



Comparação de Tecnologias de Tratamento Terciário de Águas Residuais para Remoção de Fármacos: Uma Perspetiva de Análise de Ciclo de Vida

CECÍLIA LAURA FERNANDES RIBEIRO

novembro de 2022

Comparação de Tecnologias de Tratamento Terciário de Águas Residuais para Remoção de Fármacos

Uma Perspetiva de Análise de Ciclo de Vida

Nome Cecília Laura Fernandes Ribeiro

Orientação Prof.^a Dr.^a Cristina Delerue-Matos
Dr.^a Elena Surra

Dissertação submetida como requisito parcial para a obtenção de grau Mestre em Engenharia Química, área de especialização Tecnologias de Proteção Ambiental

Aqueles que passam por nós, não vão sós, não nos deixam sós. Deixam um pouco de si, levam um pouco de nós.

“*O Príncipezinho*” de Antoine de Saint-Exupéry,

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à Professora Doutora Cristina Matos por toda a disponibilidade, orientação e incentivo para o desenvolvimento desta tese de mestrado ao longo deste último ano.

Agradeço à Doutora Elena Surra por toda a ajuda disponibilizada ao longo da realização deste projeto de tese de mestrado. Obrigada por toda a orientação incansável, conselhos e motivação dada ao longo da realização deste projeto.

À Engenheira Paula Paíga por toda a disponibilidade e contribuição na execução das análises químicas por cromatografia líquida e na restituição dos resultados fundamentais para o presente estudo.

Gostaria de agradecer também à Doutora Inês Batista e a toda equipa da empresa WE-DOTECH bem como ao Doutor Luís Marinheiro e a toda equipa da empresa AST por toda a contribuição neste projeto e por todos os dados operacionais que foram disponibilizados.

A toda a equipa de gestão da ETAR tomada como referência neste trabalho, o meu maior agradecimento por toda a colaboração e por os dados fornecidos para o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço ainda à FCT/UNL pela disponibilização da base de dados *Ecoinvent 3.5*, que permitiu o desenvolvimento da Análise de Ciclo de Vida, objetivo primário desta tese de mestrado.

Agradeço ao Projeto FARMASENSE (NORTE-01-0247-FEDER-039957) com o apoio do Sistema de Incentivos à Investigação e Desenvolvimento Tecnológico de Portugal 2020, do Programa Operacional do Norte (NORTE 2020) e do Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER).

A todos os meus amigos, agradeço-vos por toda a amizade e companheirismo durante este todo tempo que nos conhecemos uns aos outros. Quero agradecer em especial às minhas melhores amigas, Andreia e Ana, por toda a paciência que têm comigo. Não existem palavras que descrevam a nossa amizade e por isso agradeço-vos por serem quem são, por toda a

cumplicidade e sinceridade. A todos vós, agradeço cada riso e gargalhada e todos os momentos que partilhamos e que ainda partilharemos.

Aos meus irmãos, agradeço-vos por serem sempre os meus "*role model*". Nada consegue descrever a nossa cumplicidade. Obrigada por tudo o que me ensinam e por serem os meus melhores companheiros. A caçula vai querer ser sempre como vocês quando for grande.

Aos meus pupilos pequeninos, agradeço-vos por tornarem o mundo mais risonho e por me fazerem a madrinha mais sortuda do mundo.

Mãe e pai, para vocês não há palavras suficientes para descrever a imensa gratidão e admiração que tenho por vós. Obrigada por me educarem e por me ensinarem que a persistência é o melhor aliado para alcançar os nossos objetivos. Hoje sou o reflexo de tudo o que me ensinaram. Adoro-vos.

Por fim, gostaria de agradecer ao ISEP por ter sido a minha segunda casa ao longo destes cinco anos. A todos que fizeram parte do meu percurso nesta instituição, um muito obrigada.

RESUMO

Os fármacos têm sido detetados geralmente em concentrações entre ng/L e µg/L nos efluentes de Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR), representando uma fonte contínua de contaminação no ambiente. A presença destes fármacos levanta preocupações ambientais devido ao seu potencial de bioacumulação, efeitos de desregulação endócrina e potencial de inibição da fotossíntese e crescimento das plantas.

Este trabalho compara a sustentabilidade ambiental juntamente com a eficiência de remoção de fármacos de três diferentes tratamentos terciários avançados, nomeadamente, filtro de areia (FA) acoplada com ozonização (OZ), ultrafiltração (UF) e UF acoplada com nanofiltração (NF), com o tratamento terciário FA juntamente com a desinfecção ultravioleta (UV), que já existe na ETAR Portuguesa tomada como referência. A comparação das configurações de tratamento foi desenvolvida aplicando a abordagem de Análise de Ciclo de Vida (ACV), usando o software *OpenLCA1.11.0* equipado com a base de dados *Ecoinvent 3.5*, de acordo com o método *USEtox (Recommended+Interim)* (Recomendado + Provisório), que foi adicionado com alguns dos fatores de caracterização ausentes (CF) para os fármacos.

Os resultados obtidos mostraram que os tratamentos terciários que proporcionaram maior eficiência de remoção de fármacos são FA+OZ e UF+NF, sendo UF+NF ligeiramente mais eficiente para a maior parte dos fármacos detetados. Entre eles, FA+OZ apresentou melhor desempenho ambiental que UF+NF na categoria de impacto Ecotoxicidade de Água Doce e Toxicidade Cancerígena e Não Cancerígena em humanos com valores de 8,16E+03 PAF.m³.dia, 1,59E-07 casos e 1,44E-07 casos, respetivamente, em média 84% inferior aos valores correspondentes obtidos para UF+NF. Isso deve-se ao maior consumo de energia elétrica, ao uso dos reagentes como ácido cítrico e hipoclorito de sódio para a lavagem química das membranas e aos impactos indiretos associados à construção de UF e NF. Os impactos obtidos para FA+OZ baseiam-se em dados operacionais medidos em escala piloto no âmbito do

presente trabalho e estão associados a um consumo de energia elétrica superior ao registado nas unidades comerciais de ozono e carecem dos impactos indiretos associados ao mercado de oxigénio líquido, que tem de ser contabilizado para a maioria das unidades em escala real. É expectável que, à escala comercial, as vantagens ambientais de FA+OZ possam sofrer algumas alterações.

Palavras - Chave: Fármacos - Tratamento Terciário - Análise Ciclo de Vida - Nanofiltração - Ultrafiltração - Ozonização

ABSTRACT

Pharmaceuticals have been detected usually at concentrations between ng/L to µg/L in the effluent of municipal Wastewaters Treatment Plant (WWTP) representing a continuous source of contamination to the environment. The presence of these pharmaceuticals raises environmental concerns due to their bioaccumulation potential, endocrine-disrupting effects, and inhibition potential of photosynthesis and plant growth.

This work compares the environmental sustainability along with pharmaceuticals removal efficiency of three different advanced tertiary treatments, namely sand filter (SF) coupled with ozonation (OZ), ultrafiltration (UF), and UF coupled with nanofiltration (NF), with the tertiary treatment SF coupled with ultraviolet disinfection (UV), which already exists at the Portuguese WWTP taken as reference. The comparison of the treatment configurations was developed by applying the Life Cycle Analysis approach, using *OpenLCA 1.11* Software equipped with *Ecoinvent 3.5* database, according to *USEtox (Recommended + Interim)* method, which was added with some of the missing characterization factors (CF) for pharmaceuticals.

The results obtained showed that the tertiary treatments, which provided the highest pharmaceuticals removal efficiency are SF+OZ and UF+NF, being UF+NF slightly more efficient for most of the pharmaceuticals detected. Among them, SF+OZ showed better environmental performance than UF+NF in the impact category of Freshwater toxicity and Human cancerogenic and non-cancerogenic toxicity with values of 8.16E+03 PAF.m³.day, 1.59E-07 cases and 1.44E-07 cases, respectively, on average 84% lower than the corresponding values obtained for UF+NF. This is due to the highest electric energy consumption, the use of the reagents as citric acid and sodium hypochlorite for the chemical wash of the membranes, and the indirect impacts associated with UF and NF construction. The impacts obtained for SF+OZ are based on operational data measured at the pilot scale within the scope of the present work. They are associated with an electric energy consumption higher than that recorded at commercial ozone units, and

lacks the indirect impacts associated to the market of liquid oxygen, which has to be accounted for most of the full-scale units. It is expectable that, at commercial scale, the environmental advantages of SF+OZ can suffer some changes.

Keywords: Pharmaceuticals – Tertiary Treatment – Life Cycle Analysis – Nanofiltration – Ultrafiltration – Ozonation

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	23
2. ESTADO DE ARTE.....	27
2.1 O problema ambiental dos fármacos	27
2.2 Quadro legislativo.....	29
2.3 Princípios de funcionamento das ETAR	31
2.4 Tratamentos terciários convencionais	34
2.4.1 Filtro de areia	34
2.4.2 Desinfecção UV	36
2.5 Tratamentos Terciários Avançados	37
2.5.1 Processos de filtração por membrana.....	37
2.5.2 Ozonização	41
2.6 A importância dos indicadores ambientais	46
2.6.1 Análise Ciclo de Vida	46
3. ANÁLISE DE CICLO DE VIDA	57
3.1 Introdução.....	57
3.2 Resultados das análises químicas e cálculo da eficiência de remoção	57
3.3 Objetivo e âmbito da Análise de Ciclo de Vida	65
3.4 Inventário da Análise de Ciclo de Vida.....	72
3.4.1 Tratamento terciário por Filtro de areia + desinfecção ultravioleta.....	72
3.4.2 Tratamento terciário por Filtro de Areia + Ozonização	75

3.4.3	Tratamento terciário por Ultrafiltração	77
3.4.4	Tratamento terciário por Ultrafiltração + Nanofiltração	81
3.5	Análise dos Impactos Ambientais e discussão de resultados	84
4.	CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS.....	92
4.1	Conclusões.....	92
4.2	Trabalhos Futuros	94

ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO I.	ABSTRACT XXVI ENCONTRO GALEGO – PORTUGUÊS DE QUÍMICA.....	107
ANEXO II.	LIMITES DE DETEÇÃO DO MÉTODO PARA OS FÁRMACOS.....	109
ANEXO III.	FATORES DE CARACTERIZAÇÃO.....	111
ANEXO IV.	CÁLCULOS AUXILIARES.....	119
i)	Fatores de Escala.....	119
ii)	Consumo Energia Elétrica Da Unidade De Ozono.....	120
iii)	Reagentes.....	120
iii.a)	Ácido Cítrico (C ₆ H ₈ O ₇) (AC).....	121
iii.b)	Hipoclorito de Sódio (NaClO).....	121
iii.c)	Hidróxido de Sódio (NaOH).....	122
ANEXO V.	RESULTADOS DO IMPACTO AMBIENTAL.....	125
ANEXO VI.	CONTRIBUIÇÕES DOS PROCESSOS.....	127

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Número de compostos farmacêuticos detetados em águas de superfície, águas subterrâneas ou em água potável a nível mundial. Adaptado de [16].....	27
Figura 2.2 - Esquema das potenciais vias de contaminação de fármacos. Adaptado [16].....	28
Figura 2.3 - Esquema sequencial do tratamento de água numa ETAR.....	32
Figura 2.4 - Esquema de um sistema de filtração por areia. Adaptado [46]	35
Figura 2.5 - Tipos de filtração por membrana e respetivas características. Adaptado de [9] ..	38
Figura 2.6 - Esquematização de um sistema de UF. P_i indica a pressão à entrada da membrana, P_o a pressão à saída. P_p indica a pressão de saída do permeado. Adaptado [55].....	39
Figura 2.7 - Esquema de um sistema de nanofiltração. Adaptado [59]	40
Figura 2.8 - Estruturas de ressonância da molécula de ozono. Adaptado de [60].....	41
Figura 2.9 - Esquematização processual da ozonização. Adaptado de [61]	42
Figura 2.10 - Exemplificação de um diagrama processual, incluindo as fronteiras de sistema. Adaptado [81].....	49
Figura 2.11 - Exemplificação das fronteiras de sistema. Adaptado de [81].....	50
Figura 2.12 - Esquema para a determinação dos CF para a toxicidade humana e a toxicidade nos ecossistemas no método USEtox 2.0. Adaptado de [91].....	55

Figura 3.1 – Diagrama de fluxo representativo da ETAR de referência e dos tratamentos terciários estudados (caixas em azul). A linha tracejada a vermelho escuro representa a fronteira do sistema.....	67
Figura 3.2 – Comparação dos impactos ambientais de Ecotoxicidade de Água Doce para os tratamentos FA+UV, FA+OZ, UF e UF+NF calculados de acordo com o método USEtox (Recommended+Interim) nos compartimentos “oceano” e “solo agrícola”.	86
Figura 3.3 – Toxicidade Humana Cancerígena, Não Cancerígena e com Valores Agregados para os tratamentos de FA+UV, FA+OZ, UF e UF+NF calculados de acordo com o método USEtox (Recommended + Interim) para os compartimentos “oceano” e “solo agrícola”.	86
Figura 3.4 – Comparação dos processos que contribuem para a categoria de impacto Ecotoxicidade de água doce (PAF.m ³ .dia) de acordo com o método USEtox (Recommended + Interim).....	88
Figura 3.5- Comparação dos processos que contribuem para a categoria de impacto Toxicidade Humana Cancerígena, Não Cancerígena e Valores Agregados (casos)) de acordo com o método USEtox (Recommended + Interim).....	90

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Parâmetros de controlo na descarga das águas residuais e para a utilização em rega.	30
Tabela 2.2 - Resultados experimentais de alguns casos de estudo de unidades de ozonização.	45
Tabela 3.1 - Concentração de fármacos detetados no efluente (ng/L), Pré (Efluente Secundário) e Pós tratamento de FA+UV, FA+OZ, e UF e respetivas eficiências de remoção (η %). Campanha de amostragem de 23/05/2022.	59
Tabela 3.2 - Concentração de fármacos detetados no efluente (ng/L), Pré (Efluente secundário) e Pós tratamento de UF+NF e respetiva eficiência de remoção (η %). Campanha de amostragem de 28/01/2021	61
Tabela 3.3 - Parâmetros físico-químicos médios do efluente secundário à saída.	66
Tabela 3.4 - Fatores de Caracterização (FC) adicionados ao método USEtox (Recommended + Interim).....	69
Tabela 3.5 - ICV para o tratamento terciário de FA+UV.....	73
Tabela 3.6 - ICV para o tratamento terciário de FA+OZ.....	75
Tabela 3.7 - ICV para o tratamento terciário de UF.....	79
Tabela 3.8 - ICV para tratamento terciário de UF+NF	82

Tabela A.1 - Valores de LDM para os fármacos analisados	112
Tabela A.2 - Fatores de Caracterização dos fármacos utilizados no presente trabalho para os compartimentos de emissão no solo agrícola e oceano	114
Tabela A.3 - Dados operacionais de referencia das unidades terciarias estudadas	122
Tabela A.4 - Cálculo do fator de escala (f.e.) para a unidade de FA+UV	122
Tabela A.5 - Cálculo do fator de escala (f.e.) para a unidade de UF	122
Tabela A.6 - Cálculo do fator de escala (f.e.) para a unidade de NF	123
Tabela A.7 - Cálculo do consumo de energia elétrica associado à unidade piloto de ozonização	123
Tabela A.8 - Cálculo da quantidade especifica de ácido cítrico (AC) referida aos processos presentes na base de dados Ecoinvent v.3.5 a partir das concentrações e quantidades de AC reais usadas nas unidades piloto de UF e NF durante os ensaios experimentais	124
Tabela A.9 - Cálculo da quantidade especifica de hipoclorito de sódio (NaClO) referida aos processos presentes na base de dados Ecoinvent v.3.5 a partir das concentrações e quantidades de NaClO reais usadas nas unidades piloto durante os ensaios experimentais vida	125
Tabela A.10 - Cálculo da quantidade especifica de hidorxido de sódio (NaOH) referida aos processos presentes na base de dados Ecoinvent v.3.5 a partir das concentrações e quantidades de NaOH reais usadas nas unidades piloto durante os ensaios experimentais vida	126
Tabela A.11 – Resultados de impacto ambiental segundo método USETox (Recommended + Interim). Todos os valores são referidos à UF (1m ³ efluente secundário)	128
Tabela A 12 - Contribuições dos processos associadas aos processos, segundo método USETox (Recommended + Interim)	130

GLOSSÁRIO

- Cradle to grave*** *to* A avaliação do berço (“*cradle*”) ao túmulo (“*grave*”) considera os impactos em cada estágio do ciclo de vida de um produto, desde o momento em que os recursos naturais são extraídos do solo e processados em cada estágio subsequente de fabricação, transporte, utilização e por fim, descarte.
- Cradle to gate*** A avaliação do berço à porta (“*gate*”) considera os impactos em cada estágio do ciclo de vida de um produto, desde o momento em que os recursos naturais são extraídos do solo e processados em cada estágio da fabricação, até a saída da porta da fábrica.
- Gate to grave*** A avaliação da porta ao túmulo considera os impactos subsequente de fabricação, transporte, uso do produto e, finalmente, descarte. Analisa o fim de ciclo de vida depois da produção.
- Gate to gate*** A avaliação da “porta à porta” considera os impactos em cada estágio da produção de um produto, até a saída da porta da fábrica.
- Backwash*** Passagem forçada da água em sentido contrário no meio filtrante, de forma a remover as partículas acumuladas na superfície da membrana
- Provider*** Provedor. Fonte no método *USEtox* utilizada nos inputs dos tratamentos terciários

ABREVIATURAS

ACV	Avaliação de Ciclo de Vida
AEA	Agência Europeia do Ambiente
AI	Avaliação de Impactos
EF	Fator de Efeito Toxicológico (<i>Toxicological Effect Factor</i>)
ETAR	Estação de Tratamento de Águas Residuais
FA	Filtro de Areia
FEDER	Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional
FF	Fator de destino (<i>Fate Factor</i>)
FOEN	Departamento Federal do Meio Ambiente (<i>Federal Office for the Environment</i>)
ICV	Inventário de Ciclo de Vida
ICV	Inventário de Ciclo de Vida
IF	Fator de Entrada (<i>Intake Factor</i>)
LDM	Limite de Detecção do Método
NF	Nanofiltração
PAF	Fração Potencialmente Afetada (<i>Potentially Affected Fraction</i>)
PDF	Fração Potencialmente Desaparecida (<i>Potentially Disappeared Fraction</i>)
POA	Processo de Oxidação Avançada
UE	União Europeia
UF	Ultrafiltração.
UV	Desinfecção por radiação Ultravioleta

VLE	Valor Limite de Emissão
XF	Fator de Exposição Humana (<i>Human Exposure Factor</i>)

INTRODUÇÃO

No último século, o desenvolvimento da medicina permitiu uma melhoria na qualidade e esperança de vida ao ser humano, através do desenvolvimento de novos fármacos com melhor capacidade de tratamento de doenças [1]. O crescente aumento populacional levou também a um maior consumo dos fármacos. Estima-se que o ser humano utiliza correntemente cerca de 10000 compostos farmacêuticos produzidos a partir de 3000 compostos ativos diferentes [1]. No entanto, o benefício direto gerados por estes compostos para a saúde humana, têm como efeitos secundários, quando descarregados no ambiente, a capacidade de gerar toxicidade nos ecossistemas aquáticos, potencial de bioacumulação e de causar perda de biodiversidade [2]–[4], mesmo estando presentes em concentrações baixas (ng/L) [5]. Para além disso, a presença de fármacos no ambiente pode causar efeitos indiretos de toxicidade humana aguda e crónica [6]. Em 2018, a Agência Europeia do Ambiente (AEA) notificou que os compostos farmacêuticos são responsáveis por efeitos endócrinos disruptivos sobre animais e seres humanos. O problema associado à presença dos fármacos no ambiente, com especial atenção nas águas superficiais, está associado aos diferentes meios de contaminação e propagação destas substâncias, sendo a descarga de efluentes provenientes das estações de tratamento de águas residuais (ETAR) a principal via de introdução dos fármacos no ambiente, uma vez que estes compostos não conseguem ser completamente metabolizados pelos seres humanos e as tecnologias de remoção convencionais presentes nas ETAR's têm uma eficiência de remoção limitada [2].

A nível da União Europeia (UE) não existe regulamentação das descargas de fármacos nas águas superficiais. Contudo, foi elaborado um conjunto de diretivas e normativas que incluem uma lista de vigilância, que enumera as substâncias farmacêuticas alvos de monitorização [6]. Como consequência, Portugal também não dispõe de uma legislação específica no que toca ao controlo de substâncias farmacêuticas presentes nas águas residuais, sendo apenas estabelecidas as normas relativas ao tratamento das águas residuais no que diz respeito os parâmetros químicos físicos e microbiológicos convencionais, com objetivo as descargas em águas

superficiais e a sua eventual reutilização para a rega, estabelecidos pelo Decreto-Lei 152/97 e pelo Decreto-Lei 119/19 [7], [8], respetivamente.

Tendo como base a limitada eficácia dos tratamentos convencionais das ETAR's no que diz respeito a remoção de fármacos e a importância em dar resposta ao problema dos fármacos nos ecossistemas afetados, várias tecnologias têm sido alvo de estudo por parte da comunidade científica, nomeadamente (i) tecnologias de filtração por membranas [7,8], (ii) tratamentos biológicos à base de fungos e algas [9], (iii) tecnologias de adsorção [10-12], (iv) tecnologias de filtração [13,14] e (v) oxidação química e eletroquímica [15,16].

Entre elas, têm vindo a ganhar interesse da comunidade científica o processo de oxidação por ozono [9], o de desinfecção por radiação ultravioleta (UV) [10], tal como os processos de filtração, de filtração por membranas de Ultrafiltração (UF) e de Nanofiltração (NF) [11]. Todos estes processos (e a sua combinação) podem ter um elevado potencial na remoção dos compostos farmacêuticos, tendo também a mais-valia de serem tecnologias conhecidas e consolidadas à escala comercial em várias ETAR's portuguesas e internacionais, portanto de fácil implementação e otimização num curto prazo, para a remoção de fármacos.

O objetivo da presente tese de mestrado consiste num estudo comparativo da eficiência de remoção e da sustentabilidade ambiental numa ótica de Análise de Ciclo de Vida (ACV) dos tratamentos terciários de (i) filtro de areia combinado com ozono (FA+OZ); (ii) UF; (iii) tratamento de UF combinado com NF testados à escala piloto numa ETAR Portuguesa, cuja identificação não será divulgada por razões de confidencialidade. Estes tratamentos terciários são comparados com o tratamento terciário existente na mesma ETAR de referência de FA+UV. O presente trabalho representa um contributo fundamental para fazer o ponto da situação acerca da sustentabilidade ambiental de tratamentos terciários de uso convencional e avançados, mas já desenvolvidos a escala comercial, aplicados à remoção de contaminantes emergentes, tais como os fármacos.

O presente trabalho faz parte da unidade de Dissertação para obtenção de grau mestre, pelo Mestrado de Engenharia Química, no ramo de Tecnologias de Proteção Ambiental, do Instituto Superior de Engenharia do Porto. O trabalho consiste numa colaboração entre o grupo de investigação REQUIMTE/LAQV-GRAQ, em associação com a entidade AST/ WEDOTECH no âmbito do projeto FARMASENSE (NORTE-01-0247-FEDER-039957) financiado pelo Sistema de Incentivos à Investigação e Desenvolvimento Tecnológico do Portugal 2020, pelo Programa Operacional do Norte (NORTE 2020) e pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER).

Os resultados relativos a este estudo serão apresentados na Conferencia Internacional do XXVI Encontro Galego – Português, que terá lugar nos dias 16-18 de novembro de 2022 em Santiago de Compostela com a comunicação oral:

“E. Surra, C. Ribeiro, P. Paíga, I.Baptista, L. Marinheiro, N. Lapa, C. Delerue-Matos. Comparison of Advanced Tertiary Treatments for Pharmaceuticals Removal from a Municipal Wastewater. XXVI Encontro Galego Portuguese de Química, 16-18 November 2022, Santiago de Compostela, Portugal”.

A cópia do *abstract* aceite pela comissão organizadora da Conferência Internacional citada encontra-se reportada no Anexo I.

ESTADO DE ARTE

2.1 O problema ambiental dos fármacos

Nas últimas décadas a ocorrência de fármacos no meio ambiente tem recebido cada vez mais atenção pelas comunidades científicas devido ao seu potencial de causar efeitos indesejados nos ecossistemas e na saúde humana [12]. Os compostos farmacêuticos têm potencial de bioacumulação. Dada a sua afinidade para os lípidos, conseguem facilmente ser absorvidos por membranas biológicas, o que os torna ambientalmente persistentes [13]. Eles podem causar efeitos de desregulação endócrina em animais e humanos e possuem potencial de inibição de fotossíntese e do crescimento das plantas [14]. A presença destes compostos tornou-se um problema ambiental reconhecido em vários países [15], sendo que os fármacos foram detetados, embora em concentrações baixas (ng/L - µg/L) em águas superficiais, subterrâneas e em água potável à escala global (Figura 2.1)

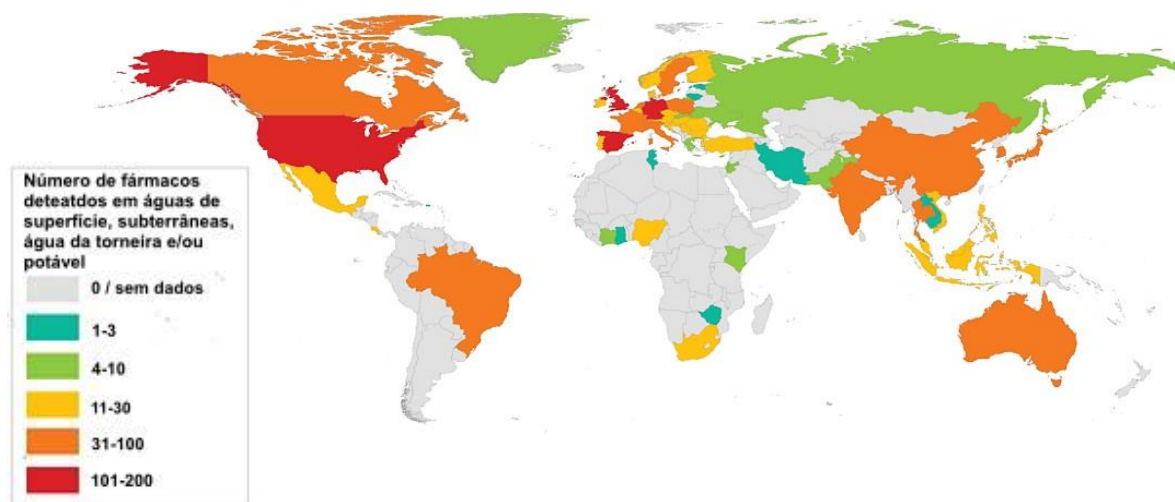


Figura 2.1 - Número de compostos farmacêuticos detetados em águas de superfície, águas subterrâneas ou em água potável a nível mundial. Adaptado de [16]

O uso de fármacos, quer para uso humano quer para uso veterinário, leva a que estes sejam posteriormente introduzidos no ciclo da água [17]. Segundo o relatório da União Europeia [18], as principais vias de contaminação são:

- descarga de efluentes provenientes de Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR's) urbanas, que contenham fármacos excretados porque não completamente metabolizados pelos seres humanos, ou despejados nas canalizações domésticas;
- disposição de estrume animal ou através de processos de aquacultura, onde os medicamentos são colocados na ração animal;
- descarga de efluentes provenientes de unidades de produção de fármacos (em especial as que se situam fora da União Europeia);
- disposição não controlada de lamas provenientes do tratamento das águas residuais;
- deposição indevida de fármacos e/ou resíduos contaminados no meio ambiente.

A Figura 2.2 apresenta o esquema das potenciais vias de contaminação da água doce e dos ecossistemas terrestres causada pelos fármacos [16].

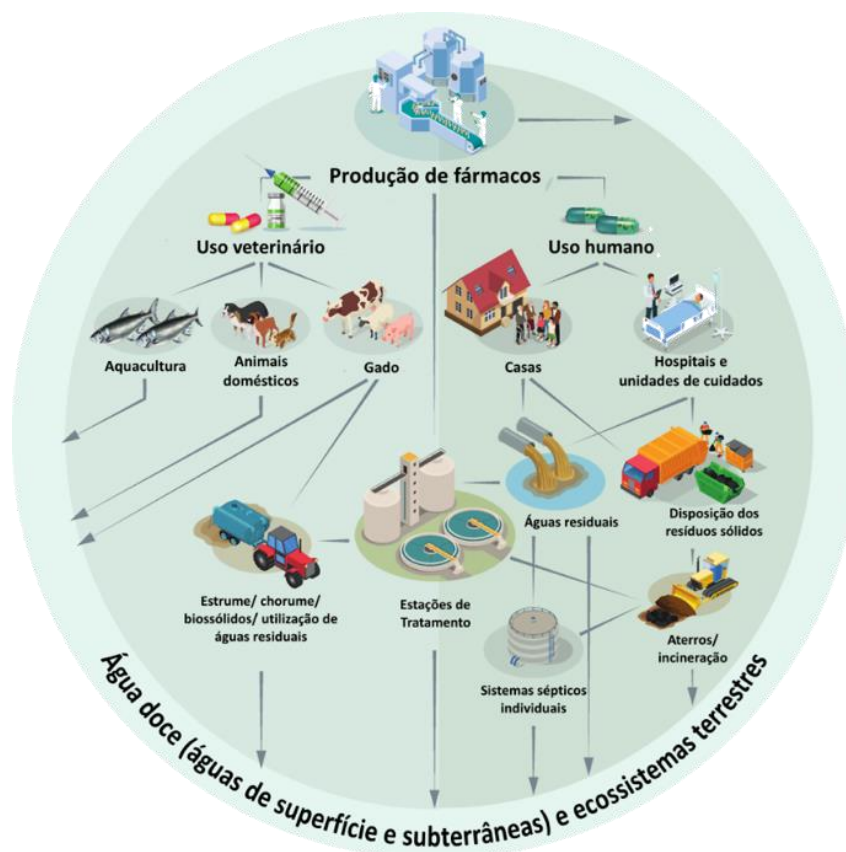


Figura 2.2 - Esquema das potenciais vias de contaminação de fármacos. Adaptado [16]

Os compostos farmacêuticos podem ser classificados em diversas categorias entre as quais: anti convulsantes, antibióticos, agentes antirreumáticos, inibidores lipídicos estrogénios, inibidores beta, anti inflamatórios não esteroides, analgésicos, anoréticos, laxantes, anti diabéticos,

anti psicóticos, bloqueadores de canais de cálcio, agentes redutores de lípidos, estimulantes, reguladores lipídicos, agentes redutores de colesterol, drogas psiquiátricas [11], [17].

Vários estudos científicos demonstram o potencial destes compostos de causar efeitos prejudiciais nos ecossistemas e para a saúde humana. Um exemplo vem do cenário descrito por Kostich & Lazorchak (2008) [19], onde a presença de etinilestradiol contraceptivo em concentrações consideráveis nas águas residuais, pode influenciar o desenvolvimento sexual e o sistema reprodutivo dos peixes. Estes autores acrescentam que este efeito se assemelha à feminização dos peixes a jusante de algumas instalações de tratamentos de águas residuais. Martin-Diaz et al. [20] apresentam um estudo sobre a influência da carbamazepina no mexilhão mediterrânico. A exposição a concentrações de 0,1 e 10 µg/L, por um período de 7 dias, leva a redução de 60% a 80 % na estabilidade na membrana dos lisossomas.

Com base neste panorama, a implementação de soluções e tecnologias capazes de reduzir a concentração destes compostos nas águas residuais a nível de ETAR torna se importantíssima [21].

2.2 Quadro legislativo

Em Portugal, o tratamento de águas residuais industriais e urbanas rege-se pelo Decreto-Lei n.º 152/97 de 19 de Junho de 1997 [7], que consolida a Diretiva n.º 91/271/CEE do conselho de 21 de Maio 1991 [22], relativamente ao tratamento de águas residuais urbanas, aprovando também as disposições aplicáveis à recolha e descarga das mesmas no meio aquático, e pelo Decreto-Lei n.º 119/2019, de 21 de Agosto de 2019 [8], que estabelece o regime jurídico de produção de água para reutilização, obtida a partir do tratamento de águas residuais assim como a sua utilização.

O Decreto-Lei n.º 119/2019 estabelece as normas de qualidade para a reutilização das águas para rega, onde são estabelecidos valores limite de emissão (VLE) para a CBO₅, Sólidos Suspensos Totais (SST), turvação, *Escherichia coli* (*E.coli*), presença de azoto amoniacal (NH₄⁺) azoto total (N), fósforo (P) e ovos parasitas. Quanto à descarga das águas residuais, o anexo XVIII, indica a lista dos parâmetros tidos em conta juntamente com os respetivos VLE. A Tabela 2.1 indica os parâmetros avaliados para as águas utilizadas para rega e alguns dos parâmetros tidos em conta a descarga das águas residuais

Tabela 2.1 - Parâmetros de controlo na descarga das águas residuais e para a utilização em rega.

Parâmetro	Água para a rega ¹	Descarga águas residuais ²	Unidade
pH	-	9,0 – 9,0	Escala de Sorensen
Temperatura	-	Aumento de 3 °C	°C
CBO₅	≤ 10 ³	40	mg/L O ₂
CQO	-	150	mg/L O ₂
SST	≤ 10 ¹	60	mg/L
Alumínio	5,0	10	mg/L Al
Ferro Total	2,0	2,0	mg/L Fe
		10	
Fósforo	5	3 (afluente de lagoas ou albufeiras)	mg/L P
		0,5 (lagoas ou albufeiras)	
Cor	-	Não visível na diluição 1:20	-
Cloro Livre	-	0,5	mg/L Cl
Cloro Total	-	1,0	mg/L Cl
Fenóis	-	0,5	mg/L C ₆ H ₅ OH
Óleos e gorduras	-	15	mg/L
Sulfuretos	-	1,0	mg/L S
Sulfitos	-	1,0	mg/L SO ₃
Azoto Total	15	15	mg/L N
Azoto Amoniacal	10	10	mg/L NH ₄
Crómio	-	2,0	mg/L Cr
Chumbo	-	1,0	mg/L Pb
Presença de <i>E.coli</i>	≤ 10	-	ufc/100mL
Presença de coliformes	≤ 1 ⁴	-	Nº/L

¹ [7].

² [22].

³ Para rega sem restrições de acesso

⁴ Para rega com restrições de acesso (para usos urbanos e agrícolas)

Relativamente aos fármacos, até à data, não existe em Portugal legislação aplicável ao controlo de compostos farmacêuticos nas estações de tratamento de águas residuais.

No entanto, a nível da União Europeia, existem um conjunto de normativas e diretivas que visam a monitorização destes compostos emergentes, entre as quais destacam-se a Decisão de Execução (EU) 2020/1161 [23], que consolida a Diretiva 2008/105/CE [24], cujo artigo 8.º-C exige que a comissão europeia proponha uma abordagem estratégica no que toca à poluição da água causada por substâncias farmacêuticas. A Decisão de Execução (EU) 2020/1161, por sua vez, apresenta em anexo, uma lista de vigilância das substâncias a monitorizar a nível da União prevista no artigo 8.º-B da Diretiva 2008/105/CE. Entre elas mencionam-se sulfametoxazol, amoxicilina, ciprofloxacina, venlafaxina e O-desmetilvenlafaxina.

Atualmente na área europeia o controlo das descargas dos fármacos nas águas superficiais não é ainda um requerimento legal. A única referência legal em vigor é representada pela norma elaborada pelo Departamento Federal Suíço para o Meio Ambiente (FOEN), que exige para 12 substâncias indicadoras, que inclui fármacos, uma redução em média de 80% na águas residuais independentemente da concentração inicial [25]. Os 12 compostos, entre os quais destacam-se diclofenac, carbamazepina, e venlafaxina entre outros, foram escolhidos especificamente como substâncias não facilmente biodegradáveis e, portanto, não conseguem ser removidos através dos tratamentos convencionais de águas residuais comumente aplicados nas ETAR's [26].

2.3 Princípios de funcionamento das ETAR

As ETAR's têm como fim o tratamento das águas residuais produzidas no quotidiano, seja pela população, seja pelas atividades industriais [27].

Segundo a Diretiva n.º 91/271/CEE (1991), as águas residuais podem ser classificadas em:

- Urbanas: correspondem a águas residuais domésticas ou mistura de águas residuais domésticas com águas residuais industriais e/ou águas de escoamento pluvial.
- Domésticas: dizem respeito às águas residuais de serviços e instalações residenciais e essencialmente provenientes do metabolismo humano e das atividades domésticas

- Industriais: dizem respeito a todas as águas residuais provenientes de instalações utilizadas para todo o tipo de comércio ou indústria que não sejam de origem doméstica ou de escoamento pluvial

O tratamento das águas residuais nas ETAR's compreendem processos de remoção de natureza física, química e biológica [28]. O tratamento convencional das águas residuais urbanas nas ETAR's é geralmente, baseado num tratamento físico, para a remoção dos sólidos, e num tratamento biológico para a redução da carga orgânica seguido, em alguns casos, por uns tratamentos de desinfecção baseados em diferentes tecnologias cuja tipologia e grau de eficiência depende da qualidade da água e do meio recetor [29]. A Figura 2.3 representa um esquema típico dos tratamentos presentes nas ETAR's

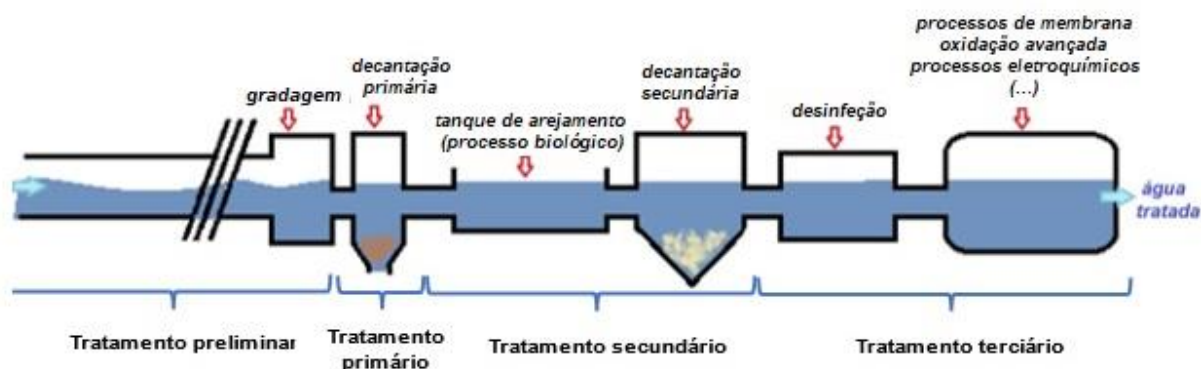


Figura 2.3 - Esquema sequencial do tratamento de água numa ETAR

O conjunto das unidades representadas na Figura 2.3 ilustra os tipos de tratamentos existentes nas ETAR's. O tratamento de águas residuais compreende, assim, quatro fases distintas, sendo elas o tratamento preliminar, primário, secundário e terciário [27].

O tratamento preliminar incorpora operações:

- gradagem, onde é removida a fração mais grosseira de sólidos por ação de grades seletivas que barram a passagem a constituintes sólidos de diferentes granulometrias;
- tamisagem onde são retidos os sólidos de grande e pequena dimensão;
- equalização, que tem como objetivo evitar ou reduzir os problemas relacionados com a variação de caudais afluentes (por exemplo variações de caudais em tempo húmido e em tempo seco) e/ou das cargas dos diferentes contaminantes, de forma a melhorar os processos de tratamento a jusante;

- desarenamento que tem como objetivo a remoção de areias através a sedimentação dos sólidos de pequenas dimensões que atravessam a etapa de gradagem e tamisarem;
- operações de desgorduramento de forma a reduzir a acumulação de gorduras à superfície, que a jusante podem influenciar a eficiência dos tratamentos [27].

Em geral, o tratamento primário corresponde à aplicação de processos físicos, capaz de remover partículas de maior dimensão assim como uma porção dos sólidos suspensos e matéria orgânica da água residual, bem como óleo, gorduras e outros sobrenadantes. Melhores eficiências podem ser conseguidas através da adição de químicos que favorecem a sedimentação, designados por processos de coagulação/ floculação [30]–[32].

O tratamento secundário tem como objetivo, segundo o decreto-lei no 152/97, a aplicação de um tratamento biológico seguido de uma decantação secundária, com vista a remover a carga orgânica presente na água residual. O efluente proveniente do tratamento primário contém quantidades significativas de sólidos coloidais, orgânicos e inorgânicos que devem ser removidos. Para efetuar este tipo de tratamento existem várias técnicas disponíveis, sendo que estas podem ser divididas em duas categorias principais: processos de tratamento por biomassa fixa e processos de tratamento por biomassa suspensa.

No tratamento por biomassa fixa, os microrganismos responsáveis pela depuração da matéria orgânica contida na água encontram-se aderidos a um material inerte onde se vai desenvolver uma fina camada denominada biofilme. No que diz respeito à biomassa suspensa, os microrganismos são mantidos em suspensão na coluna de água, consumindo a matéria orgânica dissolvida e coloidal existente na mesma. A técnica mais largamente utilizada no tratamento por biomassa suspensa é denominada por lamas ativadas. Além desta classificação, o tipo de tratamento pode também ser classificado, consoante a utilização de oxigénio nas reações, em aeróbios (onde as reações ocorrem na presença de oxigénio), anaeróbios (ocorrem na ausência de oxigénio) e anóxicos (onde, na ausência de oxigénio, ocorre a conversão de nitratos em azoto gasoso, comumente designada por desnitrificação). Podem ainda classificar-se em processos facultativos (onde os microrganismos apresentam atividade quer na presença quer na ausência de oxigénio) e processos mistos (processos que consistem na combinação de processos aeróbios, anaeróbios e anóxicos) [32].

Por fim, o tratamento terciário é aplicado no fim de linha de tratamento, complementa as etapas anteriores, e tem o fim de melhorar a qualidade final do efluente de acordo com os limites

exigidos para os diferentes meios recetores e/ou para a utilização final da água tratada. Normalmente, antes da emissão final no corpo recetor, é necessário proceder à desinfeção das águas residuais tratadas para a remoção dos organismos patogênicos (i.e., *Escherichia coli*), ou, em casos especiais, à remoção de determinados nutrientes, como o azoto e o fósforo, que podem potenciar, isoladamente e/ou em conjunto, a eutrofização das águas recetoras.

Os tratamentos terciários das águas residuais são desenvolvidos através da ação de agentes físicos, i.e., temperatura, radiação UV; adição de agentes químicos, i.e., compostos clorados e ozono e ainda métodos biológicos [33]. Esta etapa de tratamento pode envolver técnicas de separação físico-químicas tais como filtração em filtro de areia, adsorção, floculação/ precipitação, membranas para filtração avançada, troca iónica, osmose inversa (OI) [34].

Tal como referido anteriormente, os tratamentos convencionais preliminares, primário e secundário demonstraram-se parcialmente ineficazes na remoção de compostos farmacêuticos. Para esta razão várias tecnologias de remoção avançada para remover estes contaminantes das matrizes aquosas foram estudadas, entre elas a adsorção [30], [35]–[37], filtração por membrana [31], [32], [38], [39] e Processos de Oxidação Avançados (POA) [40]–[43].

Este trabalho irá ser focado na comparação do tratamento terciário instalado na ETAR urbana usada como referência, que consta na filtração em filtro de areia seguido por desinfeção ultravioleta, com três tratamentos terciários diferentes testados a escala piloto na mesma ETAR. Nomeadamente a ozonização a seguir do filtro de areia, a filtração por membrana de UF e a filtração por membrana de UF seguido por filtração com membrana de NF. A descrição do estado da arte destas tecnologias selecionadas seguirá nas Seções 2.4 e 2.5 seguinte.

2.4 Tratamentos terciários convencionais

2.4.1 Filtro de areia

O processo de filtração de areia é um processo relativamente simples, cujo intuito primário consiste na remoção de matéria particulada suspensa, onde o efluente flui verticalmente, de cima para baixo, através de um leito de areia [44], como exemplificado na Figura 2.4.

A permeabilidade do filtro é a capacidade de um fluido atravessar com facilidade o meio filtrante. Trata-se de uma característica que é medida em termos de área (m^2). No caso os filtros de areia, a permeabilidade abrange valores entre $10^{-10} m^2$ e $10^{-9} m^2$, dependendo do tamanho dos grãos de areia constituintes do meio filtrante [45]. A velocidade de passagem do efluente é ditada sobretudo pelo tamanho das partículas constituintes do leito, isto é, se o leito for

constituído por partículas de maior diâmetro, o fluido passará a uma velocidade maior, pelo contrário, se as partículas forem mais finas, a velocidade de filtração será menor, resultando assim em tempos de retenção maiores.

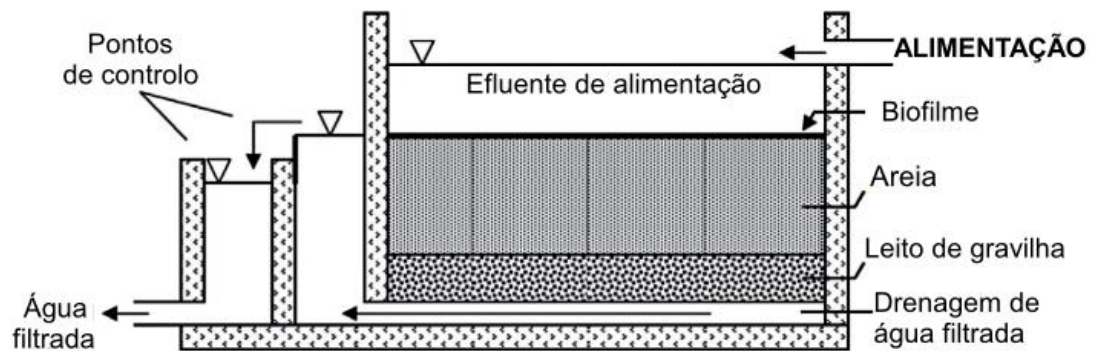


Figura 2.4 - Esquema de um sistema de filtração por areia. Adaptado [46]

A filtração por leito de areia tem sido descrita como um passo importante no tratamento terciário das águas residuais, uma vez que é capaz de remover várias substâncias, promovendo inclusive a desinfecção da água [47]. Dependendo da porosidade do leito, é possível que filtração seja lenta ou rápida.

No caso da filtração de areia lenta, este processo é muitas vezes denominado como bio filtro uma vez que na grande maioria das vezes é possível a formação de biofilme na camada superior de areia, que atua como filtro preliminar, removendo partículas coloidais finas matéria orgânica da corrente de alimentação, tendo um papel ativo também na remoção de bactérias e outros agentes patogénicos [46]. É importante conhecer a existência e o mecanismo de ações dos microrganismos existentes no biofilme, pois deles depende a eficiência da filtração. Uma interrupção na corrente de alimentação, provocaria uma diminuição do oxigénio existente no leito e uma conseqüente morte dos microrganismos. Por esse mesmo motivo, a corrente de efluente tem que ser contínua [48].

De forma a garantir uma maior eficiência de remoção, é necessário proceder à desobstrução do filtro, através de um sistema de *backwash*, isto é através de uma contracorrente de água límpida, que pode ser potencializada com a introdução de ar comprimido na corrente, que atravessa o filtro, expandindo o leito entre 30 a 50%, que provoca a desobstrução dos poros no filtro [48], [49]. Trata-se de uma etapa essencial, que permite manter o meio filtrante funcional..

2.4.2 Desinfecção UV

Um sistema de desinfecção por radiação ultravioleta (UV) transfere energia eletromagnética através de lâmpadas de mercúrio capazes ao passagem dos elétrons de emitir radiações no comprimento de onda da luz ultravioleta, que vai incidir nos organismos, destruindo a parede celular e a capacidade das células de se reproduzir [50].

A eficiência deste sistema de desinfecção depende das características da água residual a tratar, do tempo de exposição dos microrganismos à radiação e a própria configuração do reator [50]. Existem três tipos de luz UV que podem ser aplicadas, com comprimentos de onda respectivamente diferentes: UV-A entre 315 e 40 nm, UV-B entre 280 e 315 nm e UV-C entre 200 a 280 nm [51]. O comprimento de onda ótimo a ser aplicado para desativação dos microrganismos compreende-se entre os 250 e os 270 nm, sendo que a intensidade de radiação da lâmpada é dissipada à medida que a distância entre o alvo e a lâmpada aumenta [50].

O princípio desta tecnologia tem por base os vapores de mercúrio e as colisões entre elétrons que resultam na excitação do mercúrio. À medida que os átomos de mercúrio voltam ao estado inicial, é emitida uma luz UV. Quanto às lâmpadas de mercúrio utilizadas, estas podem ser de baixa pressão, que operam com uma pressão de vapor de mercúrio entre 10^2 Pa e 10^3 Pa, emitem uma luz monocromática com comprimento de ordem na ordem dos 254 nm. As lâmpadas de mercúrio podem ser também de média pressão, operando a pressões superiores às de baixa pressão, entre os 10 e os 30 MPa, produzindo uma luz policromática [51].

Esta técnica possui várias vantagens tais como:

- É um processo eficaz no que toca à inativação de vírus, esporos e cistos;
- Trata-se de um processo físico que dispensa de agentes químicos que possam mais tarde ser difíceis de armazenar, manusear e que constituam perigo à saúde;
- Não existe nenhum efeito residual que possa afetar a saúde humana ou a vida aquática;
- Necessita de um tempo de contacto curto em comparação com outros agentes de desinfecção (entre 20 a 30 segundos com as lâmpadas de baixa pressão);

No entanto também apresenta algumas desvantagens pois:

- Baixas dosagens podem não degradar por completo alguns organismos que podem mesmo vir a regenerar;

- manutenções regulares de forma a prevenir a formação de biofilmes ou acumulação de sujidade que possam tornar a superfície da lâmpada impermeável à passagem da radiação;
- baixa eficiência devida a presença de turbidez e de sólidos suspensos totais (SST).

2.5 Tratamentos Terciários Avançados

2.5.1 Processos de filtração por membrana

Os processos de filtração por membrana são processos que se dão através de gradientes de pressão, onde a membrana atua como barreira a passagem de contaminantes como substâncias orgânicas, nutrientes, turbidez, microrganismos, iões metálicos inorgânicos e outras substâncias consumidoras de oxigénio, permitindo assim que haja a passagem de água limpa [52]. As membranas dividem o fluxo de alimentação em permeado e concentrado, sendo os módulos mais populares na forma de placa, tubular, espiral e “*hallowfiber*” [9]. As membranas podem ser produzidas a partir de diferentes materiais (poliméricos, compostos cerâmicos ou de matriz mista), formas e morfologias, porosas ou não porosas, carregadas ou neutras, sólidas ou líquidas [9]. O material que a compõe deve ser escolhido considerando a utilização de matérias-primas que limitem os custos de produção e, ao mesmo tempo, alcancem a resistência à corrosão e propriedades mecânicas, estruturais e de filtração desejadas no suporte final da membrana [53]. O método de preparação e a composição da membrana determinam as propriedades e efeitos [9][54]

Os processos de membrana são classificados em osmose inversa (OI), nanofiltração (NF), ultrafiltração (UF) e microfiltração (MF), de acordo com o tamanho do poro da membrana Figura 2.5.

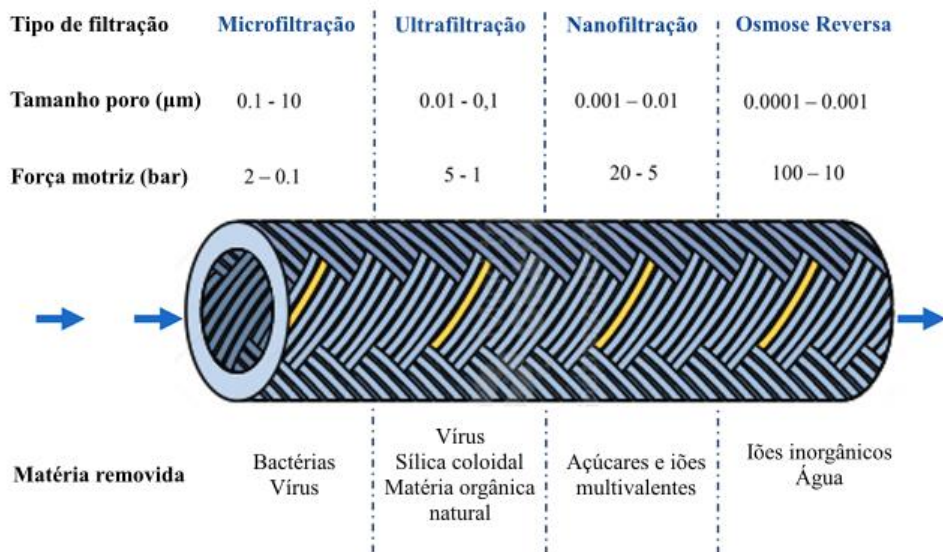


Figura 2.5 - Tipos de filtração por membrana e respectivas características. Adaptado de [9]

A NF e a OI são consideradas tecnologias eficientes para a remoção de fármacos [9], e apresentam individualmente ou de forma combinada eficiência de remoção superior a 90% . As tecnologias de MF e UF apresentam eficiência de remoção de fármacos menores e para atingir os mesmos níveis de eficiência do que a NF/OI precisam de um pré-tratamento a montante.[9].

Para efeitos do trabalho em estudo, dos processos de membrana apenas serão abordados a UF e NF, uma vez que são os métodos aplicados nas unidades piloto instaladas na ETAR de referência.

2.5.1.1 Ultrafiltração

A ultrafiltração é uma técnica concebida para reter macromoléculas e outros solutos com tamanhos entre 10^{-3} a $1 \mu\text{m}$, operando a pressões entre 2 a 5 bar. Esta técnica pode atuar simultaneamente como um processo de concentração, purificação ou fracionamento, dependendo dos componentes presentes na alimentação e das propriedades da membrana [55]–[57].

As membranas utilizadas neste processo são constituídas por polímeros ou materiais inorgânicos. Esta vai atuar como uma barreira semipermeável com poros de determinados tamanhos, concebidos para rejeitar ou reter os componentes presentes na alimentação do processo. Os componentes com tamanhos superiores aos poros ficarão retidos na membrana, enquanto os de tamanho inferior passam pela membrana. O processo de separação em si é um processo bastante simples, que apenas implica a bombagem dos fluidos, a membrana permanece na configuração desejada como “módulo” e a corrente de alimentação é bombeada através do módulo sobre a

superfície da membrana em corrente cruzada. A pressão exercida, força o solvente e as moléculas de soluto menores que os poros da membrana a passarem através da mesma (dando origem assim à corrente de permeado), e as moléculas maiores a ficarem retidas (corrente de retenção), que será posteriormente reciclada, passando por processos de separação ou purificação [55]. A Figura 2.6 esquematiza o sistema de UF descrito.

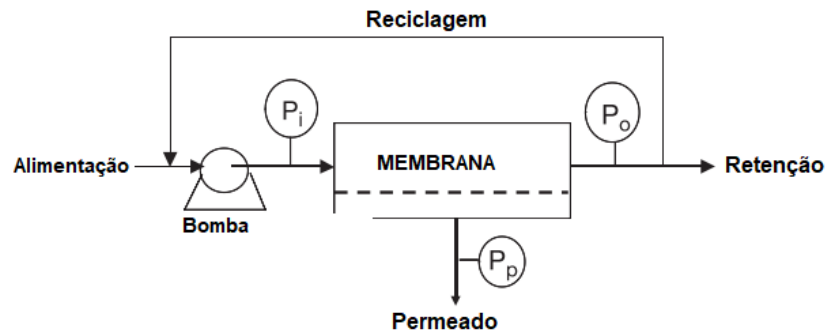


Figura 2.6 - Esquematização de um sistema de UF. P_i indica a pressão à entrada da membrana, P_o a pressão à saída. P_p indica a pressão de saída do permeado. Adaptado [55]

2.5.1.2 Nanofiltração

A nanofiltração (NF) é um processo que se rege por gradientes de pressão em membranas microporosas capazes de remover matéria particulada através de um meio de difusão que permite a exclusão de partículas tendo em conta o tamanho das mesmas [58].

As membranas utilizadas no processo de NF têm poros que variam entre 10^{-3} a 10^{-2} μm , operando a pressões entre 5 a 15 bar [57]. A Figura 2.7 esquematiza o modo de atuação de uma membrana de nanofiltração.

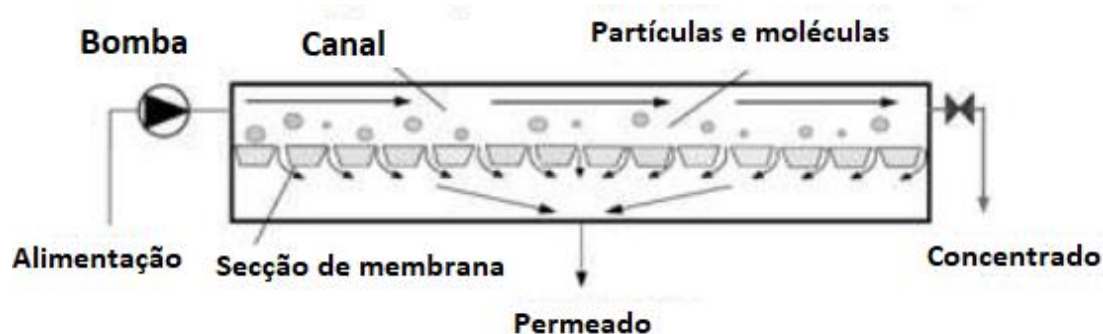


Figura 2.7 - Esquema de um sistema de nanofiltração. Adaptado [59]

As membranas características da NF apresentam eficiência de separação entre a da UF e a da OI, a pressão aplicada é maior do que a pressão usada nos processos de MF e UF. Estas membranas são mais compactas e apresentam maior resistência hidrodinâmica. NF é um processo cinético e de equilíbrio entre uma membrana, que possui uma carga desenvolvida pela dissociação de grupos de superfície, tais como ácidos sulfonados e carboxílicos, e uma solução. Os iões são separados através de uma combinação entre o efeito de filtração devido ao tamanho das partículas e dos poros e os efeitos elétricos determinados pelo potencial elétrico, conhecido por Potencial de Donnan [52].

Os solutos que não possuem carga iônica são rejeitados, enquanto que as propriedades eletrostáticas à superfície da membrana permitem que os iões monovalentes sejam transmitidos com os iões multivalentes retidos, tornando assim a NF um processo útil no fracionamento e na remoção seletiva de compostos mais complexos [52].

A tecnologia de NF, apresenta as seguintes vantagens tais como [59]:

- Eliminação de vários poluentes através de uma filtração única;
- Possibilidade de Eliminação seletiva de poluentes;
- Fluxos praticamente isentos de resistência;
- Diminuição na utilização de químico;
- A turbidez da água é um fator que não afeta a eficiência do processo de purificação;
- Redução de custos de manutenção e de investimento inicial.

O desenvolvimento desta tecnologia como um processo viável ao longo dos anos tem levado a um aumento no número de aplicações industriais, algumas como tratamento de efluentes originários do processo de branqueamento na indústria têxtil, separação de fármacos em caldos

de fermentação, desmineralização na indústria de laticínios, recuperação de metais de águas residuais [52].

A NF pode ser usada como tratamento terciário no tratamento das águas residuais, em especial para a remoção de poluentes orgânicos que sejam persistentes no meio ambiente, no entanto, é necessário que haja um pré-tratamento que visa a proteção da membrana contra agentes físicos

2.5.2 Ozonização

Durante as últimas décadas tem havido cada vez mais interesse no estudo dos processos de oxidação avançada (POA) para implementação nas ETAR's como tratamento terciário. A utilização do ozono como POA é uma das metodologias mais conhecidas e mais utilizadas para desinfecção e purificação da água para consumo humano [60] e desinfecção de água residual tratada devido ao seu alto poder oxidante [61]. O ozono é uma substância que existe naturalmente na estratosfera terrestre, onde tem a importantíssima função de absorver a radiação UV que pode ser prejudicial para a saúde humana e para os ecossistemas. O ozono é uma substância triatômica de oxigênio, que apresenta uma alta reatividade, resultante da estrutura molecular e da ressonância que a mesma apresenta entre os átomos de oxigênio [60], tal como representado na Figura 2.8.

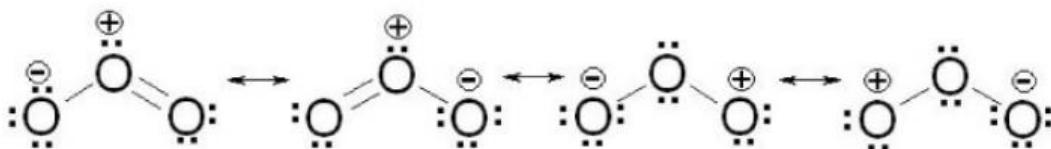


Figura 2.8 - Estruturas de ressonância da molécula de ozono. Adaptado de [60]

É um gás incolor tóxico e explosivo, ainda que em baixas concentrações [62], com alto poder de oxidação ($E_0 = 2,10$ V), que quando combinado com a água, o seu poder oxidante torna possível a remoção de cor do efluente, bem como remoção de odor e sabor, degradando compostos orgânicos [63] e promovendo também a eliminação de bactérias e vírus [28].

O ozono, como agente oxidante para tratamentos terciários da água, pode ser gerado através de uma corrente de oxigênio ou de ar, onde é aplicada uma descarga elétrica. [64] ou através da radiação UV [65]. A Figura 2.9 apresenta o esquema geral de um sistema de ozonização, composto por uma fonte gasosa (ar/oxigênio), um gerador de ozono, um tanque de contato e um compartimento para destruição de ozono [61].

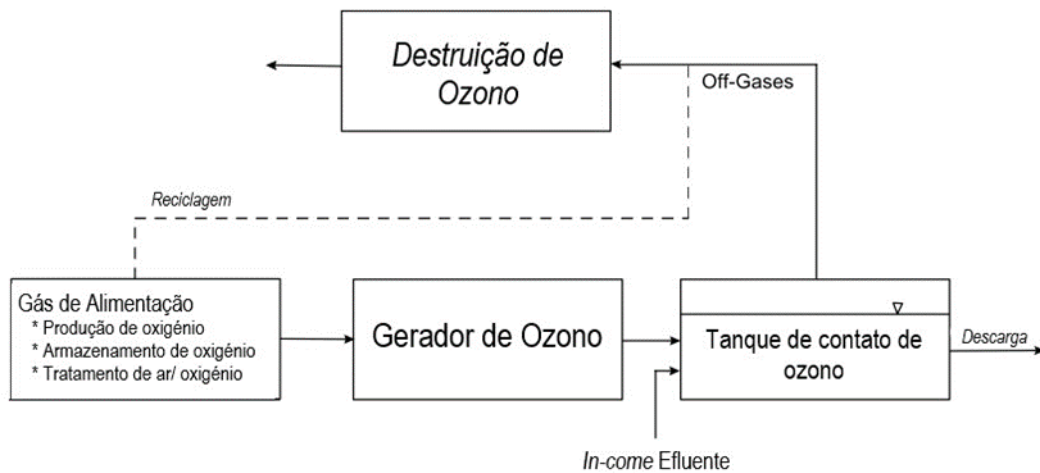


Figura 2.9 - Esquematização processual da ozonização. Adaptado de [61]

Durante o processo, a corrente de gás, ar ou oxigênio, é utilizada como gás de alimentação, a qual passa para um gerador de ozono [61]. É aplicada uma descarga elétrica na corrente de alimentação (ar seco ou oxigênio) [62], provocando a dissociação da molécula de O_2 em átomos singulares, que em junção com a forma molecular de oxigênio, formam moléculas de O_3 [66]. No caso das ETAR's, a grande maioria utiliza uma corrente alternada de alta voltagem (entre 6 a 20 kV) através de uma fenda de descarga dielétrica, que contém uma corrente gasosa que contém oxigênio (por norma ar). Por este motivo, o ozono é gerado *in loco*, dada a sua instabilidade e decomposição na forma elementar em pouco tempo [61]. Posteriormente, o ozono alimenta um tanque com o efluente a tratar. É nesta fase que se dá a reação de oxidação, entre o ozono e as substâncias presentes no efluente, degradando-as. Os gases libertados durante a reação, são posteriormente tratados, eliminando quaisquer traços de ozono neles existente para poderem ser libertados para a atmosfera.

A desinfecção por ozono apresenta a vantagem de desativar organismos patogênicos e de oxidar rapidamente a maioria dos contaminantes orgânicos, mineralizando-os, embora tenha o potencial de reagir com alguns íons específicos, e formar espécies indesejadas, as vezes mais tóxicas do que o contaminante originário (i.e., ião bromo pode dar origem a formas cancerígenas de bromato [67]).

A oxidação por ozono dos contaminantes pode ser direta, quando é atuada diretamente ao ozono molecular e indireta quando está associada a atividade de iões hidroxilo ($\bullet OH$) produzidos a partir da decomposição do ozono [68], [69].

Na prática, durante o processo de ozonização ocorrem as duas reações (direta e indireta), no entanto, haverá uma reação dominante, que será ditada pelas variáveis que afetam o processo [70], entre elas pH, temperatura, componente matricial da água a tratar, tais como a quantidade

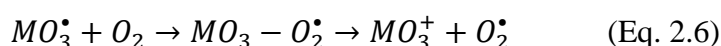
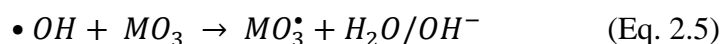
de sólidos suspensos, quantidade de matéria orgânica e inorgânica dissolvida, ou dosagem de ozono aplicada [71].

A título de exemplo reportam-se exemplos de reações de oxidação direta e indireta do ozono. A reação direta pode ser ditada pelas Equações 2.3 e 2.4:



Sendo MO_1 e MO_2 os micropoluentes orgânicos (MO) e MO_{1ox} a forma oxidada, que no presente estudo representam os fármacos.

Por outro lado, a reação indireta é caracterizada pela reação entre os radicais $\cdot OH$ e os MO, dando origem a novos radicais (Equação 2.5) que ao reagirem com O_2 formam radicais superóxido (Equação 2.6). Os radicais superóxido, por sua vez ao voltarem a reagir o ozono levam à formação de novos radicais $\cdot OH$ [72].



A cinética de reação do ozono com os compostos orgânicos é usualmente de segunda ordem, que pode ser traduzida pela Equação 2.7.

$$-\frac{d[S]}{dt} = k[S][O_3] \quad (\text{Eq. 2.7})$$

Sendo $\frac{d[S]}{dt}$ a variação de concentração [S] do composto orgânico (M), durante o tempo t de contacto em segundos (s), k a constante cinética de segunda ordem ($M^{-1}s^{-1}$) e $[O_3]$ a concentração de ozono (M) [72].

Antoniou et al (2013) [73] realizaram um estudo que incide na dosagem de ozono a ser aplicada para uma remoção de fármacos presente nos efluentes eficaz, ao que os autores concluem as doses a serem aplicadas dependem do tipo de efluente a tratar e também da carga orgânica que o efluente possui, dado que baixos valores de carbono orgânico dissolvido faz com que a competição entre o O_3 e os fármacos ativos presentes na matriz do efluente seja menor. Consoante a matriz do efluente, haverá mais ou menos competitividade entre os compostos alvo e o ozono. Também Benitez et al. (2009) [74] relata que a crescente dose inicial de ozono levou à diminuição da concentração residual dos poluentes, sendo eles amoxicilina, naproxeno, fenacetina e metoprolol, concluindo que quanto mais reativo for o composto, ou seja quanto for constante de reação para com o ozono, o maior será a taxa de degradação. No caso em concreto, Benitez et al (2009) [74] concluem também que a relação da reatividade dos compostos relaciona-se também com as constantes relativas à taxa de ozonização. Sendo a ordem

de reatividade amoxicilina > naproxeno > fenacetina > metoprolol, e as respectivas constantes $1,5 \times 10^6 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1} > 2,6 \times 10^5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1} > 1,4 \times 10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1} > 1,4 \times 10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$. A Tabela 2.2 resume alguns resultados sobre a ozonização para degradação de compostos farmacêuticos, apresentados por alguns autores, e as respectivas eficiências de remoção relativas às substâncias alvo.

Tabela 2.2 - Resultados experimentais de alguns casos de estudo de unidades de ozonização.

Fármacos	Tipo de efluente	Concentração inicial (mg/L)	Concentração final (mg/L)	Concentração O ₃ (g/m ³)	Fluxo O ₃ (mg/ min)	Tempo de ozonização (min)	η (%)	Ref.
Diclofenac	ETAR	680 x 10 ⁻⁶	< 0,2 x 10 ⁻⁶	-	50	10	> 99,9	[75]
	Sintético	10	7,8 ^[5]	-	55 ^[5]	10	22 ^[5]	[76]
	Sintético	10	2,78	-	55	40	73	[76]
Sulfametoxazol	ETAR	160 x 10 ⁻⁶	< 2,6 x 10 ⁻⁶	-	50	10	> 98,4	[75]
	Sintético	10	7,8 ^[5]	-	55	10	22 ^[5]	[76]
	Sintético	10	4,89	-	55	40	51 ^[5]	[76]
Azitromicina	ETAR	150 x 10 ⁻⁶	< 12 x 10 ⁻⁶	-	50	10	> 92,0	[75]
Carbamazepina	ETAR	150 x 10 ⁻⁶	< 2,7 x 10 ⁻⁶	-	50	10	> 98,2	[75]
	Sintético	10	4,13	-	55	40	59	[76]
Ibuprofeno	Sintético	1	-	12±2	-	20	99	[77]
Oxitetraciclina	Efluente secundário	≈ 11	0,37	7,5	-	120	96	[78]

⁵ Valores considerados consoante interpretação gráfica representada em [76]

Como é possível avaliar pelos resultados apresentados na Tabela 2.2, a ozonização é um tratamento promissor e eficaz na degradação dos fármacos presentes nas águas residuais, tendo sido obtidas eficiências de remoção superiores a 90 % nos casos de escala real [106] .

2.6 A importância dos indicadores ambientais

Desde a década de 1960 que existe cada vez um maior reconhecimento a nível mundial sobre o estado de degradação do ambiente [79]. Cada vez mais existe uma crescente preocupação da comunidade científica e das autoridades públicas sobre o impacto ambiental associado aos processos de produção e á gestão de recursos naturais com o objetivo de garantir um futuro mais sustentável para as futuras gerações.

É certo que todo e qualquer processo de produção tem um impacto ambiental, desde a extração das matérias-primas até ao seu destino final. Assim sendo, é necessário avaliar a utilização dos recursos, otimizar o processo de produção assim como gerir o seu fim de ciclo de vida, de forma encontrar a solução ambientalmente mais sustentável, para além de ser economicamente viável. Uma das formas de avaliar os impactos ambientais é através de uma Análise de Ciclo de Vida (ACV).

2.6.1 Análise Ciclo de Vida

A Análise de Ciclo de Vida (ACV) é uma ferramenta que tem como objetivo avaliar os impactos ambientais relacionados com o desenvolvimento de um serviço ou produto ao longo do seu ciclo de vida, através de indicadores ambientais. [80].

A ACV segue as diretrizes das normas ISO 14040:2006 e ISO 14044:2006 [81]. Consiste em quatro secções principais: (i) Objetivo e âmbito; (ii) Inventário de ciclo de vida (ICV); (iii) Avaliação dos Impactos (AI) e (iv) Interpretação dos resultados [81], [82]:

- i. Objetivo e âmbito**, inclui a definição dos objetivos da ACV e das fronteiras do sistema a ser estudado. O âmbito deve ser definido para garantir que os objetivos do estudo sejam cumpridos e sejam consistentes. No âmbito do projeto deve-se incluir a descrição do produto ou serviço que se pretende estudar, as suas funções, a unidade funcional que se vai utilizar, as fronteiras do sistema, a metodologia de cálculo e de

alocação que se pretendem seguir, tal como o horizonte temporal e a prospetiva de interpretação a ser utilizada. Devem ser definidos os cenários de comparação em função da aplicação do produto, processo ou serviço e os destinatários da análise (i.e., *shareholders*, autoridades públicas, consumidores, comunidade científica, etc)

- ii. Inventário de Ciclo de Vida (ICV)**, baseia-se no balanço de massa e energia do sistema estudado, e consiste no inventário dos inputs e outputs do sistema associados com a aquisição de matérias-primas, o seu processamento, distribuição e transporte, utilização, manutenção, gestão dos resíduos, tal como a quantificação da energia necessária, e das emissões no ambiente durante o ciclo de vida. O inventário de ciclo de vida inclui todos os dados operacionais primários e os dados secundários calculados obtidos através de base de dados para quantificar todos os fluxos do sistema em estudo. Estes fluxos devem incluir todas as emissões do sistema bem como os resíduos produzidos;
- iii. Avaliação de Impacto (AI)**, quantifica os impactos ambientais associados ao produto, processo ou serviço em estudo e é constituída por 3 fases (i) fase de classificação, onde se definem as categorias de impactes ambientais (ii) fase de caracterização, onde se agregam os dados do inventário de forma a quantificar as categorias de impactes ambientais (iii) fase de avaliação, onde são ponderadas as diferentes categorias de impactes ambientais e a sua importância relativa é analisada em comparação com cenários de referência;.
- iv. Interpretação** dos resultados, que consiste numa análise com intuito de melhoria, de forma a avaliar e implementar modificações a nível do processo produtivo, com base no inventário e nos resultados da análise de impactos. Trata-se de um processo iterativo, que tem como fim primário tirar conclusões, identificar as limitações e recomendar, de acordo com as entidades destinatárias da ACV

Em síntese, a ACV é uma metodologia que avalia de uma forma sistemática as consequências ambientais associadas à implementação de um produto, processo ou serviço; desenvolve a análise dos balanços ambientais associados a um produto ou serviço de modo a auxiliar a tomada de decisão; quantifica as emissões no ambiente durante cada fase do ciclo de vida e a capacidade de identificar quais os processos que contribuem mais para os impactos gerados; avalia os efeitos do consumo de materiais e efeitos prejudiciais sobre os ecossistemas e saúde

humana, tanto a nível local, como regional e global; compara os impactos nos ecossistemas e na saúde humana entre dois ou mais produtos ou serviços; e identifica os impactos numa ou em mais áreas ambientais específicas de interesse [83].

A ACV tem a particularidade de ser uma ferramenta analítica capaz de suportar decisões que promovam valor acrescido ao longo da cadeia de valor do produto, serviço ou processo, oferecendo um diagnóstico a jusante e a montante dos processos. Esta análise proporciona mecanismos hipotéticos (“*what if?*”), de forma a otimizar o ciclo de vida de um produto, minimizando assim as emissões e energias a ele associados ao longo do ciclo de vida. Além disso, a ACV suporta as escolhas nos investimentos na área de Investigação e Desenvolvimento, avaliando a variedade de inputs, mudanças processuais no desenvolvimento de novos produtos, permitindo assim que sejam minimizados os impactos no ambiente [82]. Para o caso de desenvolvimento de técnicas para otimização do tratamento de águas residuais nas ETAR’s, torna-se uma ferramenta crucial, pois assim permite uma avaliação custo-benefício das técnicas passíveis de serem aplicadas no tratamento terciário e posteriormente, escolher a técnica mais sustentável, que melhor se adapta ao objetivo definido para sistema em estudo.

Os dados a ter em conta na ACV devem assim ser consistentes e a qualidade deve ser assegurada, refletindo os processos industriais atuais, assim como as metodologias devem refletir o melhor consenso com base na prática em desenvolvimento [80]

2.6.1.1 Unidade funcional

A unidade funcional pode ser definida como a descrição quantificada do desempenho de um produto, processo ou serviço, e representa a unidade de referência à qual os dados a serem avaliados são normalizados. Esta deverá ser a mesma para todos os sistemas a serem alvo de comparação num estudo, para que assim seja garantida a equivalência entre eles [84].

A unidade funcional deve relacionar-se com a função de um determinado produto, processo ou serviço, pois desta forma é assegurado que todas as propriedades chave do sistema estudado sejam consideradas, tal como por exemplo, a eficiência de um tratamento, quando dois ou mais processos são comparados entre eles. A escolha da dimensão da unidade funcional é muito importante e tem que ser feita tendo em conta a escala de substituição do produto ou processo em estudo tal como a facilidade de comparação com outros casos de estudo equivalentes presentes na literatura [84].

De forma a ser possível a comparação entre dois produtos, processos ou serviços, as suas unidades funcionais devem ser necessariamente equivalentes.

2.6.1.2 Fronteiras de sistema

As fronteiras de sistema são definidas por critérios *cut-off*, ou seja divide quais os elementos a serem incluídos ou excluídos de um determinado sistema em estudo [81], tal como exemplificado na Figura 2.10.

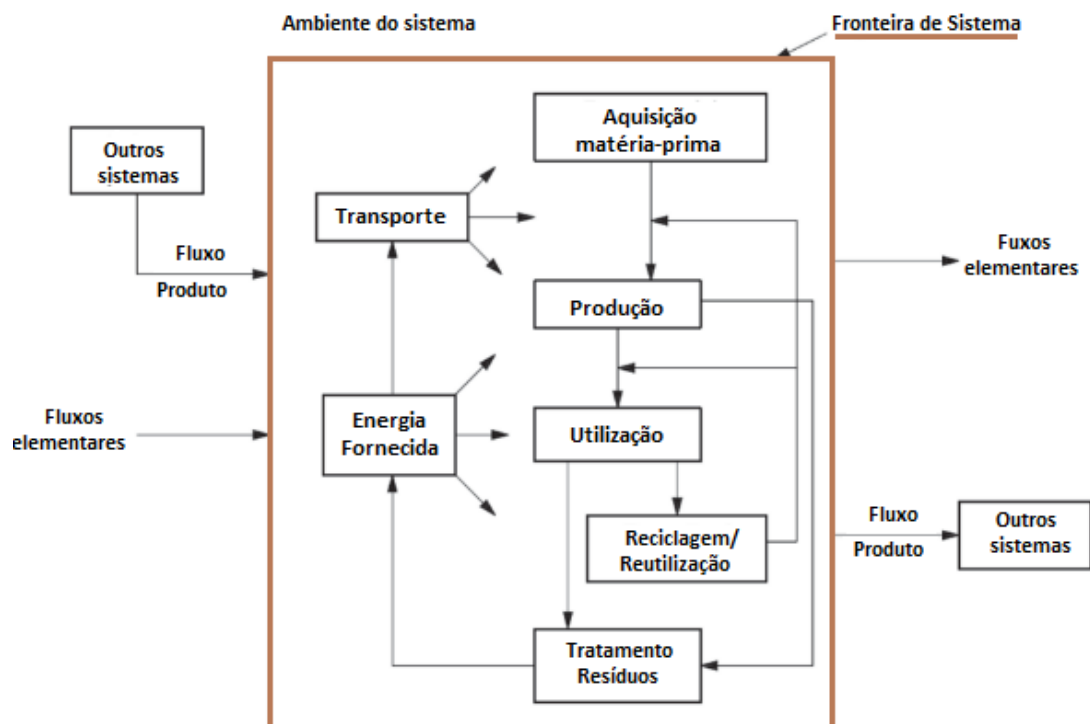


Figura 2.10 - Exemplificação de um diagrama processual, incluindo as fronteiras de sistema. Adaptado [81].

As fronteiras podem ser definidas através de quatro abordagens diferentes [81], sendo eles:

Cradle to grave Inclui a cadeia de produção de material e energia e todos os outros processos desde a extração de matéria-prima até produção, transporte e utilização, até ao tratamento de fim de linha.

Cradle to gate: Inclui todos os processos desde extração de matéria – prima, durante a produção (entrada em fábrica) até à porta de saída da fábrica. Este conceito é útil para determinar o impacto ambiental de um processo de produção

são atribuídos a uma unidade funcional de um processo ou produto [85]. Este modelo é comumente referido como um modelo descritivo, já que descreve os potenciais impactos ambientais que podem ser atribuídos a um sistema ao longo do seu ciclo de vida, utilizando dados históricos, mensuráveis de incerteza conhecida e incluindo todos os processos que contribuem de forma relevante para o sistema em estudo. O sistema é então modelado consoante o estado em que se encontra, como era antes da modelação ou é modelado consoante uma previsão futura de como este será [86].

O modelo consequente visa dar respostas às decisões tomadas, isto é os sistemas encontram-se interligados de forma a que atividades ou decisões para um produto sejam incluídas de forma a originar uma mudança no sistema, como consequência dessa alteração [85]. Esta modelação não reflete a cadeia de abastecimento real (ou prevista), no entanto, o modelo consequente é realizado através de uma cadeia de abastecimento genérica hipotética, prevista ao longo dos mecanismos de mercado e que incluem, potencialmente, interações políticas e mudanças de comportamento do consumidor [86].

2.6.1.4 Metodologia da Avaliação de Impactos

Na avaliação de impactos, os fluxos de materiais e energia consumidos referentes a um determinado produto, serviço ou processo são convertidos em categorias de impacto e nos correspondentes indicadores ambientais, que expressam a intensidade do impacto ambiental que estes fluxos têm a nível ambiental nas categorias de impacto consideradas. [87].

A ACV quantifica os impactos ambientais do ciclo de vida completo dos produtos. O ciclo de vida de um produto está ligado a um número muito grande de emissões de substâncias e extrações de recursos, que podem variar substancialmente em sua relevância ambiental. A avaliação do impacto do ciclo de vida ajuda na interpretação dos estudos de ACV, traduzindo essas emissões e extrações de recursos em um número limitado de pontuações de impacto ambiental [88]. Isso é feito por meio dos chamados fatores de caracterização. Os fatores de caracterização indicam o impacto ambiental por unidade de fator de *stress* (por exemplo, por kg de recurso usado ou emissão liberada). Existem duas maneiras principais de derivar fatores de caracterização: a *MidPoint* ou *EndPoint*. Os fatores de caracterização no nível de *MidPoint* estão localizados em algum lugar ao longo da via de impacto, normalmente no ponto após o qual o mecanismo ambiental é idêntico para todos os fluxos ambientais atribuídos a essa categoria de impacto [89]. Os fatores de caracterização no nível do *EndPoint* correspondem a três áreas de

proteção, ou seja, saúde humana, qualidade do ecossistema e escassez de recursos. As duas abordagens são complementares na medida em que a caracterização do *MidPoint* tem uma relação mais forte com os fluxos ambientais e uma incerteza relativamente baixa, enquanto a caracterização do *EndPoint* fornece melhores informações sobre a relevância ambiental dos fluxos ambientais, mas também é mais incerta do que os fatores de caracterização do *MidPoint* [90] [88].

Relativamente à normalização, trata-se de um passo opcional estabelecido pela norma ISO 14040, que acrescenta o benefício de colocar os resultados relativos aos indicadores de impacto num contexto mais amplo, permitindo que estes possam ser comparados entre si. A Equação 2.9 permite estabelecer a reação de normalização [87].

$$N_k = S_k / R_k \quad (\text{Eq. 2.9})$$

Pela equação, k indica a categoria de impacto, N o indicador normalizado, S o indicador de categoria obtido pela fase de caracterização e R o valor de referência ou fator de normalização, estes últimos normalmente escolhidos para representar a magnitude real ou potencial da categoria de impacto correspondente para uma determinada área geográfica durante um determinado período de tempo [87].

A ponderação (*weighting*), tal como a normalização, é um passo opcional estabelecido pelas normas ISO, igualmente importante pois tal como a normalização, permite a comparação de várias soluções. A ponderação é o processo que converte os resultados dos indicadores normalizados das diferentes categorias de impacto noutros valores, com recurso a fatores numéricos (os fatores de ponderação) que dependem da incorporação dos fatores sociais, políticos e éticos. A ponderação pode ser calculada através da expressão matemática apresentada pela Equação 2.10

$$EI = \sum V_k N_k \text{ ou } EI = \sum V_k S_k \quad (\text{Eq. 2.10})$$

Pela Equação 2.10 EI diz respeito aos impactos ambientais, que resultam do somatório do produto entre V_k , o fator de ponderação da categoria k e N_k o fator de normalização ou S_k como fator o indicador de categoria na fase de caracterização [87].

A diferença entre a normalização e a ponderação reside no facto de a normalização oferece as condições base para a comparação entre as diferentes categorias de impacto ambiental, enquanto a ponderação designa pesos ou valores relativos às diferentes categorias de impacto, com base na sua importância ou relevância percebida.

Como resultado do inventário efetuado na avaliação de impactos, os dados obtidos são transformados em indicadores que são posteriormente categorizados após caracterização e normalização, sem esquecer a ponderação das questões políticas, sociais e éticas. Dada toda esta complexidade, são então desenvolvidas metodologias que relacionam os impactos de ciclo de vida aos impactos ambientais, onde estes (ICV) são categorizados consoante as categorias de impacto ambiental associado, permitindo assim que sejam desenvolvidas metodologias de avaliação de impactos que facilitam a comparação e a troca entre produtos alternativos, simplificando assim o processo da ACV [87].

2.6.1.5 Metodologia USEtox (Recommended+Interim)

Para a avaliação de impacto ambiental de ACV deste trabalho foi escolhida a metodologia *USEtox (Recommended + Interim)*. Esta metodologia de cálculo baseia-se na aplicação do modelo *USEtox v.2.0* [91], que consta numa base de dados de Fatores de Caracterização (FC) “recomendados” (*Recommended*) e “provisórios” (*Interim*) definidos para a toxicidade humana (cancerígena e não cancerígena) e para ecotoxicidade em água doce, elaborados em parâmetros de destino ambiental (*Fate*), exposição (*Exposure*) e efeito (*Effect*) das substâncias consideradas. O modelo *USEtox* é suportado pelo consenso científico do Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (UNEP) / Sociedade de Toxicologia e Química Ambiental (SETAC) [92] e está descrito em Hauschild et al. [93], Rosenbaum et al. [94] e reportado em Fantke et al. [91].

A escala continental o modelo *USEtox v.2.0* integra os compartimentos de ar urbano, ar rural, água doce, água do mar, solo natural e solo agrícola, enquanto a escala global abrange os compartimentos ar, água doce, oceanos, solo natural e solo agrícola [94]

O impacto ambiental é calculado de acordo com a Eq. 2.11

$$IS = \sum \sum FC_{x,i} \times m_{x,i} \quad \text{Eq. 2.11}$$

onde IS é o “*Impact Score*”, o valor do impacto ambiental para uma categoria específica de impacto; $FC_{x,i}$, o fator de caracterização da substância x emitido para o compartimento i (casos de doença/kg no *MidPoint* ou DALY/kg no *EndPoint*) e $m_{x,i}$ é a massa emitida da substância x para o compartimento i (kg). Para o cálculo do IS são somados as substâncias e os compartimentos de emissão para a mesma categoria de impacto. O DALY representa os

“Disease Adjusted Life Year” e constitui um indicador composto na medida em que combina dados de mortalidade (anos de vida perdidos por óbito precoce) com dados de morbidade (grau e tempo de incapacidade devido a uma dada patologia). Assim, estes FC são resumidos como Unidades Tóxicas Comparativas (CTU) a nível *MidPoint* e Unidade Comparativa de Danos (CDU) a nível *EndPoint*, para enfatizar a natureza comparativa dos fatores de caracterização.

Para a toxicidade humana, o modelo USEtox calcula os FC relativos aos impactos cancerígenos, não cancerígenos e valores agregados (FC que consideram quer os efeitos cancerígenos quer os efeitos não cancerígenos, denominado no método Toxicidade Humana Valor Agregado), para as emissões de substâncias nos diferentes compartimentos ambientais.

A unidade do fator de caracterização para a toxicidade do ecossistema de água doce é a fração de espécies potencialmente afetada (PAF) a *MidPoint* e a fração de espécies potencialmente desaparecida (PDF) no nível de *EndPoint* integrada ao volume de água (m^3) e a duração de 1 dia (d) por kg de emissão, que são $PAF.m^3.d/kg$ (*MidPoint*) e $PDF.m^3.d/kg$ (*EndPoint*), respetivamente.

A unidade dos fatores de caracterização (FC) no método USEtox para toxicidade humana é representada pelo número de casos de doença a *MidPoint* por kg de emissão (casos/ kg) e o número de DALY no *EndPoint* por kg de emissão (DALY/kg).

No modelo USEtox os FC para toxicidade humana e toxicidade de ecossistema aquático de água doce são calculados de acordo com o esquema reportado na Figura 2.12.

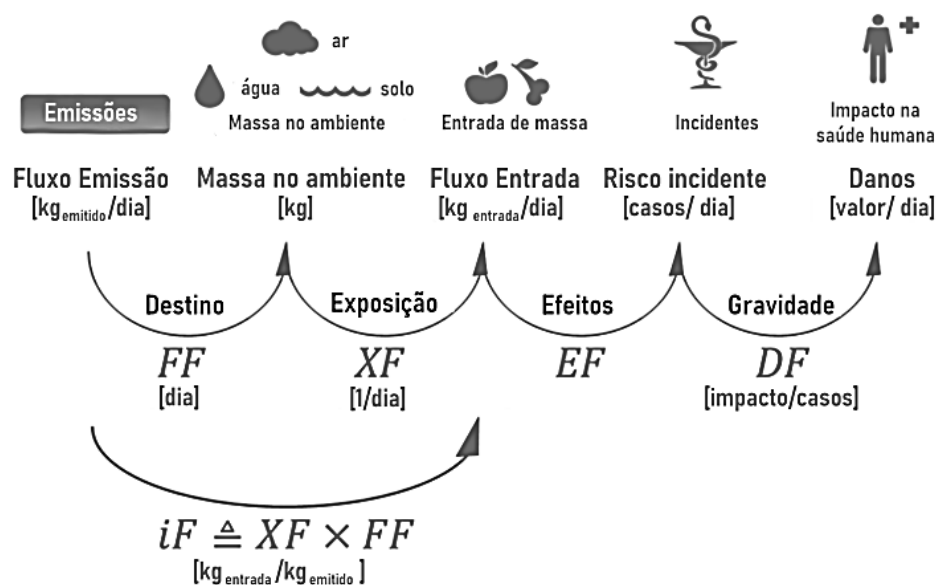


Figura 2.12 - Esquema para a determinação dos CF para a toxicidade humana e a toxicidade nos ecossistemas no método USEtox 2.0. Adaptado de [91].

No modelo USEtox, as substâncias que apresentam potencial para causar doenças no ser humano são caracterizadas por um FC de toxicidade humana, que é derivado do produto de três matrizes, incluindo fatores de destino (FF), fatores de exposição humana (XF) e fatores de efeito toxicológico (EF) de acordo com a equação Eq.2.12:

$$FC = EF \times XF \times FF \quad \text{Eq.2.12}$$

O produto da matriz de FF e a matriz de XF resulta na matriz de ingestão/inalação (IF). A IF representa a fração da massa emitida num compartimento específico que é absorvida ou por inalação ou por ingestão. A matriz IF é representada pela Eq. 2.13:

$$IF = XF \times FF \quad \text{Eq. 2.13}$$

Os fatores FF relacionam a quantidade de substância emitida no ambiente com as concentrações num determinado compartimento ambiental e são os mesmos para ecotoxicidade e toxicidade humana.

No âmbito da toxicidade humana, o modelo de exposição descreve o transporte das substâncias a partir dos diferentes compartimentos ambientais até o contacto com o ser humano,

quer por inalação ou por ingestão (XF). O EF reflete a mudança na probabilidade de doença ao longo da vida devido à ingestão ou inalação de um contaminante (casos/kg). O USEtox determina os EF para substâncias cancerígenas, não cancerígenas separadamente. Para as substâncias cujos CF são representados como fatores agregados, calcula-se a toxicidade humana associada como valor agregado. A nível de *EndPoint*, os fatores de caracterização para toxicidade humana de *MidPoint* são multiplicados por um fator de gravidade (DALY/caso) separadamente para casos de toxicidade carcinogénica e não-carcinogénica.

De forma similar, os FC para o ecossistema de água doce são derivados do produto de três matrizes, incluindo FF, XF de ecossistemas de água doce e EF de toxicidade de ecossistemas aquáticos de acordo com a Eq. 2.12.

O FF de uma substância num determinado compartimento pode ser calculado resolvendo um conjunto de equações de balanço de massa que descrevem processos como degradação e transferência entre compartimentos. O FF representa o aumento da massa num compartimento ambiental devido a uma emissão num determinado composto no compartimento. O XF representa a biodisponibilidade de uma substância. O EF ecotoxicológico reflete a mudança na fração potencialmente afetada (PAF) das espécies no *MidPoint* e a mudança na fração potencialmente desaparecida (PDF) das espécies no *EndPoint*. Analogamente a quanto antecipado para a toxicidade humana, no *EndPoint* os fatores de caracterização do *MidPoint* para a toxicidade do ecossistema aquático de água doce são multiplicados por um fator de severidade.

ANÁLISE DE CICLO DE VIDA

3.1 Introdução

O presente capítulo representa o estudo de comparação de impactos ambientais associados a uma unidade de tratamento terciário existente de FA+UV para remoção de fármacos nos efluentes de uma ETAR portuguesa de referência, com os impactos ambientais associados à implementação das unidades de tratamento terciários com tecnologias avançadas de FA+OZ, UF e UF+NF. Por questões de confidencialidade, a identificação e localização da ETAR de referência não será divulgada. Este estudo enquadra-se no projeto FARMASENSE (NORTE-01-0247-FEDER-039957) e integra o estudo da eficiência de remoção de fármacos observada durante duas campanhas de amostragem, realizadas em 2021 e em 2022, nas unidades de tratamento terciário referidas no objetivo do presente estudo.

3.2 Resultados das análises químicas e cálculo da eficiência de remoção

As Tabela 3.1 e Tabela 3.2 apresentam os resultados das análises químicas realizadas nas amostras recolhidas nas diferentes campanhas de amostragem realizadas na ETAR, apresentando também as eficiências de remoção calculadas (η %) para cada composto detetado em cada tratamento terciário estudado. Para cada cenário é apresentado o resultado Pré (Efluente secundário) e Pós tratamento, sendo que os dados referentes ao cenários de FA+UV; FA+OZ e UF correspondem à campanha de 23 de maio de 2022 (Tabela 3.1) e os dados referentes ao cenário UF+NF correspondem à campanha de 28 de janeiro de 2021 (Tabela 3.2). De salientar que o tratamento por FA+UV implementado na ETAR de referência é um tratamento terciário

implementado para a desinfecção microbiológica final da água residual tratada. No presente trabalho foi também testada a capacidade desta tecnologia na remoção de fármacos, sendo que os resultados obtidos se encontram descritos na Tabela 3.1.

As análises químicas foram efetuadas de acordo com a metodologia desenvolvida com base na extração em fase sólida (Solid, Phase Extracion, SPE) seguida por cromatografia líquida acoplada com espectrometria de massa (*Ultra High Performance Liquid Chromatography, mass spectrometry UHPLC-MS/MS*) [17].

Tabela 3.1 - Concentração de fármacos detetados no efluente (ng/L), Pré (Efluente Secundário) e Pós tratamento de FA+UV, FA+OZ, e UF e respectivas eficiências de remoção (η %). Campanha de amostragem de 23/05/2022.

Fármacos	Efluente secundário	Pós- FA+UV	η_{FA+UV}	Pós -FA+OZ	η_{FA+OZ}	Pós- UF	η_{UF}
	ng/L		%	ng/L	%	ng/L	%
Acetaminofeno	294	468	-59%	n.d.	100%	454	-54%
Ácido Salicílico	113	139	23%	187	-65%	153	-35%
Atenolol	68,1	49,5	27%	n.d.	100%	67,4	1%
Atorvastatina	1740	1970	-13%	n.d.	100%	1680	4%
Azitromicina	1760	1480	16%	145	92%	1370	22%
Bupropion	175	154	12%	109	38%	108	38%
Cafeína	58,6	53,5	9%	35,6	39%	70,0	-19%
Carbamazepina	654	739	-13%	21,0	97%	750	-15%
Cetoprofeno	358	359	0%	77,9	78%	365	-2%
Ciprofloxacina	0.00	n.d.	-	n.d.	-	n.d.	-
Citalopram	104	84,7	18%	<LDM	100%	100	3%
Claritromicina	374	394	-5%	<LDM	100%	308	18%
Desmetilvenlafaxina	2020	2080	-3%	<LDM	100%	2260	-12%
Diclofenac	7610	8000	-5%	n.d.	100%	4950	35%

Tabela 3.1 – (Continuação)

Fármacos	Efluente secundário	Pós- FA+UV	η_{FA+UV}	Pós- FA+OZ	η_{FA+OZ}	Pós- UF	η_{UF}
	ng/L		%	ng/L	%	ng/L	%
Epoxi-Carbamazepina	50,2	60,2	-20%	<LDM	99%	65,2	-30%
Fluoxetina	104	83,8	19%	26,6	74%	60,7	42%
Gemfibrozil	65,3	78,5	-20%	<LDM	100%	64,6	1%
Hidroxiibuprofeno	394	466	-18%	96,7	75%	304	23%
Ibuprofeno	155	106	32%	47,3	70%	161	-4%
Naproxeno	84,8	36,9	56%	n.d.	100%	37,1	56%
Ofloxacina	n.d.	n.d.	-	<LDM	-	0,00	-
Sertralina	213	192	-10%	44,2	79%	160	25%
Sulfadiazina	n.d.	n.d.	-	n.d.	-	n.d.	-
Sulfametoxazole	47,6	119	-150%	<LDM	99%	n.d.	100%
Sulfapiridina	n.d.	n.d.	-	195	-	n.d.	-
Topiramato	559	624	12%	453	19%	502	10%
Trazodona	475	405	-15%	<LDM	100%	406	15%
Trimetoprim	43,4	29,3	-33%	n.d.	100%	46,2	-6%
Venlafaxina	1280	1280	0%	134	90%	1240	3%

n.d. – Não detetado, <LDM - Limite Detecção do Método

Tabela 3.2 - Concentração de fármacos detetados no efluente (ng/L), Pré (Efluente secundário) e Pós tratamento de UF+NF e respetiva eficiência de remoção (η %). Campanha de amostragem de 28/01/2021

Fármacos	Efluente secundário	Pós- UF+NF	η_{UF+NF}
	ng/L		%
Acetaminofeno	11,0	11,0	-
Ácido Salicílico	351	94,6	73%
Atenolol	568	n.d	100%
Atorvastatina	942	n.d	100%
Azitromicina	170	n.d	100%
Bupropion	43,3	20,8	99%
Cafeína	0,00	n.d	-
Carbamazepina	229	30,1	87%
Cetoprofeno	67,8	2,3	97%
Ciprofloxacina	8,32	n.d	100%
Citalopram	9,49	n.d	100%
Claritromicina	0.00	n.d.	-
Desmetilvenlafaxina	631	5,4	99%
Diclofenac	128	44,0	66%

Tabela 3.2 – (Continuação)

Fármacos	Efluente secundário	Pós- UF+NF	η_{UF+NF}
	ng/L		%
Fluoxetina	43,3	20,8	52%
Gemfibrozil	82.1	n.d.	100%
Hidroxiibuprofeno	4230	6.00	100%
Ibuprofeno	158	31.9	80%
Naproxeno	251	75.4	70%
O-Desmetilvenlafaxina	631	5,40	99%
Sulfametoxazol	0,00	n.d	-
Sulfapiridina	0,00	n.d	-
Topiramato	524	n.d	100%
Trazodona	150	0.90	99%
Trimetoprim	192	n.d	100%
Venlafaxina	274	0.20	100%

Para o cálculo da eficiência de remoção das substâncias em que as concentrações pós – tratamento apresentam-se por n.d. foi considerada a degradação total do composto, ou seja, a concentração da substância após tratamento foi considerada igual a 0 ng/L. Para o cálculo das eficiências de remoção de substâncias claritromicina, desmetilvenlafaxina, epoxi-carbamazepina, gemfibrozil, ofloxacina e trazodona, onde as concentrações obtidas nos Pós – tratamento são inferiores ao LDM, considerou-se o valor correspondente do LDM, valores estes que estão expressos na Tabela A.1 presente no Anexo II.

Relativamente aos valores de eficiência negativos como é o exemplo o caso do acetaminofeno em que apresenta valores de concentração no pós – tratamento nos métodos de FA+UV e UF superiores ao inicialmente detetados no efluente, podem dever-se à fragmentação durante o processo de tratamento, que pode converter os fármacos conjugados presentes no efluente na forma composta parental, originando assim um aumento desses compostos nos efluentes e conseqüentemente a taxas de remoção negativas [17].

A análise dos resultados reportados nas Tabelas 3.1 e 3.2 mostram que os tratamentos terciários caracterizados por eficiências de remoção maiores são os de FA+OZ e UF+NF, sendo UF+NF o mais promissor. O tratamento UF+NF mostrou em 61% dos fármacos detetados no efluente secundário eficiências de remoção superiores a 90%, sendo a eficiência mínima observada referente à fluoxetina (52%). Esta diferença de eficiência de remoção da fluoxetina com a maioria dos restantes fármacos pode dever-se à afinidade dos solutos para com a membrana (i.e., estrutura química, pH, carga elétrica, hidrofobicidade) [95]. Também as próprias membranas de NF e UF têm influência na eficiência de remoção dos compostos. O tamanho do poro da membrana, bem como a carga da mesma são fatores cruciais, uma vez que as diferenças entre a carga do soluto e da membrana resulta em forças gravitacionais que levam à possibilidade de incrustação na membrana, alterando por última instância a seletividade da membrana [95]. É de salientar que não foi possível comparar as eficiências de remoção de sulfametoxazol, sulfapridina, sulfadiazina e sertralina na configuração de UF+NF porque estes compostos não foram detetados no efluente referente à campanha de 28 de janeiro de 2021, enquanto estão presentes na campanha do 23 de maio de 2022.

Relativamente ao processo de tratamento terciário de FA+OZ, dos 27 compostos identificados no efluente à saída do tratamento secundário da ETAR, 56% destes apresentam-se com taxas de remoção iguais ou superiores a 90%, entre eles carbamazepina, sulfamethoxazol que são compostos que apresentam geralmente alta eficiência de degradação por oxidação

avançada [96]–[99]. O cetoprofeno, a fluoxetina, o ibuprofeno, o hidroxiibuprofeno, e a sertralina mostraram eficiências de remoção sempre maiores de 70%. Há, no entanto, fármacos cujas taxas de remoção são significativamente mais baixas, nomeadamente Bupropion (38%), Cafeína (39%) e Topiramato (19%). A resistência a degradação da cafeína é um facto conhecido na literatura [100] Para além disso, devido ao consumo substancial de alimentos, bebidas e medicamentos cafeinados, a cafeína é considerada o composto ativo mais representativo devido à sua alta abundância ambiente, sendo ele usado como indicador das entradas antropogénicas dos meios hídricos [101]. A implementação de tecnologias eficientes para a sua remoção vai ser um dos desafios para futuras investigações na área.

As baixas eficiências de remoção observadas para cafeína, bupropion e topiramato podem dever-se à afinidade que os referidos solutos apresentam para com o ozono. Como referido anteriormente na secção 2.5.2 Antoniou et al. [73] afirmam que a matriz do efluente tem influência na afinidade do ozono com os compostos presentes na matriz, o que leva a que haja competitividade entre as diferentes substâncias e o ozono, reduzindo a capacidade do ozono em degradar algumas delas. Benitez et al. (2009) [74] reiteraram o conceito com base da análise das cinéticas de reação entre determinados fármacos e o ozono, onde as substâncias que apresentam valores superiores nas constantes de reação tendem a ter mais afinidade para com o ozono, sendo por isso mais facilmente degradadas.

É de salientar que, dado que a dosagem de ozono e o tempo de contacto são também fatores cruciais para a eficiência de remoção [73], será expectável que uma maior dosagem de ozono aplicada ao efluente permita uma maior eficiência de remoção destes compostos ou então, um maior tempo de contacto entre o efluente e o ozono, de forma a promover uma melhor degradação. É de salientar que a otimização dos parâmetros operacionais terá sempre que ser definida tendo em conta os custos associados ao balanço entre os benefícios ambientais diretos gerados e os impactos ambientais indiretos associados.

Os tratamentos terciários de FA+UV e UF mostraram eficiência de remoção de fármacos em média sempre menores do que 15%, com valores máximos obtidos para o naxopreno e a fluoxetina que apresentaram eficiências de remoção de 56% e 42% no FA+UV e UF, respetivamente.

Com base nos resultados obtidos é possível concluir que a aplicação apenas do tratamento terciário de UF não é suficiente para garantir uma eficiência de remoção de fármacos

significativa, mas tem de ser necessariamente acoplado com um sistema de NF capaz de reter os fármacos detetados [102], [103] [104].

Para além disso, a limitada eficiência de remoção de fármacos do tratamento por UV é um facto conhecido na literatura e confirma os resultados obtidos [10], [105].

Finalmente é preciso salientar que a presença a montante do tratamento de FA, antes do UV e do OZ tem o papel apenas de reter uns sólidos ainda suspensos e atuar uma limitada atividade de biodegradação dos compostos orgânicos dissolvidos e/ou suspensos no efluente, cuja eficiência resulta, com base nos resultados obtidos no presente trabalho, não significativa para a remoção de fármacos. É, portanto, possível atribuir a elevada eficiência apresentada do tratamento FA+OZ maioritariamente à capacidade oxidante do ozono na unidade de OZ.

3.3 Objetivo e âmbito da Análise de Ciclo de Vida

O objetivo do presente trabalho é a comparação dos benefícios ambientais associados com a implementação de tratamentos terciários de FA+OZ, UF e UF+NF com o tratamento terciário existente de FA+UV numa ETAR Portuguesa usada como referência através da metodologia de ACV. A ETAR de referência está dimensionada para o tratamento de águas residuais correspondente a uma população de 300000 habitantes – equivalente [106], e recebe em média 8395000 m³/ano de águas residuais maioritariamente domésticas [106]. Considerou-se que a ETAR seja operativa 350 dias/ano durante 24 h/dia [106]. Atualmente toda a água tratada na ETAR é descarregada no oceano Atlântico. A Tabela 3.3 reporta os valores dos parâmetros físico - químicos médios (2021) do efluente secundário à saída da ETAR antes dos tratamentos terciários, juntamente com os valores limite de emissão (VLE) definidos pelo Decreto – Lei 152/97.

Tabela 3.3 - Parâmetros físico-químicos médios do efluente secundário à saída.

Parâmetro	Valor	VLE	Unidade
CBO₅	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$2,50 \cdot 10^{-2}$	kg / m ³
CQO	$5,26 \cdot 10^{-2}$	$1,25 \cdot 10^{-1}$	kg / m ³
SST	$1,12 \cdot 10^{-2}$	$3,50 \cdot 10^{-2}$	kg / m ³
P_(Total)	$8,30 \cdot 10^{-4}$	$2,00 \cdot 10^{-3}$	kg / m ³
N_(Total)	$4,83 \cdot 10^{-2}$	$1,50 \cdot 10^{-3}$	kg / m ³

Relativamente aos parâmetros físico-químicos relatados na Tabela 3.3, todos os parâmetros apresentam estar em conformidade, com exceção do azoto total (N_(Total)), que se apresenta acima do valor estipulado pelo VLE, algo que pode dever-se a uma pontualidade no efluente.

Para os efeitos do presente trabalho foi considerado encaminhar 10% do volume total do efluente secundário da ETAR de referência para os tratamentos terciários e avaliar os impactos ambientais associados à sua descarga quer no oceano (situação atual) e quer à sua reutilização no solo agrícola para a rega.

A Figura 3.1 representa o diagrama de blocos e identifica as quatro configurações estudadas no presente trabalho e a fronteira do sistema, que aplica a abordagem “*cradle to gate*” (do berço à porta).

A unidade funcional usada para este trabalho foi 1m³ de efluente secundário tratado. Todos os valores usados no inventário de ciclo de vida são referidos a esta unidade.

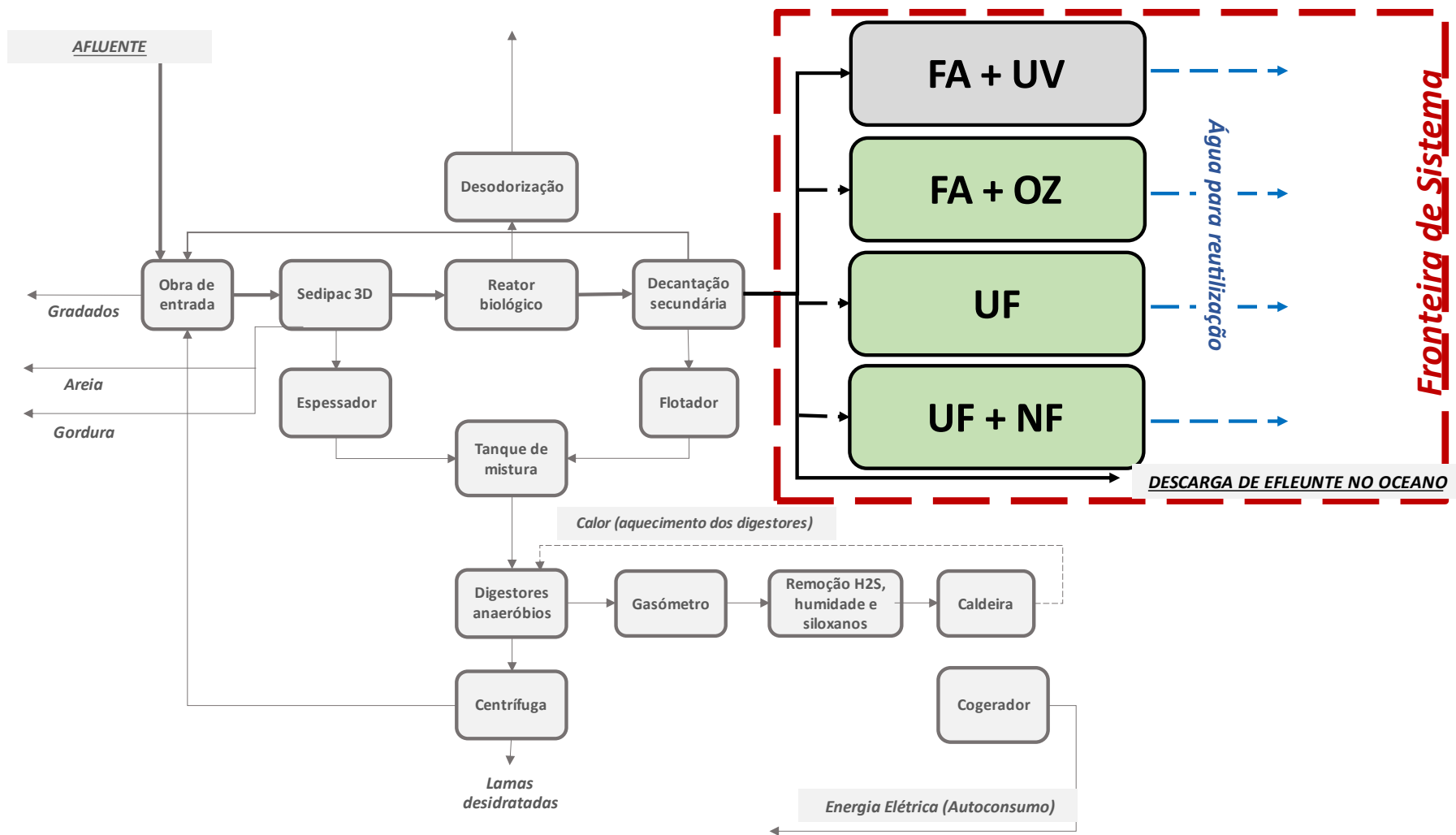


Figura 3.1 – Diagrama de fluxo representativo da ETAR de referência e dos tratamentos terciários estudados (caixas em azul). A linha tracejada a vermelho escuro representa a fronteira do sistema.

Os impactos ambientais associados às restantes unidades de tratamento da ETAR não são considerados no presente estudo, uma vez que o foco reside apenas nos tratamentos terciários. A ACV foi realizada aplicando a metodologia de cálculo, proposta pelo método *USETox (Recommended+Interim)*, suportada pela base de dados *Ecoinvent 3.5* através do software *OpenLCA v.11.1*. Foram consideradas 4 categorias de impacto aplicando os FC nos diferentes compartimentos ambientais, sendo elas:

- Ecotoxicidade Água Doce (*Freshwater Ecotoxicity*);
- Toxicidade Humana, Cancerígena (*Human Toxicity, Cancer*)
- Toxicidade Humana, Não Cancerígena (*Human Toxicity, Non-Cancer*)
- Toxicidade Humana, Valores Agregados (*Human Toxicity, Agregated*)

O método *USEtox (Recommended+Interim)* inclui os FC representativos dos compartimentos ambientais à escala continental de 10 dos fármacos detetados nas campanhas de amostragem, nomeadamente acetaminofeno, ácido salicílico, cafeína, carbamazepina, cetoprofeno, diclofenac, gemfibrozil, ibuprofeno, sulfametoxazol, trimetoprim, enquanto 18 não estão incluídos no método. No Anexo A encontram-se reportados os FC dos fármacos considerados já incluídos no método *USEtox (Recommended+Interim)*, tendo em conta os compartimentos ambientais “oceano” e “solo agrícola”.

Para fornecer uma descrição exaustiva do destino, exposição e efeitos do maior número possível de fármacos detetados de acordo com os atuais conhecimentos científicos, os FC de atorvastatina, azitromicina, ciprofloxacina, citalopram, claritromicina e sertralina, que não estavam incluídos no método *USEtox (Recommended+Interim)* foram integrados com os FC propostos por Li et al [92], e Ortiz de García.[93]. A Tabela 3.3 reporta os FC que foram acrescentados no método *USEtox (Recommended+Interim)* usado no presente trabalho.

Sendo que não foram encontrados na literatura científica os FC dos fármacos bupropion, desmetilvenlafaxina, epóxi-carbamazepina, fluoxetina, hidroxiibuprofeno, o-dismetilvenlafaxina, sulfadiazina, topiramato, e trazodona, estes fármacos foram excluídos do âmbito do presente estudo de impacto ambiental.

Tabela 3.4 - Fatores de Caracterização (FC) adicionados ao método USEtox (Recommended + Interim)

Fármacos	Indicador	Compartimento de Emissão	FC	Unidade	Referência
Atorvastatina	Ecotoxicidade Água Doce	Emissões para a água do mar continental	$1,62 \cdot 10^{-15}$	casos/kg	[109]
		Emissões para solo agrícola continental	$5,85 \cdot 10^3$		
	Toxicidade Humana, Valor Agregado	Emissões para a água do mar continental	$9,47 \cdot 10^{-7}$		
		Emissões para solo agrícola continental	$2,82 \cdot 10^{-6}$		
Azitromicina	Ecotoxicidade Água Doce	Emissões para a água do mar continental	$5,59 \cdot 10^{-16}$	PAF.m ³ .dia/kg	
		Emissões para solo agrícola continental	$1,06 \cdot 10^3$		
	Toxicidade Humana, Valor Agregado	Emissões para a água do mar continental	$2,10 \cdot 10^{-8}$		
		Emissões para solo agrícola continental	$9,44 \cdot 10^{-7}$		

Tabela 3.4 – (Continuação).

Fármacos	Indicador	Compartimento de Emissão	FC	Unidade	Referência
Ciprofloxacina	Ecotoxicidade Água Doce	Emissões para a água do mar continental	$1,52 \cdot 10^{-10}$	PAF.m ³ .dia/kg	[109]
		Emissões para solo agrícola continental	$3,88 \cdot 10^3$		
	Toxicidade Humana, Valor Agregado	Emissões para a água do mar continental	$2,51 \cdot 10^{-7}$	casos/kg	
		Emissões para solo agrícola continental	$6,17 \cdot 10^{-8}$		
Citalopram	Ecotoxicidade Água Doce	Emissões para solo/ agricultura	$1,17 \cdot 10^4$	PAF.m ³ .dia/kg	[110]
	Toxicidade Humana, Cancerígena		n/d	casos/kg	
	Toxicidade Humana, Não Cancerígena				
Claritromicina	Ecotoxicidade Água Doce	Emissões para a água do mar continental	$7,95 \cdot 10^{-17}$	PAF.m ³ .dia/kg	[109]
		Emissões para solo agrícola continental	$1,77 \cdot 10^4$	PAF.m ³ .dia/kg	

Tabela 3.4 – (Conclusão).

Fármacos	Indicador	Compartimento de Emissão	FC	Unidade	Referência
Claritromicina	Toxicidade Humana, Valor Agregado	Emissões para a água do mar continental	$1,21 \cdot 10^{-9}$	casos/kg	
		Emissões para solo agrícola continental	$1,95 \cdot 10^{-7}$		
Sertralina	Ecotoxicidade Água Doce	Emissões para a água do mar continental	$1,50 \cdot 10^{-2}$	PAF.m ³ .dia/kg	[109]
		Emissões para solo agrícola continental	6,11		
	Toxicidade Humana, Valor Agregado	Emissões para a água do mar continental	$4,85 \cdot 10^{-4}$	casos/kg	
	Emissões para solo agrícola continental	$2,03 \cdot 10^{-6}$			

n/d – Não disponível

3.4 Inventário da Análise de Ciclo de Vida

Para o inventário da análise de ciclo de vida (ICV) foram tidos em consideração todos os dados relativos à entrada do efluente nas unidades de tratamento terciário, que corresponde à saída da unidade de tratamento secundário da ETAR, todos os consumos relativos aos processos e todas as emissões consideradas na descarga de efluente tratado no compartimento ambiental oceano e solo agrícola. Os subcapítulos de 3.4.1 a 3.4.4 descrevem as configurações de tratamento considerados e os inputs/ outputs a eles associados.

Os dados relativos ao estudo foram fornecidos pelo grupo de investigação REQUIMTE/LAQV-GRAQ e pelas empresas AST/WEDOTECH com base nos resultados obtidos nas unidades a escala piloto instaladas na ETAR de referência. As unidades terciárias de tratamento consideradas foram equiparadas entre elas através da aplicação de um fator de escala assumindo que todas elas pudessem tratar o 10% do efluente secundário da ETAR. Os consumos de reagentes, materiais consumíveis e energia elétrica foram ajustados de acordo com o fator escala. A definição dos fatores de escala aplicado a cada unidade terciária de tratamento estudada está reportada nas seções seguintes. De uma forma conservadora, nesta análise preliminar não foram aplicados fatores de correção acerca dos valores de inputs associados ao fator de escala.

3.4.1 Tratamento terciário por Filtro de areia + desinfecção ultravioleta

Considerou-se que, do volume de referência de 839500 m³/ano de efluente secundário da ETAR, 10% do total sejam enviados para uma unidade de filtração com filtro de areia através de uma bomba submersa com um caudal de 100 m³/h. O fator de escala usado para esta unidade de tratamento terciário é 1, sendo que a unidade FA+UV foi estudada para tratar o volume de referência. O meio filtrante consiste numa mistura de antracite com areia siliciosa numa primeira instância e de areia siliciosa numa segunda instância. Os materiais usados para o empacotamento do filtro de areia não foram incluídos na presente ACV. Após passagem no meio filtrante, o efluente é encaminhado para uma unidade de desinfecção por radiação UV, onde atuam 40 lâmpadas, o que equivale a um consumo anual de 22776 kWh/ano, dispostas paralelamente ao escoamento. O processo decorre de forma contínua, exceto em paragens de *backwash* nos filtros e manutenções. Devido à ausência de dados específicos de consumos de energia elétrica relativos à bomba de *backwash*, este contributo não foi considerado no presente estudo. A Tabela 3.5 apresenta o ICV para o processo FA+UV, referente a 1 m³ de efluente

secundário à entrada da unidade terciária. As emissões no ambiente dos contaminantes referem-se à campanha de amostragem de 23 de maio de 2022.

Tabela 3.5 - ICV para o tratamento terciário de FA+UV

Inputs/Outputs	Unidade	Valor
Inputs		
Água tratada (Decantação Secundária)	m ³	1,00E+00
Energia Elétrica, baixa voltagem	kWh	2,71E-02
Lâmpadas UV	Un	4,76E-05
Outputs		
Água Tratada (Tratamento terciário)	m ³	9,99E-01
Emissões para a água (Oceano)		
CQO	kg	3,13E-02
CBO ₅	kg	3,40E-03
SST	kg	5,30E-03
N _(Total)	kg	4,17E-02
P _(Total)	kg	2,60E-04
Acetaminofeno	kg	4,68E-07
Ácido Salicílico	kg	5,73E-07
Atenolol	kg	4,95E-08
Atorvastatina	kg	1,97E-06
Azitromicina	kg	1,48E-06
Bupropiom	kg	1,54E-07
Cafeína	kg	5,35E-08
Carbamazepina	kg	7,39E-07
Carboxiibuprofeno	kg	0,00E+00

Tabela 3.5 –(Conclusão)

<i>Emissões para a água (Oceano)</i>	Unidade	Valor
Cetoprofeno	kg	3,59E-07
Ciprofloxacina	kg	0,00E+00
Citalopram	kg	8,47E-08
Clarithromicina	kg	3,49E-07
O-Desmetilvenlafaxina	kg	2,08E-06
Diclofenac	kg	8,00E-06
10,11-Epoxi-carbamazepina	kg	6,02E-08
Fluoxetina	kg	8,38E-08
Gemfibrozil	kg	7,85E-08
2-Hidroxiibuprofeno	kg	4,66E-07
Ibuprofeno	kg	1,06E-07
Naproxeno	kg	3,69E-08
Ofloxacina	kg	0,00E+00
Sertralina	kg	1,92E-07
Sulfametoxazol	kg	1,19E-07
Sulfapiridina	kg	0,00E+00
Topiramato	kg	6,24E-07
Trazodona	kg	4,05E-07
Trimetoprim	kg	2,93E-08
Venlafaxina	kg	1,28E-06

Os valores cujos compostos apresentam output de 0,00E+00 kg, como o caso das substâncias Carboxibuprofeno, Ciprofloxacina, Ofloxacina, Sulfapiridina, significa que a remoção destas substâncias no efluente foi praticamente total e o composto não foi detectado após tratamento terciário, no entanto, são adicionadas à lista para fins de somatório de substâncias contabilizadas.

3.4.2 Tratamento terciário por Filtro de Areia + Ozonização

Relativamente a este cenário, a primeira parte do tratamento, ou seja, a passagem do efluente no filtro de areia é idêntica ao descrito em 3.4.1. Após a passagem no meio filtrante, o efluente segue para uma unidade de ozonização que têm uma afluência de caudal de 1,7 m³/h e uma potência instalada (à escala piloto) de 3,5kW, que perfaz o total de 29400 kWh/ ano. De forma a calcular os *inputs* do ICV foi calculado um fator escala que estabelece a comparação entre o volume real admitido pela unidade piloto e o caudal de referência admitido no tratamento de FA+UV, onde 10% do total de efluente é tratado. Assim sendo, o fator escala é calculado para uma admissão de 100 m³/h e admitindo que a unidade terciária de UF trabalha num período de 24 horas, durante 350 dias. O cálculo do fator escala, encontra-se descrito no Anexo IV. A Tabela 3.6 apresenta o ICV para o tratamento terciário de FA+OZ, referentes a 1 m³ de afluente à entrada da unidade terciária. Os dados obtidos são relativos à campanha de amostragem de 23 de maio de 2022.

Tabela 3.6 - ICV para o tratamento terciário de FA+OZ

Inputs/Outputs	Unidade	Valor
Inputs		
Água tratada (Decantação Secundária)	m ³	1,00E+00
Energia Elétrica, baixa voltagem	kWh	2,06E+00
Outputs		
Água Tratada (Tratamento terciário)	m ³	9,99E-01
Emissões para a água (Oceano)ou solo agrícola		
CQO	kg	3,13E-02
CBO ₅	kg	3,40E-03
SST	kg	5,30E-03
N _(Total)	kg	4,17E-02
P _(Total)	kg	2,60E-04
Acetaminofeno	kg	0,00E+00
Ácido Salicílico	kg	1,87E-07
Atenolol	kg	0,00E+00
Atorvastatina	kg	0,00E+00

Tabela 3.6 – (Conclusão).

<i>Emissões para a água (Oceano)ou solo agrícola</i>	Unidade	Valor
Azitromicina	kg	1,45E-07
Bupropiom	kg	1,09E-07
Cafeína	kg	3,56E-08
Carbamazepina	kg	2,10E-08
Carboxiibuprofeno	kg	0,00E+00
Cetoprofeno	kg	7,79E-08
Ciprofloxacina	kg	0,00E+00
Citalopram	kg	0,00E+00
Claritromicina	kg	0,00E+00
O-Desmetilvenlafaxina	kg	0,00E+00
Diclofenac	kg	0,00E+00
10,11-Epoxi-carbamazepina	kg	0,00E+00
Fluoxetina	kg	2,66E-08
Gemfibrozil	kg	0,00E+00
2-Hidroxiibuprofeno	kg	9,67E-08
Ibuprofeno	kg	4,73E-08
Naproxeno	kg	0,00E+00
Ofloxacina	kg	0,00E+00
Sertralina	kg	4,42E-08
Sulfametoxazol	kg	0,00E+00
Sulfapiridina	kg	1,95E-07
Topiramato	kg	4,53E-07
Trazodona	kg	0,00E+00
Trimetoprim	kg	0,00E+00
Venlafaxina	kg	1,34E-07

Os valores cujos compostos apresentam output de 0,00E+00 kg, como o caso das substâncias Acetaminofeno, Atorvastatina, Citalopram, Trazodona, entre outros, significa que a remoção destas substâncias no efluente após tratamento terciário foi 100% e, portanto, não detectadas, no entanto, são adicionadas à lista para fins de somatório de substâncias contabilizadas.

3.4.3 Tratamento terciário por Ultrafiltração

O efluente secundário da ETAR é enviado para a unidade de UF através de uma bomba submersa, sendo posteriormente filtrado pelas membranas com poros de 0,05 μm de dimensão média. Cada ciclo tem um período de retenção de 10 minutos que se seguem por períodos de 15 segundos para *backwash* das membranas. Aproximadamente uma vez por semana, o sistema de UF procede à lavagem química do conjunto de membranas com recurso a um ácido (ácido cítrico), uma base (hidróxido de sódio) e um oxidante (hipoclorito de sódio). A unidade admite um caudal de efluente de 10 m^3/h , sendo que 6 m^3/h equivalem ao permeado e os restantes 4 m^3/h ao que fica retido nas membranas. De forma a calcular os *inputs* do ICV foi calculado um fator escala que estabelece a comparação entre o volume real admitido pela unidade piloto e o caudal de referência admitido no tratamento de FA+UV, onde 10% do total de efluente é tratado. Assim sendo, o fator escala é calculado para uma admissão de 100 m^3/h e admitindo que a unidade terciária de UF trabalha num período de 24 horas, durante 350 dias. O cálculo do fator escala, encontra-se descrito no Anexo IV.

Relativamente aos reagentes utilizados para a lavagem química das membranas, tais como hidróxido de sódio (NaOH) e hipoclorito de sódio (NaClO), na unidade piloto estudada foram usadas soluções em concentração de 32% w/v e 13% w/v respetivamente. Uma vez que na base de dados utilizada (*Ecoinvent v.3.5*) apenas existem as mesmas soluções para concentrações de 50% w/v para NaOH e de 15 % w/v para NaClO, as quantidades usadas na unidade piloto, devidamente corrigidas com o fator de escala, foram reajustadas às concentrações dos processos incluídos no *Ecoinvent v.3.5*, para 50% e 15% respetivamente. Os cálculos encontram-se descritos no Anexo IV

Quanto às membranas utilizadas no processo, utilizam-se anualmente 10,67 unidades para as membranas de UF [111]

A Tabela 3.7 apresenta o ICV para o processo UF, referentes a 1 m³ de afluente à entrada da unidade terciária. Os dados obtidos são relativos à campanha de amostragem de 23 de maio de 2022.

Tabela 3.7 - ICV para o tratamento terciário de UF

Inputs/Outputs	Unidade	Valor
Inputs		
Água tratada (Decantação Secundária)	m ³	1,00E+00
Energia Elétrica	kWh	6,87E-01
Ácido Cítrico	kg	7,42E-03
NaOH (solução a 50%)	kg	3,05E-06
NaClO (solução a 15%)	kg	1,54E-02
Água ultrapura	kg	2,42E-03
Membranas	Un	1,31E-05
Outputs		
Água Tratada (Tratamento terciário)	m ³	9,99E-01
<i>Emissões para a água (Oceano) ou solo agrícola</i>		
CBO ₅	kg	3,40E-03
CQO	kg	3,13E-02
N _(Total)	kg	4,17E-02
P _(Total)	kg	2,60E-04
SST	kg	5,30E-03
Acetaminofeno	kg	4,54E-07
Ácido Salicílico	kg	1,53E-07
Atenolol	kg	6,74E-08
Atorvastatina	kg	1,68E-06
Azitromicina	kg	1,37E-06
Bupropiom	kg	1,08E-07
Cafeína	kg	7,00E-08
Carbamazepina	kg	7,50E-07
Carboxiibuprofeno	kg	0,00E+00

Tabela 3.7 –(Conclusão).

<i>Emissões para a água (Oceano)ou solo agricola</i>	Unidade	Valor
Cetoprofeno	kg	3,65E-07
Ciprofloxacina	kg	0,00E+00
Citalopram	kg	1,00E-07
Claritromicina	kg	3,08E-07
O-Desmetilvenlafaxina	kg	2,26E-06
Diclofenac	kg	4,95E-06
10,11-Epoxi-carbamazepina	kg	6,52E-08
Fluoxetina	kg	6,07E-08
Gemfibrozil	kg	6,46E-08
2-Hidroxiibuprofeno	kg	3,04E-07
Ibuprofeno	kg	1,61E-07
Naproxeno	kg	3,71E-08
Ofloxacina	kg	0,00E+00
Sertralina	kg	1,60E-07
Sulfametoxazol	kg	0,00E+00
Sulfapiridina	kg	0,00E+00
Topiramato	kg	5,02E-07
Trazodona	kg	4,06E-07
Trimetoprim	kg	4,62E-08
Venlafaxina	kg	1,24E-06

Os valores cujos compostos apresentam output de 0,00E+00 kg, como o caso das substâncias Ciprofloxacina, Sulfametoxazol, Sulfapiridina, entre outros, significa que a remoção destas substâncias no efluente foi 100% e, portanto, não detetadas, no entanto, são adicionadas à lista para fins de somatório de substâncias contabilizadas.

3.4.4 Tratamento terciário por Ultrafiltração + Nanofiltração

No tratamento terciário de UF+NF o permeado resultante do tratamento por UF é enviado para a subunidade piloto de NF. Nesta subunidade pode ser admitido um caudal de permeado de UF de 1,8 m³/h, resultando 0,8 m³/h de permeado de NF, ficando o restante 1m³/h retido. A unidade piloto de NF estudada está equipada com membranas cujos poros tem dimensões entre os 150 e os 300 Dalton.

Relativamente aos reagentes usados para a lavagem química das membranas, para além dos reagentes usados na unidade terciária de UF descritos na Seção 3.4.3, foram usados Ácido Cítrico a 40%, Hipoclorito de Sódio a 13% e Hidróxido de Sódio a 32%. No entanto, para efeitos de contabilização das soluções no software, e uma vez que os *providers* relativos ao mercado destas soluções são referentes a soluções de 15% e 50% respetivamente, as quantidades a serem adicionadas foram adaptadas, estando os cálculos auxiliares descritos no Anexo IV. Para a substituição das unidades de filtração, 0,33 membranas por ano foram contabilizadas. Analogamente as unidades de FA+OZ e UF estes valores de input foram reajustados através do fator escala que permite a comparação entre o volume admitido na unidade piloto e o volume de referência admitido no tratamento de FA+UV, igual ao 10% do volume total de efluente é tratado na ETAR. O cálculo do fator escala encontra-se descrito no Anexo IV.

Os dados referentes ao cenário descrito são relativos à campanha de amostragem de 28 de janeiro de 2021.

Tabela 3.8 - ICV para tratamento terciário de UF+NF

Inputs/Outputs	Unidade	Valor
Inputs		
Água tratada (Decantação Secundária)	m ³	1,00E+00
Energia Elétrica, baixa voltagem	kWh	8,95E+00
Ácido Cítrico (UF)	kg	5,57E-02
NaOH (solução a 50%) (UF)	kg	7,63E-04
NaClO (solução a 15%) (UF)	kg	1,15E-01
Agente alcalino (NF)	kg	4,29E-05
Água ultrapura	kg	1,77E-02
Membranas UF	Un	1,59E-03
Membranas NF	Un	4,91E-05
Outputs		
Água Tratada (Tratamento terciário)	m ³	9,99E-01
Emissões para a água (Oceano)ou solo agrícola		
CQO	kg	3,13E-02
CBO ₅	kg	3,40E-03
SST	kg	5,30E-03
N _(Total)	kg	4,17E-02
P _(Total)	kg	2,60E-04
Acetaminofeno	kg	6,00E-10
Ácido Salicílico	kg	9,46E-08
Atenolol	kg	0,00E+00
Atorvastatina	kg	0,00E+00
Azitromicina	kg	0,00E+00

Tabela 3.8 – (Conclusão).

<i>Emissões para a água (Oceano)ou solo agrícola</i>	Unidade	Valor
Bupropiom	kg	2,08E-08
Cafeína	kg	0,00E+00
Carbamazepina	kg	3,01E-08
Carboxiibuprofeno	kg	0,00E+00
Cetoprofeno	kg	2,30E-09
Ciprofloxacina	kg	0,00E+00
Citalopram	kg	0,00E+00
Claritromicina	kg	0,00E+00
O-Desmetilvenlafaxina	kg	5,40E-09
Diclofenac	kg	4,40E-08
10,11-Epoxi-carbamazepina	kg	0,00E+00
Fluoxetina	kg	1,13E-08
Gemfibrozil	kg	0,00E+00
2-Hidroxiibuprofeno	kg	6,00E-09
Ibuprofeno	kg	3,19E-08
Naproxeno	kg	7,54E-08
Ofloxacina	kg	0,00E+00
Sertralina	kg	0,00E+00
Sulfametoxazol	kg	0,00E+00
Sulfapiridina	kg	0,00E+00
Topiramato	kg	0,00E+00
Trazodona	kg	9,00E-10
Trimetoprim	kg	0,00E+00
Venlafaxina	kg	2,00E-10

Os valores cujos compostos apresentam output de 0,00E+00 kg, como o caso das substâncias como Azitromicina, Citalopram, Sulfametoxazol, Sulfapiridina, entre outros, significa

que a remoção destas substâncias no total, e, portanto, a substância não foi detetada, no entanto, são adicionadas à lista para fins de somatório de substâncias contabilizadas.

3.5 Análise dos Impactos Ambientais e discussão de resultados

As Figura 3.2 e Figura 3.3 reportam os resultados dos impactos ambientais, obtidos através da aplicação do método *USEtox (Recommended + Interim)* integrado com os FC retirados da literatura científica, nas quatro configurações de tratamentos terciários estudadas. É de salientar que os impactos ambientais associados às emissões das substâncias atorvastatina, ciproflaxina, claritromicina e sertralina foram calculados a partir dos FC considerados como valores agregados, assumindo uma ponderação igual entre os efeitos cancerígenos e não cancerígenos tal como reportado em Ortiz de García et al. [109] na categoria de impacto “*Toxicidade Humana, Valor Agregado*” (casos). Estes resultados integram os resultados obtidos para a *Toxicidade Humana Cancerígena* (casos) e *Não Cancerígena* (casos).

Os tratamentos terciários, que mostraram a maior eficiência de remoção de fármacos, nomeadamente os de FA+OZ e UF+NF, são caracterizados por impactos ambientais significativamente maiores em todas as categorias de impacto analisadas em comparação com os tratamentos terciários de FA+UV e UF que apresentam uma eficiência na remoção de fármacos menor (Secção 3.2). Em particular, o tratamento por UF+ NF apresenta-se como o menos vantajoso do ponto de vista ambiental, enquanto o de FA+UV o mais vantajoso.

Em particular o tratamento UF+NF gera valores médios de impacto na categoria de impacto *Ecotoxicidade de Água Doce* de $4,44E+04$ PAF.m³.dia, enquanto o tratamento FA+OZ apresenta valores médios de $8,16E+03$ PAF.m³.dia, 82% mais baixos do que UF+NF (Figura 3.2). É importante realçar que os valores de impacto associados à categoria de Toxicidade de água doce do tratamento FA+OZ são baseados em dados operacionais obtidos à escala piloto no âmbito do presente trabalho e são associados a consumos de energia elétrica maiores que os consumos comumente registados nas unidades de ozono à escala comercial [10]. Testando a mesma unidade à escala industrial, o impacto ambiental associado com o consumo de energia elétrica é expectável que possam diminuir significativamente. Para além disso, à escala industrial em algumas ETAR, o ozono é obtido a partir de oxigénio líquido cujo processo de produção e transporte terá de ser também considerado nos *inputs* da ACV. É razoável concluir que à

escala real os resultados obtidos com o tratamento terciário de FA+OZ possam sofrer algumas alterações.

No que diz respeito à categoria de impacto de Toxicidade Humana, observa-se uma situação similar à Ecotoxicidade de Água Doce, tendo o tratamento terciário de UF+NF valores médios de $2,36E-08$ casos na categoria de impacto da Toxicidade Humana Cancerígena e de $1,44E-07$ casos na categoria de impacto de Toxicidade Humana Não Cancerígena, enquanto o tratamento FA+OZ apresenta valores médios de $1,59E-07$ casos e $1,05E-07$ casos, respectivamente 85% e 84% inferiores dos valores obtidos com UF+NF nas mesmas categorias de impacto (Figura 3.3). Os tratamentos de UF e FA+UV são caracterizados por impactos de Toxicidade Humana Cancerígena e Não Cancerígena em média 99% e 93% inferiores, respectivamente, ao tratamento por UF+NF. (Figura 3.2).

As Figura 3.2 e Figura 3.3 não evidenciam diferenças significativas entre valores de impacto ambiental analisados entre os compartimentos de emissão “solo agrícola” e “oceano”, com diferenças calculadas entre os dois compartimentos de emissão sempre inferiores a 0,02% (FA+UV) para *Ecotoxicidade de Água Doce* e com diferenças desprezáveis (valores sempre inferiores a $1,00E-09$ casos) para a *Toxicidade Humana*, sendo o compartimento “solo agrícola” o menos vantajoso do ponto de vista ambiental devido ao facto de a maioria dos compostos ainda detetados no efluente após o tratamento terciário serem caracterizados por FC geralmente superiores para o compartimento “solo agrícola” do que para o compartimento “oceano” (Tabela 3.3 e Anexo V). Este resultado é suportado pelos dados presentes na literatura científica [109].

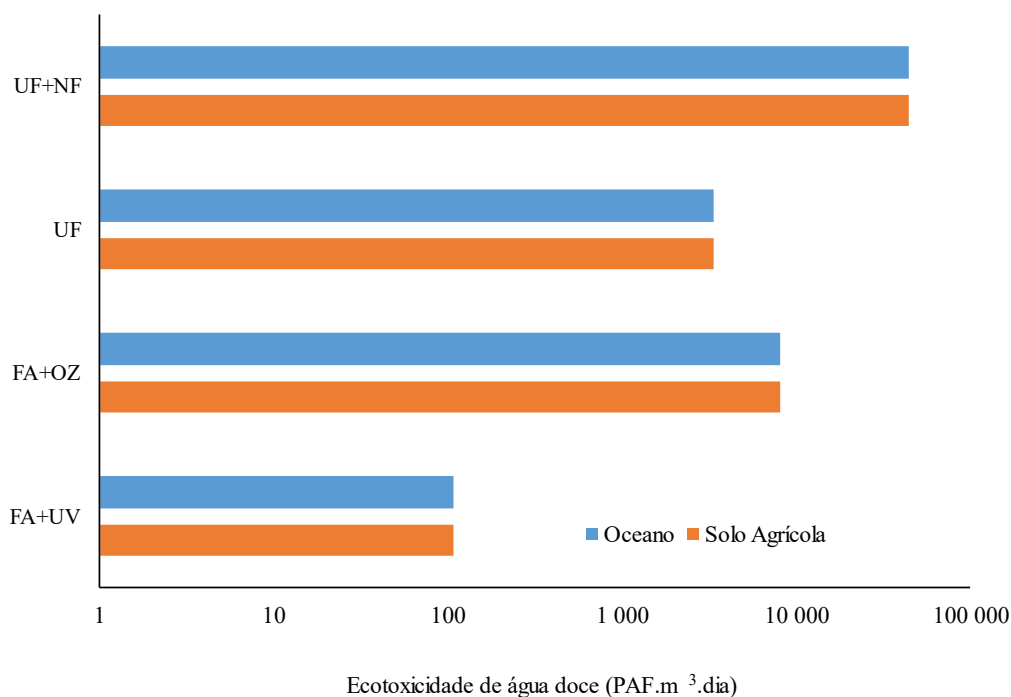


Figura 3.2 – Comparação dos impactos ambientais de Ecotoxicidade de Água Doce para os tratamentos FA+UV, FA+OZ, UF e UF+NF calculados de acordo com o método USEtox (Recommended+Interim) nos compartimentos “oceano” e “solo agrícola”.

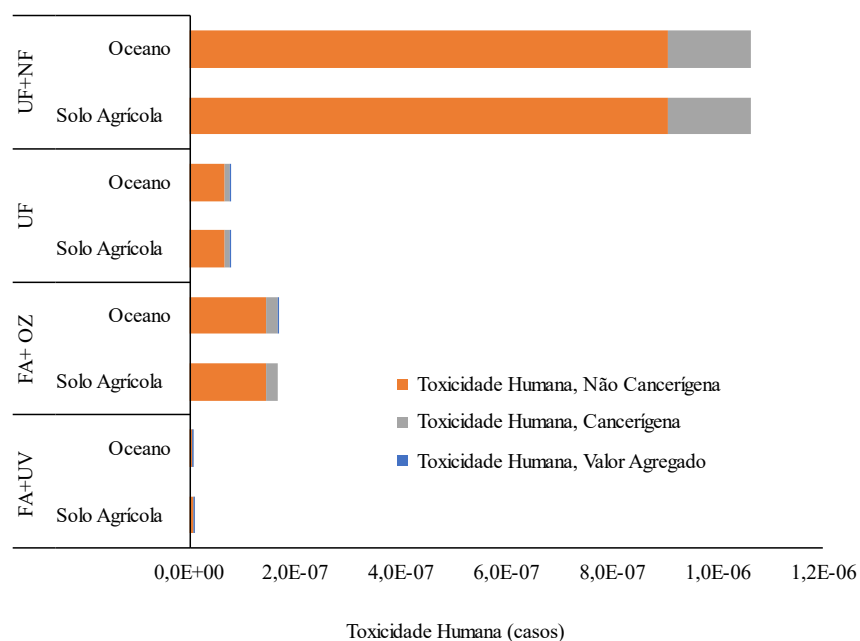


Figura 3.3 – Toxicidade Humana Cancerígena, Não Cancerígena e com Valores Agregados para os tratamentos de FA+UV, FA+OZ, UF e UF+NF calculados de acordo com o método USEtox (Recommended + Interim) para os compartimentos “oceano” e “solo agrícola”.

A contribuição para o *Valor Agregado da Toxicidade Humana*, da componente cancerígena é de 14,7 % enquanto a não cancerígena representa 85,3%, tendo a toxicidade associada à presença dos fármacos analisados, através o valor de FC agregado, uma contribuição inferior a 1% (Figura 3.3)

A Figura 3.4 reporta a comparação das contribuições para a categoria de impacto *Ecotoxicidade de Água Doce* e a quantificação relativa dos impactos diretos e indiretos dos tratamentos estudados. Os impactos ambientais indiretos associados ao consumo de energia elétrica representam a principal contribuição em todas os cenários analisados com contribuições que variam entre 100% no tratamento terciário FA+OZ ($8,16E+03$ PAF.m³.dia), onde de facto a energia elétrica representa o único input do processo, e 79,8% no tratamento terciário de UF+NF ($3,55E+03$ PAF.m³.dia). No tratamento por UF+NF, as restantes contribuições estão associadas principalmente aos reagentes utilizados para a lavagem química das membranas de UF e NF, nomeadamente o mercado do ácido cítrico (10,3%), o mercado do hipoclorito de sódio (6,5%) e ao módulo de ultrafiltração (3,2%), sendo o restante 0,7% associado ao hidróxido de sódio e à água ultrapura. Sendo as diferenças não significativas entre os compartimentos de emissão “solo agrícola” e “oceano”, os percentuais de contribuição relativa podem ser considerados iguais nos dois compartimentos.

O tratamento terciário de UF, apresenta valores totais de impacto para a Ecotoxicidade de Água Doce com uma ordem de grandeza inferior aos associados ao tratamento por UF+NF, com contribuições relativas à produção da energia elétrica de 81% do total ($2,72E+03$ PAF.m³.dia) enquanto o mercado para o ácido cítrico representa o 18,2% ($609,4$ PAF.m³.dia). Os restantes 0,6% estão atribuídos à substituição dos módulos de ultrafiltração, ao mercado dos reagentes hidróxido de sódio e hipoclorito de sódio (Figura 3.4).

Finalmente o impacto ambiental associado à *Ecotoxicidade de Água Doce* do tratamento terciário de FA+UV é constituído por 99,3 % do processo de produção de energia elétrica e pelos restantes 0.6% referentes ao mercado de lâmpadas UV, que são consideradas neste trabalho material consumível durante as atividades de manutenção.

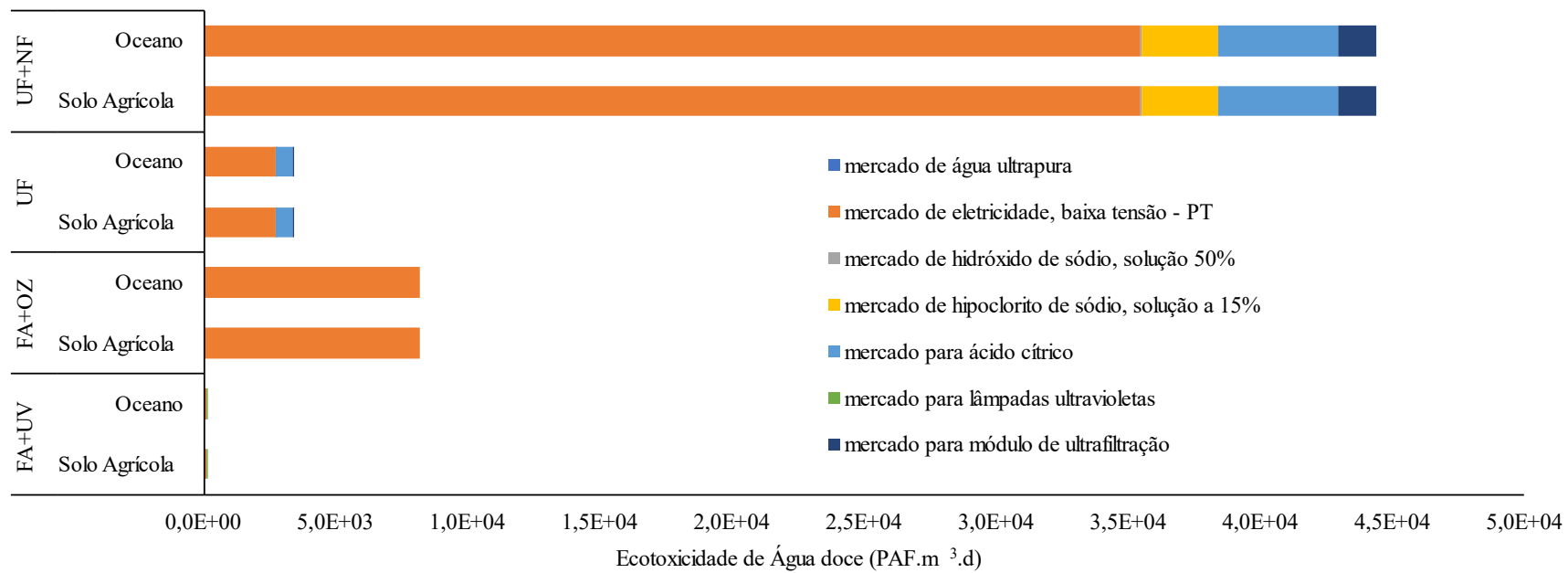


Figura 3.4 – Comparação dos processos que contribuem para a categoria de impacto Ecotoxicidade de água doce (PAF.m³.dia) de acordo com o método USEtox (Recommended + Interim)

A Figura 3.5 reporta a comparação entre as contribuições na categoria de impacto de Toxicidade Humana representados como somatórios das contribuições da toxicidade cancerígenas, não cancerígenas e toxicidade humana calculadas com valores FC agregados.

Analogamente a quanto já observado para a categoria de impacto de *Ecotoxicidade de Água Doce*, os impactos ambientais indiretos associados ao consumo de energia elétrica da categoria de impacto *Toxicidade Humana* representam a principal contribuição em todas os cenários analisados com contribuições que variam entre 100% no tratamento terciário FA+OZ com valores de $3,35E-07$ casos, e 68% no tratamento terciário de UF+NF ($1,46E-06$ casos), onde os reagentes usados para a lavagem química das membranas de UF+NF tal como a substituição dos módulos de filtração representam respectivamente o 13,9% (ácido cítrico), 12,1% (hipoclorito de sódio) e 5,48 % (módulos de UF+NF) do total desta categoria de impacto.

Relativamente ao tratamento por UF, a contribuição do consumo energético necessário à unidade de tratamento representa o 73,1% do total com valores de $1,12E-07$ casos, sendo que 25,8 % é representado pelo ácido cítrico, 0,63% pelo módulo de UF, 0,22% pelo hipoclorito de sódio, 0,18% pelo hidróxido de sódio, e por fim o 0,07% está associado as emissões do tratamento terciário de UF (impactos diretos).

O tratamento terciário de FA+UV, apresenta valores de *Toxicidade Humana* associada ao consumo de energia elétrica de $4,41E-09$ casos, que representam o 36,1% do total. O restante 63% está associado aos impactos indiretos devidos à produção de lâmpadas UV com valores de $7,71E-09$ casos.

É de salientar que a contribuição para a *Toxicidade Humana* associada às emissões de fármacos nos compartimentos ambientais “oceano” e “solo agrícola” representam em média 0,12% do total, sendo os impactos indiretos associados ao processo de produção de energia e dos reagentes as maiores contribuições em todos os cenários estudados

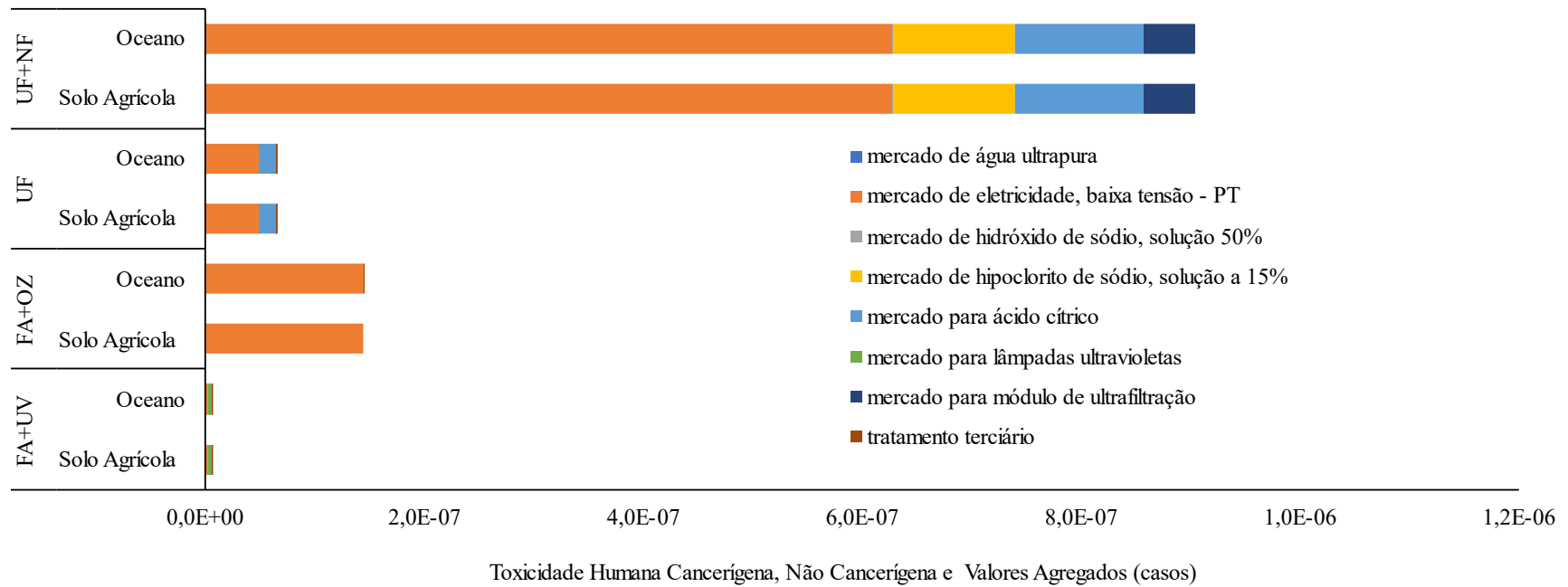


Figura 3.5- Comparação dos processos que contribuem para a categoria de impacto Toxicidade Humana Cancerígena, Não Cancerígena e Valores Agregados (casos)) de acordo com o método USEtox (Recommended + Interim)

Sem aplicar nenhum *cut-off* na análise dos resultados, apenas no tratamento terciário de FA+UV, onde a eficiência média de remoção resulta sempre inferior a 6 % é possível apreciar as contribuições diretas devidas às emissões dos fármacos não removidos no compartimento “oceano” ou no “solo agrícola”. Em particular o diclofenac, a carbamazepina, o trimetoprim e o sulfametoxazol apresentam, na categoria de impacto da Toxicidade humana não cancerígena, valores de impacto de $1,72E-17$ casos (sulfametoxazol, emissão no oceano) até $9,85E-10$ casos (diclofenac, emissão no solo agrícola). No que diz respeito aos valores calculados a partir de FC agregados, atorvastatina, azitromicina, sertralina e claritromicina apresentam contribuições marginais, com valores de $7,76 E-16$ casos (claritromicina, oceano) e $9,32E-11$ casos (atorvastatina, oceano). Se fizermos a mesma avaliação no caso do tratamento FA+OZ, onde a eficiência de remoção média é cerca de 79% (face aos fármacos detetados) as contribuições diretas devidas às emissões dos fármacos não removidos no compartimento “oceano” associam-se aos compostos azitromicina, carbamazepina e sertralina, que apresentam valores de impacto de $3,04E-15$ casos, $1,74E-16$ casos e $2,14E-11$ casos respetivamente. Quanto ao tratamento UF+NF, cuja média de remoção face aos fármacos detetados é de 91,1%, a contribuição para emissão no oceano está associada aos compostos acetaminofeno, diclofenac e carbamazepina, cujos valores de impacto são $1,02E-20$ casos, $2,50E-16$ casos e $1,70E-13$ casos.

A Tabela A 12 do Anexo VI reporta as contribuições relativas em percentual e em valor absoluto de cada processo para todas as categorias de impacto nas quatro configurações de tratamento terciário estudadas.

CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

4.1 Conclusões

O problema ambiental associado à presença dos fármacos no ambiente, especialmente nas águas superficiais, tem vindo a ganhar relevância entre as comunidades científicas e as autoridades publicas devido aos potenciais efeitos secundários associados à capacidade destes compostos de gerar toxicidade nos ecossistemas aquáticos e para a saúde humana, mesmo estando presentes em concentrações na ordem dos ng/L e, em alguns casos, de $\mu\text{g/L}$.

A presença de fármacos nas águas superficiais está principalmente associada à descarga de efluentes provenientes das ETAR's, uma vez que estes compostos não conseguem ser completamente metabolizados pelos seres humanos e as tecnologias de remoção convencionais presentes nas ETAR's possuem uma eficiência de remoção limitada. Desta forma, torna-se imprescindível, o estudo de novas tecnologias de tratamento terciário que sejam capazes de remover os fármacos das águas residuais, de forma a colmatar a deficiência sentida nos tratamentos convencionais das ETAR's.

Atualmente não existe uma normativa especifica em Portugal que indique os limites máximos de emissão, apenas a nível da UE foi elaborado um conjunto de diretivas e normativas que incluem uma lista de vigilância, que enumera as substâncias farmacêuticas alvos de monitorização.

O presente trabalho teve como objetivo estabelecer o ponto de situação relativo quer à eficiência e remoção quer à sustentabilidade ambiental de quatro configurações possíveis de serem aplicadas como tratamento terciário avançado, numa ETAR portuguesa, não divulgada por questões de confidencialidade. As configurações abordadas neste trabalho, têm potencial

de remoção de fármacos, sendo já tecnologias desenvolvidas à escala comercial para diferentes fins, tais como a desinfecção da água de organismos patogénicos e remoção de sólidos residuais (FA; UV e OZ) e a purificação avançada de efluentes (UF+NF), tendo em conta que tecnologias como FA, UV e OZ já se encontram implementadas em várias ETAR's portuguesas e internacionais, tais como a UF+NF têm sido implementadas em processos industriais específicos com o objetivo de purificação de águas residuais de processos industriais específicos, sendo de fácil implementação e otimização para remoção de fármacos em curto prazo.

De forma a avaliar os impactos ambientais associados às tecnologias tidas em consideração, foi efetuada uma ACV, aplicando o método *USEtox (Recommended + Interim)*, disponível na base de dados *Ecoinvent 3.5*, instalada no software analítico *OpenLCA 1.11.0*, utilizando os FC disponíveis quer na base de dados, quer a partir da literatura científica, sendo estes considerados em dois compartimentos de emissão, "oceano" e "solo agrícola" em quatro categorias de impacto: *Ecotoxicidade de Água Doce*; *Toxicidade Humana Cancerígena*; *Toxicidade Humana Não Cancerígena* e *Toxicidade Humana com Valores Agregados*.

As configurações de tratamentos terciários que mostraram a maior eficiência de remoção de fármacos são FA+OZ e UF+NF, sendo UF+NF a mais promissora. O tratamento terciário por UF+NF mostrou, em 61% dos fármacos detetados no efluente secundário, eficiências de remoção superiores a 90%, enquanto na configuração FA+OZ, dos 27 fármacos identificados no efluente à saída do tratamento secundário da ETAR, 56% apresentam taxas de remoção iguais ou superiores a 90%. Os tratamentos terciários de FA+UV e UF mostraram eficiência de remoção de fármacos em média sempre menores do que 15%.

Relativamente à ACV efetuada neste estudo, entre os tratamentos terciários com melhor eficiência, FA+OZ revelou ser a tecnologia mais vantajosa num ponto de vista ambiental, apresentando valores para a categoria de impacto *Ecotoxicidade de Água Doce* de 4,44E+04 PAF.m³.dia, em média 82 % mais baixos que o valor obtido para a tecnologia UF+NF. Quanto à categoria de impacto *Toxicidade Humana Cancerígena* e *Não Cancerígena*, FA+OZ apresentou valores de 1,59E-07 casos e 1,05E-07 casos, respetivamente, em média 85% e 84% inferiores a UF+NF, respetivamente.

De salientar que em todos os processos, estão associadas contribuições processuais, diretas e indiretas, que são contabilizadas para o estudo de impacto ambiental. Em todas as tecnologias abordadas neste estudo, a maior parcela de contribuição associa-se à contribuição indireta

da produção de energia elétrica, necessária a cada um dos processos estudados. É necessário realçar que todas as tecnologias foram estudadas em escala piloto. Apesar de FA+OZ aparentar ser uma melhor solução que UF+NF no ponto de vista ambiental, é importante reafirmar que os consumos energéticos associados a FA+OZ são bastante superiores aos registados em ETAR's de escala comercial. Além disso, em algumas destas estações de tratamento, o ozono é obtido a partir de oxigénio líquido, sendo por isso necessária a consideração da produção e transporte num estudo à escala comercial. Desta forma, torna-se possível concluir que, embora FA+OZ apresente ser o tratamento terciário com o melhor balanço entre a eficiência de remoção e os impactos ambientais associados, à escala comercial, as vantagens obtidas neste estudo para este tratamento, possam sofrer alterações.

Por fim, dum ponto de vista ambiental não se observam diferenças significativas em termo de impactos ambientais entre a descarga no oceano ou no solo agrícola, sendo os impactos diretos associados á presença residual dos fármacos no efluente tratado muito menores do que os impactos indiretos associados aos processos de tratamento terciário em todas as categorias de impacto analisadas.

4.2 Trabalhos Futuros

O presente trabalho baseia-se em duas campanhas de amostragem feitas em unidades piloto implementadas numa única ETAR de referência.

Futuramente, a melhor forma de avaliar a sustentabilidade e a eficiência dos processos de tratamento abordados neste estudo passará pela realização de várias campanhas de amostragem e análise química dos efluentes tratados, bem como implementação da análise de ciclo de vida tendo em conta dados relativos a unidades de tratamento terciário implementadas a escala comercial, com especial atenção às unidades de ozonização instaladas em diferentes ETAR's, que poderiam fornecer um quadro mais exaustivo e abrangente, quer das eficiências de remoção, quer dos impactos ambientais associados, fornecendo assim bases para a otimização desta tecnologia, viando uma eventual melhoria nas eficiências de remoção dos fármacos.

Uma melhor avaliação também passará pelo cálculo dos FC em falta (Atorvastatina, Azitromicina, Ciprofloxacina, Citalopram, Claritromicina e Sertralina) através da aplicação do método USEtox 2.0 para integrar posteriormente no método de cálculo no método USEtox (Recommended + Interim), permitindo assim a complementação da base de dados existente, contribuindo assim para o conhecimento científico destes contaminantes emergentes. Também a integração de outros métodos de cálculos disponíveis na base de dados, permitirá a avaliação

dos impactos ambientais associados noutras categorias de impacto, abrangendo ainda mais o estudo.

Por fim, de forma a avaliar a razão entre a sustentabilidade e a eficiência de remoção de cada processo, deverá ser realizada uma avaliação custo/ benefício, de forma a ditar a o processo de tratamento mais vantajoso.

REFERÊNCIAS

- [1] A. Chavoshani, M. Hashemi, M. M. Amin, and S. C. Ameta, *Pharmaceuticals as emerging micropollutants in aquatic environments*. INC, 2020.
- [2] M. Magureanu, N. B. Mandache, and V. I. Parvulescu, “Degradation of pharmaceutical compounds in water by non-thermal plasma treatment,” *Water Res.*, vol. 81, pp. 124–136, 2015, doi: 10.1016/j.watres.2015.05.037.
- [3] P. Paíga, L. H. M. L. M. Santos, S. Ramos, S. Jorge, J. G. Silva, and C. Delerue-Matos, “Presence of pharmaceuticals in the Lis river (Portugal): Sources, fate and seasonal variation,” *Sci. Total Environ.*, vol. 573, pp. 164–177, 2016, doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.08.089.
- [4] Parlamento Europeu, “Diretiva 2013/39/UE,” *J. Of. da União Eur.*, vol. 2013, pp. 1–17, 2013.
- [5] O. A. H. Jones, N. Voulvoulis, and J. N. Lester, “Potential ecological and human health risks associated with the presence of pharmaceutically active compounds in the aquatic environment,” *Crit. Rev. Toxicol.*, vol. 34, no. 4, pp. 335–350, 2004, doi: 10.1080/10408440490464697.
- [6] E. Surra *et al.*, “Life cycle and economic analyses of the removal of pesticides and pharmaceuticals from municipal wastewater by anodic oxidation,” *Sustain.*, vol. 13, no. 7, pp. 1–24, 2021, doi: 10.3390/su13073669.
- [7] Ministério do Ambiente, *Decreto-Lei n.º 152/97 de 19 de Junho*, vol. I-Série A, no. N.º 139. 1997, pp. 4775–4780.
- [8] Presidência do Conselho de Ministros, *Decreto-Lei n.º 119/2019, de 21 de agosto*, vol.

- 1.^a Série, no. N.º 159. 2019, pp. 21–44.
- [9] I. Alessandretti, C. V. T. Rigueto, M. T. Nazari, M. Rosseto, and A. Dettmer, “Removal of diclofenac from wastewater: A comprehensive review of detection, characteristics and tertiary treatment techniques,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 6, p. 106743, 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.106743.
- [10] C. Pina, “Estudo de comparação das tecnologias de plasma não térmico e ozonização para a remoção de fármacos das águas residuais através de análise de ciclo de vida,” 2021, [Online]. Available: <http://hdl.handle.net/10362/132744>.
- [11] J. O. Back, T. Obholzer, K. Winkler, S. Jabornig, and M. Rupprich, “Combining ultrafiltration and non-thermal plasma for low energy degradation of pharmaceuticals from conventionally treated wastewater,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 6, pp. 7377–7385, 2018, doi: 10.1016/j.jece.2018.07.047.
- [12] N. H. Tran, M. Reinhard, and K. Y. H. Gin, “Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions-a review,” *Water Res.*, vol. 133, pp. 182–207, 2018, doi: 10.1016/j.watres.2017.12.029.
- [13] B. Nunes, “A presença de fármacos no ambiente,” *Acta Farm. Port.*, vol. 1, no. 1, pp. 43–54, 2011.
- [14] A. M. P. T. Pereira, L. J. G. Silva, L. M. Meisel, C. M. Lino, and A. Pena, “Environmental impact of pharmaceuticals from Portuguese wastewaters: Geographical and seasonal occurrence, removal and risk assessment,” *Environ. Res.*, vol. 136, pp. 108–119, 2015, doi: 10.1016/j.envres.2014.09.041.
- [15] J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, M. Á. Ferro-García, G. Prados-Joya, and R. Ocampo-Pérez, “Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review,” *Chemosphere*, vol. 93, no. 7, pp. 1268–1287, 2013, doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.07.059.
- [16] R. Lacy, S. Buckle, H. Leckie, B. Diderich, and X. Leflaive, *Pharmaceutical Residues in Freshwater : Hazards and Policy Responses*. OECD Library (online), 2019.

- [17] P. Paíga *et al.*, “Assessment of 83 pharmaceuticals in WWTP influent and effluent samples by UHPLC-MS/MS: Hourly variation,” *Sci. Total Environ.*, vol. 648, pp. 582–600, 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.08.129.
- [18] European Commission, “Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, and the European Economic and Social Committee: European Union Strategic Approach to Pharmaceuticals in the Environment,” *EU Commision*, vol. 128. p. 13, 2019.
- [19] M. S. Kostich and J. M. Lazorchak, “Risks to aquatic organisms posed by human pharmaceutical use,” *Sci. Total Environ.*, vol. 389, no. 2–3, pp. 329–339, 2008, doi: 10.1016/j.scitotenv.2007.09.008.
- [20] L. Martin-Diaz, S. Franzellitti, S. Buratti, P. Valbonesi, A. Capuzzo, and E. Fabbri, “Effects of environmental concentrations of the antiepileptic drug carbamazepine on biomarkers and cAMP-mediated cell signaling in the mussel *Mytilus galloprovincialis*,” *Aquat. Toxicol.*, vol. 94, no. 3, pp. 177–185, 2009, doi: 10.1016/j.aquatox.2009.06.015.
- [21] Executive Agency for Health and Consumers, “Study on the environmental risks of medicinal products,” no. December, 2013.
- [22] Parlamento Europeu, *Diretiva n.º 91/271/CEE*, vol. L 135. 1991, pp. 40–52.
- [23] Comissão Europeia, *Decisão de execução (EU) 2020/1161*, vol. 257. 2020, pp. 32–35.
- [24] Parlamento Europeu and Conselho da União Europeia, *Directiva 2008/105/CE*. 2008, p. 14.
- [25] FOEN & FOPH, “Reporting for Switzerland under the Protocol on Water and Health,” *Rep. to UNECE/WHO*, pp. 48 ST-Reporting for Switzerland under the Proto, 2010.
- [26] M. Bourgin *et al.*, “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 Res.*, vol. 129, pp. 486–498, 2018, doi: 10.1016/j.watres.2017.10.036.
- [27] L. C. Morais, “Tratamento de águas residuais etapas de tratamento,” Departamento de Engenharia Química do ISEP, 2021.

- [28] G. Tchobanouglos *et al.*, *Wastewater Engineering Treatment and Resource Recovery*, 5th ed. McGraw - Hill Education, 2014.
- [29] N. A. Jasim, “The design for wastewater treatment plant (WWTP) with GPS X modelling,” *Cogent Eng.*, vol. 7, no. 1, Jan. 2020, doi: 10.1080/23311916.2020.1723782.
- [30] F. Tomul, Y. Arslan, and H. N. Tran, “Metal-Loaded Carbonated Mesoporous Calcium Silicates: Synthesis, Characterization, and Application for Diclofenac Removal from Water,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 58, no. 48, pp. 22084–22093, 2019, doi: 10.1021/acs.iecr.9b03903.
- [31] J. Cuhorka, E. Wallace, and P. Mikulášek, *Removal of micropollutants from water by commercially available nanofiltration membranes*, vol. 720. Elsevier B.V, 2020.
- [32] R. Xu *et al.*, “Influences of multi influent matrices on the retention of PPCPs by nanofiltration membranes,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 212, no. August 2018, pp. 299–306, 2019, doi: 10.1016/j.seppur.2018.11.040.
- [33] H. M. Monte, M. T. Santos, A. M. Barreiros, and A. Albuquerque, *Tratamento de Águas Residuais - Operações e Processos de Tratamento Físico e Químico*. ERSAR, 2016.
- [34] A. R. Mareddy, *Technology in EIA*. 2017.
- [35] C. V. T. Riguetto *et al.*, “Adsorption of diclofenac sodium by composite beads prepared from tannery wastes-derived gelatin and carbon nanotubes,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 1, p. 105030, 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.105030.
- [36] J. Q. Filipinas, K. K. P. Rivera, D. C. Ong, S. M. B. Pingul-Ong, R. R. M. Abarca, and M. D. G. de Luna, “Removal of sodium diclofenac from aqueous solutions by rice hull biochar,” *Biochar*, vol. 3, no. 2, pp. 189–200, 2021, doi: 10.1007/s42773-020-00079-7.
- [37] Y. Shi, G. Liu, M. Li, and L. Wang, “Egg shell waste as an activation agent for the manufacture of porous carbon,” *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 28, no. 3, pp. 896–900, 2020, doi: 10.1016/j.cjche.2019.09.014.
- [38] Z. Huang *et al.*, “Performance evaluation of integrated adsorption-nanofiltration system for emerging compounds removal: Exemplified by caffeine, diclofenac and octylphenol,” *J. Environ. Manage.*, vol. 231, no. September 2018, pp. 121–128, 2019,

doi: 10.1016/j.jenvman.2018.09.092.

- [39] K. P. M. Licona *et al.*, “Assessing potential of nanofiltration and reverse osmosis for removal of toxic pharmaceuticals from water,” *J. Water Process Eng.*, vol. 25, no. March, pp. 195–204, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.jwpe.2018.08.002.
- [40] J. M. Angosto, M. J. Roca, and J. A. Fernández-López, “Removal of diclofenac in wastewater using biosorption and advanced oxidation techniques: Comparative results,” *Water (Switzerland)*, vol. 12, no. 12, 2020, doi: 10.3390/w12123567.
- [41] X. Wei, N. Zhu, X. Huang, N. Kang, P. Wu, and Z. Dang, “Efficient degradation of sodium diclofenac via heterogeneous Fenton reaction boosted by Pd/Fe@Fe₃O₄ nanoparticles derived from bio-recovered palladium,” *J. Environ. Manage.*, vol. 260, no. January, p. 110072, 2020, doi: 10.1016/j.jenvman.2020.110072.
- [42] M. E. Malefane, U. Feleni, and A. T. Kuvarega, “Cobalt (II/III) oxide and tungsten (VI) oxide p-n heterojunction photocatalyst for photodegradation of diclofenac sodium under visible light,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 8, no. 2, p. 103560, 2020, doi: 10.1016/j.jece.2019.103560.
- [43] Y. Long *et al.*, “Removal of diclofenac by three-dimensional electro-Fenton-persulfate (3D electro-Fenton-PS),” *Chemosphere*, vol. 219, pp. 1024–1031, 2019, doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.12.054.
- [44] emis, “Sand Filtration,” *emis website*, 2010. <https://emis.vito.be/en/bat/tools-overview/sheets/sand-filtration> (accessed Apr. 13, 2022).
- [45] G. Chase, “Measurement of Filter Porosity using a Custom-Made Pycnometer,” *Components*, vol. V.
- [46] C. Ray and R. Jain, “Technologies for Long-Term Applications,” *Low Cost Emerg. Water Purif. Technol.*, pp. 87–168, 2014, doi: 10.1016/b978-0-12-411465-4.00005-6.
- [47] M. F. Hamoda, I. Al-Ghusain, and N. Z. AL-Mutairi, “Sand filtration of wastewater for tertiary treatment and water reuse,” *Desalination*, vol. 164, no. 3, pp. 203–211, 2004, doi: 10.1016/S0011-9164(04)00189-4.
- [48] G. S. Logsdon, *Water Filtration Practices*. American Water Works Association, 2008.

- [49] Z. Satterfield, “Filter Backwashing,” *Tech Br.*, vol. 5, no. 3, pp. 1–4, 2005, [Online]. Available: http://www.nesc.wvu.edu/pdf/dw/publications/ontap/2009_tb/filter_backwash_dwfsom83.pdf.
- [50] EPA, “Wastewater technology fact sheet, Ultraviolet disinfection.” pp. 1–7, 1999.
- [51] J. Gibson, J. Drake, and B. Karney, “UV disinfection of wastewater and combined sewer overflows,” *Adv. Exp. Med. Biol.*, vol. 996, pp. 267–275, 2017, doi: 10.1007/978-3-319-56017-5_22.
- [52] H. K. Shon, S. Phuntsho, D. S. Chaudhary, S. Vigneswaran, and J. Cho, “Nanofiltration for water and wastewater treatment - A mini review,” *Drink. Water Eng. Sci.*, vol. 6, no. 1, pp. 47–53, 2013, doi: 10.5194/dwes-6-47-2013.
- [53] E. Eray *et al.*, “A roadmap for the development and applications of silicon carbide membranes for liquid filtration: Recent advancements, challenges, and perspectives,” *Chem. Eng. J.*, vol. 414, 2021, doi: 10.1016/j.cej.2021.128826.
- [54] S. Wang, L. Li, S. Yu, B. Dong, N. Gao, and X. Wang, “A review of advances in EDCs and PhACs removal by nanofiltration: Mechanisms, impact factors and the influence of organic matter,” *Chem. Eng. J.*, vol. 406, no. August 2020, p. 126722, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.cej.2020.126722.
- [55] M. Cheryan, *MEMBRANE SEPARATIONS / Ultrafiltration*, no. April. Elsevier Inc., 2013.
- [56] I. Koyuncu, R. Sengur, T. Turken, S. Guclu, and M. E. Pasaoglu, *Advances in water treatment by microfiltration, ultrafiltration, and nanofiltration*, vol. 2019. 2015.
- [57] E. O. Ezugbe and S. Rathilal, “Membrane technologies in wastewater treatment: A review,” *Membranes (Basel)*, vol. 10, no. 5, 2020, doi: 10.3390/membranes10050089.
- [58] American Water Works Association, *Reverse Osmosis and Nanofiltration: Manual of Water Supply Practices M46*. 2007.
- [59] T. Mariusz and A. Blaszczyk, *Process and Product Management Environment and Technology*, no. May. 2018.

- [60] D. Klauson, “Physical and Chemical Properties of Ozone,” in *Ozone Science and Technology*, 2018, pp. 75–87.
- [61] M. Boner, R. F., and P. J. Lau, “Wastewater Technology Fact Sheet Ozone Disinfection,” *United States Environ. Prot. Agency*, pp. 1–7, 1999.
- [62] A. Augustyn, “Ozone,” *Encyclopaedia Britannica*. Encyclopaedia Britannica, Inc., pp. 1–2, 2022, Accessed: Sep. 11, 2022. [Online]. Available: <https://www.britannica.com/print/article/437194>.
- [63] Y. Magara, M. Itoh, and T. Morioka, “Application of Ozone To Water Treatment and Power Consumption of Ozone Generating Systems,” *Prog. Nucl. Energy*, vol. 29, pp. 175–182, 1995.
- [64] R. R. Zepon Tarpani and A. Azapagic, “Life cycle environmental impacts of advanced wastewater treatment techniques for removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs),” *J. Environ. Manage.*, vol. 215, pp. 258–272, 2018, doi: 10.1016/j.jenvman.2018.03.047.
- [65] E. Issaka, J. N.-O. Amu-Darko, S. Yakubu, F. O. Fapohunda, N. Ali, and M. Bilal, “Advanced catalytic ozonation for degradation of pharmaceutical pollutants-A review,” *Chemosphere*, vol. 289, no. December 2021, p. 133208, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.133208.
- [66] B. McCollum, “Mastering the Fundamentals of Ozone: Ozone Generation,” *Water Quality Products*, no. March, p. 90809, 2008.
- [67] J. Neemann, R. Hulsey, D. Rexing, and E. Wert, “Controlling Bromate Formation During Ozonation With Chlorine and Ammonia(Review),” *J. / Am. Water Work. Assoc.*, vol. 96, no. 2, pp. 26–29, 2004, doi: 10.1002/j.1551-8833.2004.tb10542.x.
- [68] F. Dong, Q. Lin, C. Li, G. He, and Y. Deng, “Impacts of pre-oxidation on the formation of disinfection byproducts from algal organic matter in subsequent chlor(am)ination: A review,” *Sci. Total Environ.*, vol. 754, p. 141955, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141955>.
- [69] H. Liu, X. Zhang, Y. Fang, C. Fu, and Z. Chen, “Trade-off control of organic matter and

- disinfection by-products in the drinking water treatment chain: Role of pre-ozonation,” *Sci. Total Environ.*, vol. 770, p. 144767, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144767>.
- [70] E. Flanagan, “Ozone In Water Purification And Bromate Formation,” *Water Online*, pp. 1–5, 2021, [Online]. Available: <https://www.wateronline.com/doc/ozone-in-water-purification-and-bromate-formation-0001>.
- [71] F. Nilsson, “Application of ozone in wastewater treatment – Oxidation of pharmaceuticals and filamentous bulking sludge,” Lund University, 2018.
- [72] U. Von Gunten, “Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation,” *Water Res.*, vol. 37, pp. 1443–1467, 2003, [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135402004578>.
- [73] M. G. Antoniou *et al.*, “Required ozone doses for removing pharmaceuticals from wastewater effluents,” *Sci. Total Environ.*, vol. 456–457, pp. 42–49, 2013, doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.03.072.
- [74] F. Javier Benitez, J. L. Acero, F. J. Real, and G. Roldán, “Ozonation of pharmaceutical compounds: Rate constants and elimination in various water matrices,” *Chemosphere*, vol. 77, no. 1, pp. 53–59, 2009, doi: 10.1016/j.chemosphere.2009.05.035.
- [75] P. Szabová *et al.*, “Ozonation: effective way for removal of pharmaceuticals from wastewater,” *Monatshefte fur Chemie*, vol. 151, no. 5, pp. 685–691, 2020, doi: 10.1007/s00706-020-02600-x.
- [76] V. Naddeo, C. S. Uyguner-Demirel, M. Prado, A. Cesaro, V. Belgiorno, and F. Ballesteros, “Enhanced ozonation of selected pharmaceutical compounds by sonolysis,” *Environ. Technol. (United Kingdom)*, vol. 36, no. 15, pp. 1876–1883, 2015, doi: 10.1080/09593330.2015.1014864.
- [77] M. J. Quero-Pastor, M. C. Garrido-Perez, A. Acevedo, and J. M. Quiroga, “Ozonation of ibuprofen: A degradation and toxicity study,” *Sci. Total Environ.*, vol. 466–467, pp. 957–964, 2014, doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.07.067.
- [78] S. Zheng, C. Cui, Q. Liang, X. Xia, and F. Yang, “Ozonation performance of WWTP

- secondary effluent of antibiotic manufacturing wastewater,” *Chemosphere*, vol. 81, no. 9, pp. 1159–1163, 2010, doi: 10.1016/j.chemosphere.2010.08.058.
- [79] M. Perevochtchikova, “Environmental Impact Assessment and the Importance of Environmental Indicators,” *Gest. y Polit. Publica*, vol. 22, no. 2, pp. 283–312, 2013.
- [80] European Commission, “European Platform on Life Cycle Assessment:,” *European Comission Website*, 2009. <https://ec.europa.eu/environment/ipp/lca.htm> (accessed Mar. 01, 2022).
- [81] PE International, “Introduction to Life Cycle Assessment,” *PE Int.*, pp. 9–27, 2013, [Online]. Available: <http://lab.fs.uni-lj.si/kes/erasmus/LCA-Introduction.pdf>.
- [82] M. Levy, “Life Cycle Analysis Strengths and Limitations of LCA,” *Encycl. Sustain. Technol.*, vol. 1, pp. 233–236, 2017, [Online]. Available: <https://ec.europa.eu/environment/ipp/lca.htm>.
- [83] G. Adriano, “Análise de ciclo de vida da tecnologia fotovoltaica em Portugal,” Universidade Nova de Lisboa, 2015.
- [84] B. Weidema, H. Wenzel, C. Petersen, and K. Hansen, “The Product, Functional Unit and Reference Flows in LCA,” *Environmental News No. 70*, The Danish Environmental Protection Agency, 2004.
- [85] B. P. Weidema, M. Pizzol, J. Schmidt, and G. Thoma, “Attributional or consequential Life Cycle Assessment: A matter of social responsibility,” *J. Clean. Prod.*, vol. 174, pp. 305–314, 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.10.340.
- [86] European Commission, Joint Research Centre, and Institute for Environment and Sustainability, *ILCD Handbook - General guide on LCA - Detailed guidance*, 1st ed. Luxemburg: Publications Office of the European Union, 2010.
- [87] K. A. I. Menoufi, “An overview on Life Cycle Impact Assessment (LCIA) methodologies: A state of the art,” *Disertation*, 2011.
- [88] M. Z. Hauschild and M. A. J. Huijbregts, “Introducing Life Cycle Impact Assessment,” in *LCA Compendium - The Complete World of Life Cycle Assessment, Life Cycle Impact Assessment*, 2015, pp. 139–162.

- [89] M. J. Goedkoop, R. Heijungs, M. A. J. Huijbregts, A. De Schryver, J. Struijs, and R. van Zelm, “Category indicators at the midpoint and the endpoint level,” *ResearchGate*, no. June 2016, p. 126, 2013.
- [90] B. Ferrari, N. Paxéus, R. Lo Giudice, A. Pollio, and J. Garric, “Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: Study of carbamazepine, clofibrac acid, and diclofenac,” *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 55, no. 3, pp. 359–370, 2003, doi: 10.1016/S0147-6513(02)00082-9.
- [91] E. P. Fantke *et al.*, *UNEP/SETAC scientific consensus model for characterizing human toxicological and ecotoxicological impacts of chemical emissions in life cycle assessment DOCUMENTATION (Version 1.1) USEtox ® 2.0 Documentation USEtox ® 2.0 Documentation USEtox ® 2.0 Documen*, no. January. 2017.
- [92] UNEP/SETAC, “USEtox 2.02 database,” 2016. .
- [93] M. Z. Hauschild *et al.*, “Building a model based on scientific consensus for life cycle impact assessment of chemicals: The search for harmony and parsimony,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, no. 19, pp. 7032–7037, 2008, doi: 10.1021/es703145t.
- [94] R. K. Rosenbaum *et al.*, “USEtox—the UNEP-SETAC toxicity model: recommended characterisation factors for human toxicity and freshwater ecotoxicity in life cycle impact assessment,” *Int. J. Life Cycle Assess.*, vol. 13, no. 7, pp. 532–546, Nov. 2008, doi: 10.1007/s11367-008-0038-4.
- [95] R. Mulyanti and H. Susanto, “Wastewater treatment by nanofiltration membranes,” *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.*, vol. 142, no. 1, 2018, doi: 10.1088/1755-1315/142/1/012017.
- [96] I. Epold, N. Dulova, Y. Veressinina, and M. Trapido, “Application of ozonation, UV photolysis, Fenton treatment and other related processes for degradation of ibuprofen and sulfamethoxazole in different aqueous matrices,” *J. Adv. Oxid. Technol.*, vol. 15, no. 2, pp. 354–364, 2012, doi: 10.1515/jaots-2012-0215.
- [97] J. Martini, C. A. Orge, J. L. Faria, M. F. R. Pereira, and O. S. G. P. Soares, “Sulfamethoxazole degradation by combination of advanced oxidation processes,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 4, pp. 4054–4060, 2018, doi:

10.1016/j.jece.2018.05.047.

- [98] K. Darabi, M. ; Aboalfazl Azhdarpoor, M. Dehghani, and A. Azhdarpoor, “Degradation of Carbamazepine in Aqueous Solution Using Ozonation Process Removal of Carbamazepine,” *J Heal. Sci Surveill. Sys*, vol. 7, no. 1, pp. 17–21, 2019.
- [99] A. Monteoliva-García, J. Martín-Pascual, M. M. Muñío, and J. M. Poyatos, “Removal of carbamazepine, ciprofloxacin and ibuprofen in real urban wastewater by using light-driven advanced oxidation processes,” *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 16, no. 10, pp. 6005–6018, 2019, doi: 10.1007/s13762-019-02365-9.
- [100] E. Surra *et al.*, “Non-Thermal Plasma Treatment for Pharmaceuticals Removal from Municipal Wastewater,” *5th Int. Conf. water Econ. Stat. Financ.*, pp. 1–4, 2021.
- [101] S. Li, J. Wen, B. He, J. Wang, X. Hu, and J. Liu, “Occurrence of caffeine in the freshwater environment: Implications for ecopharmacovigilance,” *Environ. Pollut.*, vol. 263, p. 114371, 2020, doi: 10.1016/j.envpol.2020.114371.
- [102] Q. Sui, J. Huang, S. Deng, G. Yu, and Q. Fan, “Occurrence and removal of pharmaceuticals, caffeine and DEET in wastewater treatment plants of Beijing, China,” *Water Res.*, vol. 44, no. 2, pp. 417–426, 2010, doi: 10.1016/j.watres.2009.07.010.
- [103] A. M. Urutiaga, G. Pérez, R. Ibáñez, and I. Ortiz, “Removal of pharmaceuticals from a WWTP secondary effluent by ultrafiltration/reverse osmosis followed by electrochemical oxidation of the RO concentrate,” *Desalination*, vol. 331, pp. 26–34, 2013, doi: 10.1016/j.desal.2013.10.010.
- [104] D. Yadav, S. Karki, and P. G. Ingole, “Current advances and opportunities in the development of nanofiltration (NF) membranes in the area of wastewater treatment, water desalination, biotechnological and pharmaceutical applications,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 10, no. 4, p. 108109, 2022, doi: 10.1016/j.jece.2022.108109.
- [105] O. S. Arvaniti *et al.*, “Effectiveness of tertiary treatment processes in removing different classes of emerging contaminants from domestic wastewater,” *Front. Environ. Sci. Eng.*, vol. 16, no. 11, pp. 1–12, 2022, doi: 10.1007/s11783-022-1583-y.
- [106] Informação Confidencial, “ETAR,” 2017. .

- [107] S. Ortiz de García, P. A. García-Encina, and R. Irusta-Mata, “The potential ecotoxicological impact of pharmaceutical and personal care products on humans and freshwater, based on USEtoxTM characterization factors. A Spanish case study of toxicity impact scores,” *Sci. Total Environ.*, vol. 609, pp. 429–445, 2017, doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.07.148.
- [108] Y. Li *et al.*, “Life cycle assessment of advanced wastewater treatment processes: Involving 126 pharmaceuticals and personal care products in life cycle inventory,” *J. Environ. Manage.*, vol. 238, no. July 2018, pp. 442–450, 2019, doi: 10.1016/j.jenvman.2019.01.118.
- [109] S. Ortiz de García, P. A. García-Encina, and R. Irusta-Mata, “The potential ecotoxicological impact of pharmaceutical and personal care products on humans and freshwater, based on USEtoxTM characterization factors. A Spanish case study of toxicity impact scores,” *Sci. Total Environ.*, vol. 609, pp. 429–445, 2017, doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.07.148.
- [110] E. Risch, L. Jaumaux, C. Maesele, and J. M. Choubert, “Comparative Life Cycle Assessment of two advanced treatment steps for wastewater micropollutants: How to determine whole-system environmental benefits?,” *Sci. Total Environ.*, vol. 805, p. 150300, 2022, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.150300.
- [111] AST, “Comunicação Pessoal.” 2022.
- [112] Database Ecoinvent V. 3.5, “UseTox (Recommended + Interim).” .

ANEXO I – ABSTRACT XXVI ENCONTRO GALEGO – PORTUGUÊS DE QUÍMICA

ENVIRONMENTAL CHEMISTRY

XXVI Encontro Galego-Português de Química

ORAL

Comparison of Advanced Tertiary Treatments for Pharmaceuticals Removal from a Municipal Wastewater

E.Surra^{1,*}, C.Ribeiro¹, P.Paíga¹, I.Baptista², L.Marinheiro³, N.Lapa⁴, C.Delerue-Matos¹

¹ REQUIMTE/LAQV, Instituto Superior de Engenharia do Instituto Politécnico do Porto, Porto, Portugal

² WEDOTECH, Lda., Rua do Seixal, 108, 4000-521 Porto, Portugal

³ AST – Soluções e Serviços de Ambiente, Lda., Rua do Bairro, 400, 4485-010 Aveleda, Portugal

⁴ REQUIMTE/LAQV, Dep. Química, NOVA School of Science and Technology, NOVA University Lisbon, Caparica, Portugal

*elena.surra@graq.isep.ipp.pt

Pharmaceuticals (Ph) have been detected usually at concentrations between ng/L to µg/L in Municipal Wastewaters (MWW) representing a continuous source of contamination to the environment [1]. The presence of these Ph raises environmental concerns due to their bioaccumulation potential, endocrine-disrupting effects, and inhibition potential of photosynthesis and plant growth.

This work compares the environmental sustainability along with Ph removal efficiency of three different advanced tertiary treatments, namely sand filter (SF) coupled with ozonation (OZ), ultrafiltration (UF), and UF coupled with nanofiltration (NF), with the tertiary treatment SF coupled with ultraviolet disinfection (UV), which already exists at the Portuguese Waste Water Treatment Plant taken as reference. The comparison of the treatment configurations was developed by applying the Life Cycle Analysis approach, using OpenLCA1.11 Software equipped with Ecoinvent 3.5 database, according to USEtox (recommended + interim) method, which was added with some of the missing characterization factors (CF) for Ph.

The results obtained showed that the tertiary treatments, which provided the highest Ph removal efficiency are SF+OZ and UF+NF, being UF+NF slightly more efficient for most of the Ph detected. Among them, SF+OZ showed better environmental performance than UF+NF in the impact category of Freshwater toxicity and Human cancerogenic and non-cancerogenic toxicity with values of 8.16E+03 PAF.m³.day, 1.59E-07 cases and 1.44E-07 cases, respectively, on average 84% lower than the corresponding values obtained for UF+NF. This is due to the highest electric energy consumption, the use of the reagents as citric acid and sodium hypochlorite for the chemical wash of the membranes, and the indirect impacts associated with UF and NF construction. The impacts obtained for SF+OZ are based on operational data measured at the pilot scale within the scope of the present work. They are associated with an electric energy consumption higher than that recorded at commercial ozone units, and lacks of the indirect impacts associated to the market of liquid oxygen, which has to be accounted for most of the full scale units. It is expectable that, at commercial scale, the environmental advantages of SF+OZ can suffer some changes.

Acknowledgements

Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT)/Ministério da Ciência Tecnologia e Ensino Superior (MCTES) through national funds (Portugal) [Reference numbers UIDB/50006/2020, UIDP/50006/2020, LA/P/0008/2020, MTS/SAS/0077/2020. This research was also funded through FARMASENSE (NORTE-01-0247-FEDER-039957) sponsored by Sistema de Incentivos à Investigação e Desenvolvimento Tecnológico de Portugal 2020, by Programa Operacional do Norte (NORTE 2020) and Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER). and through the 2019-2020 Biodiversa & Water JPI joint call for research proposals, under the BiodivRestore ERA-Net COFUND programme, DivRestore/0002/2020, and with the funding organisation FCT.

References

- [1] E. Surra, C. Ribeiro, P. Paíga, I. Baptista, L.M. Marinheiro, N. Lapa, C. Delerue-Matos. Int. Conf. Rethinking treatment with Asset Management Porto, Portugal, 2021, 22-24 September.

ANEXO II – LIMITES DE DETEÇÃO DO MÉTODO PARA OS FÁRMACOS

A Tabela A.1 apresenta os valores de Limite de Detecção do Método (LDM para os fármacos detetados nos efluentes com datas de companhia de 28 de janeiro de 2021 e 23 de maio de 2022.

Tabela A.1 - Valores de LDM para os fármacos analisados

Fármaco	MDL (ng/L)
Acetaminofeno	42,1
Ácido Salicílico	13,4
Atenolol	2,40
Atorvastatina	0,65
Azitromicina	1,40
Bupropion	0,40
Cafeína	0,05
Carbamazepina	0,45
Cetoprofeno	4,90
Citalopram	0,20
Claritromicina	0,05
Desmetilvenlafaxina	0,54
Diclofenac	0,30
Epoxi-Carbamazepina	0,50
Fluoxetina	2,05
Gemfibrozil	0,05
Hidroxiibuprofeno	38,4
Ibuprofeno	14,3
Naproxeno	3,18
Ofloxacina	5,64
Sertralina	0,30
Sulfadiazina	2,05
Sulfametoxazole	0,60
Sulfapiridina	0,25
Topiramato	0,80
Trazodona	1,00
Trimetoprim	0,60
Venlafaxina	0,10

ANEXO III – FATORES DE CARACTERIZAÇÃO

A Tabela A.2 reporta os fatores de caracterização (CF) bem como as categorias de impacto consoante o método *USEtox*.

Tabela A.2 - Fatores de Caracterização dos fármacos utilizados no presente trabalho para os compartimentos de emissão no solo agrícola e oceano

Fármacos	Indicador	Compartimento de Emissão	FC	Unidade	Referência
Acetaminofeno	Ecotoxicidade Água Doce	Emissões para solo/ agricultura	14,9	PAF.m ³ .dia/kg	[112]
		Emissões para água/ oceano	$2,29 \cdot 10^{-7}$	PAF.m ³ .dia/kg	[112]
	Toxicidade Humana,	Emissões para solo/ agricultura	$8,44 \cdot 10^{-8}$	casos/kg	[112]
		Emissões para água/ oceano	$1,70 \cdot 10^{-11}$	casos/kg	[112]
Ácido Salicílico	Ecotoxicidade Água Doce	Emissões para solo/ agricultura	15,0	PAF.m ³ .dia/kg	[112]
		Emissões para água/ oceano	$2,71 \cdot 10^{-7}$	PAF.m ³ .dia/kg	[112]

Tabela A.2 - (Continuação).

Fármacos	Indicador	Compartimento de Emissão	FC	Unidade	Referência
Atorvastatina	Ecotoxicidade Água Doce	Emissões para a água do mar continental	$1,62 \cdot 10^{-15}$	PAF.m ³ .dia/kg	[107]
		Emissões para solo agrícola continental	$5,85 \cdot 10^3$	PAF.m ³ .dia/kg	[107]
	Toxicidade Humana, Valor Agregado	Emissões para a água do mar continental	$9,47 \cdot 10^{-7}$	casos/kg	[107]
		Emissões para solo agrícola continental	$2,82 \cdot 10^{-6}$	casos/kg	[107]
Azitromicina	Ecotoxicidade Água Doce	Emissões para a água do mar continental	$5,59 \cdot 10^{-16}$	PAF.m ³ .dia/kg	[107]
		Emissões para solo agrícola continental	$1,06 \cdot 10^3$	PAF.m ³ .dia/kg	[107]
	Toxicidade Humana, Valor Agregado	Emissões para a água do mar continental	$2,10 \cdot 10^{-8}$	casos/kg	[107]
		Emissões para solo agrícola continental	$9,44 \cdot 10^{-7}$	casos/kg	[107]
Cafeína	Ecotoxicidade Água Doce	Emissões para solo/ agricultura	$7,86 \cdot 10^3$	PAF.m ³ .dia/kg	[112]
		Emissões para água/ oceano	$3,86 \cdot 10^{-7}$	PAF.m ³ .dia/kg	[112]
	Toxicidade Humana,	Emissões para solo/ agricultura	0,00	casos/kg	[112]
		Emissões para água/ oceano	0,00	casos/kg	[112]

Tabela A.2 - (Continuação).

Fármacos	Indicador	Compartimento de Emissão	FC	Unidade	Referência
Carbamazepina	Toxicidade Humana,	Emissões para solo/ agricultura	$1,66 \cdot 10^{-6}$	casos/kg	[112]
		Emissões para água/ oceano	$8,28 \cdot 10^{-9}$	casos/kg	[112]
	Toxicidade Humana,	Emissões para solo/ agricultura	0,00	casos/kg	[112]
		Emissões para água/ oceano	0,00	casos/kg	[112]
	Ecotoxicidade Água Doce	Emissões para solo/ agricultura	93,3	PAF.m ³ .dia/kg	[112]
		Emissões para água/ oceano	$1,12 \cdot 10^{-5}$	PAF.m ³ .dia/kg	[112]
Cetoprofeno	Toxicidade Humana,	Emissões para solo/ agricultura	0,00	casos/kg	[112]
		Emissões para água/ oceano	0,00	casos/kg	[112]
Ciprofloxacina	Ecotoxicidade Água Doce	Emissões para a água do mar continental	$1,52 \cdot 10^{-10}$	PAF.m ³ .dia/kg	[107]
		Emissões para solo agrícola continental	$3,88 \cdot 10^{-3}$	PAF.m ³ .dia/kg	[107]

Tabela A.2 - (Continuação).

Fármacos	Indicador	Compartimento de Emissão	FC	Unidade	Referência
Ciprofloxacina	Toxicidade Humana, Valor Agregado	Emissões para a água do mar continental	$2,51 \cdot 10^{-7}$	casos/kg	[107]
		Emissões para solo agrícola continental	$6,17 \cdot 10^{-8}$	casos/kg	[107]
Citalopram	Ecotoxicidade Água Doce	Emissões para solo/ agricultura	$1,17 \cdot 10^4$	PAF.m ³ .dia/kg	[110]
	Toxicidade Humana, Cancerígena	Emissões para solo/ agricultura	n/a	casos/kg	[110]
	Toxicidade Humana, Não Cancerígena	Emissões para solo/ agricultura	n/a	casos/kg	[110]
Claritromicina	Ecotoxicidade Água Doce	Emissões para a água do mar continental	$7,95 \cdot 10^{-17}$	PAF.m ³ .dia/kg	[107]
		Emissões para solo agrícola continental	$1,77 \cdot 10^4$	PAF.m ³ .dia/kg	[107]
Claritromicina	Toxicidade Humana, Valor Agregado	Emissões para a água do mar continental	$1,21 \cdot 10^{-9}$	casos/kg	[107]
		Emissões para solo agrícola continental	$1,95 \cdot 10^{-7}$	casos/kg	[107]
Diclofenac	Ecotoxicidade Água Doce	Emissões para solo/ agricultura	150	PAF.m ³ .dia/kg	[112]
		Emissões para água/ oceano	$1,75 \cdot 10^{-5}$	PAF.m ³ .dia/kg	[112]

Tabela A.2 - (Continuação).

Fármacos	Indicador	Compartimento de Emissão	FC	Unidade	Referência
Diclofenac	Toxicidade Humana, Cancerígena	Emissões para solo/ agricultura	0,00	casos/kg	[112]
		Emissões para água/ oceano	0,00	casos/kg	[112]
	Toxicidade Humana, Não Cancerígena	Emissões para solo/ agricultura	$1,23 \cdot 10^{-4}$	casos/kg	[112]
		Emissões para água/ oceano	$3,86 \cdot 10^{-6}$	casos/kg	[112]
Gemfibrozil	Toxicidade Humana, Cancerígena	Emissões para solo/ agricultura	$2,90 \cdot 10^{-6}$	casos/kg	[112]
		Emissões para água/ oceano	$7,37 \cdot 10^{-8}$	casos/kg	[112]
Ibuprofeno	Ecotoxicidade Água Doce	Emissões para solo/ agricultura	7,34	PAF.m ³ .dia/kg	[112]
		Emissões para água/ oceano	$1,37 \cdot 10^{-3}$	PAF.m ³ .dia/kg	[112]
	Toxicidade Humana, Cancerígena	Emissões para solo/ agricultura	0,00	casos/kg	[112]
		Emissões para água/ oceano	0,00	casos/kg	[112]
Sertralina	Ecotoxicidade Água Doce	Emissões para a água do mar continental	$1,50 \cdot 10^{-2}$	PAF.m ³ .dia/kg	[107]
		Emissões para solo agrícola continental	6,11	PAF.m ³ .dia/kg	[107]

Tabela A.2 - (Continuação).

Fármacos	Indicador	Compartimento de Emissão	FC	Unidade	Referência
Sertralina	Toxicidade Humana, Valor Agregado	Emissões para a água do mar continental	$4,85 \cdot 10^{-4}$	casos/kg	[107]
		Emissões para solo agrícola continental	$2,03 \cdot 10^{-6}$	casos/kg	[107]
Sulfametoxazol	Ecotoxicidade Água Doce	Emissões para solo/ agricultura	$1,21 \cdot 10^3$	PAF.m ³ .dia/kg	[112]
		Emissões para água/ oceano	$2,42 \cdot 10^{-5}$	PAF.m ³ .dia/kg	[112]
	Toxicidade Humana, Cancerígena	Emissões para solo/ agricultura	0,00	casos/kg	[112]
		Emissões para água/ oceano	0,00	casos/kg	[112]
	Toxicidade Humana, Não Cancerígena	Emissões para solo/ agricultura	$4,35 \cdot 10^{-7}$	casos/kg	[112]
		Emissões para água/ oceano	$1,45 \cdot 10^{-10}$	casos/kg	[112]
Trimetoprim	Ecotoxicidade Água Doce	Emissões para solo/ agricultura	38,7	PAF.m ³ .dia/kg	[112]
		Emissões para água/ oceano	$1,53 \cdot 10^{-7}$	PAF.m ³ .dia/kg	[112]
	Toxicidade Humana, Cancerígena	Emissões para solo/ agricultura	0,00	casos/kg	[112]
		Emissões para água/ oceano	0,00	casos/kg	[112]

Tabela A.2 - (Conclusão).

Fármacos	Indicador	Compartimento de Emissão	FC	Unidade	Referência
Trimetoprim	Toxicidade Humana, Não Cancerígena	Emissões para solo/ agricultura	$3,18 \cdot 10^{-7}$	casos/kg	[112]
		Emissões para água/ oceano	$7,67 \cdot 10^{-10}$	casos/kg	[112]

ANEXO IV – CÁLCULOS AUXILIARES

i) Fatores De Escala

A Tabela A.3 reporta os dados operacionais das unidades terciárias usados para o cálculo dos fatores de escala (f.e).

Tabela A.3 - Dados operacionais de referencia das unidades terciárias estudadas

Parâmetro	Unidade	Valor
V _{ef.entrada} unidade terciária	m ³ /ano	839500
Dias de operação	dia/ano	350
Horas de trabalho	h/dia	24

A Equação A.1 reporta a fórmula de calculo do fator de escala (f.e.)

$$f.e. = \frac{V_{\text{ef.entrada unidade terciária referencia}}}{V_{\text{efluente tratado na unidade terciária a escala piloto}}} \quad (\text{Eq.A.1})$$

As Tabelas A.4-A.6 reportam os resultados do cálculo dos f.e. para as unidades de tratamento terciários piloto estudadas.

Tabela A.4 - Cálculo do fator de escala (f.e.) para a unidade de FA+UV

Parâmetro	Unidade	Valor
Caudal	m ³ /h	approx. 100
Volume anual água tratada	m ³ /ano	839500
f.e	-	1

Tabela A.5 - Cálculo do fator de escala (f.e.) para a unidade de UF

Parâmetro	Unidade	Valor
Caudal do Permeado	m ³ /h	6,00
Volume anual água tratada	m ³ /ano	50400
f.e	-	16,7

Tabela A.6 - Cálculo do fator de escala (f.e.) para a unidade de NF

Parâmetro	Unidade	Valor
Caudal do Permeado	m ³ /h	0,80
Volume anual água tratada	m ³ /ano	50400
f.e	-	125

ii) Consumo Energia Elétrica Da Unidade De Ozono

A Tabela A.7 reporta os dados operacionais da unidade piloto de ozonização e o cálculo do consumo de energia elétrica.

Tabela A.7 - Cálculo do consumo de energia elétrica associado à unidade piloto de ozonização

Parâmetro	Unidade	Valor
Potência instalada	kW	3.50
Caudal	m ³ /h	1,70
Consumo energia elétrica anual	kWh/ano	29400
Consumo energia elétrica específico	kWh/m ³	2,06

iii) Reagentes

Os valores de *input* associados aos processos de produção do ácido cítrico_{aq} (40 % w/v), do hipoclorito de sódio_{aq} (13% w/v), e do hidróxido de sódio (32% w/v) usados nas soluções reais foram calculados ajustando os valores anuais de soluto e da água para a diluição de cada uma das soluções reais usadas nas unidades piloto de UF e NF aos processos disponíveis na base de dados *Ecoinvent 3.5*, que são ácido cítrico_{aq} (99,9 % w/v), hipoclorito de sódio_{aq} (15% w/v), e hidróxido de sódio (50% w/v), respetivamente. Os valores obtidos foram normalizados para a unidade funcional (1 m³ de efluente secundário) e oportunamente escalados através dos f.e. calculados. Todos os valores estão reportados nas Tabelas A.8 a A.10.

iii.a) Ácido Cítrico (C₆H₈O₇) (AC)

Concentração AC usado unidade piloto: 40% w/v

Concentração AC no processo *Ecoinvent v.3.5*: 99,5% w/v

Tabela A.8 - Cálculo da quantidade específica de ácido cítrico (AC) referida aos processos presentes na base de dados *Ecoinvent v.3.5* a partir das concentrações e quantidades de AC reais usadas nas unidades piloto de UF e NF durante os ensaios experimentais

Parâmetro	Unidade	Valor
UF		
Quantidade AC (40% aq.) anual usada unidade piloto de UF	kg/a	935
Quantidade de AC presente em solução	kg/a	374
Quantidade água para a solução	kg/a	561
Quantidade específica de AC, ref. <i>Ecoinvent v.3.5</i>	kg/m ³	4,45·10 ⁻⁴
Quantidade específica de AC, ref. <i>Ecoinvent v.3.5</i> (f.e.)	kg/m ³	7,42·10 ⁻³
Quantidade específica de água para a diluição (AC), ref. <i>Ecoinvent v.3.5</i>	kg/m ³	6,68·10 ⁻⁴
Quantidade específica de água para a diluição (AC), ref. <i>Ecoinvent v.3.5</i> (f.e. UF)	kg/m ³	1,11·10 ⁻²
NF		
Quantidade AC anual usada unidade piloto de NF	kg/a	6
Quantidade específica de AC, ref. <i>Ecoinvent v.3.5</i>	kg/m ³	4,53·10 ⁻⁶
Quantidade específica de AC, ref. <i>Ecoinvent v.3.5</i> (f.e.NF)	kg/m ³	8,93·10 ⁻⁴

iii.b) Hipoclorito de Sódio (NaClO)

Concentração NaClO usado unidade piloto de UF: 13% w/v

Concentração NaClO no processo *Ecoinvent v.3.5*: 15% w/v

Tabela A.9 - Cálculo da quantidade específica de hipoclorito de sódio (NaClO) referida aos processos presentes na base de dados Ecoinvent v.3.5 a partir das concentrações e quantidades de NaClO reais usadas nas unidades piloto durante os ensaios experimentais vida

Parâmetro	Unidade	Valor
Quantidade NaClO (13% w/v) anual usada unidade piloto de UF	kg/a	892
Quantidade de soluto (NaClO) presente em solução NaClO (13% w/v)	kg/a	116
Quantidade de água presente em solução NaClO (13% w/v)	kg/a	776
Quantidade de soluto em NaClO (15 % w/v)	kg/a	116
Quantidade de NaClO (15% w/v)	kg/ano	773
Quantidade de água presente na solução NaClO (15% w/v)	kg/ano	657
Quantidade específica de NaClO (15% w/v), ref. <i>Ecoinvent v.3.5</i>	kg/m ³	9.22 10 ⁻⁴
Quantidade específica de NaClO (15% w/v), ref. <i>Ecoinvent v.3.5</i> (f.e. UF)	kg/m ³	1.54 10 ⁻²
Quantidade específica de NaClO(15% w/v), ref. <i>Ecoinvent v.3.5</i> (f.e. NF)	kg/m ³	1.15 10 ⁻¹
Quantidade água para a diluição de (NaClO) 15% w/w	kg/ano	118
Quantidade específica de água para a diluição NaClO 15% w/w, ref. <i>Ecoinvent v.3.5</i>	kg/m ³	1.42 10 ⁻⁴
Quantidade específica de água para a diluição, ref. <i>Ecoinvent v.3.5</i> (f.e. UF)	kg/m ³	2.36 10 ⁻³
Quantidade específica de água para a diluição, ref. <i>Ecoinvent v.3.5</i> (f.e. UF+ NF)	kg/m ³	1.77 10 ⁻²

iii.c) Hidróxido de Sódio (NaOH)

Concentração NaOH usado unidade piloto: 32% w/v

Concentração NaOH no processo *Ecoinvent v.3.5*: 50% w/v

Tabela A.10 - Cálculo da quantidade específica de hidróxido de sódio (NaOH) referida aos processos presentes na base de dados Ecoinvent v.3.5 a partir das concentrações e quantidades de NaOH reais usadas nas unidades piloto durante os ensaios experimentais vida

Parâmetro	Unidade	Valor
UF		
Quantidade NaOH (32% w/v) anual	kg/a	8,01
Quantidade de NaOH presente em NaOH (32% w/v)	kg/a	2,56
Quantidade de água presente em NaOH (32% w/v)	kg/a	5,45
Hp- Quantidade de soluto em NaOH (50% w/v) (Ecoinvent 3.5)	kg/a	2,56
Quantidade de NaOH (50% w/v)	kg/ano	5,13
Quantidade de água presente em NaOH (50% w/v)	kg/ano	2,56
Quantidade específica de NaOH (50% w/v), ref. Ecoinvent v.3.5	kg/m ³	3,05·10 ⁻⁶
Quantidade específica de NaOH (50% w/v), ref. Ecoinvent v.3.5 (f.e UF)	kg/m ³	5,08·10 ⁻⁵
Quantidade água para a diluição de NaOH (50% w/v), ref. Ecoinvent v.3.5	kg/ano	2,88
Quantidade específica de água para a diluição de NaOH (50% w/v), ref. Ecoinvent v.3.5	kg/m ³	3,43·10 ⁻⁶
Quantidade específica de água para a diluição, ref. Ecoinvent v.3.5 (f.e UF)	kg/m ³	5,72·10 ⁻⁵

ANEXO V – RESULTADOS DO IMPACTO AMBIENTAL

Tabela A.11 – Resultados de impacto ambiental segundo método USETox (Recommended + Interim). Todos os valores são referidos à UF (1m³ efluente secundário)

Tratamento	Categoria de Impacto	Compartimento de Emissão	Valor	Unidade
FA+OZ	Toxicidade Humana, Cancerígena	Solo Agrícola	2,908E-08	casos
	Ecotoxicidade Água Doce		9,318E+03	PAF.m ³ .dia
	Toxicidade Humana, Valor Agregado		0,000E+00	casos
	Toxicidade Humana, Não Cancerígena		1,729E-07	casos
	Ecotoxicidade Água Doce	Oceano	8,158E+03	PAF.m ³ .dia
	Toxicidade Humana, Cancerígena		2,324E-08	casos
	Toxicidade Humana, Não Cancerígena		1,442E-07	casos
	Toxicidade Humana, Valor Agregado		2,143E-11	casos
FA+UV	Toxicidade Humana, Cancerígena	Solo Agrícola	3,470E-10	casos
	Ecotoxicidade Água Doce		1,082E+02	PAF.m ³ .dia
	Toxicidade Humana, Valor Agregado		7,409E-12	casos
	Toxicidade Humana, Não Cancerígena		6,699E-09	casos
	Toxicidade Humana, Cancerígena	Oceano	3,468E-10	casos
	Ecotoxicidade Água Doce		1,082E+02	PAF.m ³ .dia
	Toxicidade Humana, Valor Agregado		9,508E-11	casos
	Toxicidade Humana, Não Cancerígena		5,744E-09	casos
UF	Toxicidade Humana, Cancerígena	Solo Agrícola	1,178E-08	casos
	Ecotoxicidade Água Doce		3,350E+03	PAF.m ³ .dia
	Toxicidade Humana, Valor Agregado		6,403E-12	casos
	Toxicidade Humana, Não Cancerígena	Oceano	6,520E-08	casos
	Toxicidade Humana, Cancerígena		1,178E-08	casos
	Ecotoxicidade Água Doce		3,350E+03	PAF.m ³ .dia
Toxicidade Humana, Valor Agregado		6,403E-12	casos	

Tabela A.11- (Conclusão).

Tratamento	Categoria de Impacto	Compartimento de Emissão	Valor	Unidade
UF	Toxicidade Humana, Não Cancerígena	Oceano	6,520E-08	casos
	Toxicidade Humana, Cancerígena		1,593E-07	casos
	Ecotoxicidade Água Doce	Solo Agrícola	4,442E+04	PAF.m ³ . dia
	Toxicidade Humana, Valor Agregado		0,000E+00	casos
UF+NF	Toxicidade Humana, Não Cancerígena		9,050E-07	casos
	Toxicidade Humana, Cancerígena		1,593E-07	casos
	Ecotoxicidade Água Doce	Oceano	4,442E+04	PAF.m ³ . dia
	Toxicidade Humana, Valor Agregado		0,000E+00	casos
	Toxicidade Humana, Não Cancerígena		9,050E-07	casos

ANEXO VI – CONTRIBUIÇÕES DOS PROCESSOS

Tabela A 12 - Contribuições dos processos associadas aos processos, segundo método USETox (Recommended + Interim)

Tratamento	Categoria de Impacto	Compartimento de Emissão	Contribuição (%)	Processo	Valor	Unidade	
FA+OZ	Ecotoxicidade Água Doce	Solo Agrícola	100%	Mercado para instalação de telhado inclinado fotovoltaico, 3kWp	9,32E+03	PAF.m ³ .dia	
			0,00%	Mercado de águas residuais, de residência	1,47E-01		
			0,00%	Mercado de água da torneira	8,34E-02		
		Oceano	100%	Mercado para eletricidade, baixa voltagem - PT	8,16E+03		
	Toxicidade Humana, Cancerígena	Solo Agrícola	100%	Produção de eletricidade, fotovoltaica, 3kWp	2,91E-08		
		Oceano	100%	Mercado para eletricidade, baixa voltagem - PT	2,32E-08		
	Toxicidade Humana, Não Cancerígena	Solo Agrícola	100%	Produção de eletricidade, fotovoltaica, 3kWp	1,73E-07	casos	
		Oceano	100%	Mercado para eletricidade, baixa voltagem - PT	1,44E-07		
		Toxicidade ~ Humana, Valor Agregado	Oceano	100%	Tratamento Terciário	2,14E-11	
	FA+UV	Ecotoxicidade Água Doce	Solo Agrícola	99,4%	Mercado para eletricidade, baixa voltagem - PT	1,07E+02	PAF.m ³ .dia
0,62%				Mercado para lâmpada ultravioleta	6,73E-01		
Oceano			99,4%	Mercado para eletricidade, baixa voltagem - PT	1,07E+02		
			0,62%	Mercado para lâmpada ultravioleta	6,73E-01		

Tabela A 12- (Continuação).

Tratamento	Categoria de Impacto	Compartimento de Emissão	Contribuição (%)	Processo	Valor	Unidade
FA+UV	Toxicidade Humana, Cancerígena	Solo Agrícola	88,2%	Mercado para eletricidade, baixa voltagem - PT	3,06E-10	casos
			11,7%	Mercado para lâmpada ultravioleta	4,05E-11	
		Oceano	88,3%	Mercado para eletricidade, baixa voltagem - PT	3,06E-10	
			11,7%	Mercado para lâmpada ultravioleta	4,05E-11	
	Toxicidade Humana, Não Cancerígena	Solo Agrícola	56,9%	Mercado para lâmpada ultravioleta	3,81E-09	
			28,4%	Mercado para eletricidade, baixa voltagem - PT	1,90E-09	
		Oceano	66,4%	Mercado para lâmpada ultravioleta	3,81E-09	
			33,1%	Mercado para eletricidade, baixa voltagem - PT	1,90E-09	
	Toxicidade Humana, Valor Agregado	Solo Agrícola	100%	Tratamento Terciário	7,41E-12	
		Oceano	100%	Tratamento Terciário	9,51E-11	
UF	Ecotoxicidade Água Doce	Solo Agrícola	81,2%	Mercado para eletricidade, baixa voltagem - PT	2,72E+03	PAF.m ³ .dia
			18,2%	Mercado para ácido cítrico	6,09E+02	
			0,36%	Mercado para módulo de ultrafiltração	1,19E+01	
			0,12%	Produção Hipoclorito Sódio, produto em solução a 15%	3,86E+00	
			0,11%	Mercado para Hidróxido de Sódio, em solução a 50%	3,54E+00	
			0,010%	Mercado para água, ultrapura	4,71E-01	

Tabela A 12- (Continuação).

Tratamento	Categoria de Impacto	Compartimento de Emissão	Contribuição (%)	Processo	Valor	Unidade
UF	Ecotoxicidade Água Doce	Oceano	81,2%	Mercado para eletricidade, baixa voltagem - PT	2,72E+03	PAF.m ³ .dia
			18,2%	Mercado para ácido cítrico	6,09E+02	
			0,36%	Mercado para módulo de ultrafiltração	1,19E+01	
			0,12%	Mercado para Hipoclorito de Sódio, em solução a 15%	3,87E+00	
			0,11%	Mercado para Hidróxido de Sódio, em solução a 50%	3,54E+00	
			0,01%	Mercado para água, ultrapura	4,71E-01	
	Toxicidade Humana, Cancerígena	Solo Agrícola	65,8%	Mercado para eletricidade, baixa voltagem - PT	7,75E-09	casos
			32,9%	Mercado para ácido cítrico	3,88E-09	
			0,79%	Mercado para módulo de ultrafiltração	9,33E-11	
			0,20%	Produção Hipoclorito Sódio, produto em solução a 15%	2,34E-11	
		Oceano	0,20%	Mercado para Hidróxido de Sódio, em solução a 50%	2,30E-11	
			0,05%	Mercado para água, ultrapura	5,45E-12	
			65,8%	Mercado para eletricidade, baixa voltagem - PT	7,75E-09	
			32,9%	Mercado para ácido cítrico	3,88E-09	
Oceano	0,79%	Mercado para módulo de ultrafiltração	9,33E-11			
	0,20%	Mercado para Hipoclorito de Sódio, em solução a 15%	2,34E-11			
	0,20%	Mercado para Hidróxido de Sódio, em solução a 50%	2,30E-11			
	0,050%	Mercado para água, ultrapura	5,45E-12			

Tabela A 12- (Continuação).

Tratamento	Categoria de Impacto	Compartimento de Emissão	Contribuição (%)	Processo	Valor	Unidade	
UF	Toxicidade Humana, Não Cancerígena	Solo Agrícola	73,8%	Mercado para eletricidade, baixa voltagem - PT	4,81E-08	casos	
			24,3%	Mercado para ácido cítrico	1,58E-08	casos	
		Toxicidade Humana, Não Cancerígena	Solo Agrícola	0,590%	Mercado para módulo de ultrafiltração	3,88E-10	casos
				0,230%	Produção Hipoclorito Sódio, produto em solução a 15%	1,48E-10	casos
	0,107%			Mercado para Hidróxido de Sódio, em solução a 50%	1,13E-10	casos	
	0,030%			Mercado para água, ultrapura	1,83E-11	casos	
	74,5%			Mercado para eletricidade, baixa voltagem - PT	4,81E-08	casos	
	24,5%			Mercado para ácido cítrico	1,58E-08	casos	
	Toxicidade Humana, Valor Agregado	Oceano	0,60%	Mercado para módulo de ultrafiltração	3,88E-10	casos	
			0,23%	Mercado para Hipoclorito de Sódio, em solução a 15%	1,48E-10	casos	
			0,17%	Mercado para Hidróxido de Sódio, em solução a 50%	1,13E-10	casos	
			0,030%	Mercado para água, ultrapura	1,83E-11	casos	
	UF+NF	Ecotoxicidade Água Doce	Solo Agrícola	100%	Tratamento Terciário	6,40E-12	casos
			Oceano	100%	Tratamento Terciário	9,51E-11	casos
Solo Agrícola			79,9%	Mercado para eletricidade, baixa voltagem - PT	3,55E+04	PAF.m ³ .dia	
			10,3%	Mercado para ácido cítrico	4,57E+03	PAF.m ³ .dia	
			6,53%	Mercado para Hipoclorito de Sódio, em solução a 15%	2,90E+03	PAF.m ³ .dia	
		3,26%	Mercado para módulo de ultrafiltração	1,45E+03	PAF.m ³ .dia		

Tabela A 12- (Continuação).

Tratamento	Categoria de Impacto	Compartimento de Emissão	Contribuição (%)	Processo	Valor	Unidade
UF+NF	Ecotoxicidade Água Doce	Solo Agrícola	0,060%	Mercado para Hidróxido de Sódio, em solução a 50%	2,65E+01	PAF.m ³ .dia
			0,010%	Mercado para água, ultrapura	3,54E+00	PAF.m ³ .dia
		Oceano	79,9%	Mercado para eletricidade, baixa voltagem - PT	3,55E+04	PAF.m ³ .dia
			10,3%	Mercado para ácido cítrico	4,57E+03	PAF.m ³ .dia
	Ecotoxicidade Água Doce	Oceano	6,53%	Mercado para Hipoclorito de Sódio, em solução a 15%	2,90E+03	PAF.m ³ .dia
			3,26%	Mercado para módulo de ultrafiltração	1,45E+03	PAF.m ³ .dia
			0,060%	Mercado para Hidróxido de Sódio, em solução a 50%	2,65E+01	PAF.m ³ .dia
			0,010%	Mercado para água, ultrapura	3,54E+00	PAF.m ³ .dia
			63,4%	Mercado para eletricidade, baixa voltagem - PT	1,01E-07	casos
	Toxicidade Humana, Cancerígena	Solo Agrícola	18,3%	Mercado para ácido cítrico	2,91E-08	casos
			11,0%	Mercado para Hipoclorito de Sódio, em solução a 15%	1,76E-08	casos
			7,11%	Mercado para módulo de ultrafiltração	1,13E-08	casos
			0,11%	Mercado para Hidróxido de Sódio, em solução a 50%	1,73E-10	casos
		Oceano	0,030%	Mercado para água, ultrapura	4,09E-11	casos
			63,4%	Mercado para eletricidade, baixa voltagem - PT	1,01E-07	casos
			18,3%	Mercado para ácido cítrico	2,91E-08	casos
11,0%			Mercado para Hipoclorito de Sódio, em solução a 15%	1,76E-08	casos	
		7,11%	Mercado para módulo de ultrafiltração	1,13E-08	casos	

Tabela A 12- (Conclusão).

Tratamento	Categoria de Impacto	Compartimento de Emissão	Contribuição (%)	Processo	Valor	Unidade
UF+NF	Toxicidade Humana, Cancerígena	Oceano	0,110%	Mercado para Hidróxido de Sódio, em solução a 50%	1,73E-10	casos
			0,030%	Mercado para água, ultrapura	4,09E-11	casos
		Solo Agrícola	69,3%	Mercado para eletricidade, baixa voltagem - PT	6,27E-07	casos
			13,1%	Mercado para ácido cítrico	1,19E-07	casos
			12,3%	Mercado para Hipoclorito de Sódio, em solução a 15%	1,11E-07	casos
			5,20%	Mercado para módulo de ultrafiltração	4,71E-08	casos
	Toxicidade Humana, Não Cancerígena	Solo Agrícola	0,090%	Mercado para Hidróxido de Sódio, em solução a 50%	8,45E-10	casos
			0,020%	Mercado para água, ultrapura	1,37E-10	casos
		Oceano	69,3%	Mercado para eletricidade, baixa voltagem - PT	6,27E-07	casos
			13,1%	Mercado para ácido cítrico	1,19E-07	casos
			12,3%	Mercado para Hipoclorito de Sódio, em solução a 15%	1,11E-07	casos
			5,20%	Mercado para módulo de ultrafiltração	4,71E-08	casos
	Oceano	0,090%	Mercado para Hidróxido de Sódio, em solução a 50%	8,45E-10	casos	
		0,020%	Mercado para água, ultrapura	1,37E-10	casos	

