9	55
	fevereiro	7,2	5,5	96	22,0	91	7,2	94	24,8	63,4	5,5	29
	março	7,4	5,0	98	20,1	94	3,4	97	13,8	82,4	4,8	44
	abril	7,4	5,0	96	19,8	91	9,1	91	13,5	71,9	4,4	12
	maio	7,4	10,0	97	33,4	92	8,8	95	17,1	77,4	5,7	45
	junho	7,5	5,0	98	21,6	96	6,9	94	12,6	82,5	5,2	42
	Média	7,3	5,6	97,5	22,4	94,3	6,4	95,9	19,4	78,5	5,2	45,5
	Desvio Padrão	0,1	1,5	0,9	4,5	2,7	2,1	2,3	5,4	9,9	0,7	16,9

Legenda: Rem – Remoção

Fonte: AdCL (2022)

Apesar da variabilidade das características do afluente bruto e dos caudais tratados ao longo do ano, a ETAR de Olhalvas tem vindo a cumprir as exigências da legislação em vigor e da Licença de Utilização de Recursos Hídricos para a Rejeição de Águas Residuais. De acordo com a regulamentação relativa à identificação das zonas sensíveis e menos sensíveis (Portaria nº 188/2021), o rio Lis não se enquadra numa zona sensível, pelo que a licença ambiental não define valores limites de emissão (VLE) relativos aos nutrientes azoto e fósforo. Os limites estabelecidos na licença em vigor no período em que decorreu o estudo são os apresentados na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 – Valores Limite de Emissão na Licença de Utilização dos Recursos Hídricos da ETAR de Olhalvas

Parâmetro	VLE	Legislação Aplicável
pH	6-9	Decreto-Lei nº 236/98, de 1 de agosto
CBO (mg O ₂ /L)	25	Decreto-Lei nº 152/97, de 19 de junho
CQO (mg O ₂ /L)	125	Decreto-Lei nº 152/97, de 19 de junho
SST (mg/L)	35	Decreto-Lei nº 152/97, de 19 de junho

Fonte: AdCL (2022)

3. A proteção dos recursos hídricos e os poluentes emergentes

Nesta secção far-se-á um resumo das medidas legislativas de proteção dos recursos hídricos, particularmente no que diz respeito à poluição causada pelas descargas no meio aquático. Dar-se-á ênfase à problemática das substâncias prioritárias e poluentes emergentes, e descrever-se-ão várias iniciativas e projetos ligados a esta temática.

3.1. Proteção e gestão dos recursos hídricos na União Europeia

O problema da poluição do meio aquático e a necessidade de uma gestão adequada dos recursos hídricos não são temas recentes. A nível nacional, o primeiro documento legislativo estruturado que estipulou as bases e o quadro institucional para a gestão sustentável das águas, a Lei das Águas, já tem mais de um século, tendo sido publicada em 1919 (Portal da Água, 2022).

Em 1968, o Conselho da Europa proclamou a Carta Europeia da Água, que estabelece em 12 pontos a importância deste recurso finito, e a necessidade de o preservar e administrar. A UE, então CEE, publicou em 1976 a primeira diretiva para assegurar a proteção do meio aquático da poluição causada pelas descargas de determinadas substâncias persistentes, tóxicas e bioacumuláveis (Diretiva 76/464/CEE, 1976). Esta diretiva estabelecia duas listas de substâncias, a primeira contendo aquelas cuja descarga devia ser eliminada, e a segunda com as substâncias para as quais era necessário definir valores limite de emissão.

Em 1991, é publicada a primeira diretiva relativa à recolha, tratamento e descarga de águas residuais urbanas e ao tratamento e descarga de águas residuais de determinados sectores industriais, a Diretiva das Águas Residuais Urbanas (Diretiva 91/271/CEE, 1991), com o objetivo de proteger o meio ambiente dos efeitos nefastos das referidas descargas. Esta diretiva ainda está em vigor, com a última atualização publicada em 2014. Atualmente, está em marcha o processo para a sua revisão, tendo sido publicada uma proposta de reformulação em outubro 2022 (Comissão Europeia, 2022c).

Em 2000, respondendo à necessidade de elaborar um novo quadro de ação comunitária que estabelecesse os princípios básicos de uma política sustentável e integrada no domínio da água na UE, é publicada a Diretiva-Quadro da Água (Diretiva 2000/60/CE, 2000). Esta

diretiva foi transposta para a ordem jurídica nacional através da Lei nº 58/2005, de 29 de dezembro. Como estratégia de combate à poluição da água, a Diretiva-Quadro da Água preconizou a elaboração de uma lista de substâncias prioritárias, de entre as que apresentassem um risco significativo para o ambiente aquático ou por seu intermédio. Estas substâncias ou grupos de substâncias deveriam ter prioridade na tomada de medidas que conduzissem à redução gradual das descargas, emissões e perdas, ou mesmo à sua eliminação, no caso das substâncias identificadas como perigosas.

A primeira lista de substâncias prioritárias foi implementada através da Decisão nº 2455/2001/CE, especificando 33 substâncias, entre as quais os metais cádmio, chumbo, mercúrio e níquel, e seus compostos, o benzeno, os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e vários pesticidas. Esta lista foi alterada pela Diretiva 2008/105/CE que, em conformidade com a Diretiva-Quadro da Água, estabelece normas de qualidade ambiental (NQA) para as substâncias prioritárias e outros poluentes, com o objetivo de alcançar um bom estado químico das águas de superfície, através da definição de valores limite para a concentração média anual e para a concentração máxima admissível.

A lista de substâncias prioritárias foi posteriormente revista pela Diretiva 2013/39/UE, passando a incluir 45 substâncias. Esta diretiva preconiza a necessidade de se desenvolver uma abordagem estratégica que integre medidas para fazer face aos impactos ambientais das substâncias farmacêuticas, de modo a dar resposta à preocupação ambiental associada aos seus resíduos. Estabelece também um mecanismo de monitorização, a cargo de cada Estado-Membro, de um conjunto de substâncias de possível preocupação, nomeadamente poluentes emergentes, para as quais a informação científica disponível não permite atualmente a avaliação dos riscos. Estas substâncias integram a lista de vigilância ou *Watch List*, que tem por objetivo dar suporte a futuras revisões da lista de substâncias prioritárias, promovendo a recolha de informação adicional sobre a concentração das substâncias em causa no meio aquático. A lista de vigilância é dinâmica, sujeita a revisão de dois em dois anos, sendo retiradas as substâncias para as quais, nesse período, se obteve informação suficiente para efetuar uma avaliação de risco, e limitando-se a quatro anos a duração do período contínuo de permanência na lista. A primeira lista de vigilância é publicada em 2015, a que se seguiram sucessivas atualizações em 2018, 2020 e 2022, que se encontram reproduzidas no Anexo A. O número de estações de monitorização de cada Estado-Membro depende da sua

área e da sua população. No caso de Portugal, foram selecionadas seis estações, privilegiando-se locais com forte pressão urbana, agrícola ou industrial (APA, 2018).

Para além da proposta de alteração da Diretiva das Águas Residuais Urbanas, foi também publicada em outubro de 2022 uma proposta de legislação que procede à revisão conjunta da Diretiva-Quadro da Água, da Diretiva 2008/105/CE e da Diretiva 2006/118/CE, esta última relativa à proteção das águas subterrâneas. Estas alterações legislativas atualizam as listas de substâncias a monitorizar, estabelecem novos limites para as normas de qualidade, e introduzem critérios novos ou mais rigorosos no que diz respeito aos nutrientes e micropoluentes (Comissão Europeia, 2022a, 2022c, 2022d).

3.2. Poluentes emergentes

Nas últimas décadas, tem sido crescente a tomada de consciência da ameaça que alguns contaminantes podem representar para o ambiente e para a saúde humana. Apesar de se denominarem poluentes emergentes, e só há pouco tempo terem surgido as primeiras normas regulamentares, tal não significa que o aparecimento destes contaminantes seja recente. A Figura 3.1 apresenta a cronologia de alguns pontos-chave na investigação e regulamentação dos poluentes emergentes, assim como dos progressos técnicos que permitiram a sua determinação.

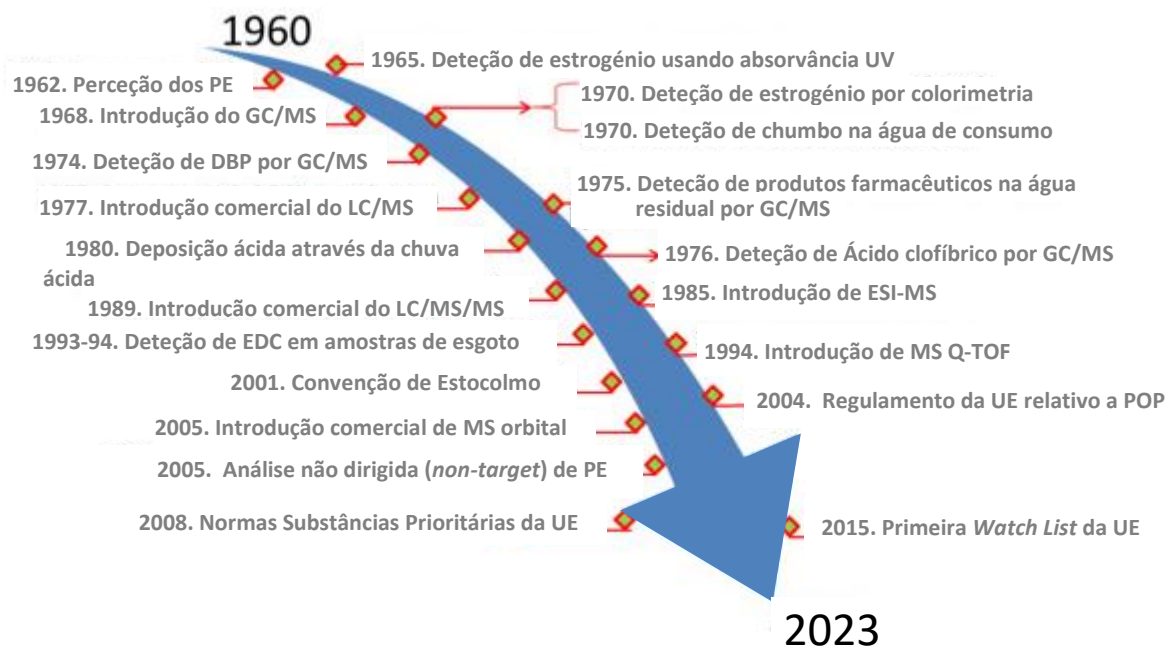


Figura 3.1 – Cronologia dos marcos mais relevantes na investigação e regulamentação de poluentes emergentes (inspirado e adaptado de Rout et al., 2021)

Apesar de terem decorrido 60 anos desde a percepção do risco ambiental de certos compostos, só nas duas últimas décadas, com a introdução de técnicas analíticas suficientemente sensíveis para a identificação e quantificação de poluentes com concentrações da ordem dos nanogramas por litro, foi possível extensa investigação neste domínio, que tem evidenciado a real dimensão do problema.

Existem atualmente mais de 100 000 compostos químicos em uso, e muitos atingem os ambientes aquáticos através das descargas de ETAR. No entanto, a avaliação dos riscos associados à presença destes compostos no meio ambiente é ainda muito limitada (*European Environment Agency*, 2019), como ilustra a Figura 3.2. Na avaliação do risco ambiental devem ser tidos em consideração fatores como a persistência, a bioacumulação, a toxicidade e a mobilidade.



Figura 3.2 – O território desconhecido dos riscos associados aos compostos químicos (adaptado de *European Environment Agency*, 2019)

Os contaminantes persistentes são em geral hidrofóbicos e irão permanecer por períodos muito longos no meio aquático, sem se degradarem, e a sua concentração irá aumentar ao longo do tempo. Associado a este fator está o conceito de pseudo-persistência - apesar de um determinado composto não ser intrinsecamente persistente, se for descarregado no ambiente de modo contínuo, sujeitará da mesma forma os seres vivos a uma exposição prolongada (Paraskeva & Graham, 2002). A persistência é avaliada através da meia-vida do composto químico. O regulamento europeu que estabelece as normas para o fabrico, uso e comercialização de produtos químicos, o REACH (*Registration, Evaluation, Authorisation*

and Restriction of Chemicals), considera um composto persistente se a sua meia-vida for superior a 40 dias na água doce ou estuários, ou 60 dias na água do mar (Goldenman, 2017).

A bioacumulação refere-se à acumulação gradual dos contaminantes nos organismos ao longo da sua vida; quando os contaminantes são bioacumuláveis, há transferência ao longo da cadeia trófica, e pode também ocorrer a bioampliação, isto é, o aumento da concentração dos poluentes nos organismos de níveis tróficos superiores (Ruhí et al., 2016).

A toxicidade pode ser quantificada através do PNEC (*Predicted No-Effect Concentration*, em português, Concentração sem Efeito Previsível), que indica a concentração abaixo da qual não se prevê que a exposição a um composto cause efeitos adversos para um determinado organismo. A modelação dos valores de PNEC, usualmente realizada a partir do LC₅₀ (concentração de uma substância que é letal para 50% dos indivíduos de uma dada população, quando exposta a essa substância), é complexa e está sujeita a muitas simplificações e incertezas, pelo que diferentes fontes apresentam por vezes valores muito distintos (Rout et al., 2021). A toxicidade dos poluentes emergentes pode também resultar ou ser intensificada pela sua mistura e interação – o chamado efeito *cocktail* (*European Environment Agency*, 2018).

O conceito de mobilidade assume que alguns compostos têm a capacidade de existirem em diferentes fases, incluindo a fase gasosa, facilitando a sua transferência entre ecossistemas, e o seu transporte para regiões distantes; têm sido encontrados contaminantes em regiões do Ártico, a milhares de quilómetros de qualquer fonte (EPA, 2022).

O risco de um contaminante num determinado compartimento ambiental (ar, solo, água, etc.) pode ser avaliado pela comparação do *PEC* (*Predicted Environment Concentration*), ou seja, pela concentração prevista desse contaminante, com o *PNEC* desse contaminante nesse compartimento ambiental. Quando se avalia o *PEC* de um composto em águas superficiais, resultante da descarga de uma ETAR, deve ser tido em conta que as descargas são diluídas no ambiente recetor. A Figura 3.3 ilustra os principais processos de destino de um contaminante no meio aquático. Devido ao curto intervalo de tempo entre a descarga do efluente e o local de exposição, geralmente assume-se que a diluição será o processo dominante, e a volatilização, a degradação e a sedimentação são desprezadas, considerando-se, por vezes, uma correção para contemplar a fração do composto que é adsorvida pelas partículas em suspensão (ECHA, 2016).

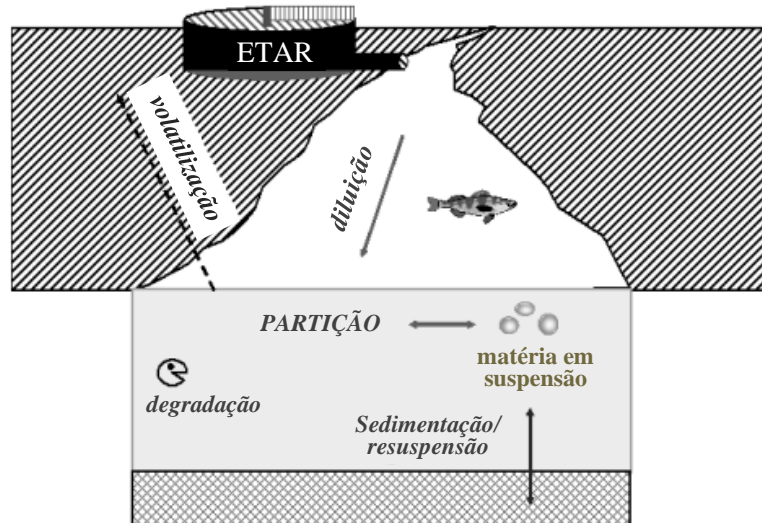


Figura 3.3 – Processos de destino dos contaminantes nas descargas em águas superficiais (adaptado de ECHA, 2016)

De entre os poluentes de preocupação emergente, os produtos farmacêuticos têm merecido particular atenção por parte da comunidade científica. O aumento do consumo de medicamentos, quer para uso humano quer para uso veterinário, aliado às práticas incorretas de deposição dos resíduos destes produtos, tem levado a que nas últimas décadas seja cada vez mais frequente a deteção de vestígios de fármacos ou dos seus metabolitos em águas superficiais, em todo o mundo. Sendo concebidos de modo a produzirem respostas biológicas em doses baixas e possuem elevada estabilidade e resistência, os fármacos e os seus produtos de transformação demonstram uma elevada persistência nos ambientes aquáticos sob a forma de compostos biologicamente ativos, e um potencial de toxicidade ainda mal conhecido (Nunes, 2011).

Um grupo terapêutico que se receia que possa ter um impacto negativo muito relevante são os antibióticos. Com efeito, a sua grande disseminação no meio ambiente pode levar ao desenvolvimento de bactérias e outros microrganismos com elevada resistência aos antibióticos. A resistência microbiana é um problema crescente em todo o mundo, sendo considerada pela OMS (Organização Mundial de Saúde) uma das 10 maiores ameaças à saúde humana, e as ETAR podem estar a transferir genes de resistência antimicrobiana para o ambiente (*World Health Organisation*, 2019).

Particularmente preocupante é também a presença no meio aquático de substâncias designadas por disruptores endócrinos, que incluem as hormonas naturais e sintéticas, e também de um leque de substâncias químicas contaminantes que podem interagir com os

mesmos recetores nos organismos, como alguns pesticidas. Sabe-se que estas substâncias, por influenciarem o crescimento e desenvolvimento celular, têm efeitos muito adversos, mesmo em concentrações vestigiais. Atuando sobre o sistema endócrino dos seres aquáticos, podem comprometer todo o seu ciclo de vida, como é comprovado pelo aparecimento de peixes que apresentam características sexuais de ambos os sexos, situação que tem sido reportada em rios de diferentes continentes (Alan et al., 2008; Barnhoorn et al., 2010; Tyler & Jobling, 2008).

Os pesticidas, largamente utilizados na agricultura desde a década de 50 do séc. XX, mas também utilizados para outros fins, como por exemplo no tratamento de madeira, estão entre os contaminantes que mais ameaçam os ecossistemas e a saúde humana. Muitos pesticidas são persistentes e móveis, podendo ser transportados pela água e pelo ar, contaminando áreas longe da sua fonte (Saleh et al., 2020). Pesticidas organoclorados, como por exemplo o DDT (Dicloro-difenil-tricloroetano), ainda são detetados em águas superficiais, 40 anos após o seu uso ter sido proibido (Chattopadhyay & Chattopadhyay, 2015).

A regulamentação dos pesticidas na UE é uma das mais restritivas em todo o mundo. Nos últimos 25 anos, a redução do número de substâncias ativas aprovadas em pesticidas foi superior a 50%, passando de mais de 1000 para cerca de 400, sendo que 25% destes apresentam baixo risco, por se tratarem de microrganismos, feromonas de insetos, ou extratos de plantas (Comissão Europeia, 2017). A venda de pesticidas na UE diminuiu 10% no período 2011-2019, tendo a produção agrícola mantido níveis estáveis (Conselho da União Europeia, 2022).

3.3. Iniciativas e projetos europeus

Na Europa, nos últimos anos, têm sido desenvolvidas várias iniciativas e diversos projetos com o objetivo de identificar, quantificar, e avaliar os poluentes emergentes, quer com o objetivo de melhorar o conhecimento científico desta ameaça, quer no sentido da sua regulamentação.

Em 2016, a Suíça foi pioneira a nível europeu na regulamentação de metas de redução de poluentes emergentes, para proteção dos ecossistemas e dos recursos hídricos, quer do próprio país, quer dos países a jusante (Norman & Water Europe, 2019). O objetivo estabelecido foi a implementação de métodos de tratamento avançados em ETAR

selecionadas, usando a ozonização ou a adsorção em carvão ativado, abrangendo 100 das 700 ETAR existentes na Suíça, no prazo de 20 anos. Foi definida uma lista de 12 substâncias indicadoras da eficiência desses tratamentos avançados, que devem ser reduzidas em média mais de 80% entre afluente bruto e efluente tratado, Anexo B. Estas substâncias foram escolhidas devido ao seu uso generalizado e ao facto de não serem facilmente biodegradáveis e, por isso, normalmente não serem bem removidas durante os tratamentos biológicos convencionais (Götz et al., 2015). A nova proposta de reformulação da Diretiva de Tratamento de Águas Residuais Urbanas da UE adota este mesmo conjunto de substâncias indicadoras, para a monitorização e avaliação da eficiência dos tratamentos das águas residuais urbanas, no que diz respeito aos micropoluentes (Comissão Europeia, 2022c).

Na primeira ETAR onde a ozonização foi aplicada em larga escala alcançou-se uma redução média superior a 90% no conjunto das substâncias indicadoras. O custo total da implementação deste processo nessa ETAR correspondeu a um acréscimo de 10% no custo de tratamento por m³ de água tratada (Bourgin et al., 2018). Em junho de 2021, um total de 12 ETAR suíças já procediam a tratamento terciário – 5 por ozonização, 6 por filtração por carvão ativado, e 1 por combinação dos dois processos (*VSA-Plattform Verfahrenstechnik Mikroverunreinigungen*, n.d.).

O projeto *NEREUS Cost Action*, projeto financiado pela UE, visou a melhoria e a valorização da reutilização das águas residuais, tendo decorrido de 2014 a 2018. Teve como principal objetivo desenvolver uma rede multidisciplinar para determinar quais dos desafios relacionados com a reutilização de águas residuais são os mais preocupantes no que diz respeito à saúde pública e à proteção ambiental, e como podem ser superados. Pretendeu ser uma plataforma para a consolidação dos dados e padronização dos métodos de aferição dos riscos associados à reutilização da água, nomeadamente através do desenvolvimento de técnicas normalizadas para a avaliação da qualidade da água no que se refere aos poluentes emergentes, incluindo bactérias resistentes a antibióticos e genes de resistência antibacteriana (Goldenman, 2017; *Nereus Cost Action*, 2019). Deste projeto resultou um conjunto de recomendações para suporte de uma futura regulamentação a implementar na UE, e propostas de medidas de monitorização, incluindo uma lista de substâncias a serem incluídas nos programas de monitorização das ETAR, para avaliar o desempenho dos processos de tratamento de água na redução dos poluentes, Anexo C (Norman & Water Europe, 2019).

Outro projeto de grande relevância neste contexto foi o projeto NOR-WATER, cofinanciado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER) através do programa de cooperação Interreg V-A Espanha Portugal (POCTEP) 2014-2020. Este projeto envolveu entidades portuguesas e galegas, incluindo agências para o ambiente, empresas de gestão de recursos hídricos, universidades e autarquias. Teve como objetivos gerais a identificação dos principais poluentes emergentes e das suas fontes nas bacias do Norte de Portugal e da Galiza, e o desenvolvimento e implementação de ferramentas multidisciplinares para o estudo destes compostos e dos seus produtos de transformação e mitigação dos seus impactos. Este projeto pretendeu também avaliar a eficácia das ETAR na eliminação de poluentes emergentes e desenvolver técnicas para melhorar os sistemas de tratamento, de modo a aumentar essa eficácia (Santos & Neuparth, 2022).

Na fase inicial do projeto identificaram-se as fontes de poluentes emergentes e foram definidas quais as áreas geográficas a estudar, selecionando-se 39 pontos de amostragem (8 no rio Lima, 2 no rio Ave, 1 no rio Cávado, 9 no rio Minho, 9 na ria de Vigo, e 9 ETAR) (Cobas & INTECMAR, 2022).

Posteriormente, procedeu-se à triagem dos poluentes emergentes considerados prioritários, selecionando-se 343 compostos para pesquisa e quantificação, tendo em conta os critérios PBT (persistência, bioacumulação e toxicidade). As amostras obtidas em 2 campanhas, realizadas em março e julho de 2020, foram analisadas por LC-MS, tendo sido identificados 156 contaminantes. Destes, foram escolhidos 52 compostos para estudo, entre aqueles que foram detetados com maior frequência nas amostras e os que apresentavam elevadas persistência e mobilidade. Para a análise quantitativa destes 52 compostos foram efetuadas 3 novas campanhas, em abril, julho e outubro de 2021, desta vez em 21 pontos de amostragem em águas superficiais e nos afluentes e efluentes de 6 ETAR. No que diz respeito às ETAR, os cinco compostos que apresentaram concentrações mais elevadas no afluente, com concentrações médias entre 30 µg/L e 110 µg/L, foram o Xileno sulfonato, um surfactante; a Metformina, um fármaco antidiabético; o Acetaminofeno, analgésico e antipirético, mais conhecido como Paracetamol; o Acessulfamo, um edulcorante; e a Cafeína. Outros 10 compostos foram detetados em concentrações médias superiores a 1 µg/L, entre eles, cinco medicamentos ou metabolitos, um retardante de chamas e um repelente de insetos. De realçar que a maioria dos compostos analisados foram detetados em todas as amostras analisadas (frequências de deteção de 100%) (Rodil, 2022), Anexo D.

Os compostos em estudo apresentaram percentagens de eliminação pelas ETAR muito variadas, verificando-se que alguns compostos foram quase totalmente eliminados, enquanto outros não sofreram redução de concentração. Os cinco compostos determinados em maiores concentrações apresentaram taxas de remoção média superiores a 90%, com a exceção da Metformina, que apresentou uma percentagem de remoção de cerca de 80%. Apesar de bons níveis de eliminação, devido à sua elevada presença nos afluentes das ETAR, estes compostos estão entre os que aparecem em concentrações superiores nas águas superficiais, à exceção do Acetaminofeno, cuja percentagem de eliminação pelas ETAR foi próxima de 100%. Vários compostos apresentaram concentrações nas águas superficiais que ultrapassam o PNEC, nomeadamente os medicamentos Metformina, Diclofenac, e Venlafaxina e o herbicida Propanil (Rodil, 2022).

Os estudos ecotoxicológicos com peixes-zebra, realizados em amostras de águas superficiais recolhidas nas duas primeiras campanhas, revelaram que, apesar de não se verificar mortalidade, foram observadas anomalias nos embriões de peixe-zebra em quatro rios (Lima, Ave, Cávado e Minho) (Neuparth et al., 2022).

O projeto incluiu ainda o desenvolvimento de tecnologias avançadas de tratamento terciário de águas residuais urbanas, à escala laboratorial, com vista à remoção dos poluentes emergentes, utilizando três tipos de reatores distintos para aplicar processos de ozonização, processos de oxidação avançados e combinados com filtração por membranas. Estes tratamentos foram eficazes para a maioria dos 19 compostos avaliados: 4 compostos perfluorados, um retardante de chama, o herbicida Diurão, um repelente de insetos (DEET), 2 edulcorantes (Acessulfamo e Sacarina), e 10 medicamentos (5 antihipertensores: Valsartan, Irbersartan, Lorsartan, Atenolol e Bisoprolol; 2 hormonas: 17-beta-estradiol e 17-alpha-etilenoestradiol; o anti-epilético Carbamazepina e um seu metabolito; e o anti-inflamatório Diclofenac). À exceção dos perfluorados e dos edulcorantes, todas as substâncias foram removidas em mais de 80% (Vilar, 2022).

Os resultados finais deste projeto, em todos os âmbitos, foram apresentados em março de 2022 (NOR-WATER, 2022).

4. O tratamento terciário

Os tratamentos convencionais, que integram o tratamento preliminar, tratamento primário e tratamento secundário, são geralmente eficientes na remoção da matéria orgânica e nutrientes. Contudo, os requisitos de qualidade da água residual tratada são cada vez mais exigentes, quer para permitir a sua reutilização, quer para proteger o meio recetor, o que obriga a considerar a implementação de processos de tratamento mais avançados que o tratamento secundário.

Frequentemente a necessidade de implementar um tratamento terciário é devida ao facto de as águas recetoras poderem sofrer fenómenos de eutrofização ou de serem suscetíveis de sofrer eutrofização resultante do excesso de nutrientes nos efluentes descarregados em meio hídrico. Neste contexto, o Decreto-Lei nº 152/97 determina que a descarga de águas residuais urbanas com origem em aglomerados com um e.p. superior a 10000 em zonas sensíveis sujeitas a eutrofização apenas pode ser licenciada quando o efluente é submetido a tratamento mais avançado que o tratamento secundário, satisfazendo requisitos mais rigorosos para o fósforo total e azoto total (Ministério do Ambiente, 1997). Se a descarga das águas tratadas ocorrer próximo de águas balneares, pode ser necessário proceder à desinfecção da água tratada para a redução de microrganismos potencialmente patogénicos. Por vezes, o teor de sólidos suspensos é excessivo, obrigando à sua redução, nomeadamente através de métodos de filtração. O tratamento terciário pode ainda ser necessário para a remoção de substâncias contaminantes, como é o caso dos poluentes emergentes.

Nas últimas décadas, diferentes tecnologias têm sido estudadas para tratamento terciário das águas residuais, dependendo dos requisitos desejados para o efluente final. Podem ser uma extensão dos tratamentos convencionais biológicos para remover nutrientes ou envolver técnicas de desinfecção ou separação físico-química. Algumas são amplamente utilizadas, como a adsorção, a filtração e a ozonização, outras, apesar de promissoras e particularmente eficazes na remoção de poluentes persistentes, ainda se encontram em desenvolvimento, como é o caso dos processos avançados de oxidação (técnicas eletroquímicas, fotocatalíticas, etc.), ou dos bioreatores por membrana, que combinam processos biológicos e membranares. Em seguida, descrevem-se resumidamente os processos de tratamento terciário mais aplicados atualmente, dedicando uma secção mais detalhada à filtração granular, processo utilizado no sistema em estudo no presente trabalho.

4.1. Técnicas de desinfecção

Apesar de grande parte dos microrganismos indesejados ser eliminada pelas fases de tratamento anteriores, podem ser necessários mecanismos adicionais de desinfecção. Os mais utilizados são a cloração, a ozonização e a radiação ultravioleta.

A cloração, ou seja, a aplicação de cloro como agente desinfetante, quer na sua forma elementar (Cl_2) ou na forma de hipoclorito de cálcio ou de sódio (NaOCl e Ca(OCl)_2 , respetivamente), é uma tecnologia que é aplicada há mais de um século (Associated Engineering, 2003). Apesar de ser ainda muito utilizada em todo o mundo, principalmente por ser uma técnica simples e estar associada a menores custos, a cloração tem vindo a ser substituída pelos tratamentos de ozonização e pela radiação ultravioleta, de forma a evitar o impacto dos produtos de cloração no meio ambiente (Qasim & Guang, 2018a). De facto, para além de o cloro residual apresentar toxicidade para os organismos aquáticos, a desinfecção por cloro pode gerar subprodutos tóxicos, como os trihalometanos, e contribuir para a difusão de genes de resistência antimicrobiana, como indicam estudos recentes (Ghernaout & Elboughdiri, 2020).

A ozonização, processo de oxidação química que utiliza o ozono (O_3), tem vindo a ser cada vez mais utilizada. Sendo um processo de oxidação, para além de efetuar a desinfecção, a ozonização também promove a degradação total ou parcial de poluentes emergentes e de contaminantes orgânicos, permitindo reduções de CQO superiores a 30% (Iakovides et al., 2019; Paraskeva & Graham, 2002). Contudo, durante o processo de ozonização podem ser formados subprodutos potencialmente perigosos, como o bromato, que exigem um tratamento adicional para a sua eliminação (Lim, Shi, von Gunten, & McCurry, 2022). A ozonização é um dos processos utilizados atualmente em várias ETAR da Suíça, sendo reportadas remoções da ordem dos 60% ou superiores para um elevado número de poluentes emergentes (média de 75% em 74 substâncias) (Götz et al., 2015). Também em Almeria, Espanha, a ozonização é aplicada há vários anos ao efluente de uma ETAR urbana, para posterior utilização na irrigação de mais de 3000 hectares de produção hortícola em estufas (Martínez et al., 2011).

A radiação ultravioleta provoca alterações nos ácidos nucleicos dos microrganismos, inibindo a sua capacidade de reprodução, e consequentemente, de infeção (Crittenden et al., 2012). A irradiação com ultravioleta é efetuada geralmente no comprimento de onda de

254 nm, uma vez que é neste comprimento de onda que a radiação se mostra mais eficiente na destruição das estruturas celulares. É considerada uma tecnologia muito segura por não implicar a adição de produtos químicos, e não serem conhecidos quaisquer subprodutos tóxicos deste processo (Davis, 2020). A desinfecção por radiação ultravioleta tem também a vantagem de a sua eficácia ser relativamente insensível a fatores como pH e temperatura. Para além disso, a radiação ultravioleta é eficaz na inativação de oócitos de *Cryptosporidium Parvum*, que apresentam resistência à desinfecção química, nomeadamente à cloração (Adeyemo et al., 2019). Porém, a sua eficácia na remoção de poluentes emergentes parece ser muito limitada, e muito inferior à ozonização (Ribeiro et al., 2015). É de referir ainda que alguns organismos apresentam uma capacidade de se regenerar após o tratamento por radiação ultravioleta, reparando os danos causados pela radiação (Crittenden et al., 2012; Qasim & Guang, 2018a). A desinfecção das águas residuais por radiação ultravioleta é atualmente usada amplamente nos Estados Unidos e na Europa. Em Portugal, a ETAR de Gaia Litoral e a ETAR de Beirolas são exemplos de aplicação da radiação ultravioleta como tratamento terciário, procedendo-se à reutilização das águas residuais após este tratamento. A ETAR do Coimbrão também apresenta tratamento terciário, com uma primeira etapa de filtração em filtros de areia, seguindo-se a desinfecção por radiação ultravioleta, uma vez que a descarga final do efluente se localiza perto da foz do rio Lis, onde há uma zona balnear (Valente, 2013).

4.2. Técnicas de separação

De entre o conjunto de técnicas de separação utilizadas no tratamento terciário destacam-se a precipitação química, a adsorção e a filtração.

A precipitação química, no âmbito do tratamento de águas residuais urbanas, é aplicada usualmente para diminuir a concentração de fósforo, que nas águas residuais se encontra geralmente na forma HPO_4^{2-} , e envolve a adição de cloreto férrico (FeCl_3), sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) ou hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) (Davis, 2020). Os iões de carga positiva reagem com o fósforo presente na água, formando precipitados insolúveis, que podem ser removidos por sedimentação ou flotação. O hidróxido de cálcio é atualmente pouco usado, uma vez que provoca um aumento substancial de lamas (Weiner, 2013).

A adsorção é um dos métodos usado frequentemente no tratamento terciário de águas residuais, sendo o carvão ativado um dos adsorventes mais utilizados. Neste processo de

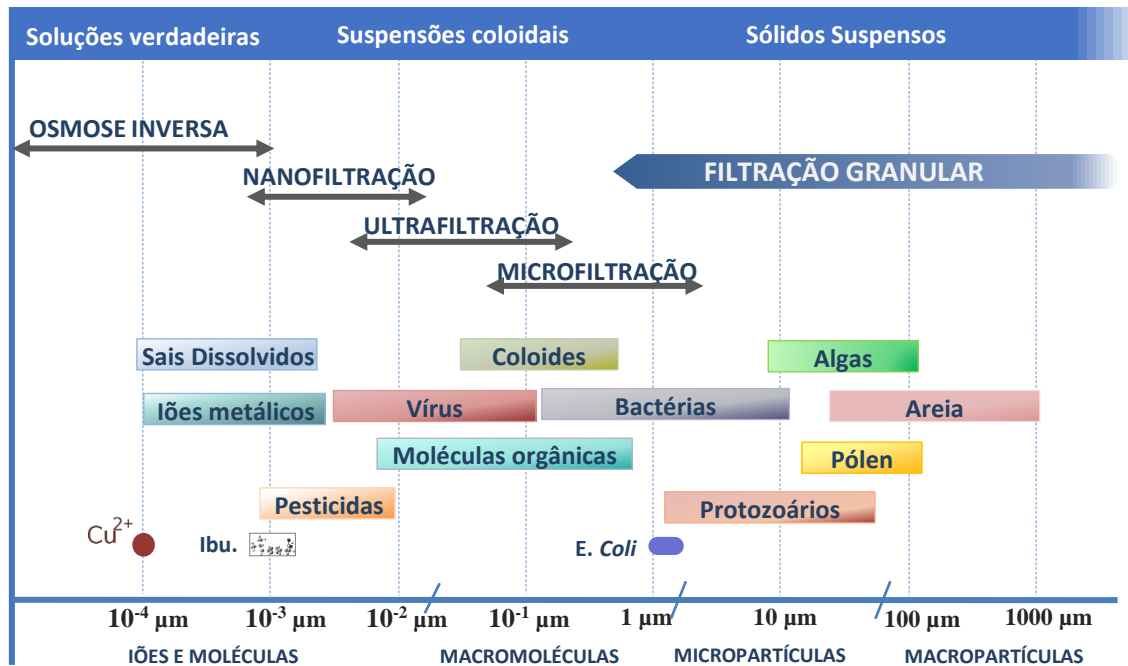
separação, os compostos contaminantes aderem à superfície do material adsorvente, por atração eletrostática ou interações químicas. A adsorção é eficaz na remoção de metais e vários compostos orgânicos, incluindo poluentes emergentes. Contudo, este processo exige a regeneração do adsorvente, que pode ser complexa e dispendiosa. Parâmetros como o pH e temperatura têm grande impacto na eficiência do processo de adsorção (Crittenden et al., 2012). A adsorção com carvão ativado em pó é utilizada em várias ETAR suíças, registando-se remoções médias de 79% num grupo de 76 substâncias, das quais se destacam a Carbamazepina (91% de remoção), o Diclofenac (90%), o Diurão (99%), o Atenolol (94%) e a Ciprofloxacina (91%) (Götz et al., 2015).

A filtração pode ser definida como um processo de separação de substâncias sólidas, líquidas ou gasosas, dissolvidas ou em suspensão num fluido, pela passagem desse fluido através de um meio permeável (filtro). A eficiência do processo de filtração é significativamente melhorada se antecedido de coagulação/floculação, que reduz a carga superficial das partículas, facilitando a aglomeração e a retenção das partículas pelos filtros.

Os filtros são normalmente constituídos por um meio onde se pretende que as partículas em suspensão fiquem retidas. A retenção das partículas pode ocorrer à superfície do meio filtrante, como acontece na filtração por membranas, ou no seu interior, ao longo do leito do meio filtrante, em profundidade, como é o caso da filtração granular.

As tecnologias de filtração por membranas utilizam uma membrana como barreira entre duas fases que limitam seletivamente o movimento de componentes entre elas. Têm tido um desenvolvimento e aplicação crescente nas duas últimas décadas. As mais utilizadas estão dependentes de pressão hidráulica para promover a separação, e podem ser divididas em quatro tipos – microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa. Estes processos diferem essencialmente no tamanho do poro da membrana (de 10 μm a 0,1 nm), e nos correspondentes valores de pressão exigidos (de 1 bar a 75 bar). A desvantagem destes processos, para além dos elevados custos e consumo de energia, é a colmatação das membranas, que pode ser irreversível (Ezugbe & Rathilal, 2020). Algumas ETAR em Portugal, nomeadamente as de Alcântara e de Beirolas, utilizam técnicas de filtração por membranas (microfiltração e ultrafiltração) para possibilitar a reutilização da água residual tratada para rega.

A Figura 4.1 esquematiza a distribuição do tamanho das partículas e a gama de remoção dos vários processos de filtração.



Legenda: Ibu. – Ibuprofeno

Figura 4.1 – Distribuição do tamanho das partículas e gama de remoção dos processos de filtração (adaptado de Weiner, 2013)

4.3. Filtração granular

Tradicionalmente, os filtros utilizados no processo último de depuração de águas residuais contêm areia, ou outro material granular (antracite, zeólito, etc.), e a retenção das partículas é feita em profundidade. O processo de filtração granular é utilizado principalmente para a redução do material particulado em suspensão na água. Apesar da crescente utilização da filtração por membranas no tratamento terciário, a filtração granular continua a ter aplicação, por ser mais económica, e poder complementar outros processos. Por exemplo, pode ser utilizada como tratamento prévio aos processos membranares, para a remoção de sólidos suspensos que possam causar dano à integridade das membranas, que são muito dispendiosas; pode também anteceder o processo de desinfecção, reduzindo a presença de sólidos suspensos, que diminuem a eficácia da desinfecção, por servirem de barreira aos microrganismos.

Os filtros podem ser constituídos por um único meio filtrante (monocamada), ou por duas ou mais camadas de diferentes meios filtrantes (multicamada). O processo de filtração pode ser efetuado por gravidade ou sob pressão, e o sentido do fluxo pode ser ascendente ou descendente, sendo este último o mais comum (International Water Association, 2022). Os filtros podem ainda ser divididos em dois grupos, dependendo da velocidade do fluxo – os filtros lentos, com uma velocidade de fluxo de 0,08 a 0,5 m/h; e os filtros rápidos, em que a velocidade de fluxo típica é superior a 7 m/h (Crittenden et al., 2012). Estes últimos são os mais utilizados atualmente.

O processo de filtração é complexo e pode envolver diferentes mecanismos, como a peneiração, a adsorção, a sedimentação ou a atração eletrostática, que podem ocorrer simultaneamente (Sparks & Chase, 2016). Nos filtros lentos, para além da peneiração, mecanismo dominante neste tipo de filtros, há ainda a considerar a biodegradação que ocorre essencialmente numa camada que se forma na superfície do filtro, designada por “*schmutzdecke*”. Nos filtros rápidos, a velocidade do fluxo é demasiado elevada para o mecanismo de biodegradação ser relevante, e os contaminantes são removidos em toda a profundidade do meio filtrante.

Na filtração granular em profundidade, as partículas retidas podem ser muito mais pequenas do que os grãos do meio filtrante, como se observa na Figura 4.2. A contribuição de cada mecanismo no processo de filtração depende da natureza da água e do seu tratamento químico (Brandt et al., 2017). Em geral, o principal mecanismo da filtração em profundidade é a captura superficial, que alguns autores designam por intersecção, em que as partículas aderem ao meio filtrante ou a partículas já capturadas. As partículas de dimensão superior aos poros são retidas por peneiração, mas este mecanismo deve ser minimizado, para evitar que as partículas retidas formem uma camada no topo do leito filtrante (*cake*), limitando a penetração dos contaminantes ao longo da profundidade do leito, e colmatando o filtro. Outros mecanismos intervêm na retenção das partículas, com menos relevância, como a sedimentação (Cescon & Jiang, 2020; Crittenden et al., 2012; Davis, 2020).

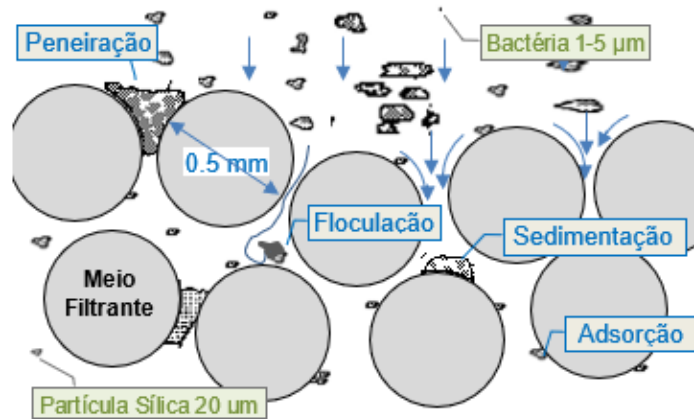


Figura 4.2 – Esquema ilustrativo dos diversos mecanismos de captura num filtro granular (adaptado de Camp, n.d.)

O processo de filtração ocorre em duas fases: a fase de filtração, durante a qual as partículas se acumulam no meio filtrante; e a fase de limpeza, vulgarmente designada por *backwash* ou retrolavagem, durante a qual o material acumulado durante a fase de filtração é removido do meio filtrante, por inversão do sentido do fluxo da água, ocorrendo a regeneração do meio filtrante.

Durante o período inicial da fase de filtração, imediatamente após a limpeza e retorno à operação, e à medida que o filtro retém as partículas, o tamanho dos poros diminui, e a performance do filtro aumenta, no que é designado como *ripening* (amadurecimento) do filtro (Cescon & Jiang, 2020). Como é observado na Figura 4.3, segue-se um período em que a qualidade do filtrado é estável, durante o qual o filtro se encontra totalmente “maduro” e é capaz de reter partículas de menor dimensão. Com o aumento de partículas depositadas, a qualidade do filtrado vai-se deteriorando, a resistência ao fluxo através do meio filtrante aumenta, e verifica-se a passagem crescente de partículas não filtradas (*breakthrough*), sendo necessário proceder à retrolavagem (Crittenden et al., 2012). Na fase de retrolavagem os filtros são lavados por um fluxo de água limpa, que deve possuir uma velocidade suficientemente elevada para conduzir à expansão do leito filtrante e à libertação do material retido, mas que não provoque a perda de meio filtrante. A retrolavagem normalmente ocorre quando a perda de carga ou a turvação do efluente atingem um valor predefinido (Davis, 2020; Tchobanoglous et al., 2003). Por vezes, na retrolavagem, para além da água limpa é utilizado um jato de ar, para melhor fluidizar o leito, e permitir uma libertação mais eficaz das partículas retidas pelo meio filtrante, reduzindo o consumo de água utilizada na retrolavagem.

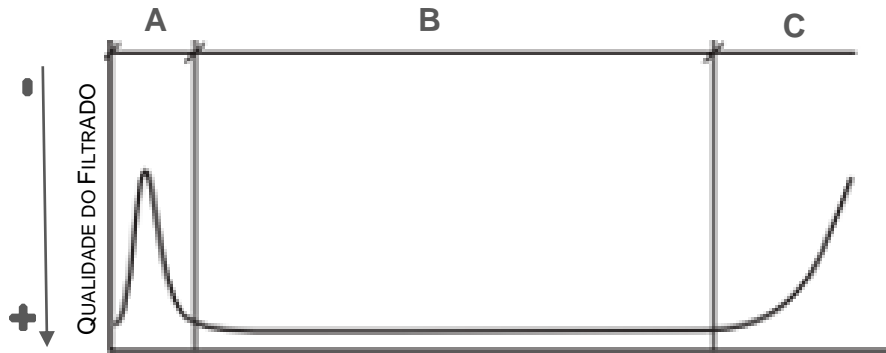


Figura 4.3 – As 3 fases de filtração: A – amadurecimento, B – filtração eficaz, C – *breakthrough* (adaptado de Crittenden et al., 2012)

Na maioria das situações, a água resultante da retrolavagem é encaminhada para os processos de tratamento a montante, decantação primária ou tratamento biológico.

A capacidade de retenção de um filtro depende da profundidade do filtro, e da granulometria, forma e área superficial do meio filtrante. Os meios filtrantes costumam ter uma granulometria entre 0,5 e 2,0 mm, independentemente da constituição do filtro. Os parâmetros mais comumente usados para caracterizar um meio filtrante são o tamanho efetivo e o coeficiente de uniformidade. O tamanho efetivo, representado por d_{10} , corresponde ao percentil 10, isto é, ao diâmetro de grão para o qual 10% do meio é menor, em massa. O coeficiente de uniformidade é d_{60}/d_{10} , isto é, a razão entre o diâmetro do meio para o qual 60% é menor, em massa, e d_{10} (Tchobanoglous et al., 2003). É importante que o meio filtrante apresente um tamanho relativamente uniforme, para permitir que o filtro opere a uma carga hidráulica mais elevada, com uma perda de carga mais baixa. Esta uniformidade resulta em poros significativamente maiores, evitando que a peneiração seja o mecanismo dominante, o que provocaria a rápida colmatação do filtro (Crittenden et al., 2012). O coeficiente de uniformidade deve ser inferior a 1,6, e geralmente situa-se entre 1,3 e 1,5 (Brandt et al., 2017). Outros parâmetros que caracterizam um meio filtrante são a dureza, que deve ser no mínimo de 2,7 na escala de Mohs, para que o meio resista à abrasão e ao desgaste que ocorre durante a retrolavagem do filtro; a porosidade, que corresponde ao quociente entre o volume de vazios e o volume total do meio filtrante; e a gravidade específica, que influencia o fluxo necessário para fluidizar o meio, na retrolavagem (Davis, 2020).

5. O sistema de filtração CAFE e o AFM

O sistema CAFE, produzido pela *Clean Water Wave* (CWW), empresa de tecnologia fundada em 2017, em Edimburgo, é um sistema de filtração para tratamento de água que utiliza um meio filtrante de vidro ativado, o AFM. É um sistema recente, atualmente em fase inicial de comercialização.

A operação do CAFE apresenta um baixo impacto ambiental, por consumir pouca energia, necessitando apenas de uma potência de cerca de 100W, e por dispensar a adição de produtos químicos na maioria das situações (CWW, 2018). O sistema tem um *design* simples, sem partes móveis, e é de fácil manutenção. Não necessita de intervenção humana para o seu funcionamento, executando a retrolavagem de forma automática. A CWW estima um custo de 30 a 100 euros por e.p. para a implementação do sistema, e atribui uma vida útil de mais de 20 anos a todo o sistema, incluindo o filtro e o meio filtrante (Dryden, 2019).

De acordo com a empresa que o desenvolveu, este sistema foi inicialmente concebido com o objetivo principal de fornecer água segura em localizações remotas com acesso limitado a água potável. A CWW afirma que o CAFE é capaz de fornecer água para consumo humano dentro dos parâmetros definidos pelas normas europeias, a partir de quase qualquer tipo de fonte de água, subterrânea ou superficial. Com base na robustez e eficácia do sistema demonstradas em testes efetuados na Escócia, a CWW defende que o CAFE pode ter outras aplicações, como por exemplo no tratamento terciário de águas residuais municipais e de águas provenientes de processos industriais, ou no pré-tratamento em processos membranares de dessalinização, como por exemplo a osmose inversa (CWW, 2018).

O sistema CAFE é comercializado em duas formas: contentorizado e não contentorizado, Figura 5.1. O sistema contentorizado está montado num contentor, com dimensões que permitem o seu transporte num camião semi-reboque. Existem vários modelos, com diferentes capacidades, o que permite a adequação a diversas escalas de operação, Tabela 5.1. Os tanques são produzidos em polietileno de alta densidade, e todos os componentes em contacto com a água cumprem os regulamentos do Reino Unido e dos EUA (DWI Reg 31 e NSF61, respetivamente) (Dryden, 2019).



Figura 5.1 – Sistema contentorizado à esquerda (*Pure Water International, 2022*) e não contentorizado à direita (*Dr. Howard Dryden, 2020*)

Tabela 5.1 – Capacidade de tratamento de água de vários modelos de CAFE

Tipo	Modelo	Capacidade de tratamento (m ³ /dia a 2 m/h)	Referência
Contentorizado	CAFE 250	2,4	(CWW, 2021)
Contentorizado	CAFE 300	3,0	(Pure Water International, 2022)
Contentorizado	CAFE 500	9,4	(CWW, 2021)
Contentorizado	CAFE 600	14	(Pure Water International, 2022)
Contentorizado	CAFE 1000	40	(CWW, 2021)
Contentorizado	CAFE 1200	55	(Pure Water International, 2022)
Não Contentorizado	CAFE 250	2,4	(CWW, 2018)
Não Contentorizado	CAFE 1000	50	(CWW, 2018)

A velocidade de filtração é de cerca de 2 m/h, em qualquer modelo, valor inferior ao valor típico para filtros granulares monocamada, que é de 5 a 7 m/h (Davis, 2020). Uma vez que de um modo geral a eficiência de filtração em profundidade varia inversamente com a velocidade de filtração, a uma velocidade mais baixa corresponderá uma melhor qualidade da água filtrada (Adin, 2022; Williams et al., 2007).

5.1. O funcionamento do sistema CAFE

O sistema CAFE não contentorizado é constituído por dois tanques sobrepostos, interligados por um sifão: um tanque inferior que contém o meio filtrante, que recebe a água a tratar, e

um tanque superior para onde é encaminhada a água filtrada. O sistema é totalmente controlado por um processo de sifão, não sendo necessária a intervenção humana ou computadorização. A limpeza do meio filtrante é executada automaticamente, quando necessário, por meio de uma retrolavagem que é desencadeada devido às diferenças de pressão dentro do corpo do filtro. O sistema requer uma única bomba de circulação, com baixo consumo de energia, e não usa válvulas ou sistemas de controlo. Apresenta-se o esquema do funcionamento do sistema de filtração CAFE na Figura 5.2 (fases de filtração e de retrolavagem).

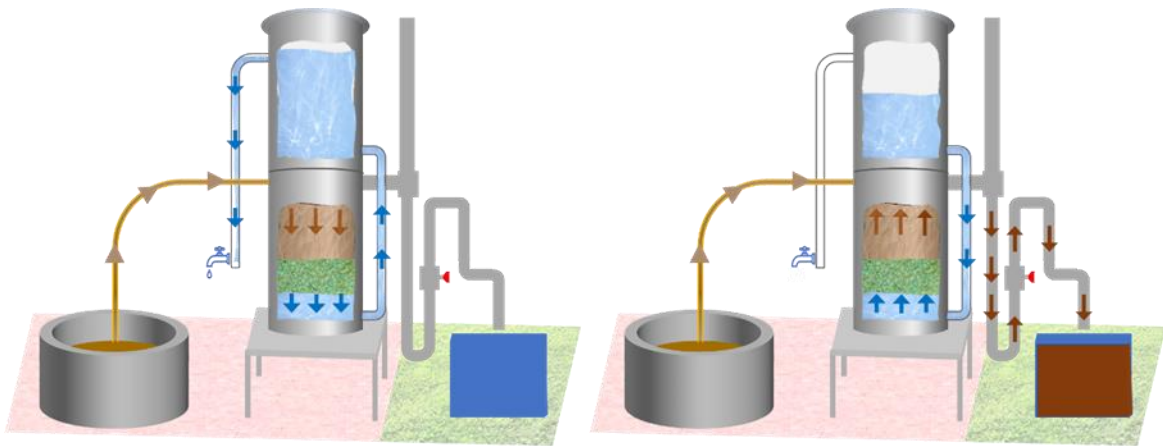


Figura 5.2 – Esquema do circuito da água no processo de filtração (à esquerda) e na retrolavagem (à direita) do sistema de filtração CAFE

A água a tratar é bombeada para o topo do tanque inferior, sendo forçada a passar através do meio filtrante; uma vez filtrada é enviada para o tanque superior, que armazena a água tratada. À medida que o filtro vai colmatando, a quantidade de água que consegue atravessar o meio filtrante é cada vez menor, até que o aumento de pressão desencadeia a paragem da etapa de filtração, e dá-se início à retrolavagem. Nesse momento, o sentido de circulação inverte-se, sendo a água do tanque superior, armazenada durante a fase de filtração, depois de filtrada, enviada para o tanque inferior; depois de atravessar o meio filtrante em sentido inverso, a água resultante é conduzida para os tanques de retrolavagem.

O sistema contentorizado tem um funcionamento semelhante, sendo a diferença mais relevante a existência de um terceiro tanque destinado à água para a retrolavagem, a uma cota superior, que é cheio no início do ciclo (Pure Water International, 2022).

Sendo um sistema de desenvolvimento recente, não existem ainda estudos científicos sobre o desempenho do CAFE publicados por entidades independentes. A CWW e empresas

associadas têm testado este sistema em diferentes contextos, e divulgado alguns resultados, que se apresentam de seguida.

Um dos testes incidiu sobre a aplicação do CAFE no tratamento terciário de águas residuais urbanas, e decorreu de 2019 a 2020, em Bo'ness, na Escócia. O CAFE 1000 não contentorizado foi colocado em operação durante mais de um ano numa entidade independente de testes de novas técnicas depurativas, em escala real, o *Waste Water Development Centre*, gerido pela *Scottish Waters*, empresa nacional de água e saneamento. O sistema foi testado numa estação de tratamento de águas residuais municipal, e o seu desempenho foi avaliado durante 7 semanas, com recolha de amostras duas vezes por semana, que foram analisadas por laboratórios acreditados pela *Scottish Waters*. O meio filtrante utilizado foi o AFM *grade 0*. O número médio de retrolavagens por dia foi de 3. No que diz respeito à análise microbiológica, houve diminuição da concentração das bactérias coliformes, com exceção de 1 resultado; essa redução foi superior a 80%, em 2/3 das amostras. Os resultados seguiram um padrão semelhante para a *E. coli*. Em relação aos SST, houve remoção nas 14 amostras, sendo a redução média de cerca de 50%. Foram ainda avaliados, com resultados favoráveis: CBO (≤ 3 mg/L, 45% remoção média), turvação (51% remoção), 32 compostos semi-voláteis (\leq limite de deteção de 0,2 μ g/L, remoções sempre acima de 38% e algumas vezes superiores a 99%), alumínio (único metal detetado no efluente, 44% remoção), hidrocarbonetos aromáticos policíclicos totais ($\leq 0,1$ mg/L, 41% remoção), e a hormona estrona e1 (67% remoção). Apesar dos valores de remoção obtidos para os diferentes poluentes, é possível concluir que, de modo a permitir a reutilização da água residual, será necessário complementar o tratamento CAFE com um processo de desinfecção que garanta uma maior remoção de coliformes (Dryden, 2019).

Um outro estudo, que decorreu na Escócia em 2021, consistiu na utilização do CAFE 250 contentorizado para tratar água proveniente de uma captação subterrânea que continha arsénio, com uma concentração entre de 20 a 50 μ g/L. Após tratamento prévio com cloreto de ferro (III), o sistema conseguiu reduzir o teor de arsénio para valores inferiores a 10 μ g/L, limite máximo legal para água de consumo humano (Pure Water International, 2021).

5.2. Caracterização e desempenho do AFM

O AFM, um meio de filtração à base de vidro, é fabricado pela *Dryden Aqua Ltd.*, empresa escocesa fundada em 1980. O AFM é um aluminossilicato inerte e amorfo produzido exclusivamente a partir de garrafas de vidro recicladas por um processo de produção sustentável, no que diz respeito à água consumida, proveniente da filtração da água da chuva, e à utilização de energia, produzida por painéis solares. A empresa fabricante refere que este produto obteve certificação de qualidade ISO 9001-2015, para além do seu fabrico deter a certificação de saúde ocupacional e segurança ISO 45001-2018 (Dryden Aqua, 2019b).

O AFM pode substituir diretamente a areia, um dos meios filtrantes mais comuns, e a empresa produtora afirma ter melhor desempenho do que esta, o que é corroborado pela *Scottish Waters* (Dryden Aqua, 2017). A empresa oferece uma garantia mínima de dez anos, mas refere que a vida útil do AFM é de pelo menos 20 anos (Dryden Aqua, 2020b). É atualmente utilizado em mais de três dezenas de países, nos cinco continentes, em diversas aplicações: produção de água potável, torres de refrigeração, tratamento de águas residuais urbanas e industriais, filtração prévia a sistemas de dessalinização, aquacultura, aquários e piscinas (Dryden Aqua, 2019a). Salienta-se a sua aplicação nos sistemas de filtração dos tanques principais do Oceanário de Lisboa, tendo substituído a areia de sílica dos filtros (Dryden Aqua, 2020c).

O vidro que constitui o AFM é processado com o objetivo de otimizar o tamanho e a forma das partículas. É exposto a um processo de ativação química e térmica, em três fases, que altera a sua estrutura a nível molecular, aumentando a área superficial 300 vezes, até valores da ordem dos $1\,000\,000\text{ m}^2/\text{m}^3$, de forma a alcançar um desempenho superior na filtração mecânica e eletrostática, e nas reações de catálise e adsorção (Dryden Aqua, 2019b, 2022). Durante o processo de ativação é controlada a carga das partículas, que pode ser negativa, positiva ou neutra, conforme os objetivos desejados.

São predominantemente utilizadas garrafas verdes e castanhas, uma vez que os vidros destas cores possuem as propriedades químicas e estruturais mais adequadas para o processo de ativação. Na Tabela 5.2 apresenta-se a composição química do AFM, verificando-se que é composto maioritariamente por óxidos de silício (sílica), sódio e cálcio, com percentagens de 72%, 13% e 11%, respetivamente.

Tabela 5.2 – Caracterização química do AFM (adaptado de Dryden Aqua, 2020b)

Composição (óxidos)	Percentagem +/- 10%	Composição (óxidos)	Percentagem +/- 10%
Silício	72	Cálcio	11
Magnésio	2	Lantânio	1
Sódio	13	Cobalto	0,016
Alumínio	1,5	Chumbo	< 0,005
Antimónio	< 0,001	Mercurio	< 0,0005
Arsénio	< 0,0001	Titânio	< 0,1
Bário	0,02	Rubídio	< 0,05
Cádmio	< 0,0001	Irídio	< 0,05
Crómio	0,15	Platina	< 0,0001
Ferro	0,15	Manganês	0,1
Inorgânicos não definidos	< 0,0005	Orgânicos não definidos	< 0,0005

A superfície ativada do AFM é esterilizante, prevenindo o crescimento das bactérias e a formação de biofilme, porque contém óxidos de metais que dissociam o oxigénio, formando espécies reativas de oxigénio – O_2^{\bullet} , H_2O_2 , OH^{\bullet} , que criam uma zona de alto potencial de oxidação, Figura 5.3. O *stress* oxidativo promove a morte celular dos microrganismos, quer por destruição da parede celular, quer por disrupção do DNA, RNA ou biomoléculas importantes (Seixas et al., 2022). A colonização bacteriana prejudica o desempenho da filtração, porque o desenvolvimento de biofilme favorece a formação de canais preferenciais que permitem a passagem das partículas através do leito do filtro (*channeling*), sem que estas sejam retidas (WRAP, 2006).

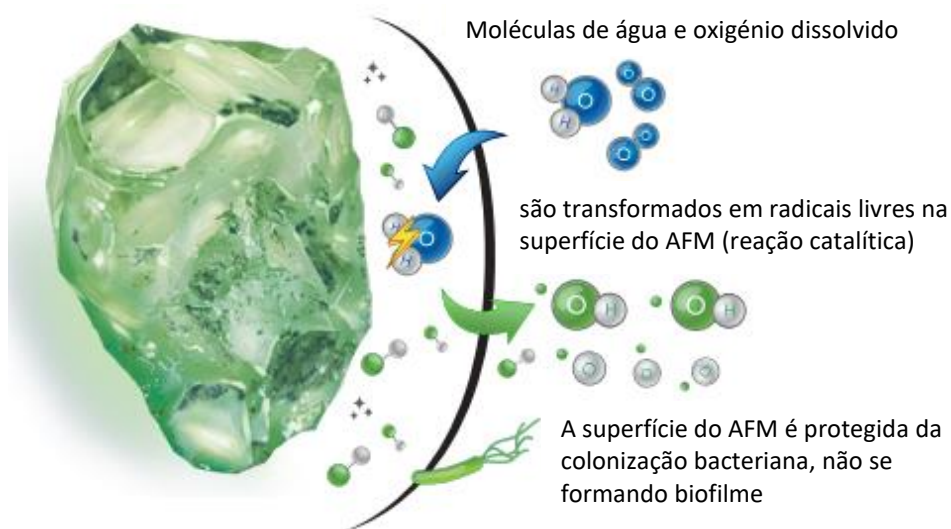


Figura 5.3 – Mecanismo que ocorre na superfície do AFM (adaptado de Dryden Aqua, 2020a)

Recentemente foi comercializado um novo tipo de AFM – o AFM[®] ng (ng - *next generation*), com uma superfície hidrofóbica, não polar, e carga neutra, desenvolvido com o objetivo de melhorar a adsorção de matéria orgânica e microplásticos. O AFM[®] ng é comercializado em duas granulometrias – *grade 1* (0,4 - 0,8 mm) e *grade 2* (0,7 - 2,0 mm) (Dryden Aqua, 2020b).

Na Tabela 5.3 apresentam-se algumas especificações do AFM, consoante a sua granulometria.

Tabela 5.3 – Especificações do AFM (adaptado de Dryden Aqua, 2020b)

Especificação	Grade 0	Grade 1	Grade 2	Grade 3	
Tamanho da partícula	0,25 – 0,5 mm	0,4 – 0,8 mm	0,7 – 2,0 mm	2,0 – 4,0 mm	
Tamanho efetivo (expresso como d10)	0,25 mm	0,42 mm	0,82 mm	2,2 mm	
Coefficiente de uniformidade (d60/d10)	1,5				
Proporção	2:2,4				
Porosidade (%)	não compactado	50	44	42	43
	compactado	40	38	37	37
Densidade aparente do leito não compactado	1,20 kg/L	1,32 kg/L	1,38 kg/L	1,41 kg/L	

Vários estudos técnicos e científicos analisaram a eficiência do AFM quando comparado com outros meios de filtração, nomeadamente com a areia. Na generalidade, verifica-se que o AFM apresenta bom desempenho, dependendo da granulometria usada e das características das águas a tratar, apresentando alguma versatilidade relativamente aos poluentes que é capaz de remover.

A WRAP (*The Waste and Resources Action Programme*), uma empresa britânica sem fins lucrativos, financiada por entidades governamentais do Reino Unido e pela UE, envolvida na promoção da sustentabilidade e da economia circular, conduziu, entre novembro de 2004 e julho de 2005, ensaios piloto e à escala real para averiguar se meios filtrantes à base de vidro reciclado poderiam substituir a areia, na remoção de sólidos suspensos. Para isso, a empresa comparou a eficiência desses meios com a areia, no tratamento terciário de águas residuais de uma ETAR doméstica no Yorkshire (10 000 e.p.), de uma fábrica de papel, e de uma fábrica de processamento de produtos alimentares.

Numa primeira fase, os ensaios piloto testaram o AFM de granulometria 0,5-1,1 mm, três granulometrias de vidro reciclado – grosseiro (1,5-2,5 mm), médio (0,5-1,5 mm), e fino (0,2-1,0 mm), e areia de granulometria 1-2 mm. Estes testes foram efetuados em cada local, em cinco filtros com diâmetro 0,2 m e altura de 0,9 m, cada um contendo cerca de 20 kg de um dos meios filtrantes em estudo, num processo de filtração a operar com um caudal de 0,3 m³/h. A avaliação do desempenho dos meios filtrantes foi feita através da determinação da quantidade de efluente que o filtro era capaz de tratar antes de ser necessário uma retrolavagem, e da massa total de sólidos removidos durante esse período. No caso da água residual tratada na ETAR doméstica, os valores de SST, antes da passagem nos meios filtrantes, variaram entre 18,0 e 45,0 mg/L, com uma média de 34,1 mg/L; e os valores de CQO variaram entre 51,0 e 143,0 mg/L, com uma média de 102,5 mg/L. Verificou-se que o vidro de granulometria fina colmatou depois de processar apenas 15 m³ de efluente, tendo removido 290 g de sólidos suspensos (pior desempenho); enquanto o vidro médio conseguiu tratar 55 m³ de efluente, removendo 860 g de sólidos suspensos, antes de colmatar (melhor desempenho). O AFM e vidro grosseiro apresentaram um desempenho intermédio; e a areia deteve o segundo pior desempenho, tanto no que diz respeito à quantidade de sólidos suspensos removidos, como relativamente ao volume de água tratada, antes de ser necessário efetuar a retrolavagem, Tabela 5.4 (WRAP, 2006).

Tabela 5.4 – Desempenho dos cinco meios filtrantes baseado na remoção de sólidos suspensos antes da retrolavagem, no período de 26/11/05 a 17/01/05, na ETAR doméstica (adaptado de WRAP, 2006)

Meio Filtrante	Volume Filtrado antes da retrolavagem (m ³)	Sólidos removidos (kg)
Vidro médio	55	0,86
AFM	45	0,78
Vidro grosseiro	50	0,65
Areia	35	0,35
Vidro fino	15	0,29

Relativamente à remoção de CQO pelos vários meios filtrantes, conclui-se que a areia removeu 8,4% de CQO, enquanto os meios de vidro removeram mais do dobro deste valor, tendo o vidro grosseiro apresentado o valor máximo de redução (28,9%).

No caso da fábrica de papel, as águas residuais do processo de produção, após o tratamento secundário, apresentavam teores de SST entre 31 e 267 mg/L, e de CQO entre 363 e

1287 mg/L. À semelhança dos resultados obtidos na instalação da ETAR doméstica, verificou-se que o vidro fino colmatou mais rapidamente, e que os restantes meios trataram volumes comparáveis antes de ser necessário a retrolavagem. O AFM evidenciou-se como o meio mais eficiente na remoção de SST, conseguindo valores superiores em 33%, em relação à areia. A remoção de CQO foi baixa em todos os meios, apresentando valores de cerca de 2%.

Por último, no estudo do sistema CAFE aplicado à água residual tratada na ETAR da fábrica de produtos alimentares, os resultados não foram conclusivos, provavelmente devido às características do efluente a tratar, nomeadamente à concentração elevada de SST e CQO, que mesmo depois do tratamento secundário não atingiram valores aceitáveis para o sistema de filtração.

Na segunda fase do estudo, no ensaio à escala real, procedeu-se à comparação do desempenho do vidro reciclado de granulometria média (0,5-1,5 mm), por ter sido o meio de vidro que apresentou o melhor desempenho, com a areia. Os resultados obtidos indicaram que o desempenho dos dois meios filtrantes, areia e vidro, foi equivalente durante a filtração das águas residuais das ETAR doméstica (remoção média de 70% de SST) e da indústria de papel (remoção entre 50% e 60% de SST). Na ETAR doméstica, o filtro com vidro tratou um volume de água cerca de 10% superior ao tratado no filtro com areia. Na fábrica de produtos alimentares, onde foi apenas ensaiado o filtro de vidro, a eficiência de remoção média (40%) foi inferior à obtida nas outras ETAR.

Mais recentemente, o IFTS (*Institut de la Filtration et des Techniques Séparatives*), um centro de investigação acreditado, desenvolveu estudos de filtração com diferentes meios filtrantes – AFM de três granulometrias (AFM *grade* 0, AFM *grade* 1 e AFM *ng grade* 1), areia de quartzo (areia Leighton Buzzard, de alta qualidade, granulometria de 0,5-1,0 mm) e seis tipos de filtros de vidro existentes no mercado. A velocidade de filtração foi de 20 m/h. Foram avaliados índices como a eficiência de remoção de partículas consoante o tamanho, a estabilidade de retenção das partículas filtradas e a eficiência de retrolavagem, segundo procedimentos ISO, em meios filtrantes novos. Os testes foram efetuados injetando partículas ISO CTD (*Coarse Test Dust*) na água a processar e não foi utilizada floculação, ou seja, não se promoveu a agregação das partículas antes da passagem pelos filtros (Dryden Aqua, 2019b).

Verifica-se que o AFM apresenta melhor desempenho relativamente à eficiência de remoção de partículas, qualquer que seja o tamanho das partículas a partir de 1 μm . O AFM *grade 0* e o AFM *ng grade 1* atingem uma eficácia de remoção de 95%, ou superior, para as partículas acima de 1 μm ; o AFM *grade 1* atinge esta eficácia para as partículas acima dos 4 μm ; enquanto os filtros de areia ou outros filtros de vidro só conseguem esta eficácia para partículas acima dos 20 μm (Dryden Aqua, 2019b), Figura 5.4.

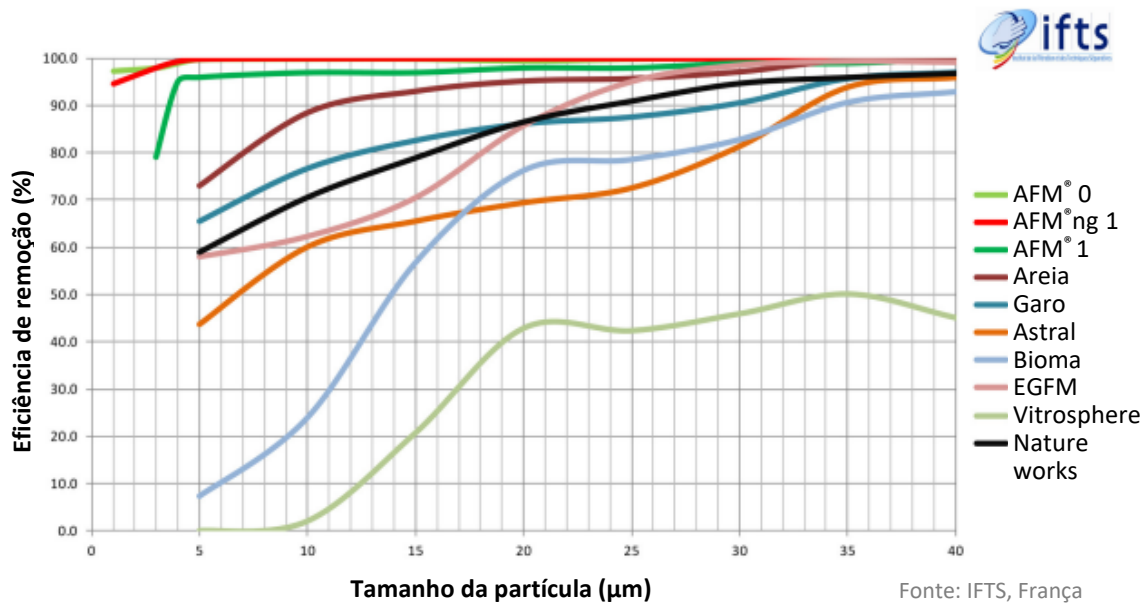


Figura 5.4 – Desempenho na filtração em função do tamanho das partículas (adaptado de Dryden Aqua, 2019b)

A estabilidade de retenção das partículas filtradas foi testada, uma vez que ao longo do processo de filtração ocorre um aumento de pressão no filtro, que pode originar a libertação de partículas já retidas. O registo dos valores de pressão em função da massa de partículas injetadas permite avaliar se ocorreu essa libertação, que se manifestará pela queda e instabilidade da pressão. Verificou-se que o AFM *grade 0* e a areia apresentam um crescimento gradual e constante da pressão, demonstrando boa estabilidade. O AFM *grade 1* e os meios de vidro EGFM e Astral apresentaram uma menor estabilidade, em particular o EGFM e o Astral. Os meios de vidro Garo, Bioma e Vitrosphere apresentam valores de pressão constantes durante o período de ensaio, o que se pode relacionar com a menor eficiência destes meios, pois não havendo retenção da maior parte das partículas, não ocorre aumento de pressão na carga ensaiada (Dryden Aqua, 2019b), Figura 5.5.

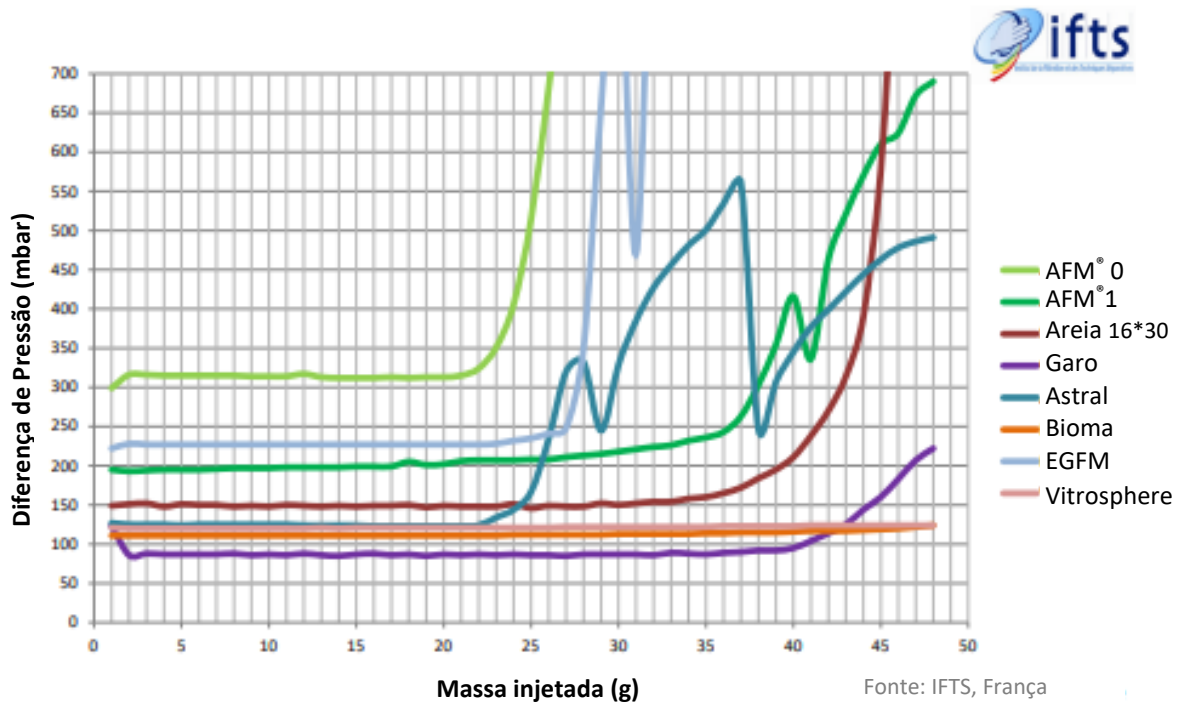


Figura 5.5 – Diferença de pressão em função da massa injetada (adaptado de Dryden Aqua, 2019b)

A eficiência da retrolavagem foi igualmente avaliada, medindo a quantidade de partículas removidas do meio filtrante. Ao fim de quatro minutos de retrolavagem o AFM *grade 0* apresentou uma eficiência de 100%, e o AFM *grade 1*, uma eficiência de 97%. Em relação a este parâmetro, a areia apresentou também bons resultados, com uma eficiência da ordem dos 98% ao fim de apenas dois minutos de retrolavagem. Os outros meios filtrantes apresentaram pior desempenho (Dryden Aqua, 2019b), Figura 5.6.

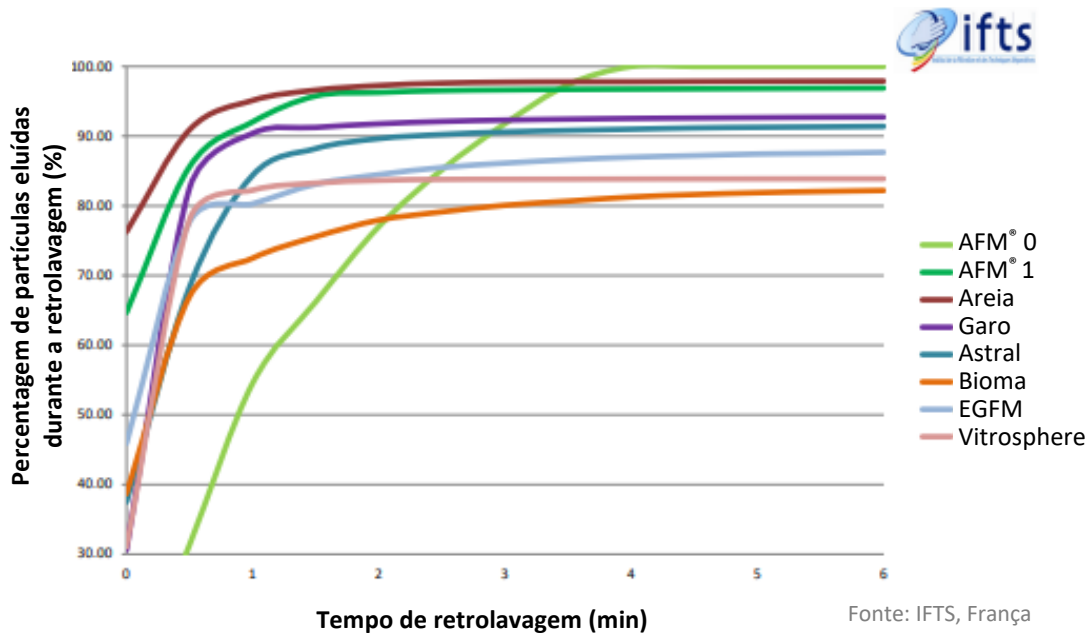


Figura 5.6 – Eficiência da retrolavagem em função do tempo de retrolavagem (adaptado de Dryden Aqua, 2019b)

Os resultados deste estudo levam a concluir que a eficiência de remoção de partículas pelo AFM é superior à da areia e à dos restantes meios de vidro, superioridade essa mais evidente para partículas de menor dimensão. O AFM mostrou ser o único meio capaz de remover partículas abaixo dos 5 μm .

Kim *et al.* (2021) avaliaram o AFM *grade 1* e dois tipos de areia (0,20-0,25 mm e 0,45-0,70 mm) em ensaios de coluna, em laboratório, como solução de pré-tratamento em processos de dessalinização por desionização capacitiva, para evitar o problema da colmatação dos elétrodos pela matéria orgânica e inorgânica. Os autores concluíram que o desempenho do AFM é superior ao desempenho dos dois tipos de areia testados, para os dois parâmetros estudados, a turvação e o carbono orgânico total. Foi ainda comparada a eficiência do AFM e do carvão ativado granulado na redução do índice de densidade de sedimentos, concluindo que ambos os processos têm bom desempenho, apresentando o carvão ativado uma redução superior. Os autores referem ainda que o AFM conseguiu remover partículas de silício de 3 μm , mas não as de 1 μm .

Al Aibi *et al.* (2018) compararam o AFM *grade 2* com a areia (14/25), tendo em vista a sua utilização como pré-tratamento em processos de osmose reversa, para reduzir a colmatação das membranas. Avaliaram o desempenho destes meios filtrantes na redução da turvação, utilizando uma pequena unidade piloto construída na Universidade de Surrey, no Reino Unido. Concluíram que a eficácia da areia na redução da turvação foi superior (cerca de 75%

para a areia, 50% para o AFM). Contudo, os resultados devem ser analisados com algumas reservas, uma vez que o tipo de AFM testado é de granulometria superior à da areia utilizada.

Ju *et al.* (2020) avaliaram seis soluções de pré-tratamento para o processo de dessalinização por osmose retardada por pressão, com o objetivo de diminuir a colmatação das membranas. Foram testadas, em laboratório, a filtração por cartucho, a microfiltração, a ultrafiltração, a nanofiltração, a filtração com AFM e filtração com carvão ativado granular, utilizando efluentes secundários e terciários de uma ETAR urbana, em Seul, e avaliados os parâmetros turvação, condutividade elétrica, absorvância a 254 nm, carbono orgânico total, CQO e CBO. Estes autores concluíram que quer o AFM, quer o carvão ativado granulado, apresentam bons resultados em todos os parâmetros, só ultrapassados pelos obtidos por nanofiltração. Os restantes três tipos de filtração mostraram-se menos eficazes para todos os parâmetros, com exceção da turvação em que a ultrafiltração apresenta o segundo melhor resultado.

Lember e Kuusik (2020) analisaram 14 soluções tecnológicas de tratamento terciário (tratamento químico e físico) para a remoção de fósforo e metais (As, Ba, Cr, Ni, Pb, Zn, Cu) em quatro ETAR com processo de lamas ativadas (três na Estónia, e uma na Letónia), com diferentes cargas poluentes e percentagens de afluentes industriais (215 000 e.p., 5%; 19 000 e.p., 24%; 63 700 e.p., 34%; 15 000 e.p., n.d.). Além destes parâmetros, avaliaram outros indicadores de qualidade, como CBO₇, CQO e SST. De entre as soluções, os autores testaram a filtração com areia e antracite, e filtração com AFM, como tratamento único, ou conjugado com diferentes processos, como coagulação/floculação e oxidação com permanganato de potássio. A velocidade de filtração utilizada foi de 4 m/h. O estudo mostrou que a melhor eficiência de remoção do fósforo total foi alcançada pela combinação da filtração com AFM e coagulação e floculação, em que se obtiveram reduções de cerca de 78%. Quando aplicada unicamente a filtração com AFM foi obtida uma remoção de 37%, ainda assim superior à redução obtida com a areia e antracite (31%). Em relação aos metais, a filtração com AFM, por si só, revelou uma eficiência superior aos restantes processos na remoção de cobre e níquel, com 78% e 24%, respetivamente; não demonstrando bom desempenho para os restantes metais analisados; apesar disso, obteve melhores resultados quando comparada com a filtração com areia e antracite, exceto na remoção de arsénio, bário e crómio, em que apresenta uma percentagem de remoção ligeiramente inferior. Adicionando permanganato de potássio, ou operando a pH 11, a remoção de Cu pela filtração

com AFM atingiu níveis de 88%, remoção muito próxima à atingida com a simples coagulação com férrico (81%). No que diz respeito ao As, a percentagem de remoção mais elevada foi de 38%, obtida com a combinação de AFM com a coagulação e floculação. A remoção de zinco por filtração com AFM foi ligeiramente superior à obtida com a areia e antracite (29% e 26%, respetivamente), sendo de 26% a obtida na filtração com AFM e operação a pH 11. Em relação aos parâmetros CBO₇, CQO e SST, a simples filtração com AFM resultou numa percentagem de remoção superior à que foi obtida em todos os restantes métodos, com remoção de 100%, 46% e 69%, respetivamente (Lember & Kuusik, 2020).

6. Materiais e métodos

Neste capítulo descreve-se detalhadamente a instalação do sistema de filtração CAFE na ETAR de Olhalvas, e as técnicas e procedimentos utilizados para a monitorização do sistema.

6.1. Instalação do sistema CAFE na ETAR de Olhalvas

O presente estudo foi efetuado num modelo não contentorizado, o CAFE 1000, com capacidade para tratar cerca de 50 m³/dia de efluente após tratamento secundário. O sistema tem dois tanques sobrepostos, cada um com cerca de 1 m de diâmetro interno e 2 m de altura (o inferior contém o meio filtrante e o superior, a água filtrada), Figura 6.1.



Figura 6.1 – Instalação do sistema CAFE na ETAR de Olhalvas

O meio filtrante utilizado é o AFM[®] ng *grade* 1 (granulometria 0,4 - 0,8 mm), num leito filtrante monocamada de cerca de 0,80 m de profundidade, com uma massa de 800 kg. A velocidade de filtração é de cerca de 2 m/h, e a velocidade de retrolavagem é de 40 m/h. O sistema foi instalado na ETAR de Olhalvas em agosto de 2021, tendo sido ligado ao tubo de descarga da água tratada resultante do processo de decantação secundária, através de um tanque intermédio (tanque PRÉ-CAFE). O tanque PRÉ-CAFE tem um diâmetro de 1650 mm e uma altura de 1200 mm, e é alimentado pontualmente através de uma bomba que se

encontra ligada ao tubo de descarga da ETAR, acionada através de um sensor de nível instalado no interior do tanque. O sensor de nível mantém o volume de água aproximadamente entre 1,2 e 1,5 m³. Neste tanque encontram-se ainda dois difusores de ar, alimentados por um compressor que se encontra no exterior.

Na retrolavagem é utilizado todo o volume de água filtrada que ficou armazenada no tanque superior do filtro durante a fase de filtração (cerca de 2 m³). A retrolavagem tem uma duração aproximada de 2 minutos e 15 segundos. Durante este intervalo de tempo, a água resultante da retrolavagem é enviada para os dois tanques de retrolavagem. O filtro CAFE encontra-se apoiado sobre uma base com 1 m de altura, de modo que após uma retrolavagem, a água contida nos tanques de retrolavagem escoe graviticamente para o poço das escumas (recolhidas pelas pontes raspadoras de superfície dos decantadores secundários). O número de retrolavagens é contabilizado por um contador mecânico existente num dos tanques de retrolavagem. A água contida no poço das escumas é enviada para a obra de entrada através de uma bomba, acionada quando o nível atinge uma determinada cota, sendo integrada no tratamento da fase líquida da ETAR. A água filtrada é enviada para o tubo de descarga da água tratada da ETAR, juntando-se à água residual tratada proveniente dos decantadores secundários, Figura 6.2.

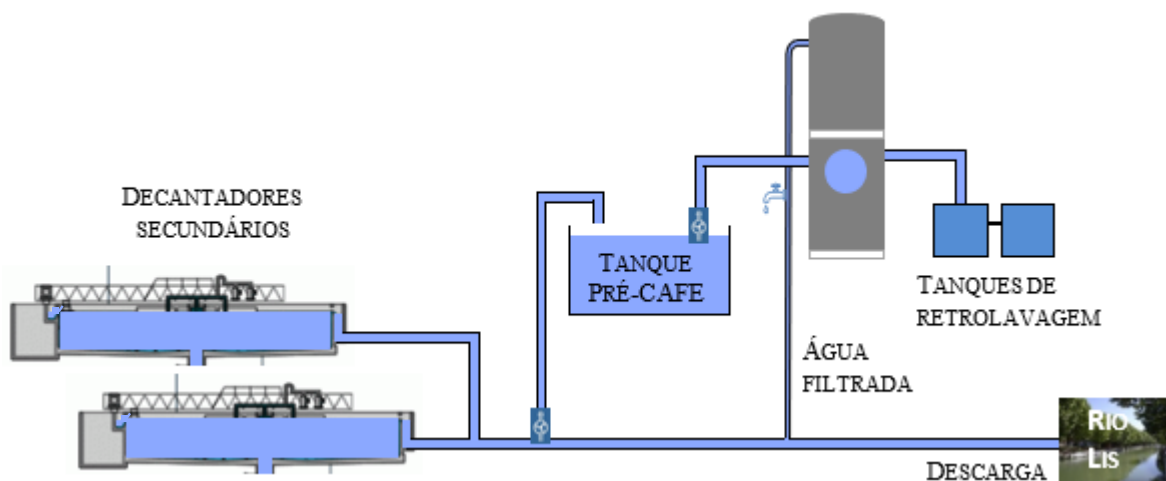


Figura 6.2 – Integração do sistema CAFE na instalação da ETAR

6.2. Monitorização do Sistema

Para avaliar a eficiência do sistema de filtração CAFE foram monitorizados alguns parâmetros indicadores de qualidade da água: parâmetros microbiológicos – bactérias

Escherichia coli (*E. coli*) e Coliformes totais (CT); um parâmetro físico, os Sólidos Suspensos Totais (SST); e parâmetros químicos – Azoto total (NT), Fósforo total (PT) e Cobre dissolvido (Cu). Foram também monitorizados vários compostos químicos de preocupação emergente. Neste âmbito, foram quantificados 20 compostos – 12 fármacos e 8 pesticidas (Tabela 6.1 e Tabela 6.2).

Os fármacos analisados foram selecionados tendo em conta resultados de estudos anteriores (Paíga et al., 2016), quer por terem apresentado elevadas concentrações e frequência de deteção, quer por terem evidenciado riscos ambientais.

A classe de fármacos dominante nos efluentes das ETAR, tanto no que diz respeito à frequência de deteção como às concentrações detetadas parece ser a dos medicamentos anti-inflamatórios não-esteroides (AINE) (Paíga et al., 2016; Papageorgiou et al., 2019; Villar-Navarro et al., 2018). Apesar de serem substâncias que apresentam geralmente boas percentagens de remoção pelos tratamentos convencionais das ETAR, estes compostos, ou os seus metabolitos, devido ao seu elevado consumo em todo o mundo, são por vezes detetados nas águas superficiais em concentrações com potencial risco ambiental (Ofrydopoulou et al., 2022; Silva et al., 2021). Neste estudo foram incluídos quatro AINE: Ibuprofeno, Cetoprofeno, Naproxeno e Diclofenac. O Ibuprofeno é um dos medicamentos mais usados em Portugal (INFARMED, 2014). O Diclofenac foi uma das primeiras substâncias a ser incluída na lista de vigilância da UE (Comissão Europeia, 2015), e é considerado poluente prioritário na recente proposta de revisão da Diretiva 2000/60/CE (Comissão Europeia, 2022d); é frequentemente detetado em águas residuais e está incluído como indicador na atual proposta de reformulação da diretiva que regula a área das águas residuais urbanas (Comissão Europeia, 2022c). Contrariamente a outros AINE, resiste aos tratamentos convencionais das ETAR (Ofrydopoulou et al., 2022; Rodil, 2022; Silva et al., 2021).

Outros grupos de medicamentos encontrados frequentemente no meio aquático são os reguladores de lípidos, os antibióticos e os anti-hipertensores (Nikolaou et al., 2007). No âmbito dos reguladores de lípidos foram considerados o Bezafibrato, e um metabolito do Clofibrato, o Ácido clofibrico. Este último é também utilizado como herbicida, e foi um dos primeiros compostos farmacêuticos a ser detetado em águas residuais (Rout et al., 2021). No grupo dos antibióticos foi considerado o Trimetoprim, que foi incluído na lista de vigilância da UE em 2020, e mantido na lista de 2022, e é pouco removido pelo tratamento

convencional das ETAR (Verlicchi et al., 2012). No grupo dos anti-hipertensores incluiu-se o Atenolol, um dos beta-bloqueantes mais utilizados, que por ser pouco metabolizado pelo corpo humano é excretado quase na sua totalidade, e detetado em concentrações de risco ambiental nos efluentes das ETAR (Silva et al., 2021; Villar-Navarro et al., 2018).

Tabela 6.1 – Os 12 produtos farmacêuticos analisados

Produtos farmacêuticos		PNEC (µg/L) ¹
<i>Ácido clofibrico</i>	Anti-dislipidémico	16,5
<i>Atenolol</i>	Anti-hipertensor	150
<i>Bezafibrato</i>	Anti-dislipidémico	2,3
<i>Carbamazepina</i>	Anti-epilético	0,05
<i>Cetoprofeno</i>	AINE	2,1
<i>Diclofenac</i>	AINE	0,05
<i>Ibuprofeno</i>	AINE	1
<i>Furosemida</i>	Diurético	0,71
<i>Naproxeno</i>	AINE	1,82
<i>Tramadol</i>	Analgésico	8,65
<i>Trimetoprim</i>	Antibiótico	100 (0,5) ²
<i>Varfarina</i>	Anti-coagulante	12

Foi também analisada a Carbamazepina, um anti-epilético, um dos compostos que tem sido mais investigado em todo o mundo, dado ser frequentemente detetado em concentrações que apresentam risco ambiental (Ofrydopoulou et al., 2022; Paíga et al., 2019). Está incluído como indicador na proposta da diretiva de tratamento de águas residuais urbanas (Comissão Europeia, 2022c), e é considerado poluente prioritário na recente proposta de revisão da Diretiva 2000/60/CE (Comissão Europeia, 2022d). Analisaram-se ainda a Furosemida, o Tramadol, e a Varfarina, que são também medicamentos com elevada frequência de deteção em águas residuais (Ofrydopoulou et al., 2022). A Furosemida e o Tramadol estão entre os vinte medicamentos mais vendidos em Portugal (INFARMED, 2014).

No que diz respeito aos pesticidas selecionados, a Acetamiprida, o Tiametoxame e a Tiaclopride são inseticidas neonicotinoides e foram integrados na lista de vigilância de 2015, e estão agora integrados na proposta da Diretiva 2000/60/CE (Comissão Europeia, 2022d).

¹ NORMAN *database*, valor mais baixo (*lowest PNEC value*)

² Valor para evitar promoção da resistência microbiana – AMR (*Antimicrobial Resistance*) *Industry Alliance* (AMR Industry Alliance, 2018)

Depois de haver evidências que estes pesticidas causavam efeitos devastadores nas colónias de abelhas, foram retirados do mercado, na UE. A venda da Acetamiprida foi novamente aprovada na UE, por se ter verificado que possuía baixa toxicidade, o que é posto em dúvida por alguns autores (Varga-Szilay & Tóth, 2022).

O Alacloro, a Atrazina, o Diurão e o Isoproturão são herbicidas e estão incluídos na lista de substâncias prioritárias; pertencem também à lista dos pesticidas que devem ser pesquisados na água para consumo humano nalgumas regiões do país (destas quatro substâncias, no caso da zona do baixo Vouga e Litoral, onde se encontra inserido o rio Lis, apenas o Diurão é monitorizado). O seu uso é proibido em Portugal há muitos anos, mas fruto da sua utilização prévia durante um longo período de tempo, ou da sua possível aplicação indevida, podem ainda estar presentes no meio hídrico (Direção Geral de Alimentação e Veterinária, 2021). Estes quatro herbicidas estão integrados na proposta da Diretiva 2000/60/CE (Comissão Europeia, 2022d). O Metiocarbe, um inseticida, acaricida, repelente de pássaros e moluscicida, esteve incluído na lista de vigilância de 2015 e a sua utilização foi proibida a partir de abril de 2020, por poder apresentar elevados riscos para os trabalhadores, aves e mamíferos (Direção Geral de Alimentação e Veterinária, 2019).

Tabela 6.2 – Os 8 pesticidas analisados

Pesticidas		NQA ³	PNEC $\mu\text{g/L}$ ⁴	Regulamentação
<i>Acetamiprida</i>	Inseticida neonicotinoide		0,024	2018/113 - Aprovado até fev/2033
<i>Alacloro</i>	Herbicida	700 ng/L	0,3	2013/39/UE (LSP)
<i>Atrazina</i>	Herbicida	2000 ng/L	0,6	2013/39/UE (LSP)
<i>Diurão</i>	Herbicida, algicida	1800 ng/L	0,07	2013/39/UE (LSP)
<i>Isoproturão</i>	Herbicida	1000 ng/L	0,64	2013/39/UE (LSP)
<i>Metiocarbe</i>	Inseticida, acaricida		0,002	2019/1606 – Saída do mercado abr/2020
<i>Tiametoxame</i>	Inseticida neonicotinoide		0,042	2018/785 – Saída do mercado dez/2018
<i>Tiaclopride</i>	Inseticida neonicotinoide		0,01	2020/23 – Saída do mercado ago/2020

Legenda: LSP – Lista de Substâncias Prioritárias

6.2.1. Amostragem

As campanhas de colheita de amostras foram efetuadas entre 25 de agosto de 2021 e 17 de junho de 2022, integrando recolhas geralmente duas vezes por semana, uma para

³ Concentração máxima admissível (Diretiva 2013/39/UE, 2013)

⁴ NORMAN *database*, valor mais baixo (*lowest PNEC value*) (NORMAN, 2021)

determinação dos parâmetros microbiológicos e outra para determinação dos parâmetros físico-químicos. As amostras destinadas à análise microbiológica foram colhidas em frascos de plástico PET (Tereftalato de Polietileno) de 1 litro de capacidade, esterilizados por radiação gama e contendo uma dose de 120 mg de tiosulfato de sódio. As amostras destinadas à determinação dos restantes parâmetros foram colhidas em frascos de plástico de 1 litro, não esterilizados. Após a recolha, as amostras foram colocadas dentro de um recipiente térmico com acumuladores de gelo e transportadas para o laboratório, onde foram conservadas no frigorífico.

Inicialmente, foram recolhidas amostras em dois pontos de amostragem – antes da passagem através do filtro, no tanque PRÉ-CAFE (ponto 1); e depois da passagem através do filtro (PÓS-CAFE), na torneira do tubo de saída de água filtrada do sistema de filtração (ponto 2), após deixar correr alguma água, de modo a remover microrganismos que se possam ter acumulado na torneira, por se encontrar exposta no exterior, Figura 6.3. Esta segunda amostra foi retirada cerca de 45 minutos depois da primeira, por ser o período correspondente ao tempo médio da passagem de água pelo sistema. A partir de 19 de janeiro, foi considerado um terceiro ponto de amostragem, tendo sido recolhidas amostras da água resultante da retrolavagem (ponto 3 – RETROLAVADA), efetuada a seguir à recolha no ponto 2 (PÓS-CAFE), Figura 6.3.

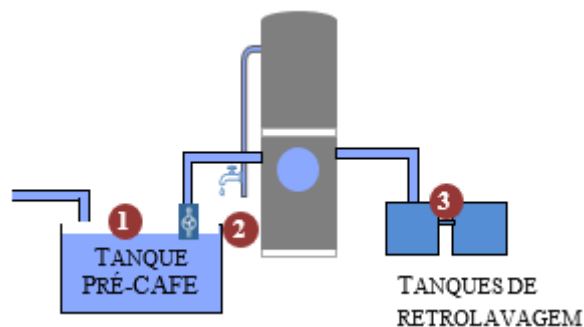


Figura 6.3 – Pontos de amostragem

A frequência de monitorização dos parâmetros foi variando em função da capacidade instalada nos laboratórios. Os parâmetros *E. coli*, CT, SST, NT e PT foram avaliados semanalmente, iniciando-se as análises no próprio dia da colheita. Nas últimas 3 campanhas apenas foi quantificado o parâmetro SST, por não se observarem diferenças significativas na remoção dos restantes parâmetros. O Cu foi quantificado nas amostras relativas às campanhas a partir de 19 de janeiro de 2022 (15 campanhas, 45 amostras). Os poluentes

emergentes foram avaliados em 7 campanhas (21 amostras), tendo sido quantificados em apenas 3 campanhas.

A partir de 12 de janeiro de 2022 verificaram-se problemas na bomba que alimenta o sistema de filtração, por colmatção devido à presença de algas e agulhas de cedro provenientes dos cedros envolventes à ETAR, que por ação do vento entram dentro do tanque PRÉ-CAFE que não se encontra coberto, Figura 6.4. Esta situação levou a que fosse necessário fazer o reinício do sistema, antes da recolha das amostras, em 15 campanhas. Este reinício implica uma retrolavagem prévia, o que eventualmente poderá influenciar os resultados.



Figura 6.4 – Algas a envolver a bomba (à esquerda) e agulhas de cedro a colmatar o impulsor da bomba (à direita)

6.2.2. Parâmetros de qualidade de água

Os parâmetros SST, NT e PT foram determinados no laboratório de processo, na ETAR de Olhalvas. Os parâmetros microbiológicos e o Cu foram determinados na Escola Superior de Tecnologia e Gestão (ESTG), no Laboratório de Biociências e no Laboratório de Análise Instrumental, respetivamente.

O teor de SST foi determinado por gravimetria, de acordo com o procedimento descrito no Manual de Laboratório da AdCL, baseado no método de análise 2540-D, descrito no *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 21th Edition, United Book Press, Inc., 2005* (Eaton D et al., 2005). Foi utilizada uma balança analítica *Kern ABS 220-4*, e a filtração foi efetuada através de um filtro de microfibras de vidro de porosidade 1,2 µm da marca *Whatman*, com uma bomba de vácuo da marca *Vacuubrand*, modelo ME 2. A secagem foi realizada numa estufa da marca *Binder D115*, a 103-105 °C, durante 2 horas.

A determinação do NT foi efetuada utilizando o kit de teste em cuvette LCK 338 da marca *Hach*, que se baseia no método de digestão *Koroleff* com persulfato de potássio e deteção

fotométrica com 2,6-dimetilfenol, de acordo com a norma ISO 11905-1. A amostra foi digerida num reator *Hach Lange HT200S* e analisada num espectrofotómetro *Hach Lange DR3900*, no comprimento de onda de 345 nm.

A determinação do PT foi efetuada utilizando o kit de teste em cuvete LCK 350 da marca *Hach*, que se baseia no método de azul de fosfomolibdénio, de acordo com a norma EN ISO 6878. A amostra foi digerida num reator *Hach Lange HT200S* e analisada num espectrofotómetro *Hach Lange DR3900*, no comprimento de onda de 880 nm.

O Cu foi determinado no laboratório de Análise Instrumental da ESTG, utilizando um espectrofotómetro de absorção atómica *Varian SpectrAA 55B*. Para a curva de calibração prepararam-se cinco padrões de concentração 0,1; 0,25; 0,5; 1,0 e 1,5 mg/L Cu por diluição de uma solução padrão de cobre [$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em HNO_3]. Antes das amostras serem analisadas, foram filtradas duplamente – primeiro por um filtro de porosidade 0,8 µm da marca *Ahlstrom Munksjö* de microfibra de vidro e seguidamente por filtros de membranas das marcas *filtraTECH* e *Ahlstrom Munksjö* de acetato de celulose de diâmetro 47 mm e de porosidade 0,45 µm utilizando uma bomba de vácuo da *Knf Laboport N816.1.2KN.18*. Após terem sido filtradas, tanto as amostras como as soluções padrão foram acidificadas com duas gotas de ácido nítrico (65%) da *Chem-Lab* com um número CAS de 7697-37-2, para preservação até ao procedimento de análise. As absorvâncias das soluções foram determinadas a 324,8 nm, como indicado na secção 3111B do *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 21th Edition, United Book Press, Inc., 2005* (Eaton D et al., 2005).

A determinação de *E. coli* foi realizada pela AdCL, no período de 25 de agosto até 14 de dezembro, através do método de Multiposos Colilert 18, com base na norma ISO 9308-2:2012, não tendo sido quantificados os CT. A partir dessa data, a monitorização microbiológica, incluindo a quantificação de *E. coli* e de CT, foi realizada no laboratório de Biociências da ESTG, e foi efetuada pelo método de filtração por membrana com base na norma ISO 9308-1:2014. O meio de cultura CCA (*Chromocult Coliform Agar*) foi preparado utilizando uma balança analítica digital *Sartorius ALC-1100.2* e uma placa de aquecimento com função de agitação *JP Selecta Agimatic-E*. Foram efetuadas, geralmente, três diluições das amostras, 10^{-1} , 10^{-2} e 10^{-3} mL, em tubos de ensaio de vidro. Antes de se efetuarem as diluições, foram transferidos, com um dispensador *Kartell Dosilab*, 9 mL de água pura para o interior de todos os tubos, e procedeu-se à sua esterilização numa autoclave *JP Selecta*

PRESOCAVE III 4001759. As diluições foram efetuadas numa câmara de fluxo laminar *Cruma Crumair 9005-FL*, transferindo 1 mL de amostra para cada um dos tubos de ensaio, e de seguida, de modo a homogeneizar as amostras diluídas, os tubos de ensaio foram agitados num vórtex *Heidolph REAX top*. Foram filtrados 1 mL de amostra e 50 mL de água pura em membranas filtrantes esterilizadas de nitrato de celulose com um diâmetro de 47 mm e porosidade 0,45 µm da marca *Sartorius*, utilizando uma bomba de vácuo *Pall 13158*. Para a incubação das colónias foram utilizadas estufas de dois fabricantes - a estufa incubadora *Binder BD/RF/FD (E2)* e a estufa *JP Selecta Digiheat*. Foi efetuada a repicagem de colónias para o meio Agar Nutritivo (NA). O meio foi esterilizado numa autoclave *JP Selecta PRESOCAVE III 4001759*. A repicagem de bactérias coliformes presuntivas não *E. coli* foi efetuada na câmara de fluxo laminar *Cruma Crumair 9005-FL*. Para a confirmação dessas bactérias foram utilizadas tiras de oxidase da marca *Oxioid MB0266A Microbact* e da marca *PanReac AppliChem ITW Reagents*, exceto nas últimas cinco semanas, em que a confirmação foi efetuada por inoculação em meio EMB Agar, Levine.

6.2.3. Poluentes Emergentes

De entre os poluentes emergentes de interesse para o estudo, foi selecionado o medicamento Ibuprofeno para ensaio de quantificação, uma vez que é um dos medicamentos mais consumidos em Portugal, e estudos anteriores na ETAR de Olhalvas determinaram concentrações máximas de Ibuprofeno de cerca de 1000 ng/L, identificando-o como um dos poluentes mais relevantes (Paíga *et al.*, 2016). Não havendo método implementado na ESTG, foi realizado um ensaio para quantificação deste composto num sistema de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), com deteção por UV-Vis existente no Laboratório de Análise Instrumental.

O padrão de referência do Ibuprofeno (CAS 15687-27-1, I110, pureza > 98%) foi adquirido à *Sigma-Aldrich* (Steinhein, Alemanha). A água pura proveio de um equipamento de purificação de água tipo 2 *Millipore Essential Elix 3*, e o acetonitrilo de grau HPLC (CAS 75-05-8, pureza 99,9%) foi adquirido à *Scharlab* (Barcelona, Espanha). O ácido fosfórico (CAS 7664-38-2, 85,53%) foi adquirido à *Fisher Chemical* (Loughborough, Reino Unido). Utilizou-se uma balança analítica da marca *Precisa 262SMA-FR*, um medidor de pH da *Hanna instruments*, modelo HI-3221, e um banho de ultrassons da marca *JP Selecta 3000617*.

O Ibuprofeno foi dissolvido numa solução 70:30 (v/v) de água pura e acetonitrilo, para obter uma solução stock, com a qual se prepararam soluções padrão de 2,5 mg/L, 5 mg/L e 10 mg/L, por diluição na mesma solução 70:30 (v/v) de água pura e acetonitrilo. As soluções padrão e as amostras foram filtradas por um filtro esterilizado de porosidade 0,22 µm de acetato de celulose da marca *Whatman FP 30/0.2 CA-S*.

O sistema de HPLC utilizado foi um sistema da marca *Agilent 1100*, controlado pelo *software* OpenLAB CDS da *Agilent*, e composto por um suporte para 4 solventes, um desgaseificador G1322A, uma bomba quaternária QuatPump G1311A, um detetor UV-Vis de comprimento de onda variável G1214A e por um injetor manual G1238A. A coluna utilizada foi a coluna Polar C18 da marca *Phenomenex* de fase reversa com tamanho de partícula de 1,6 µm, tamanho de poro 100Å, área superficial de 260 m²/g e constituída por uma carga de 11% de carbono. Procedeu-se ao acondicionamento inicial da coluna, de acordo com o que é sugerido pelo fabricante, de modo a preparar a coluna para a análise, como indicado na Tabela 6.3.

Tabela 6.3 – Acondicionamento inicial da coluna *Phenomenex* Polar C18, HPLC

Tempo (min)	Solvente A: H ₃ PO ₄ + H ₂ O (%)	Solvente B: Acetonitrilo (%)	H ₂ O (%)	Fluxo (mL/min)
0	0	65	35	0,2
15	0	65	35	0,4
30	0	65	35	0,6
45	0	65	35	0,8
60	60	40	0	1,0
70	60	40	0	1,0

A fase móvel foi constituída por 2 solventes – acetonitrilo e solução aquosa de ácido fosfórico pH 3 (0,001 mol H₃PO₄/L, T = 17,1°C), em modo isocrático na proporção 40:60 (v/v), que foram previamente submetidos a um banho de ultrassons durante 10 minutos, de modo a remover quaisquer bolhas de ar. O fluxo foi de 1,0 mL/min e o volume de amostra injetado foi de 25 µL. A temperatura da coluna foi a temperatura ambiente. No primeiro ensaio o tempo de corrida foi de 30 minutos, que depois se reduziu para os 24 minutos, por se verificar que o tempo de retenção era de 20 minutos (pico cromatográfico). O comprimento de onda considerado na deteção foi de 265 nm. Foram aplicadas as mesmas

condições (com tempo de corrida de 24 min) a três soluções padrão e uma amostra filtrada de água PÓS-CAFE, relativa ao dia 23 de fevereiro.

Depois de se obterem os resultados, fez-se um acondicionamento final da coluna, de acordo com as instruções do fabricante, de modo a proceder à limpeza da coluna, como indicado na Tabela 6.4.

Tabela 6.4 – Acondicionamento final da coluna *Phenomenex* Polar C18, HPLC

Tempo (min)	Solvente A: H₃PO₄ + H₂O (%)	Solvente B: Acetonitrilo (%)	H₂O (%)	Fluxo (mL/min)
0	60	40	0	1,0
10	0	65	35	0,8
20	0	65	35	0,6
30	0	65	35	0,4
40	0	65	35	0,2

Atendendo às limitações do equipamento existente na ESTG, recorreu-se à colaboração com o Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, no âmbito da Unidade de Investigação LSRE-LCM integrada no Laboratório Associado ALICE. Foram analisadas amostras referentes a 7 campanhas, e quantificados 20 compostos de preocupação emergente, por utilização de um método adaptado de Ribeiro *et al.* (2015). Em seguida, descrevem-se os reagentes, materiais e procedimentos utilizados.

O etanol (grau HPLC) foi adquirido à *Fisher Scientific UK Limited* (Leicestershire, Reino Unido) e a água ultrapura foi produzida por um sistema de água *Milli-Q*. Todos os padrões de referência de pureza > 98% (Diclofenac sódico, Ibuprofeno sódico, Naproxeno, Cetoprofeno, Atenolol, cloridrato de Tramadol, Trimetoprim, Varfarina, Bezafibrato, Carbamazepina, Furosemida, Alacloro, Atrazina, Acetamiprida, Ácido clofibrico, Diurão, Isoproturão, Metiocarbe, Tiaclopride, Tiametoxame) foram adquiridos à *Sigma-Aldrich*.

Dependendo da solubilidade, cada padrão de referência foi dissolvido em metanol, etanol ou acetonitrilo para obter soluções stock com concentração aproximada de 1000 mg/L. Foram preparadas duas soluções padrão de trabalho contendo 100 µg/L e 2500 µg/L de cada composto por diluição em etanol das soluções individuais. Os compostos marcados isotopicamente usados como padrões internos (Acetamiprida-D3, Atrazina-D5, Diclofenac-D4, Cetoprofeno-D3, Metiocarbe-D3) foram adquiridos à *Sigma-Aldrich*

(Steinhein, Alemanha). Foram preparadas soluções individuais de cada padrão interno marcado isotopicamente, a partir das quais foi preparada uma solução contendo todos os padrões internos diluídos em etanol, de forma a obter uma concentração final de 5 mg/L. Os cartuchos usados para extração em fase sólida (EFS) foram *Oasis® HLB* (Hydrophilic-Lipophilic-Balanced) (150 mg, 6 mL), fornecidos pela *Waters* (Milford, MA, EUA). Os ajustes de pH foram realizados com um medidor de pH *pHenomenal® pH 1100 L* (VWR, Alemanha).

A extração em fase sólida foi realizada numa unidade multi-posições de extração a vácuo adquirida à *Waters* (Milford, MA, EUA), na qual os cartuchos foram condicionados sequencialmente com 4 mL de etanol e 4 mL de água ultrapura (caudal de 1 mL/min). Após condicionamento, alíquotas de 100 mL de águas residuais (brancos e amostras enriquecidas com concentrações crescentes na gama de 25-1000 ng/L) foram percoladas nos cartuchos a um caudal constante de 5 mL/min, usando a unidade multi-posições de extração a vácuo conectada a uma bomba de vácuo. As amostras de efluente foram previamente filtradas primeiramente por um filtro de porosidade 0,8 µm da marca *Ahlstrom Munksjö* de microfibras de vidro e seguidamente por filtros de membranas das marcas *filtraTECH* e *Ahlstrom Munksjö* de acetato de celulose de 47 mm de diâmetro e de porosidade 0,45 µm, utilizando uma bomba de vácuo da *Knf Laboport N816.1.2KN.18*, e acidificadas a pH 2 com ácido sulfúrico, sendo depois adicionado um volume fixo (20 µL) da solução contendo os padrões internos. Antes da secagem em vácuo por 30 minutos, foi realizada uma etapa de lavagem com 4 mL de água ultrapura de forma a remover possíveis interferentes. A eluição foi realizada a 1 mL/min com 4 mL de etanol com o objetivo de extrair os compostos alvo. Os extratos foram evaporados até à secura num evaporador *Labconco® CentriVap* (Kansas City, USA). Os extratos secos resultantes foram dissolvidos em 250 µL de etanol e esta solução foi filtrada por filtros de seringa de politetrafluoretileno (PTFE) de 0,22 µm (Membrane Solutions, TX, EUA) e transferida para vials com redutores de 200 µL.

A análise cromatográfica foi realizada utilizando um aparelho *Shimadzu Corporation* (Tóquio, Japão) composto por um equipamento UHPLC (Nexera) com duas bombas (LC-30AD), um amostrador automático (SIL-30AC), um forno (CTO-20AC), um desgaseificador (DGU-20A 5R) e um controlador de sistema (CBM-20A) com software original (LC Solution Version 5.41SP1), acoplado a um detetor de espectrometria de massas do tipo triplo quadrupolo (Ultra Fast Mass Spectrometry série LCMS-8040). Foi utilizada

uma coluna Kinetex™ 1,7 µm XB-C18 100 Å (100 × 2,1 mm i.d.) fornecida pela Phenomenex, Inc. (CA, EUA). A fase móvel foi constituída por etanol e água (50:50, v/v) realizada com gradiente de fluxo. O fluxo foi programado da seguinte forma: 0,20 mL/min por 2 min; um gradiente linear de 0,20 mL/min a 0,25 mL/min em 1 min (mantido por 12 min), um gradiente linear de 0,25 mL/min a 0,20 mL/min em 1 min e, finalmente, um tempo de equilíbrio de 4 min, com um tempo total de corrida de 20 min. As temperaturas do forno da coluna e do amostrador automático foram ajustadas em 35°C e 15°C, respectivamente. O volume de injeção foi de 5 µL. Foi utilizada uma fonte de ionização *electrospray* operando nos modos de ionização positiva e negativa. A quantificação foi realizada em modo de reação múltipla (MRM), avaliando as duas transições entre o íon precursor e os dois íons fragmentos mais abundantes para cada composto, Tabela 6.5. O fragmento mais abundante foi usado como quantificador (MRM1) e o segundo mais abundante para confirmar a identidade (MRM2), com um tempo de varredura de 100 ms por transição. Os parâmetros voltagem capilar, caudal de gás de secagem e gás de nebulização, temperaturas de desolvatação e da fonte, foram respectivamente: 4,5 kV, 12 L/min, 2,8 L/min; 400°C e 250°C. O gás de dissociação induzida por colisão (CID) foi argônio a 230 kPa.

Tabela 6.5 – Parâmetros de modo de reação múltipla (MRM) para os compostos analisados

Componente	MRM1*	MRM2**
Varfarina	309.10>162.95	309.10>251.05
Atrazina	216.00>174.00	216.00>68.05
Carbamazepina	237.00>194.00	237.00>192.00
Alacloro	270.15>238.15	270.15>162.05
Acetamiprida	222.70>126.00	222.70>56.10
Tiaclopride	252.90>126.00	252.90>99.00
Atenolol	267.00>145.00	267.00>190.10
Tramadol	264.00>57.70	
Isoproturão	206.80>72.00	206.80>46.00
Metiocarbe	226.10>169.10	226.10>121.10
Diurão	231.10>186.00	231.10>150.00
Diclofenac	293.90>250.00	293.90>214.05
Ácido clofíbrico	213.10>127.00	213.10>85.00
Cetoprofeno	253.20>209.15	
Furosemida	329.10>285.00	329.10>205.00
Bezafibrato	360.20>274.15	360.20>154.05
Naproxeno	229.00>170.05	229.00>169.10
Ibuprofeno	205.00>161.15	
Tiametoxame	291.90>211.10	291.90>181.05

Componente	MRM1*	MRM2**
Trimetoprim	290.80>230.00	290.80>123.05
Acetamipride-D3	226.00>126.00	
Atrazine-D5	221.10>179.05	
Diclofenac-D4	297.95>254.05	
Cetoprofeno-D3	256.05>212.05	
Metiocarbe-D3	229.10>169.10	

* MRM1 – transição entre o íão precursor e o fragmento mais abundante, permite a quantificação

** MRM2 – transição entre o íão precursor e o segundo fragmento mais abundante, permite confirmar a identidade do analito

6.3. Cálculos e análise estatística

O cálculo de SST foi efetuado de acordo com a Equação 6.1.

$$SST (mg/L) = \frac{(A-B)}{V} \quad \text{Equação 6.1}$$

Onde:

A – Massa do filtro + sólidos secos, em mg

B – Massa do filtro, em mg

V – Volume da amostra, em L

O cálculo da percentagem de remoção dos parâmetros monitorizados foi efetuado de acordo com a Equação 6.2.

$$\text{Remoção (\%)} = \frac{\text{valor parâmetro PRÉ-CAFE} - \text{valor parâmetro PÓS-CAFE}}{\text{valor parâmetro PRÉ-CAFE}} \times 100 \quad \text{Equação 6.2}$$

O LQ (limite de quantificação) para a determinação do cobre e do Ibuprofeno foi estimado com base nas retas de calibração, de acordo com o proposto pela ICH (*International Council for Harmonisation*) (EMA, 1995) e pela RELACRE (Associação de laboratórios acreditados de Portugal, 2000), Equação 6.3.

$$LQ \approx \frac{10 S_{y/x}}{m} \quad \text{Equação 6.3}$$

Onde:

$S_{y/x}$ – desvio padrão dos resíduos

m – declive da reta de calibração

A avaliação do risco dos poluentes emergentes foi efetuada através do cálculo da concentração previsível no meio recetor (*PEC - Predicted Environment Concentration*), utilizando a Equação 6.4, como indicado pela (ECHA, 2016), considerando negligenciável a fração do composto que sofre adsorção pelas partículas em suspensão:

$$PEC = \frac{C_{efl}}{Diluição} \quad \text{Equação 6.4}$$

Onde:

C_{efl} – concentração do poluente no efluente

Diluição – fator de diluição

O fator de diluição considerado foi 3, calculado como indicado em (ECHA, 2016), Equação 6.5.

$$Diluição = \frac{Caudal_{efl} + Caudal_{Lis-p10}}{Caudal_{efl}} = \frac{0,058 + 0,11}{0,058} \cong 3 \quad \text{Equação 6.5}$$

Onde:

$Caudal_{efl}$ – Caudal do efluente da ETAR (0,058 m³/s)

$Caudal_{Lis-p10}$ – Valor do caudal do rio Lis, percentil 10 (0,11 m³/s) (SNIRH, 2022)

O percentil 10 do caudal do Rio Lis foi calculado com base nos caudais medidos na estação hidrométrica do Açude do Arrabalde durante 10 anos, de 01/10/1980 a 30/09/1990, último período disponível no SNIRH (Sistema Nacional de Informação de Recursos Hídricos) (SNIRH, 2022).

O cálculo do quociente de risco (RQ) foi efetuado pela Equação 6.6, não se considerando a carga poluente que poderá já existir no local onde é efetuada a descarga do efluente da ETAR no rio.

$$RQ = \frac{PEC}{PNEC} \quad \text{Equação 6.6}$$

Onde:

PEC – *Predicted Environment Concentration*

PNEC – Predicted No Effect Concentration

Os testes estatísticos foram executados através do software R com o *package* R-Commander, considerando um nível de significância de $p = 0,05$. Foi investigada a existência de diferenças estatisticamente significativas entre diferentes grupos de resultados de SST através do teste de *Mann-Whitney*. Para identificar resultados relativos ao NT, PT e *E coli* que pudessem constituir *outliers*, depois de confirmada a normalidade dos dados pelo teste de Shapiro-Wilk, foi aplicado o teste de *Grubbs*, como recomendado na ISO 17026, calculando a estatística G conforme descrito em Miller & Miller (2005), através da Equação 6.7.

$$G = \frac{|\text{valor suspeito} - \bar{x}|}{s} \quad \text{Equação 6.7}$$

Onde:

valor suspeito – valor que se pretende averiguar se é um *outlier*

\bar{x} – média da distribuição incluindo o valor suspeito

s – desvio padrão incluindo o valor suspeito

O cálculo da incerteza padrão combinada dos valores obtidos de SST apresenta-se na Equação 6.8.

$$\sigma_{\text{incerteza padrão combinada}} = C_{SST \text{ amostra}} \times \sqrt{\left(\frac{\sqrt{C^2 + D^2}}{E - F}\right)^2 + \left(\frac{G}{H}\right)^2} \quad \text{Equação 6.8}$$

Onde:

$C_{SST \text{ amostra}}$ – Concentração de SST da amostra (mg/L)

C – Incerteza da massa do filtro, em mg

D – Incerteza da massa do filtro + sólidos secos, em mg

E – Massa do filtro + sólidos secos, em mg

F – Massa do filtro, em mg

G – Incerteza do volume medido na proveta (mL)

H – Volume filtrado (mL)

A partir deste valor procedeu-se ao cálculo da incerteza padrão relativa, que se apresenta na Equação 6.9.

$$\sigma_{\text{incerteza padrão relativa}} = \frac{\sigma_{\text{incerteza padrão combinada}}}{c_{\text{SST amostra}}} \times 100 \quad \text{Equação 6.9}$$

Onde:

$\sigma_{\text{incerteza padrão combinada}}$ - Incerteza padrão combinada

$c_{\text{SST amostra}}$ - Concentração de SST na amostra (mg/L)

7. Apresentação e discussão de resultados

Apresentar-se-ão neste capítulo os resultados obtidos, analisando-se primeiramente os parâmetros de qualidade de água, e a sua conformidade com as normas para reutilização da água residual tratada; de seguida apresentam-se os resultados relativos aos poluentes emergentes, e faz-se uma pequena abordagem do risco ambiental para o rio Lis; por fim, analisa-se também a operação do sistema, com foco no processo de retrolavagem.

7.1. Parâmetros de qualidade da água

7.1.1. Parâmetros Físicos

No Anexo E apresentam-se os resultados obtidos para o parâmetro SST, que se encontram sumarizados na Tabela 7.1.

O processo de tratamento da ETAR de Olhalvas é muito eficiente no que diz respeito à remoção de SST (média de 95,9%), pelo que os valores de SST do efluente, antes da entrada no sistema CAFE, são já muito reduzidos. Todas as amostras PRÉ-CAFE apresentam valores iguais ou inferiores a 18,0 mg/L, confirmando que o efluente cumpre o valor limite de emissão de 35 mg/L, estabelecido na Licença de Utilização dos Recursos Hídricos emitida pela APA para a ETAR de Olhalvas. Alguns resultados obtidos nas amostras PRÉ-CAFE e PÓS-CAFE estão abaixo do limite de quantificação (LQ) de 5 mg/L usando um padrão de referência de celulose (Gonçalves, 2009).

Tabela 7.1 – Valores de SST (mg SST/L) e percentagem de remoção: mínimos, máximos, médias e desvios padrão

Amostra	N.º Amostras	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão
PRÉ-CAFE	43	<LQ	18,0	8,08	2,97
PÓS-CAFE	43	<LQ	7,10	2,61	1,80
RETROLAVADA	20	16,0	508	93,4	138
% Remoção	34	12,3%	82,4%	56,0%	18,8%

LQ – Limite de Quantificação

Para analisar a percentagem de remoção, apenas foram consideradas as 34 campanhas em que o resultado obtido na amostra PRÉ-CAFE é igual ou superior ao LQ considerado (5 mg/L). Nestas 34 campanhas, sempre que a amostra PÓS-CAFE apresenta um valor inferior ao LQ, foi utilizado o valor de LQ/2 para o cálculo da remoção, como considerado por alguns autores (Wiest et al., 2021). Esta estimativa do valor da remoção é possivelmente

uma estimativa por defeito, visto que uma grande parte dos valores de concentração nas amostras PÓS-CAFE são inferiores a LQ/2 (18 das 34 amostras).

A incerteza padrão combinada relativa para os valores obtidos é sempre inferior a 6%, para as amostras PRÉ-CAFE e PÓS-CAFE acima do limite de quantificação.

Verifica-se que os valores PÓS-CAFE destas amostras são inferiores aos valores PRÉ-CAFE correspondentes, indicando que há remoção de sólidos. As amostras RETROLAVADA apresentam valores significativamente superiores às amostras PRÉ-CAFE, indicando que os SST acumulados no filtro são removidos na retrolavagem. No momento da recolha, estes resultados traduziam-se visualmente pela diferente turvação nas três amostras, como se pode verificar através do exemplo presente na Figura 7.1.



Figura 7.1 – Amostras PRÉ-CAFE, PÓS-CAFE e RETROLAVADA

Relativamente às amostras PÓS-CAFE, constata-se que os valores obtidos para os SST se enquadram nos valores típicos para o efluente da filtração granular, no tratamento terciário, quando o afluente provém do processo de lamas ativadas, que, de acordo com Qasim & Guang (2018a), variam entre 2 e 8 mg/L. Em 25 das 34 campanhas analisadas, esses valores são inferiores ao valor de LQ considerado.

Na Figura 7.2 representam-se os resultados relativos às amostras PRÉ-CAFE e PÓS-CAFE, bem como a respetiva percentagem de remoção ao longo do período de monitorização. Esta remoção situou-se entre os 12,3% e os 82,4%, com um valor médio de 56,0%, Tabela 7.1. Este valor médio de remoção é ligeiramente inferior aos valores relatados na literatura para a remoção de SST na filtração de águas residuais tratadas, que se situam entre 60% e 80%

(Qasim & Guang, 2018b). Ainda assim, é superior ao verificado na instalação CAFE em Bo'ness, referida na secção 5.1, em que a remoção média de SST foi cerca de 50%. Teve uma remoção inferior a outros resultados relativos à filtração com AFM (69% – Lember & Kuusik, 2020).

Atendendo ao número de vezes em que foi necessário reiniciar o sistema CAFE, antes da colheita de amostras (15 ocorrências), averiguou-se se este procedimento teria influência nos resultados obtidos. Considerando os dias em que o sistema foi reiniciado, verifica-se que a mediana da remoção foi de 67,1%, enquanto nos dias em que não houve necessidade de se proceder ao reinício do sistema, a mediana da remoção foi de 59,7%. Aplicado o teste de *Mann-Whitney* às duas séries de valores, após reinício e sem reinício, obtém-se o valor de $p = 0,174$ para um nível de significância de 0,05, concluindo-se que não há evidência estatística de que a remoção após reinício do sistema seja diferente da remoção sem reinício.

No que diz respeito aos SST, e atendendo às normas de qualidade de água para reutilização para rega, determinadas pelo Decreto-Lei nº 119/2019, o efluente da ETAR de Olhalvas, ao cumprir o limite estabelecido na licença de 35 mg/L, poderia ser reutilizado dentro do âmbito da classe de qualidade B (com restrição de acesso). Com a redução que se verificou na concentração de SST após filtração pelo sistema CAFE, identificando-se um valor máximo de 7,1 mg/L, a água da ETAR de Olhalvas, sujeita a tratamento terciário, satisfaz as normas de qualidade da classe A ($SST \leq 10$ mg/L), permitindo a rega em espaços urbanos e agrícolas sem restrição de acesso.

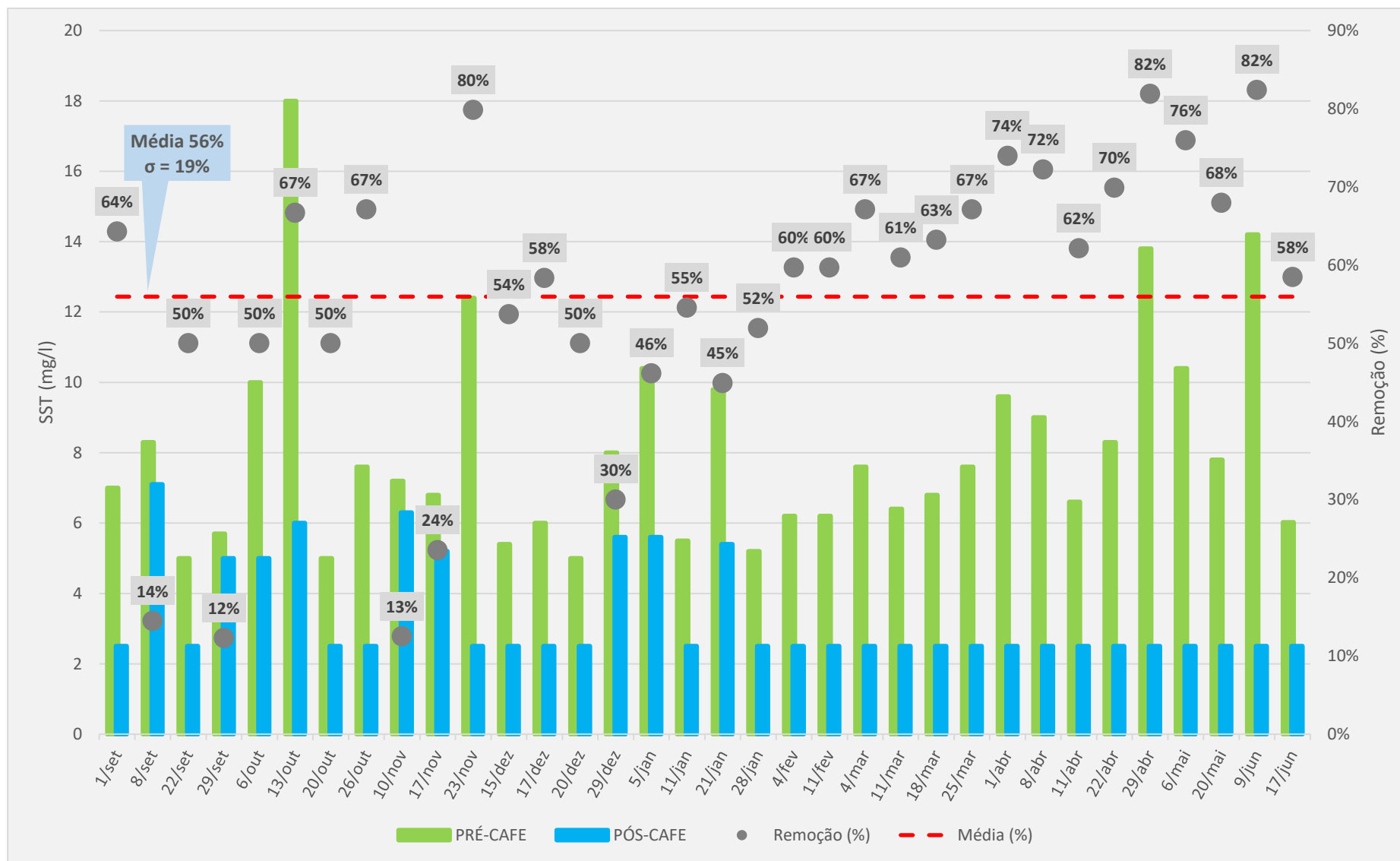


Figura 7.2 – Concentração de SST nas amostras PRÉ-CAFE e PÓS-CAFE, eficiência de remoção e remoção média

7.1.2. Parâmetros Químicos

Os valores determinados para os parâmetros químicos NT e PT apresentam-se no Anexo F, sendo os resultados sumarizados nas Tabela 7.2 e Tabela 7.3, respetivamente.

Tabela 7.2 – Valores de NT (mg N/L) e percentagem de remoção: mínimos, máximos, médias e desvios padrão

Amostra	N.º Amostras	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão
PRÉ-CAFE	40	10,9	38,2	19,5	5,4
PÓS-CAFE	40	9,4	22,3	16,1	3,6
RETROLAVADA	17	12,5	34,4	20,3	5,3
% Remoção	40	-15,1%	43,7%	16,0%	11,8%

Todos os valores de NT determinados são superiores ao LQ de 1,95 mg/L (Hach, 2018). Verifica-se que em todas as campanhas ocorreu remoção de azoto total, à exceção de um dia, em que se observou um aumento de NT de 15,1% na amostra filtrada. Avaliado este valor pelo teste de *Grubbs*, para um nível de confiança de 95%, verifica-se que este valor não constitui um *outlier*, podendo resultar da variabilidade estatística. A percentagem de remoção apresentou um valor médio de 16,4%, Tabela 7.2, não demonstrando uma boa eficiência. As baixas percentagens de remoção estão em concordância com o facto da concentração de NT da amostra RETROLAVADA não ser expressivamente superior ao da amostra PRÉ-CAFE, como é visível na Figura 7.3. Estes valores de remoção estão em linha com outros resultados relativos à filtração com AFM (13% – Lember & Kuusik, 2020).

Relativamente aos valores de PT determinados, verifica-se que todos são superiores ao LQ de 0,156 mg/L (Hach, 2013). O valor da amostra PRÉ-CAFE é ligeiramente inferior ao valor da amostra PÓS-CAFE em 4 campanhas, não evidenciado remoção. Apesar disso, conclui-se que nenhum dos valores de remoção determinados constitui um *outlier*, para um nível de confiança de 95%. A percentagem de remoção verificada foi pouco significativa, com um valor de remoção máximo de 14,0% e com uma média de 3,7%, Tabela 7.3.

Tabela 7.3 – Valores de PT (mg P/L) e percentagem de remoção: mínimos, máximos, médias, e desvios padrão

Amostra	N.º Amostras	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão
PRÉ-CAFE	40	3,00	8,29	5,49	1,29
PÓS-CAFE	40	2,90	7,67	5,28	1,21
RETROLAVADA	17	4,33	9,92	6,22	1,78
% Remoção	40	-6,58%	14,0%	3,70%	3,87%

Na Figura 7.4 apresentam-se os resultados relativos às amostras PRÉ-CAFE, PÓS-CAFE e RETROLAVADA para o PT, bem como a respetiva percentagem de remoção. Esta remoção é inferior aos valores publicados na literatura, que apontam para uma redução de PT entre 20 a 30%, no tratamento terciário por filtração (Qasim & Guang, 2018b).

A reduzida eficiência na remoção de NT e PT era expectável, uma vez que o sistema CAFE não utiliza um meio filtrante que favoreça o processo biológico.

Em relação à possibilidade de reutilização da água para a rega, no total das 40 amostras PÓS-CAFE, verifica-se que em 14 (35%) não é ultrapassado o valor de 15 mg N//L, e em 16 (40%) não é ultrapassado o valor de 5 mg P/L, limites estabelecidos no Decreto-Lei nº 119/2019. Embora estes parâmetros sejam facultativos e não inviabilizem a reutilização na rega, poderão existir alguns problemas em valores superiores a estes limites, pelo possível risco de formação de biofilme e obstrução dos sistemas de rega.

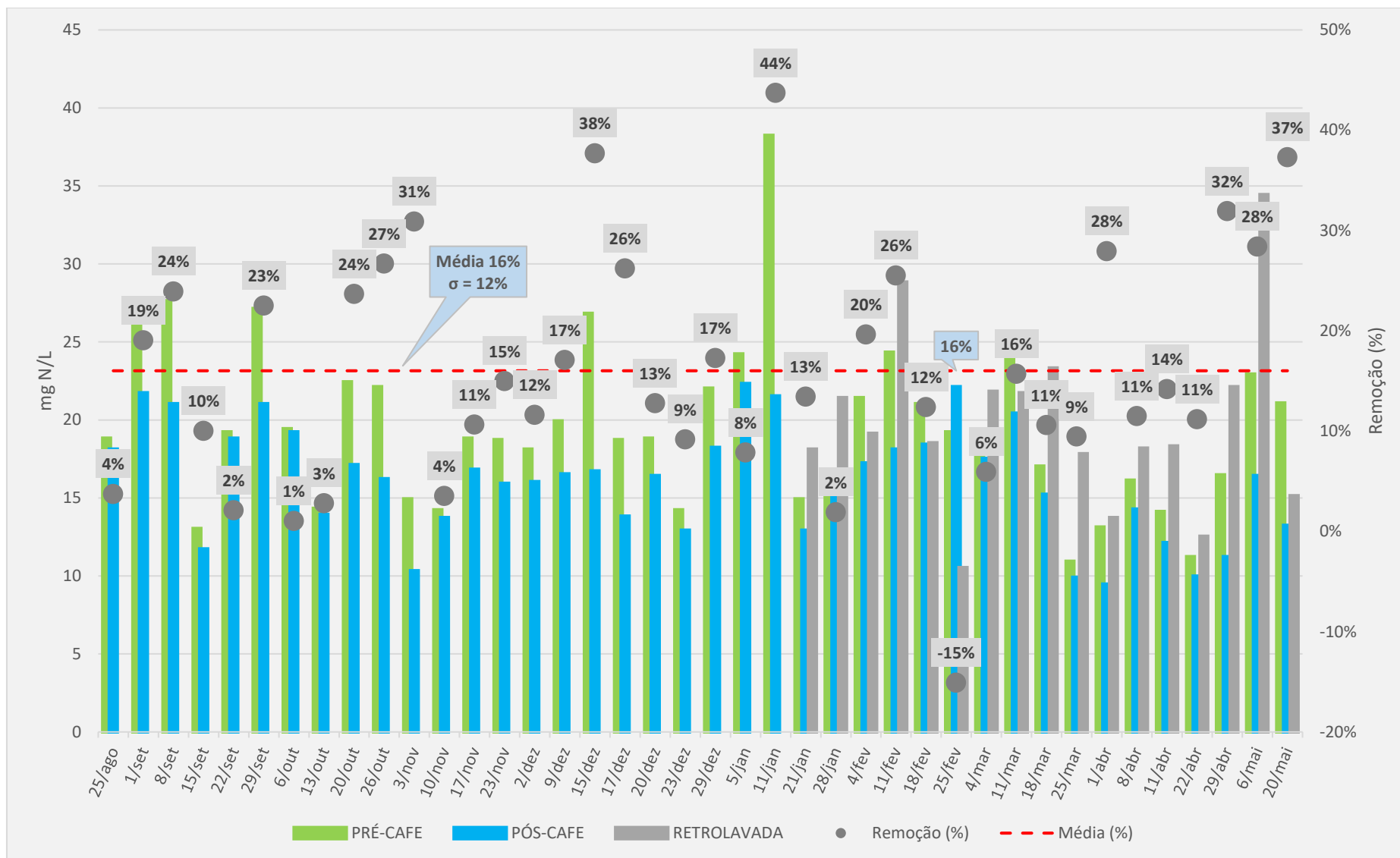


Figura 7.3 – Concentração de NT nas amostras PRÉ-CAFE, PÓS-CAFE e RETROLAVADA, eficiência de remoção e remoção média

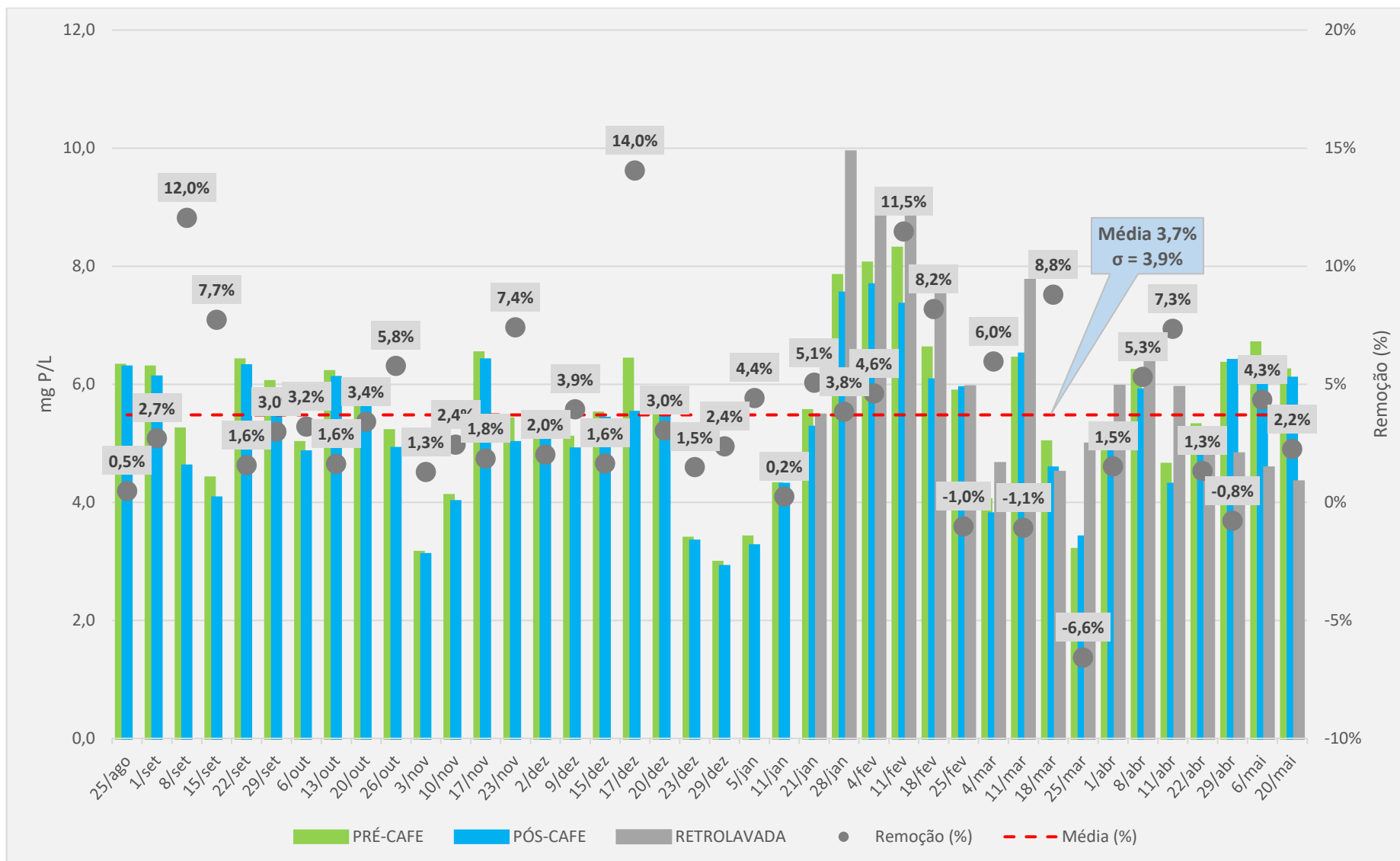


Figura 7.4 – Concentração de PT no PRÉ-CAFE, PÓS-CAFE e RETROLAVADA, eficiência de remoção e remoção média

Os valores determinados para o cobre dissolvido (40 amostras) apresentam-se no Anexo G, sendo possível constatar que o teor de cobre do efluente da ETAR de Olhalvas, em todas as amostras PRÉ-CAFE, é muito baixo, inferior ao limite de quantificação (0,1141 mg/L). Atendendo a que os valores de cobre são muito reduzidos, não foi possível avaliar o desempenho do filtro, na remoção de cobre.

O Decreto-Lei n° 119/2019 não estabelece limites de concentração de cobre para a reutilização de águas residuais tratadas para rega, pelo que se optou por aplicar nesta análise, o VMR (valor máximo recomendado) e VMA (valor máximo admissível) a observar para águas de rega, Decreto-Lei n° 236/98, respetivamente de 0,2 mg/L e 5,0 mg/L. Os valores quantificados para a água PRÉ-CAFE e PÓS-CAFE nunca ultrapassam o VMA, havendo apenas uma das amostras que ultrapassa ligeiramente o VMR. Atendendo aos resultados obtidos, não se revela necessário que o tratamento terciário a implementar na ETAR de Olhalvas, em complemento aos tratamentos existentes, tenha em conta a remoção de cobre.

7.1.3. Parâmetros Microbiológicos

Os valores determinados para os parâmetros microbiológicos apresentam-se no Anexo H e Anexo I. Os resultados relativos à *E. coli* (método *Colilert* 18 e método de filtração por membrana) são sumarizados na Tabela 7.4. Foi aplicado o teste de Grubbs ao resultado de uma campanha em que se verificou um pequeno aumento de *E coli*, não se identificando esse valor como *outlier*, para um nível de confiança de 95%.

Tabela 7.4 – Valores de *E. coli* e percentagem de remoção: valores mínimos e máximos, médias e desvios padrão

Método Colilert 18 – NMP/100 mL (Laboratório AdCL)					
Amostra	N.º Amostras	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão
PRÉ-CAFE	14	2,2E ⁺²	2,0E ⁺⁵	8,6E ⁺⁴	5,6E ⁺⁴
PÓS-CAFE	14	2,3E ⁺²	7,7E ⁺⁴	2,0E ⁺⁴	2,1E ⁺⁴
Método de filtração por membrana – ufc/100 mL (Laboratório ESTG)					
Amostra	N.º Amostras	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão
PRÉ-CAFE	21	3,7E ⁺³	2,4E ⁺⁵	5,5E ⁺⁴	5,5E ⁺⁴
PÓS-CAFE	21	4,3E ⁺²	5,6E ⁺⁴	1,5E ⁺⁴	1,4E ⁺⁴
RETROLAVADA	15	1,7E ⁺³	2,5E ⁺⁵	4,3E ⁺⁴	6,6E ⁺⁴
% Remoção	35	-5%	98%	67%	25%

Comparando os valores obtidos pelos dois métodos, verifica-se que apesar de serem geralmente da mesma ordem de grandeza, os valores obtidos pelo método de filtração são, em média, inferiores aos obtidos pelo método *Colilert 18*, tanto para a amostra PRÉ-CAFE como para a amostra PÓS-CAFE. Ambos os métodos apresentam grande variabilidade, com elevados valores de desvio padrão.

Os resultados relativos às amostras PRÉ-CAFE, PÓS-CAFE e RETROLAVADA para a *E. coli*, bem como a respetiva percentagem de remoção são representados na Figura 7.5. No que diz respeito à percentagem de remoção, observou-se sempre uma diminuição do número de *E. coli* após a filtração, com exceção de uma única semana, em que se assistiu a um pequeno aumento. A remoção é considerável, tendo-se verificado uma média de 67%, mas ainda assim muito abaixo do que seria desejável para permitir a reutilização para rega sem restrições. A eficiência de inativação microbiana é usualmente medida em escala logarítmica na base 10. Por exemplo, a ultrafiltração obtém tipicamente valores de redução logarítmica de 3 a 4 (99,90% a 99,99%). Normalmente a redução logarítmica de *E. coli* atingida por um filtro monocamada está situada entre 0 a 1 (< 90%) (Qasim & Guang, 2018a). A remoção de *E. coli* pelo CAFE está, portanto, dentro do que seria esperado. Em 14 das 35 amostras PÓS-CAFE (40%) os valores permitem a reutilização da água filtrada para a rega, na classe de qualidade D ($\leq 10\ 000$ ufc/100 mL).

Os valores relativos aos CT, que integram todas as bactérias coliformes, *E. coli* e não *E. coli*, são sumarizados na Tabela 7.5 e apresentados no Anexo I. A redução logarítmica alcançada para os CT para um filtro monocamada situa-se geralmente entre 0,5 a 2 (68% a 99% – Qasim & Guang, 2018a), encontrando-se os valores determinados no estudo abaixo do esperado.

Tabela 7.5 – Valores de CT (ufc/100 mL) e percentagem de remoção: mínimos, máximos, médias e desvios padrão

Amostra	N.º Amostras	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão
PRÉ-CAFE	20	1,9E ⁺⁴	3,3E ⁺⁵	1,5E ⁺⁵	9,0E ⁺⁴
PÓS-CAFE	20	8,1E ⁺³	1,6E ⁺⁵	6,0E ⁺⁴	4,4E ⁺⁴
RETROLAVADA	16	6,1E ⁺³	1,9E ⁺⁶	3,97E ⁺⁵	6,1E ⁺⁵
% Remoção	20	8%	92%	51%	29%

Na Figura 7.6 é representado o número de CT contabilizados nas amostras PRÉ-CAFE, PÓS-CAFE, e RETROLAVADA, e a correspondente percentagem de remoção. Estes valores de remoção apresentam uma elevada variação, com uma percentagem de remoção média de 51%, com um desvio padrão de 29%.

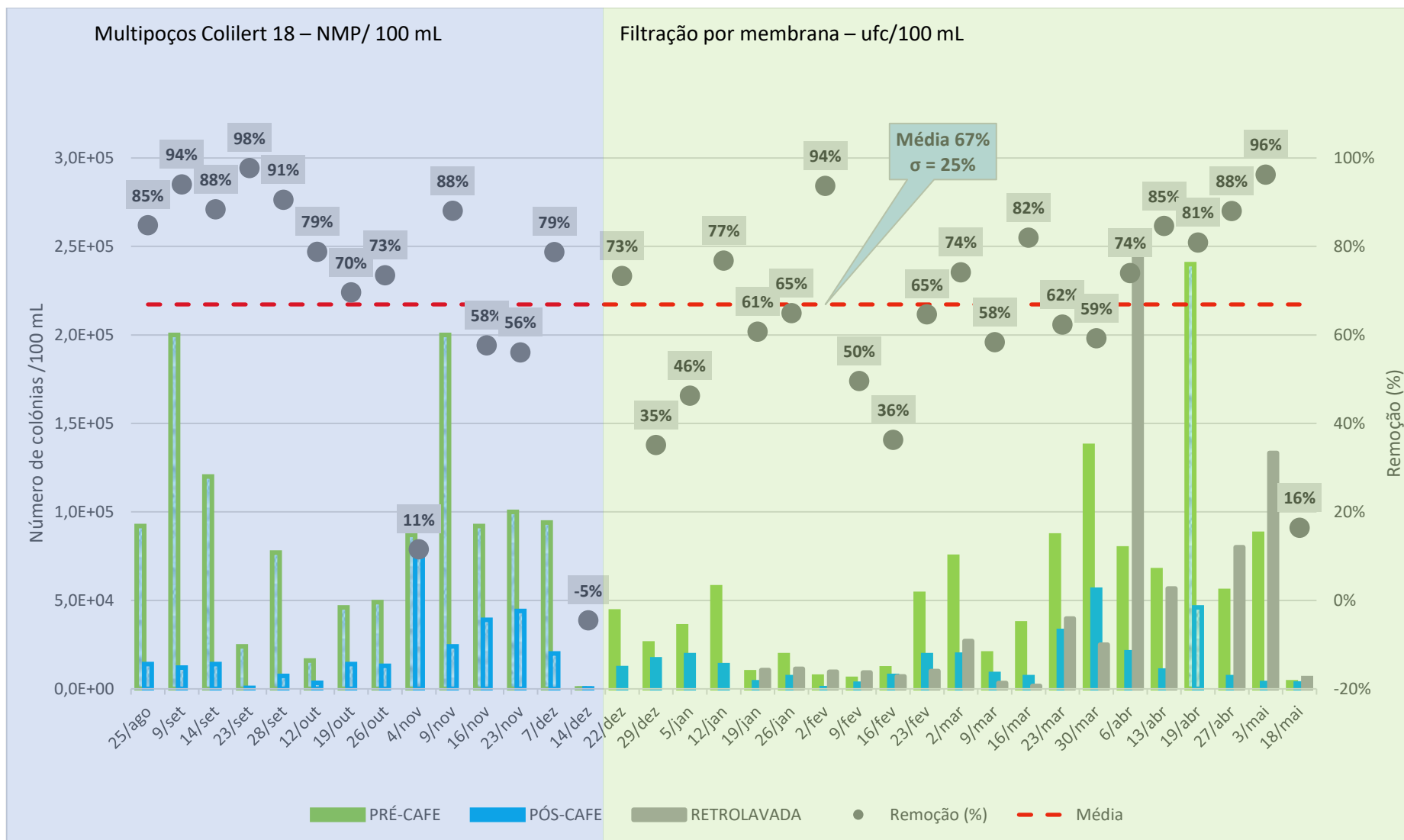


Figura 7.5 – Número de colônias de *E. coli* no PRÉ-CAFE, PÓS-CAFE e RETROLAVADA, eficiência de remoção e remoção média no método Colilert 18 (a azul à esquerda) e no método da filtração por membrana (a verde à direita)

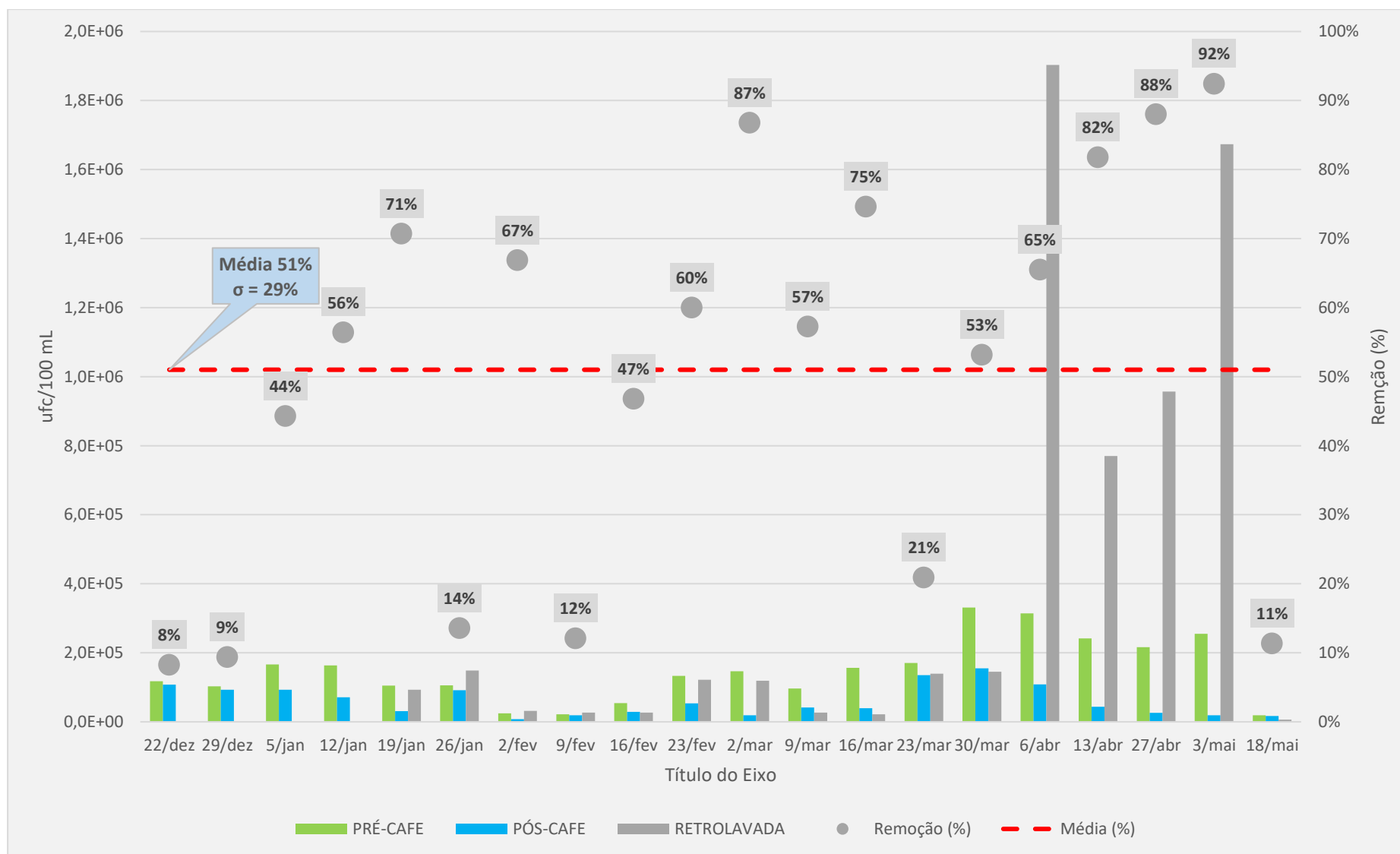


Figura 7.6 – Número de Unidades Formadoras de colônias (UFC) /100 mL de CT nas amostras PRÉ-CAFE, PÓS-CAFE e RETROLAVADA, eficiência de remoção e remoção média

7.1.4. Análise integrada

A Tabela 7.6 apresenta o resumo das percentagens de remoção para os parâmetros de qualidade de água analisados. O desempenho do sistema CAFE enquadra-se dentro do que seria expectável para um filtro granular monocamada, evidenciando-se uma remoção considerável no que diz respeito aos parâmetros SST, *E. coli* e CT (média de 56%, 67% e 51%, respetivamente), e valores reduzidos de redução dos parâmetros PT e NT (3,7% e 16%, respetivamente).

Tabela 7.6 – Percentagem de remoção dos parâmetros analisados

Parâmetro	N.º Amostras	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão
SST	34	12,3%	82,4%	56,0%	18,8%
NT	40	-15,1%	43,7%	16,0%	11,8%
PT	40	-6,6%	14,0%	3,7%	3,9%
<i>E. coli</i>	35	-5%	98%	67%	25%
CT	20	8%	92%	51%	29%

A Tabela 7.7 faz referência ao número de amostras PÓS-CAFE que se encontram em conformidade com o Decreto-Lei n.º 119/2019, em cada parâmetro.

Tabela 7.7 – Número de amostras conformes com os limites estabelecidos para rega, parâmetro a parâmetro, de acordo com o Decreto-Lei n.º 119/2019

Parâmetro	N.º amostras conformes	% de amostras conformes	Classe
SST	43	100%	A (≤ 10 mg/L)
NT	14	35%	A a E (15 mg N/L)
PT	16	40%	A a E (5 mg P/L)
<i>E. coli</i>	14	40%	D (≤ 10000 ufc/100 mL)

Relativamente ao parâmetro SST, verifica-se que todas as amostras PÓS-CAFE cumprem o limite estabelecido pelo Decreto-Lei n.º 119/2019, para a classe de qualidade mais elevada, a classe A. Relativamente aos parâmetros NT e PT, de cumprimento não obrigatório, mais de metade das amostras apresentam valores superiores aos valores de referência do Decreto-Lei n.º 119/2019. No que diz respeito aos valores da *E. coli*, parâmetro de

cumprimento obrigatório, com um limite máximo de 10 000 ufc/100 mL, mesmo considerando as classes de pior qualidade (D e E), verifica-se que o sistema CAFE não foi eficaz para assegurar água com qualidade suficiente para permitir a sua reutilização, para rega. Apesar de se observar uma redução significativa do número de bactérias *E. coli* após tratamento, a água filtrada apresenta ainda um valor demasiado elevado, que exige um tratamento adicional de desinfeção.

Analisando globalmente todos os parâmetros, apenas 6 das 40 amostras PÓS-CAFE (15%) apresentam concentrações dentro dos limites estabelecidos pelo Decreto-Lei nº 119/2019 para a reutilização de água para rega, na classe de qualidade D.

7.2. Poluentes emergentes

No Anexo J apresentam-se os cromatogramas relativos aos 3 ensaios efetuados com os padrões de Ibuprofeno, no laboratório da ESTG. Como referido, o Ibuprofeno foi selecionado para análise por se tratar de um dos poluentes emergentes encontrado em maior concentração nas águas residuais das ETAR urbanas portuguesas (Paíga et al., 2016), permitindo eventualmente a sua deteção e quantificação através da técnica de HPLC. O pico foi atingido aos 20,5 minutos de corrida, para estes 3 padrões.

Considerando os resultados da concentração dos padrões e analisando o cromatograma relativo à amostra de água residual não se verificou qualquer sinal ao fim dos 20,5 minutos, o que evidenciou a impossibilidade da determinação da concentração de Ibuprofeno (menor do que os valores de concentração dos padrões de concentração dos padrões) nas condições testadas. Deste modo, o resultado do ensaio realizado relativo à determinação de Ibuprofeno na amostra PÓS-CAFE foi inconclusivo.

Apresentam-se no Anexo K os resultados relativos aos poluentes de preocupação emergente analisados no Laboratório Associado ALICE da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. Dos 20 compostos avaliados, apenas cinco (Carbamazepina, Diclofenac, Tramadol, Acetamiprida e Tiametoxame) são sempre detetados em todas as amostras, nas 7 campanhas realizadas. À semelhança de estudos anteriores em efluentes de ETAR portuguesas (Paíga et al., 2016; Ribeiro et al., 2015; Salgado, Noronha, Oehmen, Carvalho, & Reis, 2010), o Diclofenac, o Ibuprofeno e o Naproxeno, medicamentos AINE, são os fármacos presentes em concentrações mais elevadas. O analgésico Tramadol atinge também

valores de concentração elevados, da ordem dos microgramas por litro. As concentrações determinadas para o Diclofenac e para o Ibuprofeno são significativamente superiores às determinadas em estudo anterior no efluente da ETAR de Olhalvas (Paíga et al., 2016), mas semelhantes às relatadas em muitos estudos, quer em Portugal (Salgado et al., 2010), quer noutros países (Tran et al., 2018). No que diz respeito aos restantes compostos, os inseticidas Acetamiprida e Tiametoxame são os que apresentam concentrações mais elevadas, atingindo as décimas de microgramas por litro, Tabela 7.8.

Analisando o quociente de risco (RQ) para os compostos detetados, em concentrações quantificadas, conclui-se que cinco compostos apresentam risco ambiental elevado ($RQ \geq 1$, realçado a vermelho), nas amostras PRÉ-CAFE, nomeadamente: a Carbamazepina, os AINE Diclofenac e Ibuprofeno, e os inseticidas neonicotinoides Acetamiprida e Tiametoxame. Depois da filtração, os coeficientes de risco de todos estes compostos diminuem, e a Carbamazepina, por ser bem removida nas amostras quantificadas, deixa de apresentar risco ambiental elevado.

Tabela 7.8 – Concentrações quantificadas e quociente de risco para a descarga no rio Lis

Poluente emergente	Data	PNEC ⁵ (ng/L)	PRÉ-CAFE		PÓS-CAFE		RETROLAVADA (ng/L)
			(ng/L)	RQ ^{***}	(ng/L)	RQ ^{***}	
Atenolol	28/04/2022	150000	5,0	0,0	2,3	0,0	0,0
	03/05/2022		5,0	0,0	n.d.		0,0
	18/05/2022		17,7	0,0	n.d.		0,0
Bezafibrato	28/04/2022	2300	79,3	0,0	56,1	0,0	52,3
	03/05/2022		16,8	0,0	n.d.		2,2
	18/05/2022		38,6	0,0	28,5	0,0	32,4
Carbamazepina	28/04/2022	50	246,8	1,6	22,5	0,2	75,6
	03/05/2022		188,4	1,3	96,9	0,6	191,6
	18/05/2022		108,4	0,7	34,7	0,2	272,7
Diclofenac	28/04/2022	50	2670,1	17,8	2338,8	15,6	2736,4
	03/05/2022		3633,5	24,2	2874,8	19,2	3160,6
	18/05/2022		3636,8	24,2	2597,4	17,3	2,703,1
Ibuprofeno	28/04/2022	1000	2786,0	0,9	2019,4	0,7	1569,8
	03/05/2022		6486,7	2,2	4677,5	1,6	3,239,5
	18/05/2022		11175,2	3,7	5082,0	1,7	9,1485
Naproxeno	28/04/2022	1820	22842	0,4	922,7	0,2	300,3
	03/05/2022		820,2	0,2	814,5	0,1	656,4
	18/05/2022		821,8	0,2	641,1	0,1	892,8

⁵ NORMAN database, valor mais baixo (lowest PNEC value) (NORMAN, 2021)

Poluente emergente	Data	PNEC ⁶ (ng/L)	PRÉ-CAFE		PÓS-CAFE		RETROLAVADA (ng/L)
			(ng/L)	RQ ***	(ng/L)	RQ ***	
Tramadol	28/04/2022	8650	1134,4	0,0	503,0	0,0	592,5
	03/05/2022		1216,1	0,0	887,7	0,0	1078,0
	18/05/2022		965,2	0,0	660,2	0,0	971,8
Trimetoprim	28/04/2022	500	18,3	0,0	3,8	0,0	19
	03/05/2022		6,6	0,0	n.d.		2,12
	18/05/2022		n.d.		n.d.		0
Acetamiprida	28/04/2022	24	350,0	4,9	125,6	1,7	118,4
	03/05/2022		218,4	3,0	89,8	1,2	106,3
	18/05/2022		385,7	5,4	97,1	1,3	220,4
Isoproturão	28/04/2022	640	n.d.		n.d.		0,0
	03/05/2022		n.d.		n.d.		0,0
	18/05/2022		310,2	0,2	50,3	0,0	70,9
Tiaclopride	28/04/2022	10	n.d.		n.d.		0
	03/05/2022		n.d.		n.d.		0
	18/05/2022		12,6	0,4	n.d.		6,27
Tiametoxame	28/04/2022	42	128,1	1,0	82,3	0,7	11
	03/05/2022		203,2	1,6	50,1	0,4	112
	18/05/2022		460,6	3,7	138,2	1,1	210

Legenda: n.d. – não detetado

*** Realçado a verde – RQ < 0,1 (risco ambiental baixo)
 Realçado a amarelo – 0,1 < RQ < 1 (risco ambiental médio)
 Realçado a vermelho – RQ ≥ 1 (risco ambiental elevado)

É de referir que os herbicidas detetados, nomeadamente o Alacloro, o Diurão, a Atrazina e o Isoproturão, já foram retirados do mercado há mais de uma década. Também a utilização do inseticida Tiametoxame é proibida, desde 2018 (Direção Geral de Alimentação e Veterinária, 2022). A presença destes pesticidas, já conhecida pela APA no âmbito de um estudo que decorreu de 2016 a 2019 (APA, 2022), pode estar relacionada com o facto de se tratar de compostos persistentes. De notar que a sua presença em águas superficiais na Europa tem sido confirmada por outros estudos (Mohaupt et al., 2020). Estes produtos também podem estar a ser importados ilegalmente. Por outro lado, apesar de a utilização destes pesticidas estar proibida na Europa, a sua produção para exportação para outros continentes não está (Gaberell & Viret, 2020). Deste modo, mesmo sem considerar a mobilidade dos agentes poluentes, pode estar a ocorrer a importação e o consumo de produtos alimentares contaminados com estes compostos, e conseqüente reintrodução destes poluentes nos meios aquáticos europeus.

⁶ NORMAN database, valor mais baixo (lowest PNEC value) (NORMAN, 2021)

A Tabela 7.9 apresenta os valores de remoção dos poluentes emergentes nas 7 campanhas realizadas, que são representados nos diagramas de extremos e quartis das Figura 7.7 e Figura 7.8 (fármacos e pesticidas, respetivamente).

Tabela 7.9 – Percentagem de remoção de poluentes emergentes nas 7 campanhas realizadas

Poluente emergente	N.º Amostras ⁷	N.º deteções ⁸	% Remoção		
			Mínimo	Máximo	Mediana
Ácido clofíbrico	6	3	0%	30%	11%
Atenolol	7	6	1%	100%	36%
Bezafibrato	7	5	11%	100%	27%
Carbamazepina	7	7	-4%	91%	10%
Cetoprofeno	7	1	17%	17%	17%
Diclofenac	6	6	-10%	44%	17%
Ibuprofeno	7	6	-2%	55%	28%
Furosemida	7	2	10%	29%	20%
Naproxeno	7	6	-2%	60%	24%
Tramadol	7	7	-4%	60%	10%
Trimetoprim	3	2	79%	100%	90%
Varfarina	7	2	14%	15%	15%
Acetamiprida	7	7	41%	75%	64%
Alacloro	7	5	-10%	26%	6%
Atrazina	6	1	6%	12%	12%
Diurão	7	3	3%	41%	41%
Isoproturão	7	5	5%	84%	11%
Metiocarbe	7	3	-0,4%	32%	4%
Tiaclopride	7	2	10%	100%	55%
Tiametoxame	3	3	36%	76%	70%

Observa-se uma grande variabilidade nos valores de remoção, para a maioria dos compostos. No caso dos medicamentos, a mediana da remoção situa-se entre os valores de 10% e 36%, com a exceção do antibiótico Trimetoprim, para o qual a remoção é elevada, com uma mediana de 90%. Nos restantes compostos, as medianas da remoção encontram-se abaixo de 12%, com exceção da Acetamiprida (64%), do Diurão (41%), do Tiaclopride (55%) e do Tiametoxame (70%). Apesar do número reduzido de campanhas analisadas, os resultados

⁷ Número de amostras PRÉ-CAFE analisadas

⁸ N.º de deteções nas amostras PRÉ-CAFE

indicam uma baixa eficiência do filtro na remoção da maioria dos compostos, já que dos 20 compostos analisados, em apenas cinco se verificam remoções consideráveis.

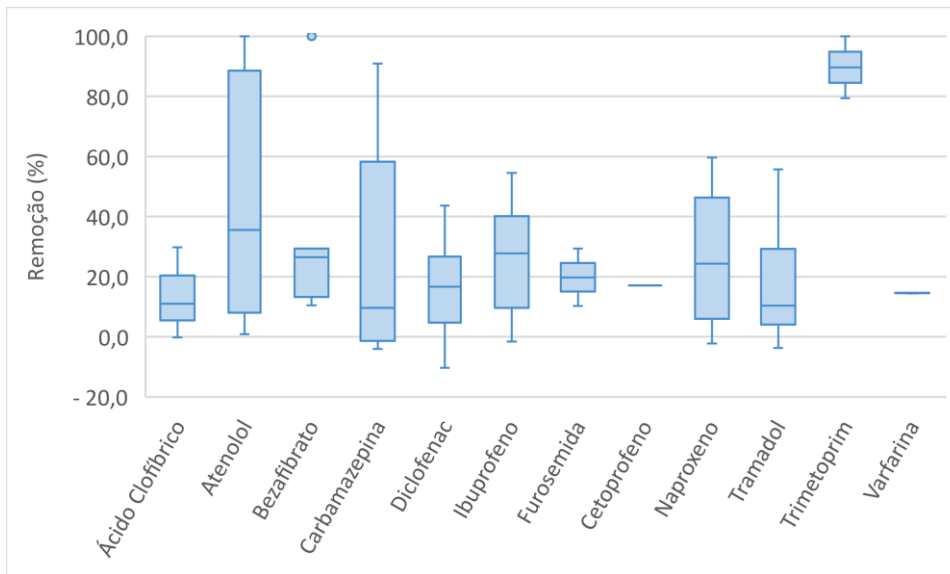


Figura 7.7 – Diagramas de extremos e quartis para a percentagem de remoção dos fármacos detetados nas amostras PRÉ-CAFE e PÓS-CAFE

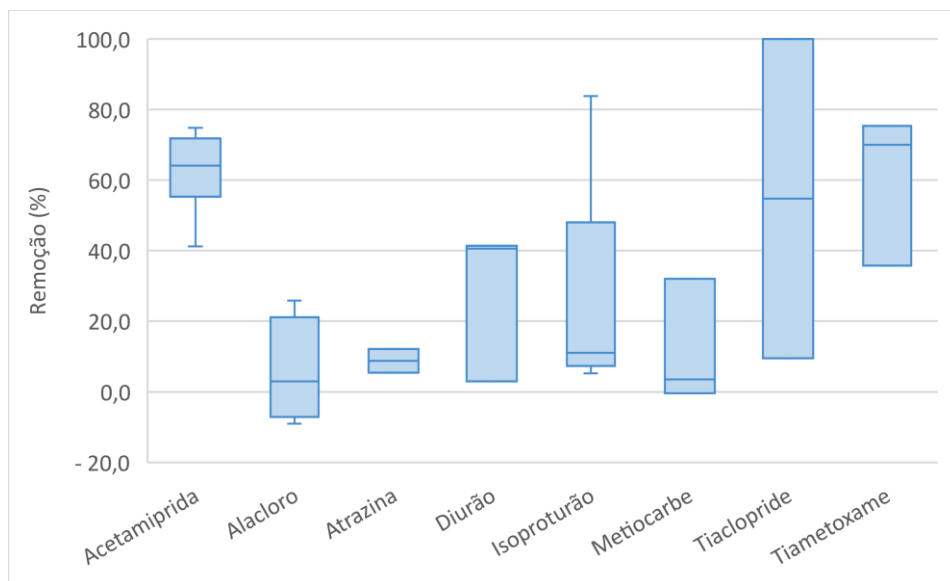


Figura 7.8 – Diagramas de extremos e quartis para a percentagem de remoção dos pesticidas detetados nas amostras PRÉ-CAFE e PÓS-CAFE

7.3. Retrolavagem

Como se pode verificar na Figura 7.9, o número de retrolavagens por semana entre o período de 27 de agosto de 2021 a 24 de junho de 2022 foi muito variável, sendo a média semanal de cerca de 23 retrolavagens, a que corresponde cerca de 3 retrolavagens por dia. Esta média diária coincidiu com a verificada durante o ensaio do sistema CAFE em Bo'ness, referido na secção 5.1.

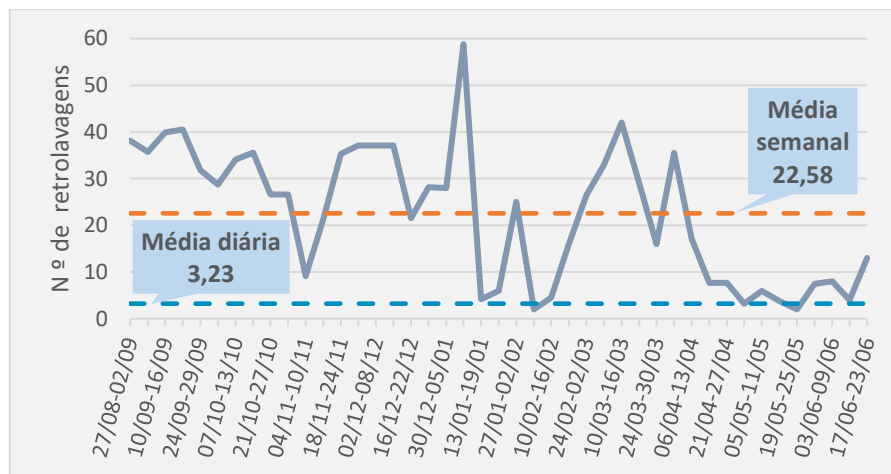


Figura 7.9 – Número de retrolavagens semanais

Atendendo ao volume de água filtrada que é utilizado para efetuar a retrolavagem e o número de retrolavagens efetuadas por dia, estimou-se um volume médio de água utilizada na retrolavagem de cerca de 5 m³. Deste modo, o volume médio de água disponibilizada diariamente pelo sistema de filtração CAFE, no período em estudo, foi cerca de 45 m³. A água utilizada para limpeza do meio filtrante durante a retrolavagem correspondeu a cerca de 10,2% da água filtrada diariamente, o que é superior ao volume de água tipicamente utilizada nos sistemas de filtração, que geralmente é de 2% a 10% da água tratada diariamente (Brandt et al., 2017; EPA, 2002).

8. Conclusões

Durante o período em análise, o sistema CAFE demonstrou ser de fácil operação, necessitando apenas de intervenção humana pontualmente. Esta incidiu principalmente na limpeza da bomba de alimentação, exterior ao sistema, que colmatava devido à presença de agulhas de cedros e algas no tanque PRÉ-CAFE. Este problema poderia ser minimizado através da colocação de uma tampa no tanque PRÉ-CAFE, que iria diminuir ou mesmo eliminar a entrada e presença de agulhas de cedro no tanque e o crescimento de algas. O número médio de retrolavagens efetuadas diariamente foi de cerca de 3, sendo utilizado para este processo um volume correspondente a cerca de 10,2% da água filtrada, percentagem superior aos valores típicos na filtração granular. A utilização de um volume elevado de água filtrada para efetuar a retrolavagem é uma desvantagem, já que implica uma redução significativa de água filtrada que fica disponível para reutilização, para além de aumentar o volume de água que é reencaminhado para o início do tratamento.

O melhor desempenho do sistema de filtração CAFE foi o relativo à remoção de SST (56%), mostrando-se pouco eficiente na remoção de NT (16%) e PT (4%), como é característico da filtração granular. Não foi possível tirar conclusões sobre o desempenho do CAFE na remoção de cobre, devido às baixas concentrações observadas nas amostras de efluente da ETAR à entrada do CAFE. Os resultados relativos aos parâmetros microbiológicos evidenciaram uma considerável remoção de microrganismos (*E. coli*, 67%), ainda que insuficiente para permitir a reutilização da água filtrada, por não serem cumpridos os limites estabelecido no Decreto-Lei nº 119/2019.

No que diz respeito aos poluentes emergentes, apesar de, em termos gerais, a redução da concentração pela filtração ter sido pouco expressiva, o sistema CAFE permitiu a diminuição do risco ambiental dos poluentes emergentes presentes no efluente tratado. No caso dos medicamentos, a mediana da remoção situa-se entre os valores de 10% e 36%, com a exceção do antibiótico Trimetoprim (90%). No caso dos pesticidas, as medianas da remoção encontram-se abaixo de 12%, com exceção do Diurão (41%), do Tiaclopride (55%), da Acetamiprida (64%), e do Tiametoxame (70%). Tratando-se de um grupo muito diversificado de compostos, com propriedades físicas e estruturas químicas muito distintas, dificilmente um único método conseguirá alcançar a redução significativa de todo o tipo de poluentes emergentes.

As vantagens do sistema CAFE sobre outras tecnologias mais eficientes na remoção de poluentes, como por exemplo a nanofiltração ou a osmose inversa, são de natureza operacional, ambiental e económica. É um sistema de fácil integração na linha de tratamento de uma ETAR, e não tem grandes requisitos de instalação, ocupando uma área pouco extensa. A manutenção é reduzida, a operação tem um gasto energético baixo, e apresenta um longo tempo de vida útil. O meio filtrante utiliza vidro reciclado com cor, cuja reutilização para outros fins é limitada.

O sistema CAFE apresenta-se como uma opção válida como processo adicional no tratamento terciário de águas residuais, integrado numa linha de tratamento com outros processos terciários. Mais concretamente, pode preceder um processo de filtração membranar, reduzindo a carga de SST, evitando danos nas membranas e atenuando a colmatação das mesmas; ou preceder um processo de desinfecção, tornando-o mais eficaz, ao diminuir os SST.

Uma vez que a eficiência do sistema CAFE se evidenciou apenas na remoção de SST, no caso particular da ETAR de Olhalvas, em que o efluente do processo secundário já apresenta valores de SST reduzidos, a vantagem da utilização deste sistema de filtração é limitada.

Como trabalho futuro sugere-se validar a aplicação do sistema CAFE para o tratamento de águas residuais numa ETAR de menor dimensão e com concentrações mais elevadas de SST e poluentes emergentes; uma ETAR que receba águas residuais hospitalares por exemplo.

Referências Bibliográficas

- AdCl. (2020). Sistema | Águas do Centro Litoral. Retrieved August 11, 2022, from <https://www.aguasdocentrolitoral.pt/osistema/>
- Adeyemo, F. E., Singh, G., Reddy, P., Bux, F., & Stenström, T. A. (2019). Efficiency of chlorine and UV in the inactivation of *Cryptosporidium* and *Giardia* in wastewater. *PLoS ONE*, *14*(5), e0216040. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0216040>
- Adin, A. (2022). Climbing the Effluent Filtration Tree: Modelling, Mechanisms & Applications—A Monograph. *Energies*, *15*(17), 6401. <https://doi.org/10.3390/en15176401>
- Al Aibi, S. M., Rukabie, J. S. Al, Sharif, A. O., Aqar, D. Y., Mahood, H. B., Alaswad, S. O., & Monjezi, A. A. (2018). Removal Efficiency of Solid Particles from Raw Water Using AFM Grade-2 Media: Case Study. *Journal of Chemical Engineering & Process Technology*, *09*(03). <https://doi.org/10.4172/2157-7048.1000384>
- Alan, M. V., Barber, L. B., Gray, J. L., Lopez, E. M., Woodling, J. D., & Norris, D. O. (2008). Reproductive disruption in fish downstream from an estrogenic wastewater effluent. *Environmental Science and Technology*, *42*(9), 3407–3414. <https://doi.org/10.1021/es0720661>
- AMR Industry Alliance. (2018). *AMR Industry Alliance Antibiotic Discharge Targets*. Retrieved from <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/en/TXT/?uri=CELEX:32000L0060>
- APA. (2018). *A reutilização no contexto da Gestão Integrada dos Recursos Hídricos Workshop “A Reutilização de Águas Residuais em Portugal.”* Retrieved from http://www1.ipq.pt/PT/Site/Eventos/Documents/2018/CS04_22maio_2018/A_reutilizacao_no_contexto_da_Gestao_Integrada_dos_Recursos_Hidricos_APA.pdf
- APA. (2022). *A abordagem portuguesa à gestão da água*. Retrieved from https://www.google.pt/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=2ahUKEwjJu8Or69n7AhUH6aQKHcZiAjIQFnoECAkQAQ&url=https%3A%2F%2Ffenix.isa.ulisboa.pt%2FdownloadFile%2F281547991168790%2FAula_Politica_Agua_SB_AP

A_ISA_20-04-2022.pdf&usg=AOvVaw3Zt3_1S10rtboYB4

Assembleia da República. Lei nº 58/2005, Pub. L. No. 58 (2005). Retrieved from <https://files.dre.pt/1s/2005/12/249a00/72807310.pdf>

Associated Engineering. (2003). *Review of municipal wastewater effluent Chlorination/Dechlorination principles, technologies and practices*. Retrieved from https://publications.gc.ca/collections/collection_2019/eccc/En84-36-2006-eng.pdf

Barnhoorn, I. E. J., van Dyk, J. C., Pieterse, G. M., & Bornman, M. S. (2010). Intersex in feral indigenous freshwater *Oreochromis mossambicus*, from various parts in the Luvuvhu River, Limpopo Province, South Africa. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 73(7), 1537–1542. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2010.07.026>

Bourgin, M., Beck, B., Boehler, M., Borowska, E., Fleiner, J., Salhi, E., ... McArdell, C. S. (2018). Evaluation of a full-scale wastewater treatment plant upgraded with ozonation and biological post-treatments: Abatement of micropollutants, formation of transformation products and oxidation by-products. *Water Research*, 129, 486–498. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.10.036>

Brandt, M. J., Johnson, K. M., Elphinston, J., & Ratnayaka, D. D. (2017). *Twort's Water Supply*.

Câmara Municipal de Leiria. (2022). Rio Lis – Visite Leiria. Retrieved January 17, 2022, from <https://www.visiteleiria.pt/pontos-de-interesse/patrimonio-natural/rio-lis/>

Camp, C. (n.d.). CIVL 1101 - Introduction to Water Filtration. Retrieved August 4, 2022, from <http://www.ce.memphis.edu/1101/notes/filtration/filtration-1.html>

Cescon, A., & Jiang, J. Q. (2020). Filtration process and alternative filter media material in water treatment. *Water (Switzerland)*, 12(12), 3377. <https://doi.org/10.3390/w12123377>

Chattopadhyay, S., & Chattopadhyay, D. (2015). Remediation of DDT and Its Metabolites in Contaminated Sediment. *Current Pollution Reports*, 1(4), 248–264. <https://doi.org/10.1007/s40726-015-0023-z>

Clean Water Wave. (2018). THE CAFE FILTER - Clean Water Wave. Retrieved January

23, 2022, from <https://cleanwaterwave.com/the-cafe-filter/>

Cobas, J., & INTECMAR. (2022). Conferencia Final del Proyecto NOR-WATER / Conferência Final do projeto NOR-WATER - YouTube. Retrieved from https://www.youtube.com/watch?v=CR_ffatlvTE&t=2602s

Comissão Europeia. Decisão 2015/495, Pub. L. No. 495 (2015). Parlamento Europeu e do Conselho. Retrieved from <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32015D0495&from=EN>

Comissão Europeia. (2017). Pesticides explained - What are pesticides? Retrieved September 22, 2022, from https://ec.europa.eu/assets/sante/food/plants/pesticides/lop/index.html#inline_content_2

Comissão Europeia. (2020). *Relatório da comissão ao parlamento Europeu*. Bruxelas. Retrieved from <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:52020DC0492&from=EN>

Comissão Europeia. Accompanying the document Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council amending Directive 2000/60/EC establishing a framework for Community action in the (2022). Retrieved from <https://environment.ec.europa.eu/system/files/2022-10/Staff Working Document Executive Summary of the Impact Assessment Report accompanying the Proposal.pdf>

Comissão Europeia. Decisão 2022/1307 (2022). Retrieved from <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32022D1307&from=en>

Comissão Europeia. Proposta de Diretiva Do Parlamento Europeu e Do Conselho relativa ao tratamento de águas residuais urbanas (reformulação) (2022). Retrieved from <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:52022PC0541>

Comissão Europeia. Proposta de Diretiva que altera a Diretiva 2000/60/CE que estabelece um quadro de ação comunitária no domínio da política da água, a Diretiva 2006/118/CE relativa à proteção das águas subterrâneas contra a poluição e a deterioração e a Diretiva 2008/105/C (2022). Comissão Europeia. Retrieved from <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A52022PC0540#>

- Conselho da União Europeia. (2022). *Proposal for a Regulation of the European Parliament and of the Council on the sustainable use of plant protection products and amending Regulation (EU) 2021/2115*. Retrieved from <https://data.consilium.europa.eu/doc/document/ST-10654-2022-ADD-3/en/pdf>
- Crittenden, J. C., Trussell, R. R., Hand, D. W., Howe, K. J., & Tchobanoglous, G. (2012). *MWH's water treatment : principles and design* (3rd ed.). y John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.
- CWW. (2018). The CAFE Filter - CWW. Retrieved September 4, 2022, from <https://cleanwaterwave.com/the-cafe-filter/>
- CWW. (2021). *Clean Aqua For Everyone Sustainable & Efficient Water Treatment Technology*. Retrieved from https://www.innovwise.com/gallery/CWW_CAFE_RESULTS_OVERVIEW_FEB21.pdf
- Davis, M. L. (2020). *Water and wastewater engineering* (Second edi).
- Direção Geral de Alimentação e Veterinária. Ofício Circular N.º 27/2019 (2019). Retrieved from https://www.dgav.pt/wp-content/uploads/2021/04/oficio-circular-27_2019_metiocarbe_2019-.pdf
- Direção Geral de Alimentação e Veterinária. (2021). *Lista de pesticidas a pesquisar em água de consumo humano*. Retrieved from https://www.dgav.pt/wp-content/uploads/2021/08/PCQA-2022_2024.pdf
- Direção Geral de Alimentação e Veterinária. (2022). SIFITO – DGAV. Retrieved July 28, 2022, from <https://www.dgav.pt/medicamentos/conteudo/produtos-fitofarmaceuticos/divulgacao/>
- Diretiva 2000/60/CE. (2000, October 23). Diretiva 2000/60/CE. *Jornal Oficial Das Comunidades Europeias*. Parlamento Europeu e do Conselho. Retrieved from https://eur-lex.europa.eu/resource.html?uri=cellar:5c835afb-2ec6-4577-bdf8-756d3d694eeb.0009.02/DOC_1&format=PDF
- Diretiva 2013/39/UE. Diretiva 2013/39/UE (2013). Retrieved from <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32013L0039&from=bg>

- Diretiva 76/564/CEE. Diretiva 76/464/CEE, Pub. L. No. 464, Jornal Oficial das Comunidades Europeias 165 (1976). Comunidade Económica Europeia (CEE). Retrieved from <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:31976L0464&from=PT>
- Diretiva 91/271/CEE. Diretiva 91/271/CEE, Pub. L. No. 271, Jornal Oficial das Comunidades Europeias (1991). Comunidade Económica Europeia (CEE). Retrieved from <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:31991L0271&from=PT>
- Dryden Aqua. (2017). AFM® activated filter media Instructions for use document: AFM Water treatment. Retrieved from <https://ectes-td.ru/file/AFM-user-manual.pdf>
- Dryden Aqua. (2019a). AFM® Activated Filter Media References Pre-filtration prior to membranes. Retrieved September 4, 2022, from https://www.drydenaqua.com/downloads/files?search=&search_contents=1&category%5B%5D=154&tag=
- Dryden Aqua. (2019b). *IFTS Test Report*. Retrieved from <https://www.drydenaqua.com/downloads/files/1449-2019-ifts-report-afm-english/file>
- Dryden Aqua. (2020a). *AFM*. Retrieved from <https://www.drydenaqua.com/downloads/files/1241-afm-a4-brochure-8-pager-english/file>
- Dryden Aqua. (2020b). *AFM Water Treatment Instructions for Use*. Retrieved from <https://www.drydenaqua.com/downloads/files/1005-afm-instructions-2023-metric/file>
- Dryden Aqua. (2020c). *Dryden Aqua Aquarium references*. Retrieved from https://www.drydenaqua.com/downloads/files?search=&search_contents=1&category%5B%5D=154&tag=
- Dryden Aqua. (2022). AFM®. Retrieved February 22, 2022, from <https://www.drydenaqua.com/our-solutions/water-treatment/products/afm>
- Dryden, H. (2019). *Tertiary treatment of municipal waste water: CAFE filter results*. Retrieved from https://www.researchgate.net/publication/244169852_Drinking_water_Improving_san

d_filter_performance

- Eaton D, A., American Public Health Association, American Water Works Association, & Water Environment Federation. (2005). *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (21st ed.). United Press.
- ECHA. (2016). *Guidance on information requirements and chemical safety assessment: Occupational exposure estimation*. Retrieved from https://echa.europa.eu/documents/10162/17224/information_requirements_r16_en.pdf/b9f0f406-ff5f-4315-908e-e5f83115d6af?t=1455553705739
- EMA. (1995). *EMA*. Retrieved from https://www.ema.europa.eu/en/documents/scientific-guideline/ich-q-2-r1-validation-analytical-procedures-text-methodology-step-5_en.pdf
- EPA. (2002). *Filter Backwash Recycling Rule Technical Guidance Manual*. Retrieved from <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/200025V5.PDF?Dockkey=200025V5.PDF>
- EPA. (2022). Persistent Organic Pollutants: A Global Issue, A Global Response | US EPA. Retrieved August 24, 2022, from <https://www.epa.gov/international-cooperation/persistent-organic-pollutants-global-issue-global-response>
- ERSAR. (2022). *Relatório Anual dos Serviços de Águas e Resíduos em Portugal 2021: Volume 1- Caracterização do setor de águas e resíduos*. (A. Costa, J. Cardoso, R. Rodrigues, S. Rodrigues, F. Ruivo, P. Gomes, ... M. J. Abreu, Eds.) (Vol. 1). Retrieved from <https://www.ersar.pt/pt/site-publicacoes/Paginas/edicoes-anuais-do-RASARP.aspx#BookID=5702>
- European Commission, C. (2002). Water is Life. *European Communities*, 14–15. Retrieved from http://ec.europa.eu/environment/water/water-framework/pdf/waterislife_en.pdf
- European Environment Agency. (2018). *Chemicals in European waters*. Retrieved from <https://www.eea.europa.eu/publications/chemicals-in-european-waters>
- European Environment Agency. (2019). *The European environment — state and outlook 2020 — European Environment Agency*. <https://doi.org/10.2800/96749>
- European Environment Agency. (2020). *EEA Signals 2020 — Towards zero pollution in Europe — European Environment Agency*. Retrieved from

<https://www.eea.europa.eu/publications/signals-2020>

Ezugbe, E. O., & Rathilal, S. (2020). Membrane technologies in wastewater treatment: A review. *Membranes*, 10(5). <https://doi.org/10.3390/membranes10050089>

Fernandes, P., Sousa, H., Vieira, J., Oliveira, M., Costa, A., Antunes, R., ... Vieira, J. (2021). *Estudo para a requalificação da ETAR de Olhalvas*. Leiria.

Gaberell, L., & Viret, G. (2020). Banned in Europe: How the EU exports pesticides too dangerous for use in Europe. *Public Eye*, (September). Retrieved from <https://www.publiceye.ch/en/topics/pesticides/banned-in-europe>

Gheraout, D., & Elboughdiri, N. (2020). Is Not It Time to Stop Using Chlorine for Treating Water? *OALib*, 07(01), 1–11. <https://doi.org/10.4236/oalib.1106007>

Goldenman, G. (2017). *Written by Study for the strategy for a non-toxic environment of the 7th EAP Sub-study d : Very Persistent Chemicals*. Retrieved from https://ec.europa.eu/environment/chemicals/non-toxic/pdf/Sub-study_d_very_persistent_subst._NTE_final.pdf

Gonçalves, R. I. L. de S. (2009). *Metodologia para acreditação dos métodos de análise de sólidos suspensos e dissolvidos em águas*. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. Retrieved from <http://hdl.handle.net/10216/59242>

Google. (2023). Google Maps - ETAR de Olhalvas. Retrieved February 18, 2023, from <https://www.google.com/maps/@39.7391041,-8.7935994,138a,35y,181.27h,53.08t/data=!3m1!1e3>

Götz, C., Otto, J., Singer, H., Auswahl, E., Organischer, G., & Einleitung, S. (2015). *Überprüfung des Reinigungseffekts. Aqua & Gas*. Retrieved from https://envilab.ch/fileadmin/files/documents/Fachartikel/FA_Aqua_u_Gas_2_2015.pdf

Hach. (2013). Quality certificate. Retrieved September 16, 2022, from <https://pt.hach.com/asset-get.download-pt.jsa?id=25593625605>

Hach. (2018). *Quality certificate*. Retrieved from <https://pt.hach.com/asset-get.download-pt.jsa?id=25593625439>

- Iakovides, I. C., Michael-Kordatou, I., Moreira, N. F. F., Ribeiro, A. R., Fernandes, T., Pereira, M. F. R., ... Fatta-Kassinos, D. (2019). Continuous ozonation of urban wastewater: Removal of antibiotics, antibiotic-resistant *Escherichia coli* and antibiotic resistance genes and phytotoxicity. *Water Research*, *159*, 333–347. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.05.025>
- INFARMED. (2014). *Estatística do medicamento e produtos de saúde*. Retrieved from <https://www.infarmed.pt/documents/15786/1229727/Estatística+do+Medicamento+2014/988074f4-4f89-4a7c-9055-844cb88e93fd?version=1.2>
- International Water Association. (2022). Filtration Processes | IWA Publishing. Retrieved August 2, 2022, from <https://www.iwapublishing.com/news/filtration-processes>
- IPMA. (2022). *Boletim Climático Portugal Continental*. Retrieved from https://www.ipma.pt/resources.www/docs/im.publicacoes/edicoes.online/20220310/SwIIXADgyXIcWQnvaLam/cli_20220201_20220228_pcl_mm_co_pt.pdf
- Ju, J., Choi, Y., Lee, S., & Park, Y. G. (2020). Comparison of different pretreatment methods for pressure retarded osmosis (PRO) membrane in bench-scale and pilot-scale systems. *Desalination*, *496*, 114528. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114528>
- Kim, H., Choi, Y., Lee, S., Lee, K. B., Jung, K. W., & Choi, J. W. (2021). Pretreatment for capacitive deionization: Feasibility tests using activated filter media and granule activated carbon filtration. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *93*, 253–258. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.10.001>
- Lember, E., & Kuusik, A. (2020). *Guidelines for the selection of tertiary wastewater treatment technology*. Retrieved from https://bestbalticproject.eu/wp-content/uploads/2020/11/BEST_report_TUT_27_11.pdf
- Lim, S., Shi, J. L., von Gunten, U., & McCurry, D. L. (2022). Ozonation of organic compounds in water and wastewater: A critical review. *Water Research*, *213*, 118053. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118053>
- Martínez, S. B., Pérez-Parra, J., & Suay, R. (2011). Use of Ozone in Wastewater Treatment to Produce Water Suitable for Irrigation. *Water Resources Management*, *25*(9), 2109–2124. <https://doi.org/10.1007/s11269-011-9798-x>

- Memória Descritiva Olhalvas AdCL. (n.d.). *Memória Descritiva Olhalvas*. Leiria.
- Miller, J. N., & Miller, J. C. (2005). *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry* (Fifth Edit).
- Ministério do Ambiente. Decreto-Lei nº 152/97 (1997). Portugal: Diário Da República — I SÉRIE-A. Retrieved from <https://files.dre.pt/1s/1997/06/139a00/29592967.pdf>
- Ministério Do Ambiente. Decreto-Lei nº 236/98, Pub. L. No. Decreto-Lei nº 236/98 (1998). Diário Da República. Retrieved from <https://files.dre.pt/1s/1998/08/176a00/36763722.pdf>
- Ministério Do Ambiente Ordenamento Do Território E Energia. Decreto-Lei nº 92/2015, Pub. L. No. Decreto-Lei nº 92/2015 (2015). Retrieved from <https://files.dre.pt/1s/2015/05/10400/0326503282.pdf>
- Mohaupt, V., Völker, J., Altenburger, R., Birk, S., Kirst, I., Kühnel, D., ... Whalley, C. (2020). *Pesticides in European rivers, lakes and groundwaters - Data assessment*. Retrieved from [https://www.eionet.europa.eu/etcs/etc-icm/products/etc-icm-reports/etc-icm-report-1-2020-pesticides-in-european-rivers-lakes-and-groundwaters-data-assessment/@@download/file/Pesticides in European rivers, lakes and groundwaters - Data assessment.pdf](https://www.eionet.europa.eu/etcs/etc-icm/products/etc-icm-reports/etc-icm-report-1-2020-pesticides-in-european-rivers-lakes-and-groundwaters-data-assessment/@@download/file/Pesticides%20in%20European%20rivers,%20lakes%20and%20groundwaters%20-%20Data%20assessment.pdf)
- Monte, H. M., Santos, M. T., Barreiros, A. M., & Albuquerque, A. (2016). *Tratamento de Águas Residuais - Operações e Processos de Tratamento Físico e Químico*. Retrieved from https://www.ersar.pt/_layouts/mpp/file-download.aspx?fileId=1204782
- Nereus Cost Action. (2019). Background – NEREUS | COST. Retrieved September 20, 2022, from <http://www.nereus-cost.eu/about/background/>
- Neuparth, T., Santos, M., & Martins, I. (2022). Novas ferramentas de modelação e Ecotoxicológicas para avaliar o risco ambiental de Contaminantes de Preocupação Emergente (CECs). Retrieved from https://www.youtube.com/watch?v=CR_ffatlvTE&t=8353s
- Nikolaou, A., Meric, S., & Fatta, D. (2007). Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments. In *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (Vol. 387, pp. 1225–1234). <https://doi.org/10.1007/s00216-006-1035-8>

- NOR-WATER. (2022). Conferencia Final del Proyecto NOR-WATER / Conferência Final do projeto NOR-WATER - YouTube. Retrieved from https://www.youtube.com/watch?v=CR_ffatlvTE
- NORMAN. (2021). NORMAN Substance Factsheets. Retrieved February 19, 2023, from <https://www.norman-network.com/nds/factsheets/>
- Norman, & Water Europe. (2019). *Contaminants of Emerging Concern in Urban Wastewater Joint NORMAN and Water Europe Position Paper*. Retrieved from [https://www.normandata.eu/sites/default/files/files/Publications/Position paper_CECs UWW_NORMAN_WE_2019_Final_20190910_public.pdf](https://www.normandata.eu/sites/default/files/files/Publications/Position%20paper_CECs_UWW_NORMAN_WE_2019_Final_20190910_public.pdf)
- Nunes, B. (2011). A presença de fármacos no ambiente. *Acta Farmacêutica Portuguesa, 1*. Retrieved from <https://actafarmacaportuguesa.com/index.php/afp/issue/view/4>
- Ofrydopoulou, A., Nannou, C., Evgenidou, E., Christodoulou, A., & Lambropoulou, D. (2022). Assessment of a wide array of organic micropollutants of emerging concern in wastewater treatment plants in Greece: Occurrence, removals, mass loading and potential risks. *Science of the Total Environment, 802*, 149860. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149860>
- Paíga, P., Correia, M., Fernandes, M. J., Silva, A., Carvalho, M., Vieira, J., ... Delerue-Matos, C. (2019). Assessment of 83 pharmaceuticals in WWTP influent and effluent samples by UHPLC-MS/MS: Hourly variation. *Science of the Total Environment, 648*, 582–600. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.129>
- Paíga, P., Santos, L. H. M. L. M., Ramos, S., Jorge, S., Silva, J. G., & Delerue-Matos, C. (2016). Presence of pharmaceuticals in the Lis river (Portugal): Sources, fate and seasonal variation. *Science of the Total Environment, 573*, 164–177. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.08.089>
- Papageorgiou, M., Zioris, I., Danis, T., Bikiaris, D., & Lambropoulou, D. (2019). Comprehensive investigation of a wide range of pharmaceuticals and personal care products in urban and hospital wastewaters in Greece. *Science of the Total Environment*. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.371>
- Paraskeva, P., & Graham, N. J. D. (2002). Ozonation of Municipal Wastewater Effluents.

Retrieved from <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.2175/106143002X140387>

Parlamento Europeu, & Conselho da União Europeia. Diretiva 2008/105/CE, Journal Oficial da União Europeia § (2008). 2008/105/CE. Retrieved from <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32008L0105&from=PT>

Parlamento Europeu e do Conselho. Decisão N° 2455/2001/CE, Pub. L. No. 2455/3001/CE, Jornal Oficial das Comunidades Europeias (2001). Retrieved from <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32001D2455&from=PT>

Parlamento Europeu e do Conselho. Decisão 2018/840, Pub. L. No. 840 (2018). Parlamento Europeu e do Conselho. Retrieved from <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32018D0840&from=EN>

Parlamento Europeu e do Conselho. Decisão 2020/1161, Pub. L. No. 1161 (2020). Parlamento Europeu e do Conselho. Retrieved from <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32020D1161&from=PT>

Portal da Água. (2022). Portal da Água - 100 anos da Lei das Águas. Retrieved March 7, 2022, from <https://www.portaldaagua.pt/noticias/item/77-100-anos-da-lei-das-aguas.html>

Presidência do Conselho de Ministros. Decreto-Lei n° 119/2019, Pub. L. No. 119/2019 (2019). Retrieved from <https://files.dre.pt/1s/2019/08/15900/0002100044.pdf>

Pure Water International. (2021). East Lothian CAFE Filter Passes Water Quality Testing. Retrieved September 27, 2022, from <https://purewaterltd.com/news/east-lothian-cafe-filter-passes-water-quality-testing>

Pure Water International. (2022). CAFE - Clean Aqua For Everyone. Retrieved September 4, 2022, from <https://purewaterltd.com/what-we-do/the-technology>

Qasim, S. R., & Guang, Z. (2018a). *Wastewater Treatment and Reuse Theory and Design Examples* (Volume 2).

Qasim, S. R., & Guang, Z. (2018b). *Wastewater Treatment and Reuse Theory and Design Examples* (Volume 1).

- RELACRE. (2000). *Guia 13 Validação Análise Química*. Retrieved from <https://www.relacre.pt/assets/relacreassets/files/commissionsandpublications/Guia RELACRE 13.pdf>
- Ribeiro, A. R., Pedrosa, M., Moreira, N. F. F., Pereira, M. F. R., & Silva, A. M. T. (2015). Environmental friendly method for urban wastewater monitoring of micropollutants defined in the Directive 2013/39/EU and Decision 2015/495/EU. *Journal of Chromatography A*, 1418, 140–149. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.09.057>
- Rodil, R. (2022). *Estudio de la presencia de contaminantes de interés emergente en aguas superficiales de Galicia-Norte de Portugal*. Retrieved from http://nor-water.eu/wp-content/uploads/2022/04/S1_3.-Presencia-CE_RRodil_USC_2.pdf
- Rosenfeld, P. E., & Feng, L. (2011). *Risks of Hazardous Wastes. Risks of Hazardous Wastes*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-62341-2>
- Rout, P. R., Zhang, T. C., Bhunia, P., & Surampalli, R. Y. (2021). Treatment technologies for emerging contaminants in wastewater treatment plants: A review. *Science of the Total Environment*, 753, 141990. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141990>
- Ruhí, A., Acuña, V., Barceló, D., Huerta, B., Mor, J. R., Rodríguez-Mozaz, S., & Sabater, S. (2016). Bioaccumulation and trophic magnification of pharmaceuticals and endocrine disruptors in a Mediterranean river food web. *Science of the Total Environment*, 540, 250–259. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.06.009>
- Saleh, I. A., Zouari, N., & Al-Ghouti, M. A. (2020). Removal of pesticides from water and wastewater: Chemical, physical and biological treatment approaches. *Environmental Technology & Innovation*, 19, 101026. <https://doi.org/10.1016/J.ETI.2020.101026>
- Salgado, R., Noronha, J. P., Oehmen, A., Carvalho, G., & Reis, M. A. M. (2010). Analysis of 65 pharmaceuticals and personal care products in 5 wastewater treatment plants in Portugal using a simplified analytical methodology. *Water Science and Technology*, 62(12), 2862–2871. <https://doi.org/10.2166/wst.2010.985>
- Santos, M., & Neuparth, T. (2022). *NORWATER - Poluentes emergentes nas águas da Galiza-Norte de Portugal: novas ferramentas para a gestão do risco*. Retrieved from http://nor-water.eu/wp-content/uploads/2022/03/S1_1.-Projeto-NOR-

WATER_MSantos_CIIMAR.pdf

Seixas, A. F., Quendera, A. P., Sousa, J. P., Silva, A. F. Q., Arraiano, C. M., & Andrade, J. M. (2022, January 10). Bacterial Response to Oxidative Stress and RNA Oxidation. *Frontiers in Genetics*. Frontiers Media S.A.
<https://doi.org/10.3389/fgene.2021.821535>

Silva, S., Cardoso, V. V., Duarte, L., Carneiro, R. N., & Almeida, C. M. M. (2021). Characterization of five portuguese wastewater treatment plants: Removal efficiency of pharmaceutical active compounds through conventional treatment processes and environmental risk. *Applied Sciences (Switzerland)*, *11*(16), 7388.
<https://doi.org/10.3390/app11167388>

SNIRH. (2022). SNIRH: Dados de Base. Retrieved October 6, 2022, from
https://snirh.apambiente.pt/snirh/_dadosbase/site/janela_verdados.php?sites=1627743360,1627751882,9087187588,1627759128,1627759178,9087187590&pars=4092,1850&tmin=01/10/1980&tmax=07/10/2021

Sparks, T., & Chase, G. (2016). *Filters and filtration handbook* (6th ed.).

Tchobanoglous, G., Franklin L. Burton, & Stensel, H. D. (2003). *Wastewater Engineering Treatment and Reuse* (Fourth Edi).

Tran, N. H., Reinhard, M., & Gin, K. Y.-H. (2018). Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions-a review. *Water Research*, *133*, 182–207.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.029>

Tyler, C. R., & Jobling, S. (2008). Roach, sex, and gender-bending chemicals: The feminization of wild fish in English rivers. *BioScience*, *58*(11), 1051–1059.
<https://doi.org/10.1641/B581108>

UNESCO, U.-W. (2020). *United Nations World Water Development Report 2020: Water and Climate Change*, Paris, UNESCO. *International Encyclopedia of Geography*. UNESCO. Retrieved from <https://www.unwater.org/publications/world-water-development-report-2020/>

UNESCO, U.-W. (2021). *The United Nations World Water Development Report 2021:*

- Valuing water* UN. (2021). *The United Nations World Water Development Report 2021: Valuing water. In Water Politics. UNESCO, Paris.*
<https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000375724>. *Water Politics*. UNESCO, Paris. Retrieved from <https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000375724>
- Valente, J. L. da S. (2013). *Estudo e monitorização do processo da fase sólida da ETAR Norte*. Instituto Politécnico de Leiria. Retrieved from <https://iconline.ipleiria.pt/handle/10400.8/3127>
- Varga-Szilay, Z., & Tóth, Z. (2022). Is acetamiprid really not that harmful to bumblebees (Apidae: *Bombus* spp.)? *Apidologie*, 53. <https://doi.org/10.1007/s13592-022-00909-6>
- Verlicchi, P., Al Aukidy, M., & Zambello, E. (2012). Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment-A review. *Science of the Total Environment*.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.04.028>
- Vilar, V. (2022). Tecnologias avançadas de tratamento desenvolvidas no projeto NOR-WATER. Retrieved from http://nor-water.eu/wp-content/uploads/2022/03/S1_4.-Tratamento_VVilar_FEUP.pdf
- Villar-Navarro, E., Baena-Nogueras, R. M., Paniw, M., Perales, J. A., & Lara-Martín, P. A. (2018). Removal of pharmaceuticals in urban wastewater: High rate algae pond (HRAP) based technologies as an alternative to activated sludge based processes. *Water Research*, 139, 19–29. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.072>
- VSA-Plattform Verfahrenstechnik Mikroverunreinigungen. (n.d.). Upgrading of Swiss Wastewater Treatment Plants (WWTP). Retrieved September 17, 2022, from <https://micropoll.ch/en/home>
- Weiner, E. R. (2013). *Applications of environmental aquatic chemistry : a practical guide* (Third).
- Wiest, L., Gosset, A., Fildier, A., Libert, C., Hervé, M., Sibeud, E., ... Perrodin, Y. (2021). Occurrence and removal of emerging pollutants in urban sewage treatment plants using LC-QToF-MS suspect screening and quantification. *Science of the Total Environment*, 774, 145779. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145779>

- Williams, G. J., Sheikh, B., Holden, R. B., Kouretas, T. J., & Nelson, K. L. (2007). The impact of increased loading rate on granular media, rapid depth filtration of wastewater. *Water Research*, 41(19), 4535–4545.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.06.018>
- World Health Organisation. (2019). Ten threats to global health in 2019. Retrieved August 17, 2022, from <https://www.who.int/news-room/spotlight/ten-threats-to-global-health-in-2019>
- World Wildlife Fund. (2020). *Living planet Report 2020. Bending the curve of biodiversity loss*. Retrieved from https://wwflac.awsassets.panda.org/downloads/living_planet_report_2020.pdf
- WRAP. (2006). *Full Scale Trials of Recycled Glass as Tertiary Filter Media for Wastewater Treatment*. Retrieved from https://1stdirectory.co.uk/_assets/files_comp/9e5fc149-605b-4f8b-8514-9d36ee4f5aad.pdf

Anexos

Anexo A – Lista de vigilância (*Watch List*) da União Europeia**1ª Lista de vigilância – 2015** (Comissão Europeia, 2015)

Nome da substância/grupo de substâncias	Número CAS ⁽¹⁾	Número UE ⁽²⁾	Método analítico indicativo ⁽³⁾ ⁽⁴⁾ ⁽⁵⁾	LD máximo aceitável do método (ng/L)
17-alfa-etinilestradiol (EE2) Hormona	57-63-6	200-342-2	SPE grande volume — LC-MS-MS	0,035
17-beta-estradiol (E2), Estrona (E1) Hormona	50-28-2, 53-16-7	200-023-8	SPE — LC-MS-MS	0,4
Diclofenac NSAID	15307-86-5	239-348-5	SPE — LC-MS-MS	10
2,6-ditert-butil-4-metilfenol Estabilizador de UV/ antioxidante de combustível	128-37-0	204-881-4	SPE — GC-MS	3 160
4-metoxicinamato de 2-etil-hexilo Ingrediente do protetor solar (filtro UV)	5466-77-3	226-775-7	SPE — LC-MS-MS ou GC-MS	6 000
Antibióticos da família dos macrólitos ⁽⁶⁾			SPE — LC-MS-MS	90
Metiocarbe Pesticida	2032-65-7	217-991-2	SPE — LC-MS-MS ou GC-MS	10
Neonicotinoides ⁽⁷⁾ Inseticidas			SPE — LC-MS-MS	9
Oxadiazão Herbicida	19666-30-9	243-215-7	LLE/SPE — GC-MS	88
Trialato Herbicida	2303-17-5	218-962-7	LLE/SPE — GC-MS ou LC-MS-MS	670

⁽¹⁾ *Chemical Abstracts Service*.⁽²⁾ Número da União Europeia — inexistente para algumas substâncias.⁽³⁾ Para assegurar a comparabilidade dos resultados provenientes de diferentes Estados-Membros, todas as substâncias devem ser monitorizadas em amostras integrais de água.

(⁴) Métodos de extração:

LLE — extração líquido-líquido

SPE — extração em fase sólida

Métodos analíticos:

GC-MS — Cromatografia gasosa-espetrometria de massa

LC-MS-MS— Cromatografia em fase líquida (em tandem) espetrometria de massa de triplo quadripolo

(⁵) Para a monitorização do 4-metoxicinamato de 2-etil-hexilo na matéria particulada em suspensão (SPM) ou no sedimento (dimensão < 63µm), é indicado o seguinte método analítico: SLE (extração sólido-líquido) — GC-MS, com um limite máximo de deteção de 0,2 mg/kg.

(⁶) Eritromicina (n.º CAS 114-07-8, n.º UE 204-040-1), claritromicina (número CAS 81103-11-9), azitromicina (n.º CAS 83905-01-5, n.º UE 617-500-5)

(⁷) Imidaclopride (número CAS 105827-78-9/138261-41-3, n.º UE 428-040-8), Tiaclopride (número CAS 111988-49-9), Tiametoxame (n.º CAS 153719-23-4, n.º UE 428-650-4), clotianidina (n.º CAS 210880-92-5, n.º UE 433-460-1), acetamipride (número CAS 135410-20-7/160430-64-8).

2ª Lista de vigilância – 2018 (Parlamento Europeu e do Conselho, 2018)

Nome da substância/grupo de substâncias	Número CAS (¹)	Número UE (²)	Método analítico indicativo (³) (⁴)	LD máximo aceitável do método (ng/L)
17-alfa-etinilestradiol (EE2) Hormona	57-63-6	200-342-2	SPE de grandes volumes, LC-MS-MS	0,035
17-beta-estradiol (E2), Estrona (E1) Hormona	50-28-2, 53-16-7	200-023-8	SPE, LC-MS-MS	0,4
Antibióticos da família dos macrólitos (⁵)			SPE, LC-MS-MS	19
Metiocarbe Pesticida	2032-65-7	217-991-2	SPE, LC-MS-MS ou GC-MS	2
Neonicotinoides (⁷) Inseticidas			SPE, LC-MS-MS	9
Metaflumizona inseticida	139968-49-3	604-167-6	LLE, LC-MS-MS ou SPE, LC-MS-MS	65
Amoxicilina antibiótico	26787-78-0	248-003-8	SPE, LC-MS-MS	78
Ciprofloxacina antibiótico	85721-33-1	617-751-0	SPE, LC-MS-MS	89

(⁵) Eritromicina (n.º CAS 114-07-8, n.º UE 204-040-1), claritromicina (n.º CAS 81103-11-9), azitromicina (n.º CAS 83905-01-5, n.º UE 617-500-5).

(6) Imidaclopride (n.º CAS 105827-78-9/138261-41-3, n.º UE 428-040-8), Tiaclopride (n.º CAS 111988-49-9), Tiametoxame (n.º CAS 153719-23-4, n.º UE 428-650-4), clotianidina (n.º CAS 210880-92-5, n.º UE 433-460-1), acetamipride (n.º CAS 135410-20-7/160430-64-8).

3ª Lista de Vigilância – 2020 (Parlamento Europeu e do Conselho, 2020)

Nome da substância/grupo de substâncias	Número CAS ⁽¹⁾	Número UE ⁽²⁾	Método analítico indicativo ⁽³⁾ ⁽⁴⁾	LD máximo aceitável do método (ng/L)
Metaflumizona inseticida	139968-49-3	604-167-6	LLE, LC-MS-MS ou SPE, LC-MS-MS	65
Amoxicilina antibiótico	26787-78-0	248-003-8	SPE, LC-MS-MS	78
Ciprofloxacina antibiótico	85721-33-1	617-751-0	SPE, LC-MS-MS	89
Sulfametoxazol ⁽⁵⁾ antibiótico	723-46-6	211-963-3	SPE, LC-MS-MS	100
Trimetoprim ⁽⁵⁾ antibiótico	738-70-5	212-006-2	SPE, LC-MS-MS	100
Venlafaxina e O-desmetilvenlafaxina ⁽⁶⁾ antidepressivo	93413-69-5 93413-62-8	618-944-2 700-516-2	SPE, LC-MS-MS	6
<i>Compostos azólicos⁽⁷⁾</i> antifúngicos				
Clotrimazol	23593-75-1	245-764-8	SPE, LC-MS-MS	20
Fluconazol	86386-73-4	627-806-0		250
Imazalil	35554-44-0	252-615-0		800
Ipconazol	125225-28-7	603-038-1		44
Metconazol	125116-23-6	603-031-3		29
Miconazol	22916-47-8	245-324-5		200
Penconazol	66246-88-6	266-275-6		1 700
Prochloraz	67747-09-5	266-994-5		161
Tebuconazol	107534-96-3	403-640-2		240
Tetraconazol	112281-77-3	407-760-6		1 900
Dimoxistrobina	149961-52-4	604-712-8	SPE, LC-MS-MS	32
Famoxadona	131807-57-3	603-520-1	SPE, LC-MS-MS	8,5

⁽¹⁾ Chemical Abstracts Service.

⁽²⁾ Número da União Europeia

⁽³⁾ Para assegurar a comparabilidade dos resultados provenientes de diferentes Estados-Membros, todas as substâncias devem ser monitorizadas em amostras integrais de água.

⁽⁴⁾ Métodos de extração:

LLE – extração líquido-líquido

SPE – extração em fase sólida

Métodos analíticos:

LC-MS-MS –Cromatografia em fase líquida-espetrometria de massa de tripo quadrípolo (em tandem).

⁽⁵⁾ O sulfametoxazol e o Trimetoprim devem ser analisados em conjunto nas mesmas amostras, mas as suas concentrações devem ser individualizadas nos relatórios.

⁽⁶⁾ A venlafaxina e a O-desmetilvenlafaxina devem ser analisadas em conjunto nas mesmas amostras, mas as suas concentrações devem ser individualizadas nos relatórios.

⁽⁷⁾ Os compostos azólicos devem ser analisados em conjunto nas mesmas amostras, mas as suas concentrações devem ser individualizadas nos relatórios.

4ª Lista de vigilância – 2022: (Comissão Europeia, 2022b)

Nome da substância/grupo de substâncias	Número CAS (¹)	Número UE (²)	Método analítico indicativo (³) (⁴)	LD máximo ou LQ aceitável do método (ng/L)
Sulfametoxazole (⁵) Antibiótico	723-46-6	211-963-3	SPE-LC-MS-MS	100 (¹¹)
Trimetoprim (⁵) Antibiótico	738-70-5	212-006-2	SPE-LC-MS-MS	100 (¹¹)
Venlafaxina e O-desmetilvenlafaxina (⁶) antidepressivo	93413-69-5 93413-62-8	618-944-2 700-516-2	SPE-LC-MS-MS	6 (¹¹)
<i>Compostos azólicos</i> (⁷) antifúngicos				
Clotrimazole	23593-75-1	245-764-8	SPE-LC-MS-MS	20 (¹¹)
Fluconazole	86386-73-4	627-806-0		250 (¹¹)
Imazalil	35554-44-0	252-615-0		800 (¹¹)
Ipconazole	125225-28-7	603-038-1		44 (¹¹)
Metconazole	125116-23-6	603-031-3		29 (¹¹)
Miconazole	22916-47-8	245-324-5		200 (¹¹)
Penconazole	66246-88-6	266-275-6		1 700 (¹¹)
Prochloraz	67747-09-5	266-994-5		161 (¹¹)
Tebuconazole	107534-96-3	403-640-2		240 (¹¹)
Tetraconazole	112281-77-3	407-760-6		1 900 (¹¹)

Nome da substância/grupo de substâncias	Número CAS ⁽¹⁾	Número UE ⁽²⁾	Método analítico indicativo ⁽³⁾ ⁽⁴⁾	LD máximo ou LQ aceitável do método (ng/L)
Dimoxistrobina	149961-52-4	604-712-8	SPE, LC-MS-MS	32 ⁽¹¹⁾
Azoxistrobina ⁽⁸⁾	131860-33-8	603-524-3		200 ⁽¹²⁾
Famoxadona	131807-57-3	603-520-1	SPE, LC-MS-MS	8,5 ⁽¹¹⁾
Diflufenicão Herbicida	83164-33-4	617-446-2	SPE, LC-MS-MS	10 ⁽¹²⁾
Fipronil Inseticida	120068-37-3	424-610-5	SPE, HPLC-MS-MS	0,77 ⁽¹²⁾
Clindamicina Antibiótico	18323-44-9	242-209-1	SPE, LC-MS-MS	44 ⁽¹²⁾
Ofloxacina Antibiótico	82419-36-1	680-263-1	SPE, UPLC-MS-MS	26 ⁽¹²⁾
Metformina e guanilureia ⁽⁹⁾	657-24-9 141-83-3	211-517-8 205-504-6	SPE, LC-MS-MS	156 000 ⁽¹²⁾ 100 000 ⁽¹²⁾
Protetores solares ⁽¹⁰⁾				
Butilmetoxidibenzoilmetano	70356-09-1	274-581-6	SPE, LC-MS-MS/ESI	3 000 ⁽¹²⁾
Octocrileno	6197-30-4	228-250-8		266 ⁽¹²⁾
Benzofenona-3	131-57-7	205-031-5		670 ⁽¹²⁾

⁽¹⁾ Chemical Abstracts Service.

⁽²⁾ Número da União Europeia — inexistente para algumas substâncias

⁽³⁾ Para assegurar a comparabilidade dos resultados provenientes de diferentes Estados-Membros, todas as substâncias devem ser monitorizadas em amostras integrais de água.

⁽⁴⁾ Métodos de extração:

SPE — extração em fase sólida.

Métodos analíticos:

HPLC-MS-MS — Cromatografia em fase líquida de elevada eficiência-espetrometria de massa de triplo quadripolo (em tandem).

LC-MS-MS — Cromatografia em fase líquida-espetrometria de massa de triplo quadripolo (em tandem).

LC-MS-MS/ESI — Cromatografia em fase líquida–espetrometria de massa de triplo quadripolo com ionização por eletropulverização positiva (em tandem). UPLC-MS-MS — Cromatografia em fase líquida ultraeficiente-espetrometria de massa de triplo quadripolo (em tandem).

- (5) O sulfametoxazole e o Trimetoprim, embora não estejam agrupados, devem ser analisados em conjunto nas mesmas amostras; porém, as suas concentrações devem ser individualizadas nos relatórios.
- (6) A venlafaxina e a O-desmetilvenlafaxina devem ser analisadas em conjunto nas mesmas amostras, mas as suas concentrações devem ser individualizadas nos relatórios.
- (7) Os compostos azólicos devem ser analisados em conjunto nas mesmas amostras, mas as suas concentrações devem ser individualizadas nos relatórios.
- (8) A dimoxistrobina e a azoxistrobina devem ser analisadas em conjunto nas mesmas amostras, mas as suas concentrações devem ser individualizadas nos relatórios.
- (9) A metformina e a guanilureia devem ser analisadas em conjunto nas mesmas amostras, mas as suas concentrações devem ser individualizadas nos relatórios.
- (10) Os protetores solares devem ser analisados em conjunto nas mesmas amostras, mas as suas concentrações devem ser individualizadas nos relatórios.
- (11) Limite de deteção máximo aceitável.
- (12) Limite de quantificação máximo aceitável.

Anexo B – Lista de indicadores de desempenho utilizados na Suíça - 2016

Substance	Class	Abatement during ozone or PAC treatment
Amisulpride	Pharmaceutical (antipsychotic)	Very good (>80%)
Carbamazepine	Pharmaceutical (antiepileptic)	Very good
Citalopram	Pharmaceutical (antidepressant)	Very good
Clarithromycin	Pharmaceutical (macrolide antibacterial)	Very good
Diclofenac	Pharmaceutical (anti-inflammatory / antirheumatic)	Very good
Hydrochlorothiazide	Pharmaceutical (diuretic)	Very good
Metoprolol	Pharmaceutical (beta blocking agent)	Very good
Venlafaxine	Pharmaceutical (antidepressant)	Very good
Benzotriazole	Corrosion inhibitor	Good (50-80%)
Methylbenzotriazole	Corrosion inhibitor	Good
Candesartan	Pharmaceutical (antihypertensive agent, angiotensin II antagonist)	Good
Irbesartan	Pharmaceutical (antihypertensive agent, angiotensin II antagonist)	Good

(Norman & Water Europe, 2019)

Anexo C – Lista de substâncias a serem incluídas na monitorização das ETAR

Table 1 - Proposed list of initial CECs to be included in WWTP effluent monitoring programmes

Indicator chemical	ELV= PNEC ⁵ *dilution factor (ng/L)	Frequency ⁴	References - analytical method
Biodegradable¹			
Benzotriazole	tba	Every 6 months	Loos et al., 2013
Diclofenac	tba	Every 6 months	Loos et al., 2013
Gabapentin	tba	Every 6 months	Kasprzyk-Horderna et al., 2008
Trimethoprim	tba	Every 6 months	Kostich et al., 2014
Sulfamethoxazole	tba	Every 6 months	
Valsartanic acid	tba	Every 6 months	Schultz et al., 2010
Oxypurinol	tba	Every 6 months	Funke et al., 2015
Not biodegradable, but oxidizable²			
Acesulfam	tba	Every 6 months	Loos et al., 2013
Carbamazepine	tba	Every 6 months	Loos et al., 2013
Difficult to degrade biologically; not amendable to chemical oxidation³			
Tris (2-carboxyethyl)phosphine (TCEP)	tba	Every 6 months	Loos et al., 2013
Sucralose	tba	Every 6 months	Loos et al., 2013

¹ Biodegradable during conventional activated sludge treatment or biofiltration.

² Not degradable during conventional activated sludge treatment or biofiltration, but amendable to chemical oxidation.

³ Not degradable during conventional activated sludge treatment or biofiltration, not amendable to chemical oxidation.

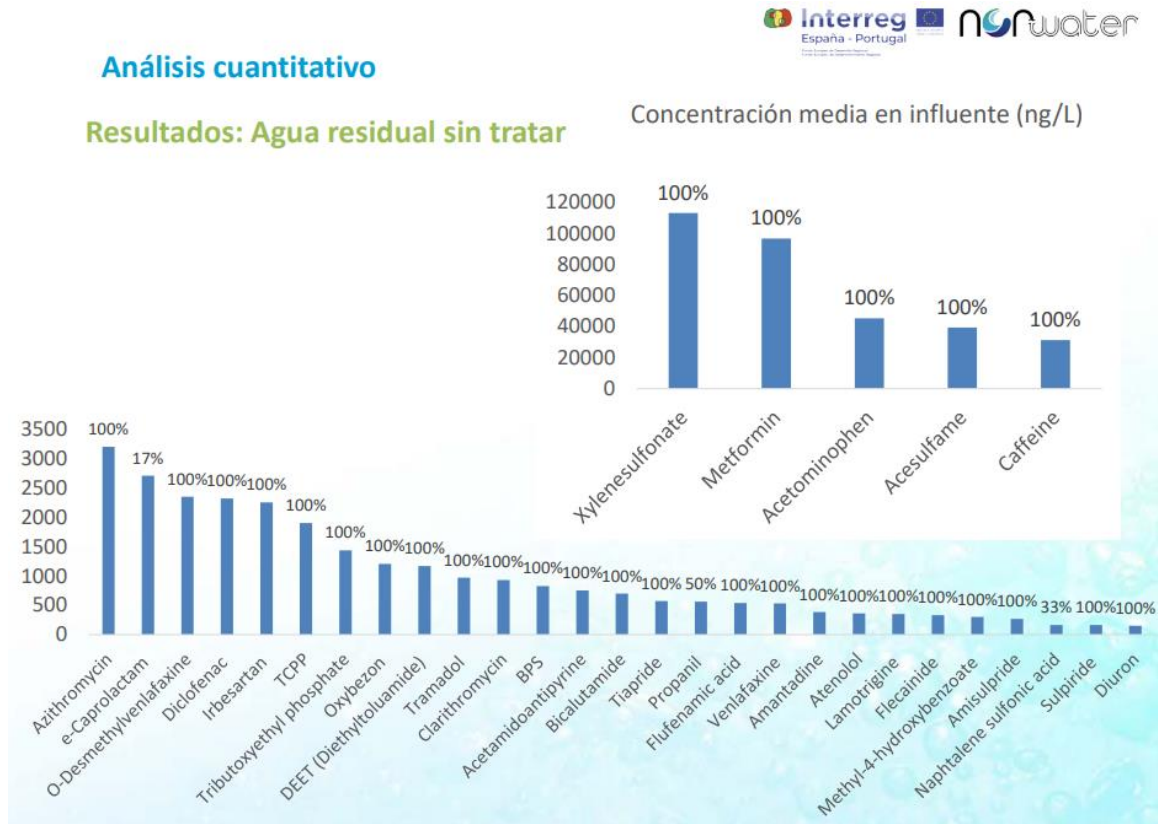
⁴ One of the measurements to be carried out in the summer period.

⁵ PNEC – Predicted No-effect Concentration

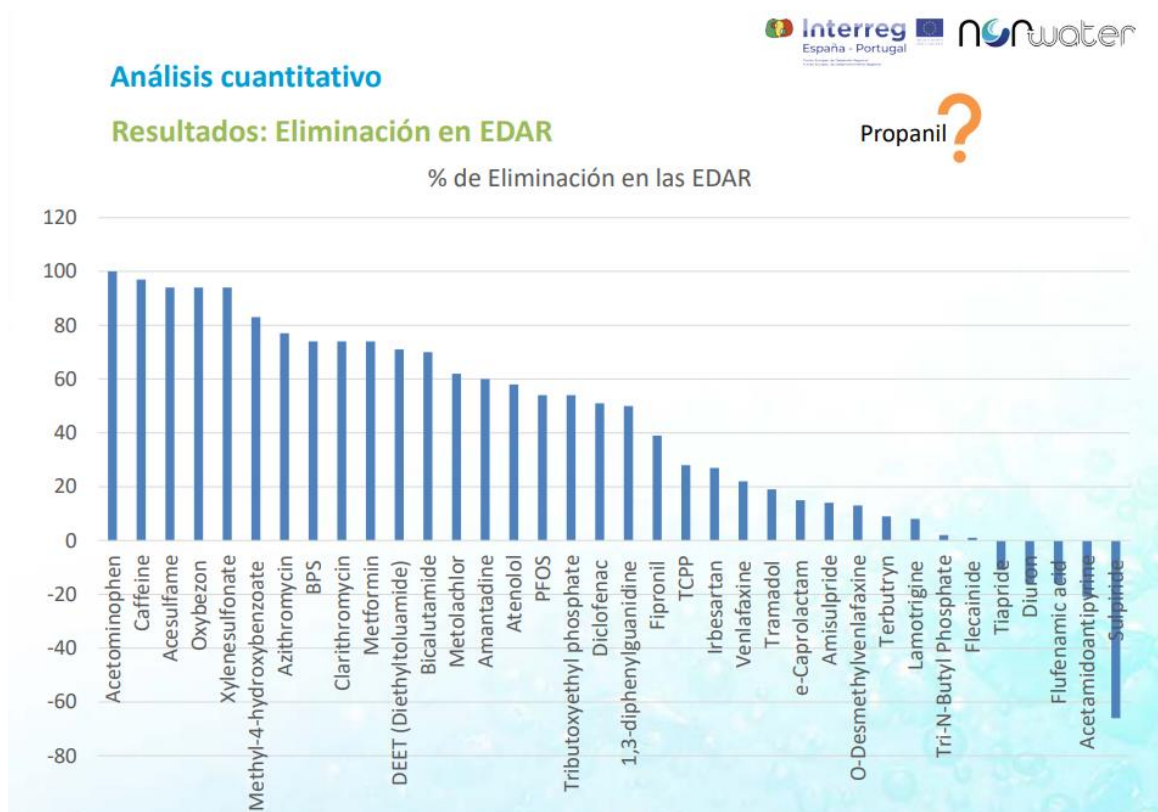
tba - to be added

(Norman & Water Europe, 2019)

Anexo D – Projeto NOR-WATER – resultados poluentes emergentes nas ETAR



(Rodil, 2022)



(Rodil, 2022)

Anexo E – Resultados obtidos para os SST

Data ⁹	Dia da semana	Amostra	m filtro + sólidos (g)	m filtro seco (g)	Incerteza massa (g)	Volume filtrado (mL)	Incerteza volume (mL)	SST (mg/L) ¹⁰	Média SST (mg/L)	Incerteza padrão combinada	Incerteza padrão relativa (%)
25/08/2021	quarta	PRÉ-CAFE	-	-	-	-	-	3,0			
		PÓS-CAFE	-	-	-	-	-	2,0			
01/09/2021	quarta	PRÉ-CAFE	-	-	-	-	-	7,0			
		PÓS-CAFE	-	-	-	-	-	4,0			
08/09/2021	quarta	PRÉ-CAFE	-	-	-	-	-	8,3			
		PÓS-CAFE	-	-	-	-	-	7,1			
15/09/2021	quarta	PRÉ-CAFE	-	-	-	-	-	4,5			
		PÓS-CAFE	-	-	-	-	-	4,0			
22/09/2021	quarta	PRÉ-CAFE	-	-	-	-	-	5,0			
		PÓS-CAFE	-	-	-	-	-	2,0			
29/09/2021	quarta	PRÉ-CAFE	-	-	-	-	-	5,7			
		PÓS-CAFE	-	-	-	-	-	5,0			
06/10/2021	quarta	PRÉ-CAFE	-	-	-	-	-	10,0			
		PÓS-CAFE	-	-	-	-	-	5,0			
13/10/2021	quarta	PRÉ-CAFE	-	-	-	-	-	18,0			
		PÓS-CAFE	-	-	-	-	-	6,0			
20/10/2021	quarta	PRÉ-CAFE	-	-	-	-	-	5,0			
		PÓS-CAFE	-	-	-	-	-	4,0			
26/10/2021	quarta	PRÉ-CAFE	-	-	-	-	-	7,6			
		PÓS-CAFE	-	-	-	-	-	2,4			
03/11/2021	quarta	PRÉ-CAFE	-	-	-	-	-	4,4			
		PÓS-CAFE	-	-	-	-	-	2,0			
10/11/2021	quarta	PRÉ-CAFE	-	-	-	-	-	7,2			
		PÓS-CAFE	-	-	-	-	-	6,3			
17/11/2021	quarta	PRÉ-CAFE	-	-	-	-	-	6,8			
		PÓS-CAFE	-	-	-	-	-	5,2			

⁹ Realçado a verde – Amostras em que se efetuou o cálculo da % de remoção

¹⁰ Realçado a cinzento – Valor de SST abaixo do LQ

Data	Dia da semana	Amostra	m filtro + sólidos (g)	m filtro seco (g)	Incerteza massa (g)	Volume filtrado (mL)	Incerteza volume (mL)	SST (mg/L)	Média SST (mg/L)	Incerteza padrão combinada	Incerteza padrão relativa (%)
23/11/2021	quarta	PRÉ-CAFE	-	-	-	-	-	12,4		-	-
		PÓS-CAFE	-	-	-	-	-	2,8			
02/12/2021	quarta	PRÉ-CAFE	-	-	-	-	-	2,8		-	-
		PÓS-CAFE	-	-	-	-	-	1,6			
09/12/2021	quarta	PRÉ-CAFE	-	-	-	-	-	3,2		-	-
		PÓS-CAFE	-	-	-	-	-	2,6			
15/12/2021	quarta	PRÉ-CAFE	-	-	-	-	-	5,4		-	-
		PÓS-CAFE	-	-	-	-	-	0,6			
17/12/2021	sexta	PRÉ-CAFE	14,3145	14,3115	0,0001	500	± 5	6,00		0,29	4,8
		PÓS CAFE	17,5039	17,5031	0,0001	500	± 5	1,60		0,28	-
20/12/2021	segunda	PRÉ-CAFE	14,0957	14,0932	0,0001	500	± 5	5,00		0,29	5,7
		PÓS CAFE	17,3519	17,3509	0,0001	500	± 5	2,00		0,28	-
23/12/2021	quinta	PRÉ-CAFE	18,2948	18,2924	0,0001	500	± 5	4,80		0,29	-
		PÓS CAFE	17,5593	17,5586	0,0001	500	± 5	1,40		0,28	-
29/12/2021	quarta	PRÉ-CAFE	-	-	-	-	-	8,0		-	-
		PÓS CAFE	-	-	-	-	-	5,6			
05/01/2022	quarta	PRÉ-CAFE	-	-	-	-	-	10,4		-	-
		PÓS CAFE	-	-	-	-	-	5,6			
11/01/2022	terça	PRÉ-CAFE	-	-	-	-	-	5,5		-	-
		PÓS CAFE	-	-	-	-	-	4,8			
21/01/2022	sexta	PRÉ-CAFE	18,2950	18,2901	0,0001	500	± 5	9,80		0,30	3,1
		PÓS CAFE	17,5571	17,5544	0,0001	500	± 5	5,40		0,29	5,3
		RETROLAVADA	17,9770	17,9637	0,0001	475	± 10	28,0		0,66	2,4
28/01/2022	sexta	PRÉ-CAFE	17,3299	17,3273	0,0001	500	± 5	5,20		0,29	5,5
		PÓS CAFE	17,8478	17,8473	0,0001	500	± 5	1,00		0,28	-
		RETROLAVADA	17,3773	17,3656	0,0001	490	± 10	23,9		0,57	2,4
04/02/2022	sexta	PRÉ-CAFE	17,3816	17,3785	0,0001	500	± 5	6,20		0,29	4,7
		PÓS CAFE	17,5442	17,5433	0,0001	500	± 5	1,80		0,28	-
		RETROLAVADA	17,4608	17,4493	0,0001	250	± 10	46,0		1,92	4,2
11/02/2022	sexta	PRÉ-CAFE	17,8501	17,8470	0,0001	500	± 5	6,20		0,29	4,7
		PÓS CAFE	17,5174	17,5167	0,0001	500	± 5	1,40		0,28	-
		RETROLAVADA	17,2770	17,2717	0,0001	250	± 10	21,2		1,02	4,8
18/02/2022	sexta	PRÉ-CAFE	17,4608	17,4586	0,0001	500	± 5	4,40		0,29	-
		PÓS CAFE	17,4139	17,4138	0,0001	500	± 5	0,20		0,28	-
		RETROLAVADA	17,3638	17,3598	0,0001	250	± 10	16,0		0,85	5,3

Data	Dia da semana	Amostra	m filtro + sólidos (g)	m filtro seco (g)	Incerteza massa (g)	Volume filtrado (mL)	Incerteza volume (mL)	SST (mg/L)	Média SST (mg/L)	Incerteza padrão combinada	Incerteza padrão relativa (%)
25/02/2022	sexta	PRÉ-CAFE	17,4610	17,4597	0,0001	500	± 5	2,60		0,28	-
		PÓS CAFE	17,5219	17,5210	0,0001	500	± 5	1,80		0,28	-
		RETROLAVADA	14,0964	14,0915	0,0001	250	± 10	19,6		0,97	4,9
04/03/2022	sexta	PRÉ-CAFE	17,4547	17,4509	0,0001	500	± 5	7,60		0,29	3,9
		PÓS CAFE	17,4147	17,4136	0,0001	500	± 5	2,20		0,28	-
		RETROLAVADA	17,4058	17,3995	0,0001	250	± 10	25,2		1,16	4,6
11/03/2022	sexta	PRÉ-CAFE	17,5475	17,5443	0,0001	500	± 5	6,40		0,29	4,5
		PÓS CAFE	17,5033	17,5019	0,0001	500	± 5	2,80		0,28	-
		RETROLAVADA	17,3704	17,3593	0,0001	250	± 10	44,4		1,86	4,2
18/03/2022	sexta	PRÉ-CAFE	17,7560	17,7526	0,0001	500	± 5	6,80		0,29	4,3
		PÓS CAFE	17,3337	17,3336	0,0001	250	± 5	0,308		0,44	-
		RETROLAVADA	17,7711	17,7610	0,0001	250	± 10	40,4		1,71	4,2
25/03/2022	sexta	PRÉ-CAFE	17,3716	17,3678	0,0001	500	± 5	7,60		0,29	3,9
		PÓS CAFE	17,5568	17,5567	0,0001	500	± 5	0,200		0,28	-
		RETROLAVADA	17,5439	17,5031	0,0001	250	± 10	163		6,55	4,0
01/04/2022	sexta	PRÉ-CAFE	17,5082	17,5034	0,0001	500	± 5	9,60		0,30	3,1
		PÓS CAFE	17,6796	17,6782	0,0001	500	± 5	2,80		0,28	-
		RETROLAVADA	17,7704	17,7611	0,0001	250	± 10	37,2		1,59	4,3
08/04/2022	sexta	PRÉ-CAFE	17,5057	17,5012	0,0001	500	± 5	9,00		0,30	3,3
		PÓS CAFE	17,3802	17,3785	0,0001	850	± 5	2,00		0,17	-
		RETROLAVADA	17,5620	17,5540	0,0001	250	± 10	32,0		1,40	4,4
11/04/2022	segunda	PRÉ-CAFE	17,3714	17,3681	0,0001	500	± 5	6,60		0,29	4,4
		PÓS CAFE	17,6806	17,6796	0,0001	500	± 5	2,00		0,28	-
		RETROLAVADA	17,3403	17,3341	0,0001	250	± 10	24,8		1,14	4,6
22/04/2022	sexta	PRÉ-CAFE	-	-	-	-	-	8,3		-	-
		PÓS CAFE	-	-	-	-	-	4,9		-	-
		RETROLAVADA	-	-	-	-	-	36,5		-	-
29/04/2022	sexta	PRÉ-CAFE	17,2771	17,2702	0,0001	500	± 5	13,8		0,31	2,3
		PÓS CAFE	17,5245	17,5232	0,0001	750	± 5	1,73		0,19	-
		RETROLAVADA	17,7047	17,6789	0,0001	250	± 10	103		4,17	4,0
06/05/2022	sexta	PRÉ-CAFE	17,6849	17,6797	0,0001	500	± 5	10,4		0,30	2,9
		PÓS CAFE	17,5571	17,5558	0,0001	1000	± 5	1,30		0,14	-
		RETROLAVADA	17,3967	17,3523	0,0001	100	± 10	444		44,42	10,0

Data	Dia da semana	Amostra	m filtro + sólidos (g)	m filtro seco (g)	Incerteza massa (g)	Volume filtrado (mL)	Incerteza volume (mL)	SST (mg/L)	Média SST (mg/L)	Incerteza padrão combinada	Incerteza padrão relativa (%)
20/05/2022	sexta	PRÉ-CAFE	17,7729	17,7690	0,0001	500	± 5	7,80		0,29	3,8
		PÓS CAFE	17,4122	17,4112	0,0001	1000	± 5	1,00		0,14	-
		RETROLAVADA	17,5721	17,5467	0,0001	50	± 10	508		101,64	20,0
03/06/2022	sexta	PRÉ-CAFE 1	17,7644	17,7621	0,0001	550	± 5	4,18	4,09	0,26	-
		PRÉ-CAFE 2	17,3374	17,3352	0,0001	550	± 5	4,00		0,26	-
		PÓS CAFE 1	17,5558	17,5550	0,0001	550	± 5	1,45	1,64	0,26	-
		PÓS CAFE 2	17,3806	17,3796	0,0001	550	± 5	1,82		0,26	-
		RETROLAVADA 1	17,3762	17,3683	0,0001	250	± 10	31,6	34,3	1,38	4,4
		RETROLAVADA 2	17,0611	17,0537	0,0001	200	± 10	37,0		1,98	5,4
09/06/2022	quinta	PRÉ-CAFE 1	17,5650	17,5573	0,0001	550	± 5	14,0	14,2	0,29	2,0
		PRÉ-CAFE 2	17,3432	17,3353	0,0001	550	± 5	14,4		0,29	2,0
		PÓS CAFE 1	17,7620	17,7612	0,0001	550	± 5	1,45	1,09	0,26	-
		PÓS CAFE 2	17,3811	17,3807	0,0001	550	± 5	0,73		0,26	-
		RETROLAVADA 1	17,3831	17,3700	0,0001	250	± 10	52,4	56,4	2,17	4,1
		RETROLAVADA 2	17,0665	17,0544	0,0001	200	± 10	60,5		3,11	5,1
17/06/2022	sexta	PRÉ-CAFE 1	17,3510	17,3479	0,0001	550	± 5	5,64	6,02	0,26	4,7
		PRÉ-CAFE 2	17,5404	17,5372	0,0001	500	± 5	6,40		0,29	4,5
		PÓS CAFE 1	17,4637	17,4627	0,0001	500	± 5	2,00	1,22	0,28	-
		PÓS CAFE 2	17,2715	17,2713	0,0001	450	± 5	0,444		0,31	-
		RETROLAVADA 1	17,4090	17,3698	0,0001	250	± 10	156,8	163	6,30	4,0
		RETROLAVADA 2	17,5597	17,5176	0,0001	250	± 10	168,4		6,76	4,0

Anexo F – Resultados obtidos para o NT e PT

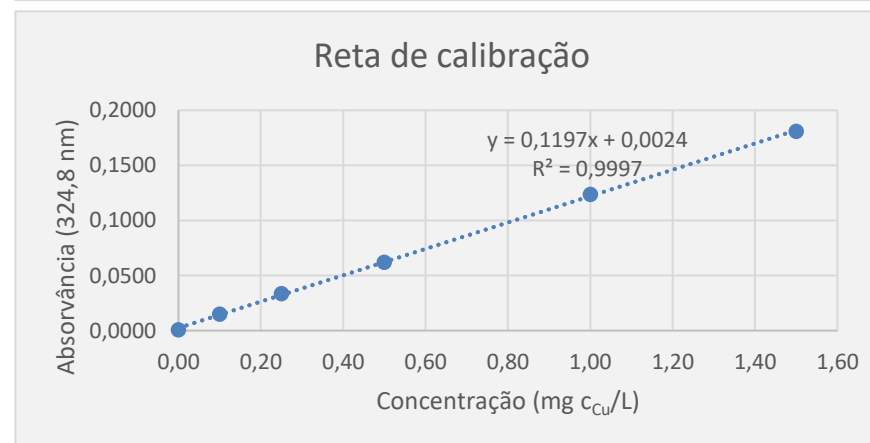
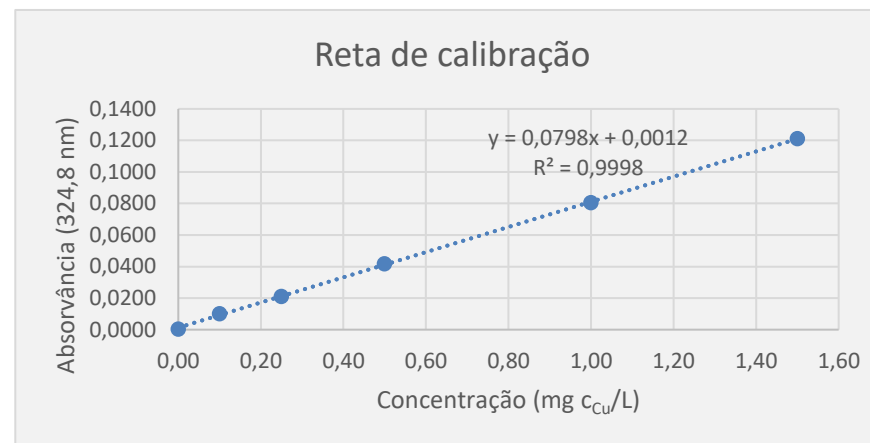
Data	PRÉ-CAFE		PÓS-CAFE		RETROLAVADA	
	NT (mg N/L)	PT (mg P/L)	NT (mg T/L)	PT (mg P/L)	NT (mg N//L)	PT (mg P/L)
25/ago/21	18,8	6,31	18,1	6,28	-	-
01/set/21	26,8	6,28	21,7	6,11	-	-
08/set/21	27,6	5,23	21,0	4,60	-	-
15/set/21	13,0	4,40	11,7	4,06	-	-
22/set/21	19,2	6,40	18,8	6,30	-	-
29/set/21	27,1	6,03	21,0	5,85	-	-
06/out/21	19,4	5,00	19,2	4,84	-	-
13/out/21	14,3	6,20	13,9	6,10	-	-
20/out/21	22,4	5,88	17,1	5,68	-	-
26/out/21	22,1	5,20	16,2	4,90	-	-
03/nov/21	14,9	3,14	10,3	3,10	-	-
10/nov/21	14,2	4,10	13,7	4,00	-	-
17/nov/21	18,8	6,52	16,8	6,40	-	-
23/nov/21	18,7	5,40	15,9	5,00	-	-
02/dez/21	18,1	5,48	16,0	5,37	-	-
09/dez/21	19,9	5,09	16,5	4,89	-	-
15/dez/21	26,8	5,50	16,7	5,41	-	-
17/dez/21	18,7	6,41	13,8	5,51	-	-
20/dez/21	18,8	5,60	16,4	5,43	-	-
23/dez/21	14,2	3,38	12,9	3,33	-	-
29/dez/21	22,0	2,97	18,2	2,90	-	-
05/jan/22	24,2	3,40	22,3	3,25	-	-
11/jan/22	38,2	4,30	21,5	4,29	-	-
21/jan/22	14,9	5,54	12,9	5,26	18,1	5,46
28/jan/22	15,8	7,83	15,5	7,53	21,4	9,92
04/fev/22	21,4	8,04	17,2	7,67	19,1	9,01
11/fev/22	24,3	8,29	18,1	7,34	28,8	8,93
18/fev/22	21	6,60	18,4	6,06	18,5	7,53
25/fev/22	19,2	5,87	22,1	5,93	20,5	5,94
04/mar/22	18,6	4,03	17,5	3,79	21,8	4,64
11/mar/22	24,2	6,43	20,4	6,50	21,7	7,74
18/mar/22	17	5,01	15,2	4,57	23,3	4,49
25/mar/22	10,9	3,19	9,87	3,40	17,8	4,97
01/abr/22	13,1	5,29	9,44	5,21	13,7	5,95
08/abr/22	16,1	6,22	14,25	5,89	18,15	6,45
11/abr/22	14,1	4,63	12,1	4,29	18,3	5,93
22/abr/22	11,2	5,30	9,95	5,23	12,5	5,96
29/abr/22	16,45	6,34	11,2	6,39	22,1	7,08
06/mai/22	22,9	6,69	16,4	6,40	34,4	19,0
20/mai/22	21,05	6,23	13,2	6,09	15,1	7,87
Média	19,5	5,49	16,1	5,28	20,3	7,46
Desvio padrão	5,35	1,29	3,60	1,21	5,27	3,37
Variância	28,60	1,66	12,94	1,46	27,8	11,3

Anexo G – Resultados obtidos para o Cu

Concentração (mg Cu/L)	Absorvância ($\lambda = 324,8 \text{ nm}$)
0,00	0,0003
0,10	0,0101
0,25	0,0211
0,50	0,0417
1,00	0,0806
1,50	0,1211

Concentração (mg Cu/L)	Absorvância ($\lambda = 324,8 \text{ nm}$)
0,00	0,0007
0,10	0,0149
0,25	0,0335
0,50	0,0619
1,00	0,1234
1,50	0,1809

LQ=	0,1141	mg Cu/L
-----	--------	---------



Data	PRÉ-CAFE		PÓS-CAFE		RETROLAVADA	
	Absorvância ($\lambda = 324,8$ nm)	Concentração (mg Cu/L)	Absorvância ($\lambda = 324,8$ nm)	Concentração (mg Cu/L)	Absorvância ($\lambda = 324,8$ nm)	Concentração (mg Cu/L)
19/01/2022	0,0023	0,0133	0,0022	0,0121	0,0104	0,1148
26/01/2022	0,0005	-	0,0214	0,2525¹¹	0,0007	-
02/02/2022	0,0022	0,0121	0,0021	0,0108	0,0030	0,0221
09/02/2022	0,0001	-	0,0025	0,0158	0,0005	-
16/02/2022	0,0001	-	0,0022	0,0121	0,0000	-
23/02/2022	-0,0002	-	0,0014	0,0020	-0,0001	-
02/03/2022	0,0001	-	0,0033	0,0075	0,0003	-
16/03/2022	0,0015	-	0,0001	-	0,0033	0,0075
23/03/2022	0,0002	-	0,0000	-	0,0004	-
30/03/2022	0,0000	-	0,0002	-	0,0035	0,0092
07/04/2022	0,0004	-	0,0005	-	0,0014	-
13/04/2022	0,0003	-	0,0003	-	0,0006	-
27/04/2022	0,0019	-	0,0007	-	0,0011	-
03/05/2022	0,0019	-	0,0011	-	0,0006	-
18/05/2022	0,0011	-	0,0075	0,0426	0,0009	-

¹¹ Realçado a cinzento e a negrito – amostras cuja concentração de Cu é superior a LQ

Anexo H – Resultados obtidos para o *E. coli*

Data ¹²	PRÉ-CAFE	PÓS-CAFE	RETRO-LAVADA	Remoção (%)	Média (%)	Diluição (mL)
25/08/2021	9,2E+04	1,4E+04	-	85%	67%	
09/09/2021	2,0E+05	1,2E+04	-	94%	67%	
14/09/2021	1,2E+05	1,4E+04	-	88%	67%	
23/09/2021	2,4E+04	5,5E+02	-	98%	67%	
28/09/2021	7,7E+04	7,3E+03	-	91%	67%	
12/10/2021	1,6E+04	3,4E+03	-	79%	67%	
19/10/2021	4,6E+04	1,4E+04	-	70%	67%	
26/10/2021	4,9E+04	1,3E+04	-	73%	67%	
04/11/2021	8,7E+04	7,7E+04	-	11%	67%	
09/11/2021	2,0E+05	2,4E+04	-	88%	67%	
16/11/2021	9,2E+04	3,9E+04	-	58%	67%	
23/11/2021	1,0E+05	4,4E+04	-	56%	67%	
07/12/2021	9,4E+04	2,0E+04	-	79%	67%	
14/12/2021	2,2E+02	2,3E+02	-	-5%	67%	
22/12/2021	4,4E+04	1,2E+04	-	73%	67%	10 ⁻¹
29/12/2021	2,6E+04	1,7E+04	-	35%	67%	10 ⁻¹
05/01/2022	3,5E+04	1,9E+04	-	46%	67%	10 ⁻¹
12/01/2022	5,7E+04	1,3E+04	-	77%	67%	10 ⁻¹
19/01/2022	9,3E+03	3,7E+03	1,1E+04	61%	67%	10 ⁻¹
26/01/2022	1,9E+04	6,7E+03	1,1E+04	65%	67%	10 ⁻¹
02/02/2022	6,8E+03	4,3E+02	9,6E+03	94%	67%	0
09/02/2022	5,7E+03	2,9E+03	9,3E+03	50%	67%	0
16/02/2022	1,2E+04	7,3E+03	7,0E+03	36%	67%	10 ⁻¹
23/02/2022	5,4E+04	1,9E+04	1,0E+04	65%	67%	10 ⁻¹
02/03/2022	7,5E+04	1,9E+04	2,7E+04	74%	67%	10 ⁻¹
09/03/2022	2,0E+04	8,3E+03	3,3E+03	58%	67%	10 ⁻¹
16/03/2022	3,7E+04	6,7E+03	1,7E+03	82%	67%	10 ⁻¹
23/03/2022	8,7E+04	3,3E+04	4,0E+04	62%	67%	10 ⁻¹
30/03/2022	1,4E+05	5,6E+04	2,5E+04	59%	67%	10 ⁻¹
06/04/2022	7,9E+04	2,1E+04	2,5E+05	74%	67%	10 ⁻¹
13/04/2022	6,7E+04	1,0E+04	5,7E+04	85%	67%	10 ⁻¹
19/04/2022	2,4E+05	4,6E+04	-	81%	67%	
27/04/2022	5,5E+04	6,7E+03	8,0E+04	88%	67%	10 ⁻¹
03/05/2022	8,8E+04	3,3E+03	1,3E+05	96%	67%	10 ⁻¹
18/05/2022	3,7E+03	3,1E+03	6,1E+03	16%	67%	10 ⁻¹

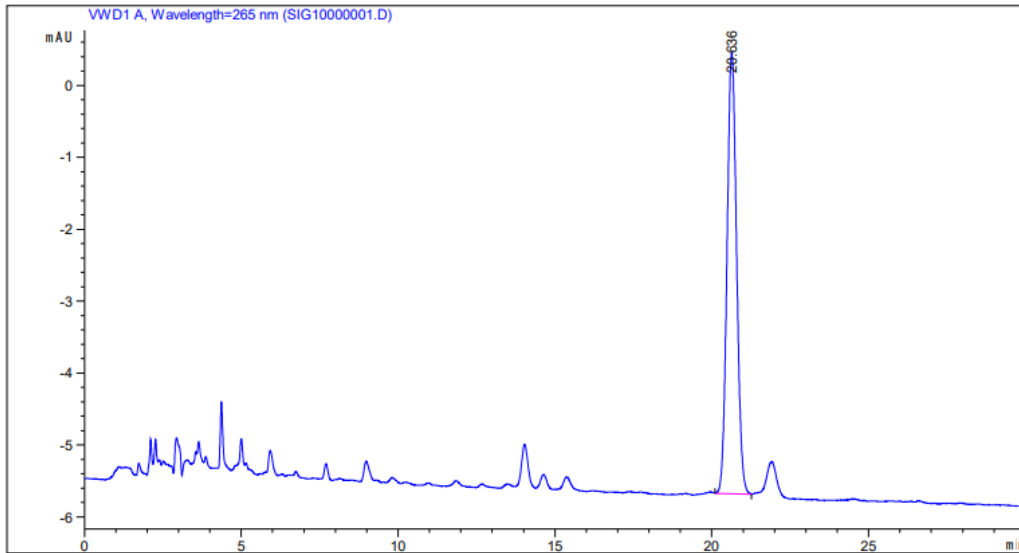
¹² Realçado a azul – Determinação de *E. coli* pelo método *Colilert* 18 (NMP/100 ml)

 Realçado a verde – Determinação de *E. coli* pelo método de filtração por membrana (ufc/100 ml)

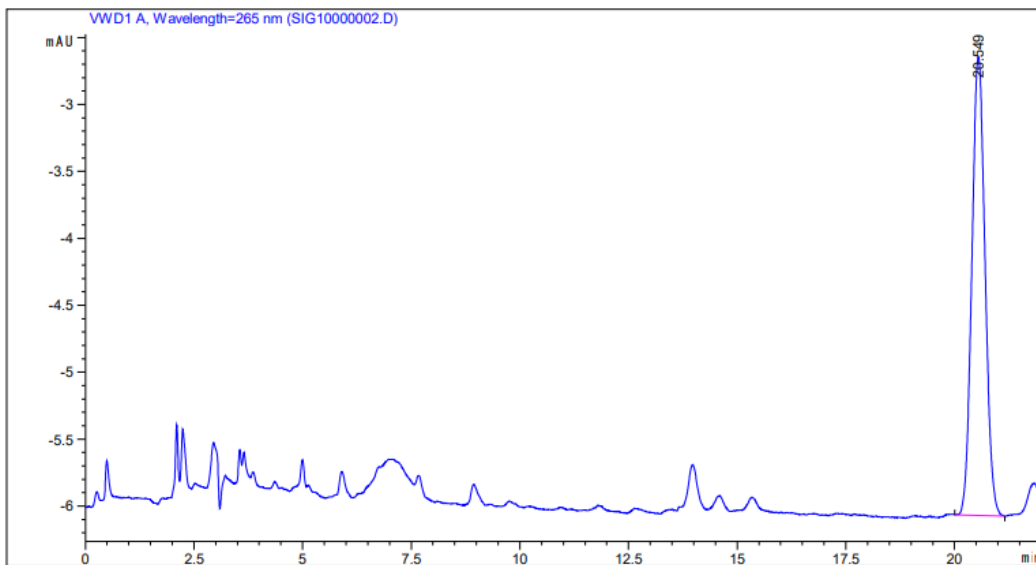
Anexo I – Resultados obtidos para os CT

Data	PRÉ-CAFE (ufc/100 mL)	PÓS-CAFE (ufc/100 mL)	RETRO- LAVADA (ufc/100 mL)	Remoção (%)	Média (%)	Diluição (mL)
22/dez	1,2E+05	1,1E+05	-	8%	51%	10 ⁻¹
29/dez	1,0E+05	9,3E+04	-	9%		10 ⁻¹
5/jan	1,7E+05	9,3E+04	-	44%		10 ⁻¹
12/jan	1,6E+05	7,1E+04	-	56%		10 ⁻¹
19/jan	1,0E+05	3,1E+04	9,3E+04	71%		10 ⁻¹
26/jan	1,1E+05	9,1E+04	1,5E+05	14%		10 ⁻¹
2/fev	2,4E+04	8,1E+03	3,2E+04	67%		0
9/fev	2,2E+04	1,9E+04	2,7E+04	12%		0
16/fev	5,5E+04	2,9E+04	2,7E+04	47%		10 ⁻¹
23/fev	1,3E+05	5,3E+04	1,2E+05	60%		10 ⁻¹
2/mar	1,5E+05	1,9E+04	1,2E+05	87%		10 ⁻¹
9/mar	9,7E+04	4,1E+04	2,7E+04	57%		10 ⁻¹
16/mar	1,6E+05	4,0E+04	2,2E+04	75%		10 ⁻¹
23/mar	1,7E+05	1,4E+05	1,4E+05	21%		10 ⁻¹
30/mar	3,3E+05	1,6E+05	1,5E+05	53%		10 ⁻¹
6/abr	3,1E+05	1,1E+05	1,9E+06	65%		10 ⁻¹
13/abr	2,4E+05	4,4E+04	7,7E+05	82%		10 ⁻¹
27/abr	2,2E+05	2,6E+04	9,6E+05	88%		10 ⁻¹
3/mai	2,6E+05	1,9E+04	1,7E+06	92%		10 ⁻¹
18/mai	1,9E+04	1,7E+04	6,1E+03	11%		10 ⁻¹

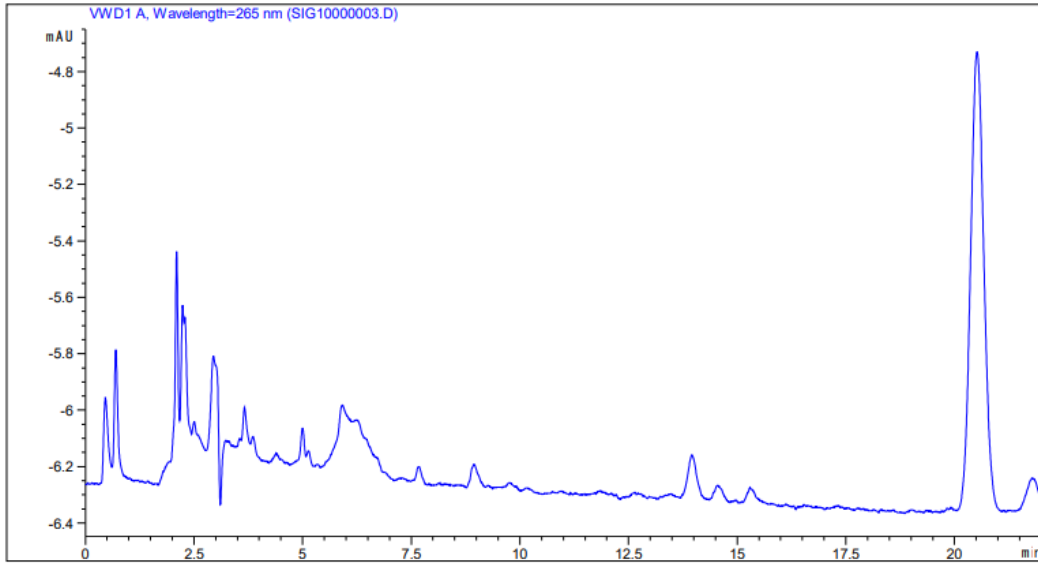
Anexo J – Cromatogramas de Ibuprofeno



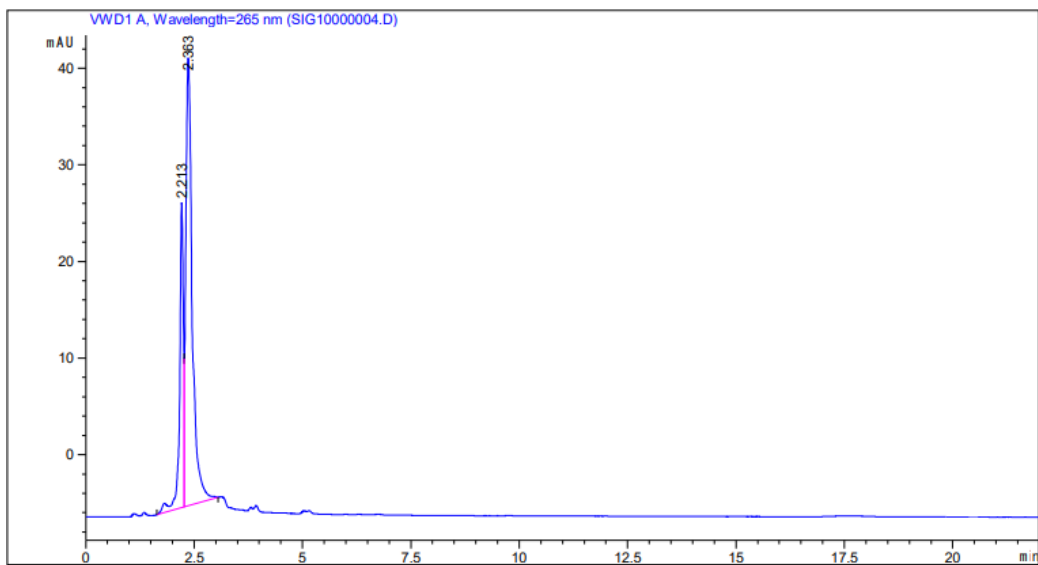
Padrão de Ibuprofeno concentração 10 mg/L



Padrão de Ibuprofeno concentração 5 mg/L



Padrão de Ibuprofeno concentração 2,5 mg/L



Amostra PÓS-CAFE 23/02/2022

Anexo K – Poluentes emergentes

Medicamentos	Data ¹³	PRÉ-CAFE	PÓS-CAFE	RETROLA-VADA	Remoção (%)
Ácido clofibrico	23/02/2022	73 913	65 779	69 614	11,0
	23/03/2022	81 097	56 953	49 117	29,8
	30/03/2022	49 396	49 478	47 568	-0,2
	27/04/2022	n.d.	n.d.	n.d.	-
	03/05/2022	n.d.	n.d.	n.d.	-
	18/05/2022	n.d.	n.d.	n.d.	-
Atenolol	09/02/2022	1 576 121	1 562 812	1 508 037	0,8
	23/02/2022	n.d.	n.d.	n.d.	-
	23/03/2022	1 696 355	1 408 739	1 630 688	17,0
	30/03/2022	2 131 904	2 023 849	1 874 877	5,1
	27/04/2022	4,96	2,27	n.d.	54,2
	03/05/2022	4,96	n.d.	n.d.	100,0
	18/05/2022	17,68	n.d.	n.d.	100,0
Bezafibrato	09/02/2022	135 921	117 907	108 489	13,3
	23/02/2022	234 295	209 738	169 723	10,5
	23/03/2022	n.d.	n.d.	n.d.	-
	30/03/2022	n.d.	n.d.	n.d.	-
	27/04/2022	79	56	52	29,3
	03/05/2022	17	n.d.	2	100,0
	18/05/2022	39	28	32	26,5
Carbamazepina	09/02/2022	31 025 331	31 057 271	34 425 119	-0,1
	23/02/2022	34 071 520	34 986 783	33 946 997	-2,7
	23/03/2022	32 562 429	29 424 458	28 062 439	9,6
	30/03/2022	32 825 854	34 137 853	34 061 674	-4,0
	27/04/2022	247	23	76	90,9
	03/05/2022	188	97	192	48,6
	18/05/2022	108	35	273	68,0
Cetoprofeno	09/02/2022	n.d.	n.d.	n.d.	-
	23/02/2022	1 716 634	1 424 124	1 746 227	17,0
	23/03/2022	n.d.	n.d.	n.d.	-
	30/03/2022	n.d.	n.d.	n.d.	-
	27/04/2022	n.d.	n.d.	n.d.	-
	03/05/2022	n.d.	n.d.	n.d.	-
	18/05/2022	n.d.	n.d.	n.d.	-
Diclofenac	23/02/2022	42 559 159	41 656 533	52 240 207	2,1
	23/03/2022	39 196 363	43 227 457	35 477 510	-10,3
	30/03/2022	35 353 595	19 918 476	33 054 217	43,7
	27/04/2022	2 670	2 339	2 736	12,4
	03/05/2022	3 634	2 875	3 161	20,9
	18/05/2022	3 637	2 597	2 703	28,6
Ibuprofeno	09/02/2022	n.d.	n.d.	n.d.	-
	23/02/2022	9 527 489	9 184 078	10 354 361	3,6
	23/03/2022	6 621 628	6 729 584	11 074 556	-1,6
	30/03/2022	7 859 987	4 387 701	6 110 612	44,2
	27/04/2022	2 786	2 019	1 570	27,5

¹³ 09/02/2022, 23/02/2022, 23/03/2022 e 30/03/2020 – Área obtida
28/03/2022, 03/05/2022 e 18/05/2022 – Concentração (ng/L)

Medicamentos	Data ¹³	PRÉ-CAFE	PÓS-CAFE	RETROLA-VADA	Remoção (%)
	03/05/2022	6 487	4 677	3 239	27,9
	18/05/2022	11 175	5 082	9 148	54,5
Furosemida	09/02/2022	n.d.	n.d.	n.d.	-
	23/02/2022	n.d.	n.d.	n.d.	-
	23/03/2022	12 251 818	8 661 441	8 528 186	29,3
	30/03/2022	11 457 516	10 277 735	10 923 775	10,3
	27/04/2022	n.d.	n.d.	n.d.	-
	03/05/2022	n.d.	n.d.	n.d.	-
	18/05/2022	n.d.	n.d.	n.d.	-
	Naproxeno	09/02/2022	n.d.	n.d.	n.d.
23/02/2022		10 380 945	7 620 788	10 793 529	26,6
23/03/2022		8 753 373	8 943 431	7 104 145	-2,2
30/03/2022		5 390 130	2 537 210	4 659 980	52,9
27/04/2022		2284	923	300	59,6
03/05/2022		820	814	656	0,7
18/05/2022		822	641	893	22,0
Tramadol		09/02/2022	83 550 545	84 768 536	84 028 424
	23/02/2022	99 509 097	89 200 262	104 884 769	10,4
	23/03/2022	70 944 288	73 609 397	71 830 092	-3,8
	30/03/2022	7 408 393	6 701 823	4 800 080	9,5
	27/04/2022	1 134	503	593	55,7
	03/05/2022	1 216	888	1 078	27,0
	18/05/2022	965	660	972	31,6
	Trimetoprim	27/04/2022	18	4	19
03/05/2022		6,61	n.d.	2,12	100
18/05/2022		n.d.	n.d.	n.d.	-
Varfarina	09/02/2022	1 051 960	900 099	886 165	14,4
	23/02/2022	n.d.	n.d.	n.d.	-
	23/03/2022	967 886	826 099	988 099	14,6
	30/03/2022	n.d.	n.d.	n.d.	-
	27/04/2022	n.d.	n.d.	n.d.	-
	03/05/2022	n.d.	n.d.	n.d.	-
	18/05/2022	n.d.	n.d.	n.d.	-

Legenda: n.d. – não detetado

Outros Compostos	Data ¹⁴	PRÉ-CAFE	PÓS-CAFE	RETROLA-VADA	Remoção (%)
Acetamiprida	09/02/2022	523 340	234 041	537 921	55,3
	23/02/2022	563 029	330 818	363 635	41,2
	23/03/2022	496 009	146 629	376 363	70,4
	30/03/2022	523 429	147 532	318 740	71,8
	27/04/2022	350	126	118	64,1
	03/05/2022	218	90	106	58,9
	18/05/2022	386	97	220	74,8
	Alacloro	09/02/2022	529 465	492 082	469 080
23/02/2022		556 094	606 488	577 866	-9,1
23/03/2022		680 715	504 855	623 725	25,8
30/03/2022		724 705	733 382	726 820	-1,2

¹⁴ 09/02/2022, 23/02/2022, 23/03/2022 e 30/03/2020 – Área obtida
28/03/2022, 03/05/2022 e 18/05/2022 – Concentração (ng/L)

	27/04/2022	n.d.	n.d.	n.d.	-
	03/05/2022	n.d.	n.d.	n.d.	-
	18/05/2022	n.d.	n.d.	n.d.	-
Atrazina	09/02/2022	1 172 716	1 108 792	1 084 039	5,5
	23/02/2022	n.d.	n.d.	n.d.	
	23/03/2022	931 218	817 954	896 514	12,2
	30/03/2022	n.d.	n.d.	n.d.	
	27/04/2022	n.d.	n.d.	n.d.	
	03/05/2022	n.d.	n.d.	n.d.	
	18/05/2022	n.d.	n.d.	n.d.	
Diurão	09/02/2022	n.d.	n.d.	n.d.	
	23/02/2022	6 813 522	3 994 138	7 121 291	41,4
	23/03/2022	5 861 323	5 688 831	4 880 911	2,9
	30/03/2022	3 714 112	2 207 735	3 375 186	40,6
	27/04/2022	n.d.	n.d.	n.d.	
	03/05/2022	n.d.	n.d.	n.d.	
Isoproturão	09/02/2022	572 530	518 368	562 477	9,5
	23/02/2022	559 138	530 023	456 282	5,2
	23/03/2022	481 324	428 059	489 884	11,1
	30/03/2022	503 253	442 044	469 824	12,2
	27/04/2022	n.d.	n.d.	n.d.	
	03/05/2022	n.d.	n.d.	n.d.	
	18/05/2022	310	50,3	70,9	83,8
Metiocarbe	09/02/2022	n.d.	n.d.	n.d.	
	23/02/2022	1 352 426	1 357 547	987 319	-0,4
	23/03/2022	1 308 604	889 572	1 269 220	32,0
	30/03/2022	1 829 266	1 764 861	1 858 225	3,5
	27/04/2022	n.d.	n.d.	n.d.	-
	03/05/2022	n.d.	n.d.	n.d.	-
Tiaclopride	18/05/2022	n.d.	n.d.	n.d.	-
	09/02/2022	n.d.	n.d.	n.d.	-
	23/02/2022	n.d.	n.d.	n.d.	-
	23/03/2022	387 299	350 600	341 548	9,5
	30/03/2022	n.d.	n.d.	n.d.	-
	27/04/2022	n.d.	n.d.	n.d.	-
	03/05/2022	n.d.	n.d.	n.d.	-
Tiametoxame	18/05/2022	12,6	n.d.	6,27	100,0
	27/04/2022	128	82	11	35,8
	03/05/2022	203	50	112	75,3
	18/05/2022	461	138	210	70,0

Legenda: n.d. – não detetado