

Remoção de contaminantes emergentes Os desafios da Águas do Centro Litoral, S.A.



Conferência Final Proyecto NOR-WATER

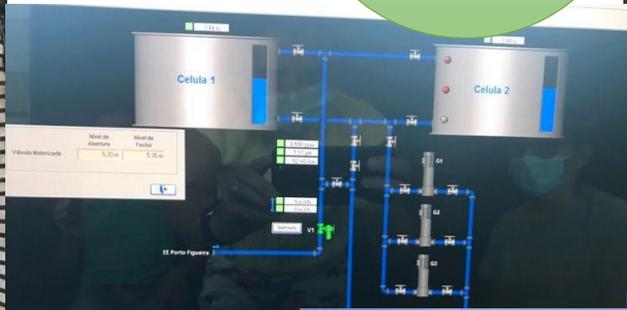
Sandra Jorge
15 de março de 2022

Remoção de contaminantes emergentes Um desafio de I&D

Consumidora



ETA



R. Morrison · R. Boyd

QUÍMICA ORGÂNICA

16.ª Edição



FUNDAÇÃO CALOUSTE GULBENKIAN
Serviço de Educação e Bolsas

Química

ETAR



Gestora de resíduos



ID

Remoção de
contaminantes
emergentes
Um desafio de
I&D

PONTO PRÉVIO

Qual o nível de
remoção de C, N e P
nas nossas ETAR?

Nível de qualidade
de serviço é
equivalente para a
globalidade do país?

Como tratamos os
efluentes
hospitalares?

Como tratamos as
afluências
indevidas?

Como tratamos os
nossos efluentes
industriais?

Toda a população
está servida de
saneamento básico?

Qual o destino que
damos às lamas das
nossas ETAR?

Qual o nosso nível
de controlo das
perdas de água?

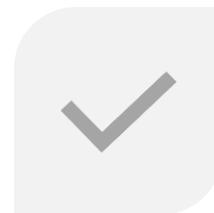




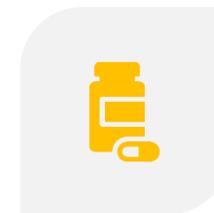
OS NOSSOS HÁBITOS



COMO ESCOLHEMOS OS
PRODUTOS DE LIMPEZA?



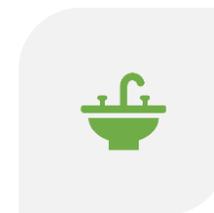
COMO ESCOLHEMOS OS
NOSSOS COSMÉTICOS ?



QUE DESTINO DAMOS AOS
MEDICAMENTOS FORA DE
USO ?



EM QUE MOMENTO DA
DOENÇA PENSAMOS EM
POLUENTES EMERGENTES?



COMO REAGIMOS QUANDO
UM DETERGENTE NÃO FAZ
ESPUMA AO LAVAR?

Porque devem as entidades gestoras preocupar-se com um problema que efetivamente ainda não o é?

Quais os compostos estudados? Porquê esses?

Quais os compostos a monitorizar? Que critérios?

Quais os métodos de monitorização? São exequíveis?

As ETAR e as ETA estão dimensionadas para tratar este tipo de poluentes?

Qual o tipo de tratamento mais eficaz para a remoção deste tipo de poluente? É escalável?

Há estudos de toxicidade?

Há valores caracterização de risco?

Qual o efeito da exposição a longo termo de concentrações baixas destes compostos?

Quais os impactes na saúde humana?

Qual o efeito resultante da mistura destes compostos?

Se ignorarmos o que problema ele deixará de existir?



Preparar o futuro
Agindo no presente

PROATIVIDADE

Capacidade de prever algo ou fazer com que algo aconteça, tomando a iniciativa (Infopedia)

Que não se baseia na reação a algo, mas que toma a iniciativa da ação.
Que age antecipadamente (Priberam)

Avaliar a presença dos contaminantes emergentes em ETA e ETAR

Avaliar o risco

Melhoria das barreiras, otimizando os processos de tratamento já existentes

Avaliação da viabilidade de implementação de tecnologias de tratamento mais avançadas

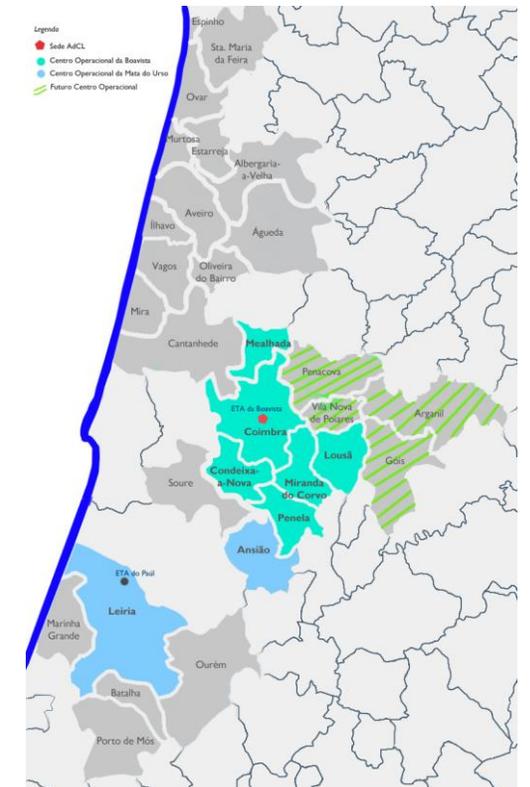
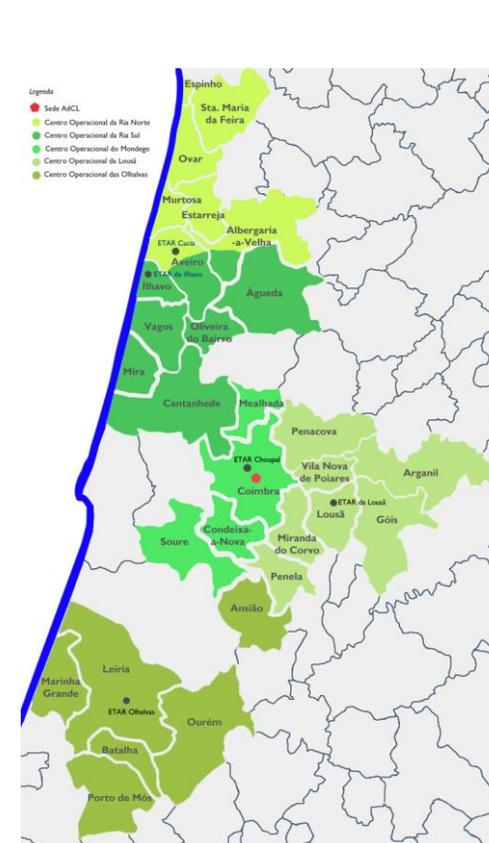
Os desafios e projetos das águas do Centro Litoral

67	870	159	2	194
Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR)	km de emissários	Estações elevatórias (EE)	Emissários submarinos	mil m ³ de efluente tratado diariamente



São as ETAR uma fonte de poluição ?

“A eficiência de remoção de produtos farmacêuticos em estações de tratamento de águas residuais (ETARs) é incompleta, resultando numa descarga contínua de produtos farmacêuticos no meio ambiente e alguns desses compostos passam por essas ETAR quase intactos e outros apresentam uma eficiência de remoção próxima de 100%”



1.º FASE

O estudo avaliou a presença de 32 compostos farmacêuticos ao longo do rio Lis (da nascente até à Foz, montante e jusante de duas ETAR)

2.º FASE - REWATER PROJECT

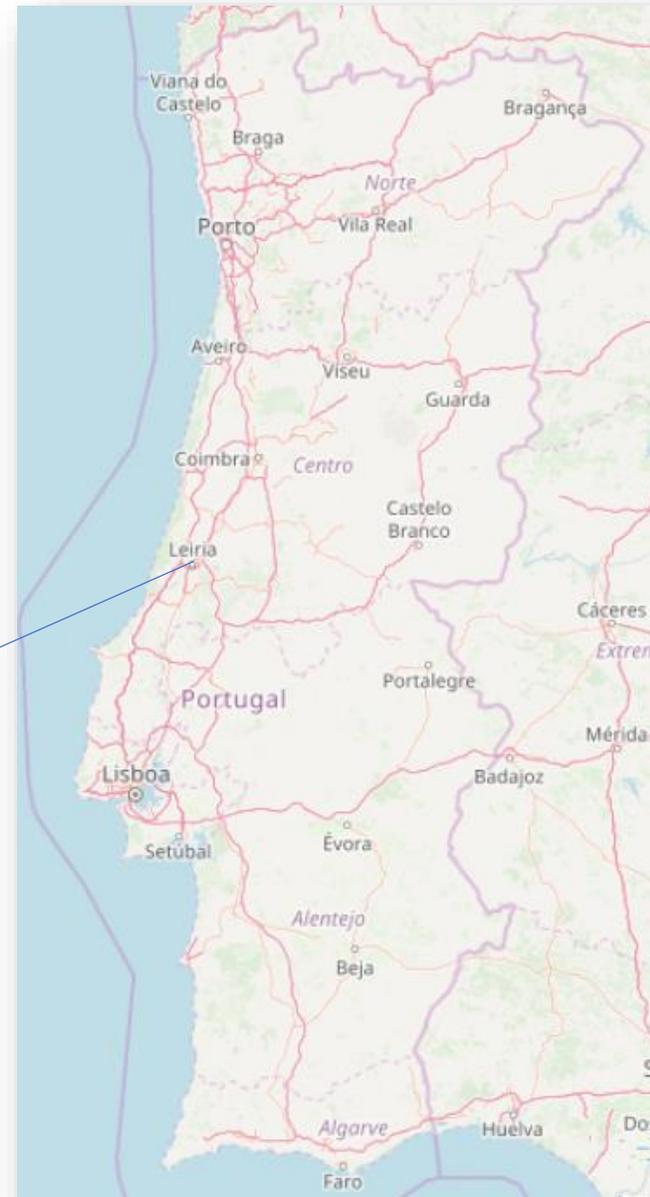
REWATER

Water JPI

O número de compostos farmacêuticos foi de 83 e o estudo focou-se no processo de tratamento da ETAR do Coimbrão



LOCALIZAÇÃO GEOGRÁFICA



Presence of pharmaceuticals in the Lis river (Portugal): Sources, fate and seasonal variation

Paula Paíga ^a, Lúcia H.M.L.M. Santos ^{a,*}, Sandra Ramos ^b, Sandra Jorge ^c, Jaime Gabriel Silva ^{c,d}, Cristina Delerue-Matos ^a

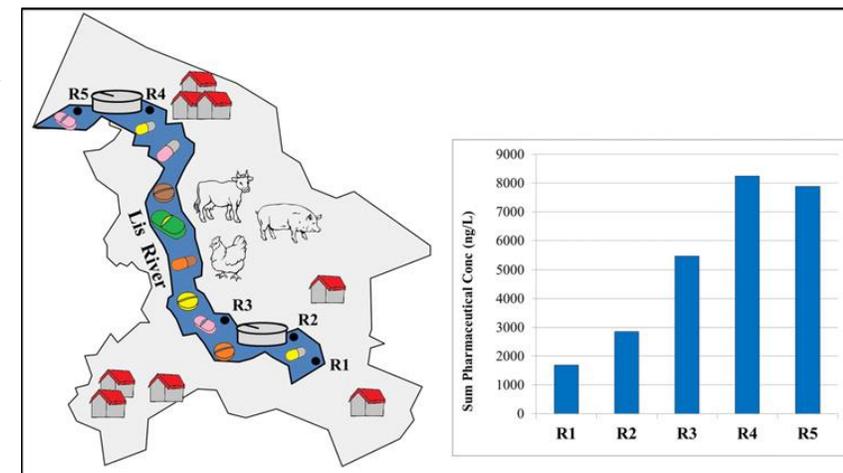


Table 1

Characterization of the studied wastewater treatment plants (WWTPs).

	Population equivalent (designed)	Population equivalent (served in 2014)	Average flow rate (m ³ /day)	Wastewater treated	Treatment	HRT (h)	SRT (d)
WWTP 1 (Olhalvas)	49,351	21,726	6250	Domestic	Primary and secondary using conventional activated sludge	12.5	16.4
WWTP 2 (Coimbrão)	248,685	110,131	37,997	Domestic, hospital effluents, piggeries effluents, landfill leachate	Primary and secondary using conventional activated sludge	25	18

HRT – Hydraulic retention time; SRT – Sludge retention time.

O ESTUDO

Foram analisados um total de 91 amostras de água do rio Lis e de afluente e efluente das ETAR em estudo, para deteção de compostos farmacêuticos e alguns dos seus metabolitos.

Antibióticos

Sulfamethoxazole
Sulfamethazine
Sulfamethoxypyridazine
Sulfadimethoxine
Sulfadiazine
Sulfapyridine
Ciprofloxacin
Enrofloxacin
Azithromycin
Clarithromycin
Trimethoprim
Ofloxacin

Psicofármacos

Citalopram
Venlafaxine
Carbamazepine
Trazodone
Diazepam
Sertraline
Norfluoxetine
10, 11-Epoxy carbamazepine
Fluoxetine
Paroxetine

Anti-inflamatórios/Analgésicos

Ibuprofen
Hydroxyibuprofen
Carboxyibuprofen
Acetaminophen
Naproxen
Ketoprofen
Nimesulide
Acetylsalicylic acid
Salicylic acid
Diclofenac

RESULTADOS PONTO MAIS A MONTANTE DO RIO LIS

- Na amostras de água colhidas nas proximidades da nascente do rio foram detetados 5 produtos farmacêuticos e 1 metabolito em todas as amostras recolhidas;
- A presença de fármacos no ponto mais a montante do rio Lis pode ser justificado pelo facto de parte da população envolvente do Lis rio não ser à data servido de saneamento básico, sendo as águas residuais encaminhadas para fossas sépticas;
- Por outro lado como esta bacia hidrográfica está localizada em uma área calcária que favorece a infiltração de água, as águas residuais da população da envolvente podem estar a infiltrar-se no solo, atingindo o rio Lis, contaminando seu curso de água, até mesmo nas proximidades da nascente;
- O impacto das águas residuais não tratadas na proximidade da nascente do rio Lis é suportado pela detecção do metabolito humano do ibuprofeno (hidroxibuprofeno).



Composto Farmacêutico	Ponto mais a montante do Rio Lis		
	Concentração (ng/L)		Frequência de detecção (%)
	Min	Max	
Antibióticos			
Azitromicina	n.d.	16,2	9
Psicofármacos			
Carbamazepina	25,5	36,5	100
Fluoxetina	2,01	10	100
Sertalina	n.d.	<MDL	55
Venlafaxina	n.d.	<MDL	18
10,11-Epoxy carbamazepina	n.d.	33,7	18
Anti-inflam. / Analgésicos			
Acetaminofeno	<MDL	47	100
Ácido Salicílico	35,6	95,4	100
Ibuprofeno	<MDL	<MDL	100
Hidroxiibuprofeno	n.d.	318	73
Ketoprofeno	<MDL	52,1	

Tabela 1.2. Eficiência de remoção de dez fármacos de diferentes classes em estações de tratamento de efluentes.

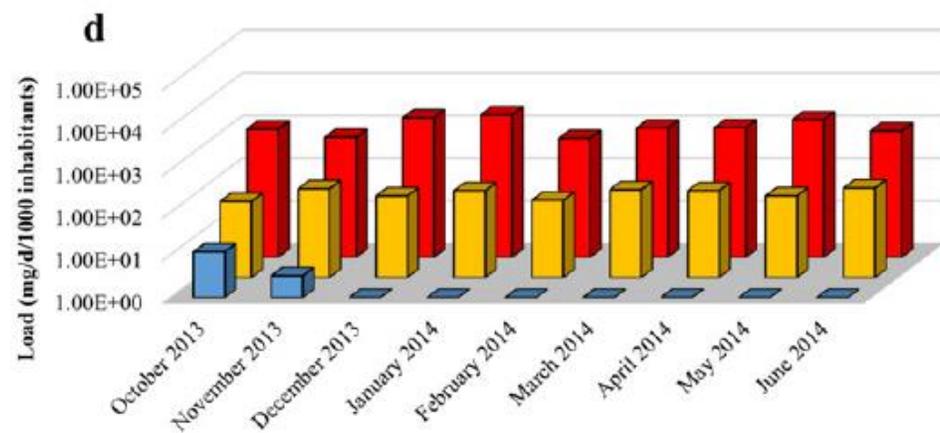
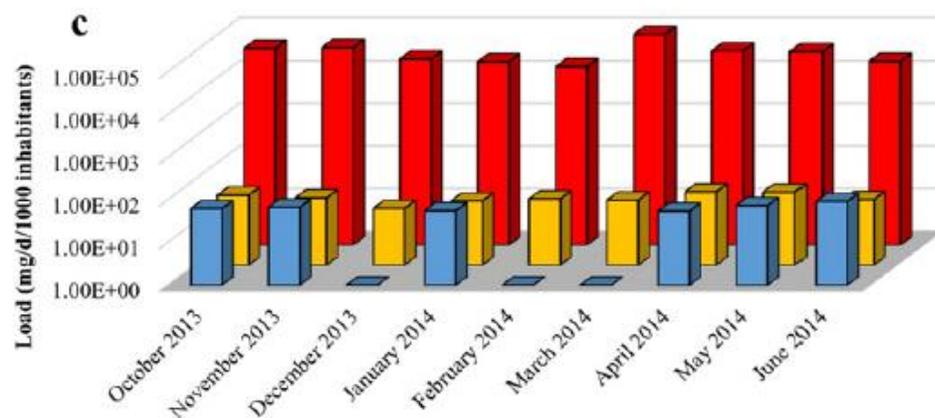
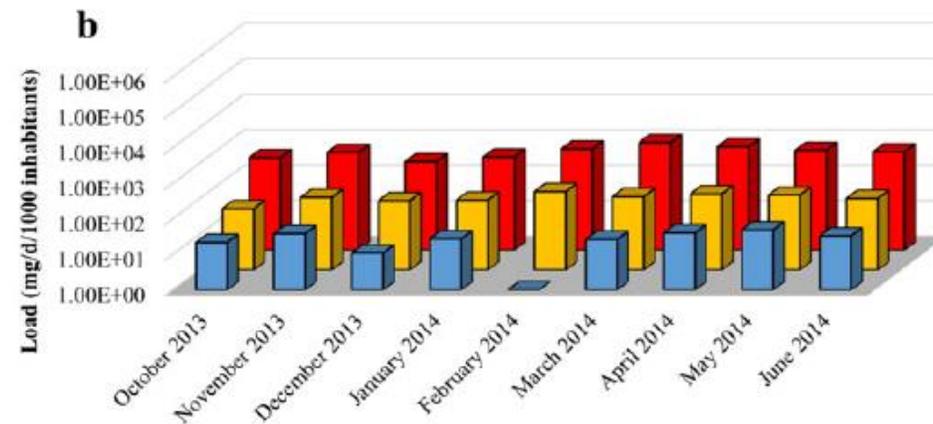
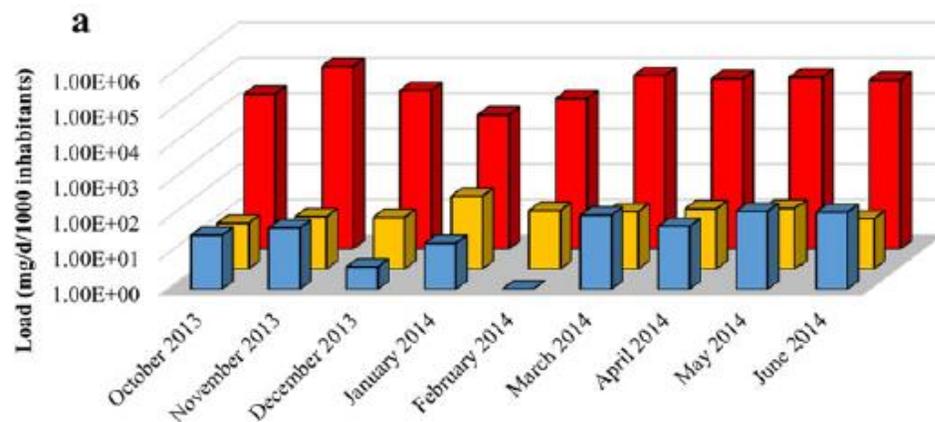
Fármaco	Influente (ng L ⁻¹)	Efluente (ng L ⁻¹)	Remoção (%)	Fonte
Atenolol	1220	594	51	[20]
	2224	274	88	[35]
Carbamazepina	460	510	-11	[36]
	90	91	-1	[37]
Ciprofloxacina	410	65	84	[35]
	600	22	96	[38]
Citalopram	83	73	12	[35]
	133	280	-111	[20]
Diclofenaco	288	309	-7	[35]
	436	376	14	[39]
Fluoxetina	31	16	48	[40]
	23	28	-22	[39]
Genfibrozila	1009	184	82	[35]
	5120	1018	80	[39]
Ibuprofeno	2488	114	95	[37]
	8600	510	94	[38]
Valsartan	100	90	10	[39]
	1511	99	93	[35]
Venlafaxina	290	280	3	[35]
	415	480	-16	[20]

RESULTADOS

❑ **No caso dos psicofármacos não foi registada nenhuma remoção nas ETAR estudadas.** Este facto pode acontecer devido a diferentes fatores como, por exemplo, produtos farmacêuticos excretados como conjugados que podem ser clivados por enzimas durante o processo de tratamento de efluentes, convertendo-os novamente em a forma do composto original.

❑ Estes dados estão de acordo com dados publicados anteriormente, onde baixa ou mesmo ausência de remoção de psicofármacos como o **antiepiléptico carbamazepina** ou os **antidepressivos venlafaxina e fluoxetina** foram descritas. Outros fatores que devem ser considerados são a libertação gradual de psicofármacos que poderiam ser adsorvidas na lama durante o tratamento biológico, levando a um aumento desses compostos nos efluentes da ETAR e, conseqüentemente, a uma taxa de remoção negativa.

RESULTADOS EFICIÊNCIAS DE REMOÇÃO



■ Antibiotics ■ Psychiatric drugs ■ NSAIDs/analgesics

Carga mássica (mg/d/1000 habitantes) - a – Afluente ETAR de Olhalvas, b – Efluente ETAR de Olhalvas; c- Afluente ETAR de Coimbra; d - Efluente ETAR de Coimbra

AVALIAÇÃO DE RISCO AMBIENTAL

Presence of pharmaceuticals in the Lis river (Portugal): Sources, fate and seasonal variation



Paula Paíga^a, Lúcia H.M.L.M. Santos^{a,*}, Sandra Ramos^b, Sandra Jorge^c,
Jaime Gabriel Silva^{c,d}, Cristina Delerue-Matos^a

Uma vez que foi comprovada a presença de fármacos e alguns dos os seus metabolitos no rio Lis e também nos efluentes da ETAR, foi avaliado o risco que podem representar para os organismos aquáticos a nível ambiental.

Foram considerados três níveis tróficos diferentes (peixes, daphnias e algas) de modo abranger a maior diversidade de espécies que estão presentes no ecossistema natural.



As descobertas deste estudo evidenciam a necessidade de novos estudos abrangendo diferentes compartimentos ambientais (água, sedimentos e biota), de modo a de avaliar a distribuição de produtos farmacêuticos e seus metabólitos no meio ambiente, bem como para prever seu possível impacto em organismos não-alvo e, em última instância, para a saúde humana.

Presence of pharmaceuticals in the Lis river (Portugal): Sources, fate and seasonal variation



Paula Paíga^a, Lúcia H.M.L.M. Santos^{a*}, Sandra Ramos^b, Sandra Jorge^c, Jaime Gabriel Silva^{cd}, Cristina Delerue-Matos^a

Para reflexão !!!!!

- ❑ A presença de fármacos de consumo humano como bem como os metabolitos, juntamente com a caracterização do área envolvente do rio Lis contribuiu para identificar a infiltração de águas residuais não tratadas de fossas sépticas como outra fonte de contaminação do rio Lis.
- ❑ A pecuária tem presença marcante na envolvente do rio Lis, principalmente suiniculturas. **Foi observada a presença de sulfametazina, um antibiótico veterinário, no rio , tendo a sua concentração aumentado ao longo do curso de água, tendo o maior concentração (123 ng/L) a jusante da ETAR de Coimbrão, perto de foz do rio.**
- ❑ Este antibiótico nunca foi encontrado em afluentes ou efluentes da ETAR, por isso associa-se a sua entrada no curso de água pode ser devido ao seu uso na atividade suinícola e aplicação de efluentes suinícolas brutos em campos agrícolas, lixiviando a sulfametazina para o rio Lis. A presença de sulfametazina em estrume e solos corrigidos por € como seu escoamento para as linhas de água são referidos na bibliografia.



Assessment of 83 pharmaceuticals in WWTP influent and effluent samples by UHPLC-MS/MS: Hourly variation

Paula Paíga^a, Manuela Correia^{a,*}, Maria João Fernandes^{a,b}, Ana Silva^{a,b}, Manuela Carvalho^a, Joana Vieira^c, Sandra Jorge^c, Jaime Gabriel Silva^{d,e}, Cristina Freire^f, Cristina Delerue-Matos^a

^a REQUIMTE/LAQV, Instituto Superior de Engenharia do Porto, Instituto Politécnico do Porto, Rua Dr. Ant3nio Bernardino de Almeida, 431, 4249-015 Porto, Portugal

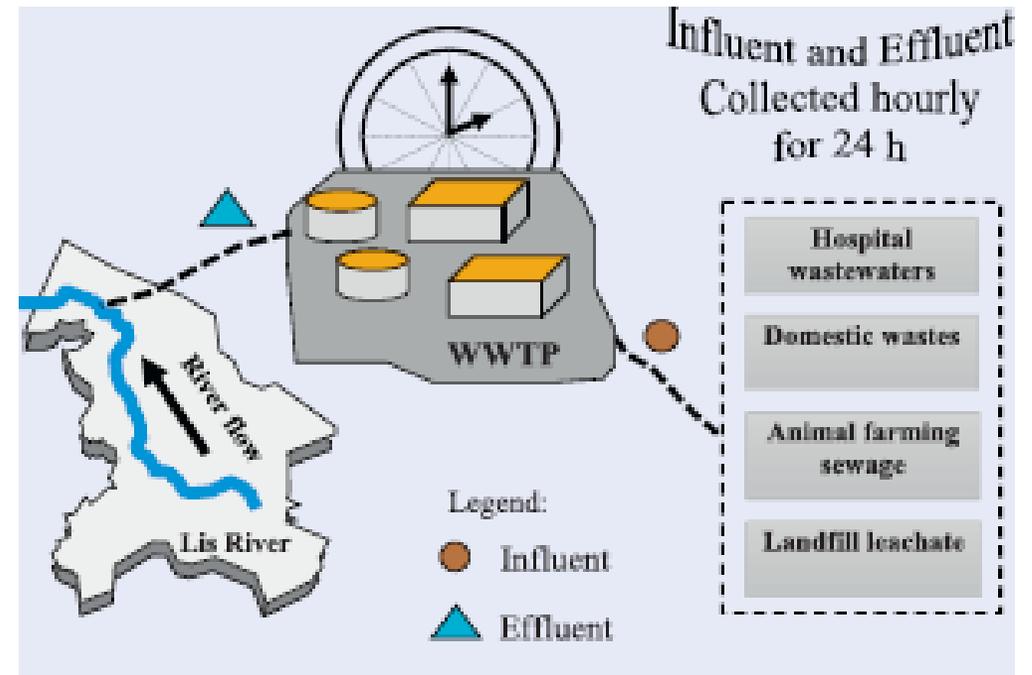
^b IIT/LTA - Instituto de Investigaciones Tecnol3gicas, Universidad de Santiago de Compostela, E-15782 Santiago de Compostela, Spain

^c 3guas do Centro Litoral, SA, Grupo 3guas de Portugal, ETA da Boavista, Avenida Dr. Lu3s Albuquerque, 3030-410 Coimbra, Portugal

^d 3guas de Santo Andr3, Cerca da 3gua, Rua dos Cravos, 7500-130 V3a Nova de Santo Andr3, Portugal

^e Departamento de Engenharia Civil, Instituto Superior de Engenharia do Porto, Instituto Politécnico do Porto, Porto, Portugal

^f REQUIMTE/LAQV, Department of Chemistry and Biochemistry, Faculty of Sciences, University of Porto, 4169-007 Porto, Portugal



REWATER



- Para avaliar o perfil de contaminação de afluentes e efluentes ao longo de um dia, um conjunto de **83 fármacos foram avaliados na ETAR de Coimbrão, nas amostras compostas do afluente e do efluente.**

- **Classes terapêuticas:** anti-inflamatórios não esteroides, analgésicos, antibióticos, ansiolíticos, beta-bloqueadores, laxantes, medicamento antidiabético, antipsicótico, bloqueador dos canais de cálcio, agente hipolipemiante de fibrato, estimulantes, regulador de lipídios e colesterol redução de estatinas, inibidor da bomba de prótons e psicofármacos

- o **objetivo** deste estudo foi estender o número de produtos farmacêuticos compostos analisados anteriormente, usando uma nova campanha de amostragem que teve lugar em junho de 2017.

- Amostras do afluente e o efluente foram recolhidos de hora em hora, durante 24 h, **considerando o tempo de retenção hidráulica da ETAR**

- Foram caracterizados as eficiências de remoção da ETAR e a variação ao longo do dia dos fármacos analisados.



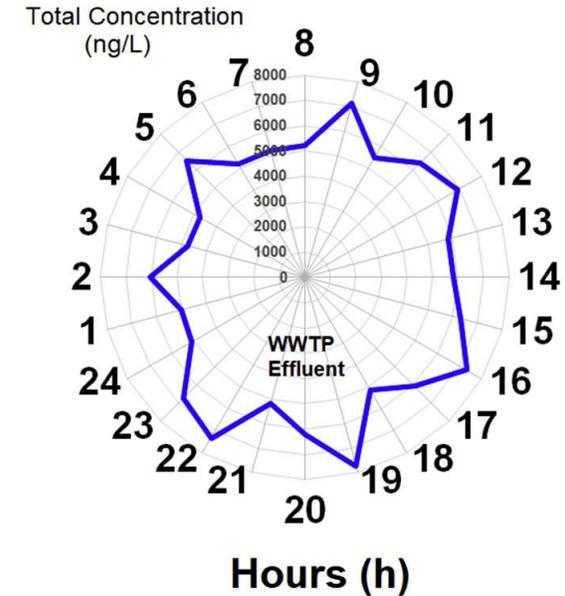
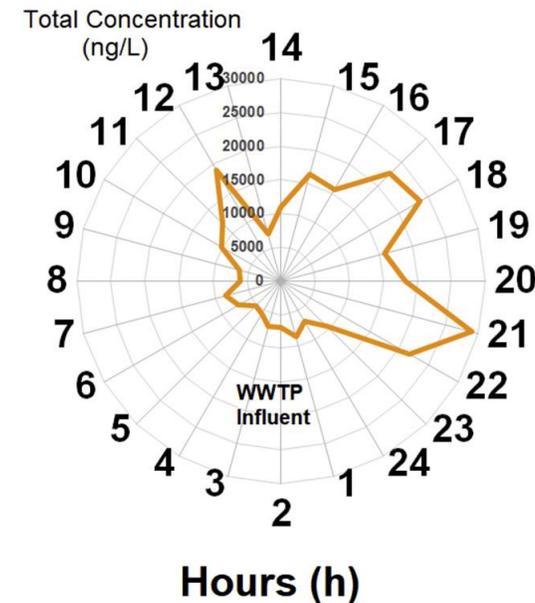
Assessment of 83 pharmaceuticals in WWTP influent and effluent samples by UHPLC-MS/MS: Hourly variation

Paula Paíga^a, Manuela Correia^{a,*}, Maria João Fernandes^{a,b}, Ana Silva^{a,b}, Manuela Carvalho^a, Joana Vieira^c, Sandra Jorge^c, Jaime Gabriel Silva^{a,d}, Cristina Freire^e, Cristina Delerue-Matos^a

^a RIZQIMTELAZQV, Instituto Superior de Engenharia de Porto, Instituto Politécnico do Porto, Rua Dr. António Bernardino de Almeida, 431, 4249-015 Porto, Portugal
^b IITE/LTA - Instituto de Investigaciones Tecnológicas, Universidad de Santiago de Compostela, E-15782 Santiago de Compostela, Spain
^c Águas do Centro Litoral, S.A. Grupo Águas de Portugal, ERM de Beira Interior, Avenida Dr. José Afonso, 3000-010 Coimbra, Portugal
^d Águas de Santo André, Celta do Alentejo, Rua dos Crocos, 7500-130 Vila Nova de Santo André, Portugal
^e Departamento de Engenharia Civil, Instituto Superior de Engenharia de Porto, Instituto Politécnico do Porto, Porto, Portugal
^{*} RIZQIMTELAZQV, Department of Chemistry and Biochemistry, Faculty of Sciences, University of Porto, 4169-007 Porto, Portugal

Diclofenac, ibuprofeno, hidroxibuprofeno, carbamazepina, fluoxetina, venlafaxina, O-desmetilvenlafaxina e gemfibrozil foram os fármacos com frequência de *deteção igual a 100% em ambas as matrizes.*

- A maior concentração total foi verificada entre 15 e 22 horas e a menor concentração foi encontrada no período de 23 a 10 h no manhã para os **afluentes à ETAR**
- **Nos efluentes** da ETAR a concentração ao longo das horas analisadas **é muito consistente**



RESULTADOS GLOBAIS 2 estudos

Composto Farmacêutico	UHPLC-MS/MS						UHPLC-MS/MS		
	Paíga P. et al., 2016 ^a						Paíga P. et al., 2018 ^b		
	ng/L		%	ng/L		%	ng/L		%
	Efluente Olhalvas			Efluente Coimbra			Efluente Coimbra		
	Máx.	Média	% Detecção (9 amostras)	Máx.	Média	% Detecção (9 amostras)	Máx.	Média	% Detecção (24 amostras)
Antibióticos									
Azitromicina	22	< MDL	67	< MDL	< MDL	67	316	257	100
Ciprofloxacina	179	146	56	nd	nd	0	285	250	8
Claritromicina	70	36	44	< MDL	< MDL	44	<MDL		75
Eritromicina									
Sulfametoxazole	73	73	11	68	68	11	114	57	17
Trimetoprim	61	60	22	22	<MDL	33	108	61	25
Anti-inflam. / Analgésicos									
Acetaminofeno	2463	1723	100	4909	2309	100	nd	nd	0
Ácido Salicílico	296	137	100	246	171	100	172	115	67
Diclofenac	165	144	22	724	328	56	2922	1412	100
Ibuprofeno	1097	939	100	3304	2273	100	358	196	100
Hidroxiibuprofeno	359	322	22	780	780	11	577	269	100
Naproxeno	270	51	67	221	37	44	122	66	100
Ketoprofeno	57	29	100	233	20	100	nd	nd	0
Psiquiátricos									
Carbamazepina	245	128	100	242	106	100	1427	1107	100
10,11-Epoxycarbamazepina	88	88	11	63	63	11	<MDL	nd	4
Fluoxetina	34	16	100	30	13	100	79	67	96
Venlafaxina	327	166	100	374	198	100	543	486	100
Anti-dislipidémicos									
Atorvastatina							nd	nd	0
Gemfibrozil							36	27	100

Tratamento de contaminantes emergentes

Um desafio de I&D

E de cooperação entre as entidades gestoras e as instituições de investigação



ENORME DIVERSIDADE
DE COMPOSTOS A
MONITORIZAR/REMOVER

Custo da
Solução/
viabilidade de
implementação
em ETAR

Toxicidade
resultante

Consumo
energético

FORMAÇÃO DE
SUBPRODUTOS



POTENCIAR A
REUTILIZAÇÃO
DE MATERIAIS
ECONOMIA
CIRCULAR

Tratamento de contaminantes emergentes

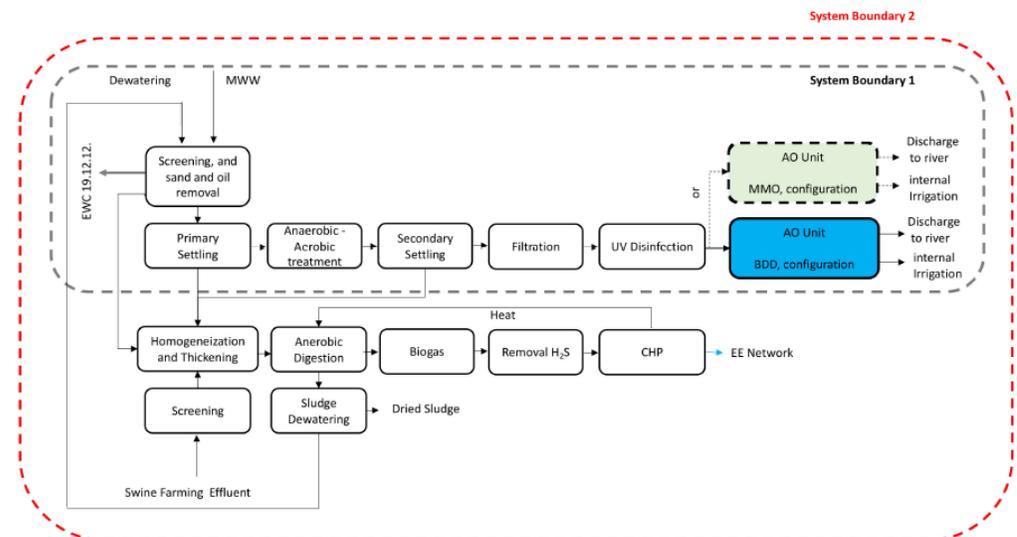
Um desafio para I&D – Trabalhos desenvolvidos

Life Cycle and Economic Analyses of the Removal of Pesticides and Pharmaceuticals from Municipal Wastewater by Anodic Oxidation

Foi avaliada a sustentabilidade ambiental e económica da instalação e operação de uma unidade Oxidação Anódica, como tratamento terciário para Remoção de Pesticidas e compostos farmacêuticos, considerando dois tipos de ânodos, o **Boro-Diamante Dopado (BDD)** e **Óxidos Metálicos Mistos (MMO)**.

Este trabalho deu uma visão abrangente da complexidade das questões ambientais associadas com a presença de Pesticidas e Compostos Farmacêuticos no efluente tratado mostrando como a integração da avaliação do ciclo de vida e da análise económica é fundamental para apoiar

Análise do ciclo de vida e análise económica da remoção de pesticidas e compostos farmacêuticos, na água residual Urbana, com recurso á oxidação anódica



um desafio para I&D – Trabalhos em desenvolvimento

LSRE-LCM Shaking the Present
Shaping the Future

SmartOxidation

Membranas funcionais para oxidação de poluentes emergentes em águas residuais

INL INTERNATIONAL IBERIAN
NANOTECHNOLOGY
LABORATORY

**Smart
Separations**
Portugal

**SRE
CM** LABORATORY OF SEPARATION AND REACTION ENGINEERING
LABORATORY OF CATALYSIS AND MATERIALS

U. PORTO
FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

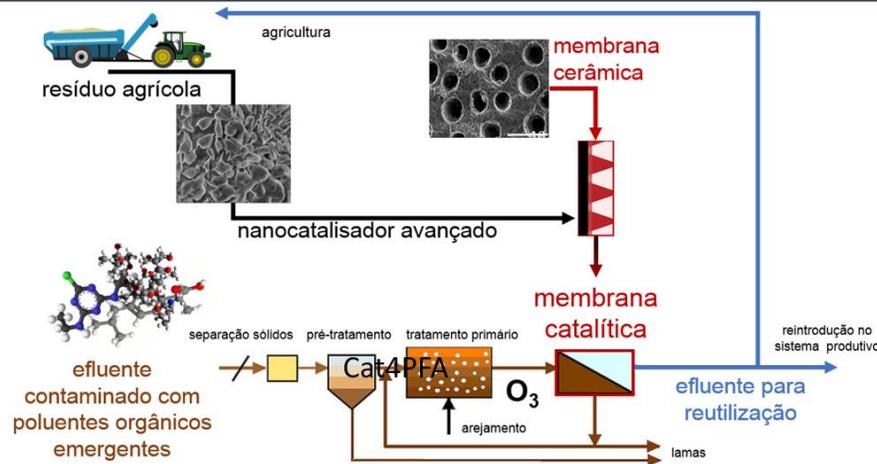
PORTUGAL 2020 UNIAO EUROPEIA
Fundos Europeus Estruturais
e de Investimento

4 de Fevereiro de 2021

Objetivo

Combinar o potencial de ozonização catalítica com o potencial de membranas de filtração, criando uma solução única que leve à remoção eficiente de poluentes orgânicos emergentes de águas residuais, permitindo a sua reutilização. Imobilizar os catalisadores utilizados no processo de ozonização catalítica em membranas de filtração, dando origem a um reator catalítico eficaz na degradação de poluentes emergentes e aplicável como clarificador final à saída da ETAR.

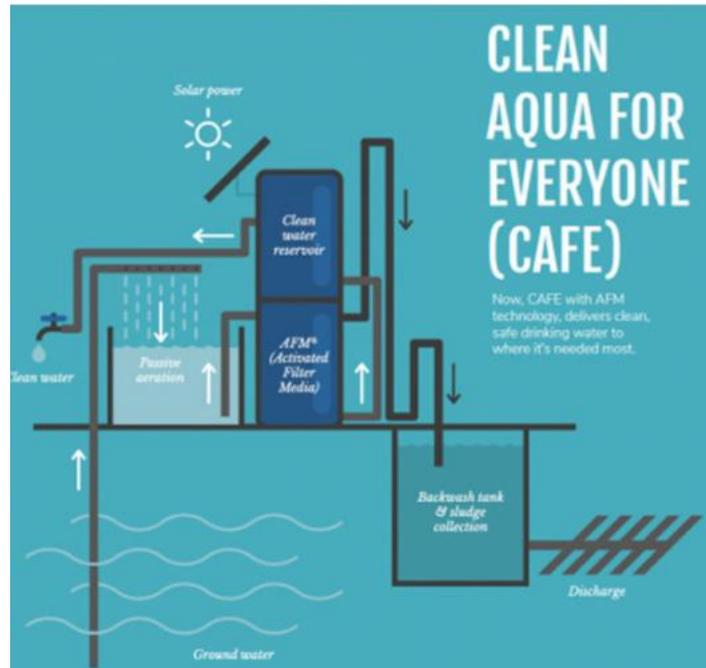
**ENSAIO Á ESCALA REAL
NUMA ETAR DA AdCL**



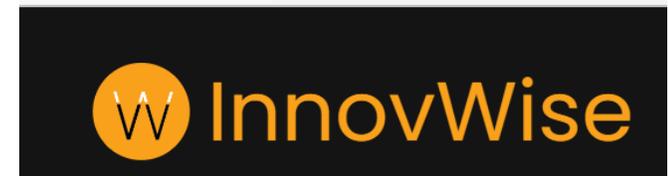
Tratamento de contaminantes emergentes Um desafio para I&D – Trabalhos em desenvolvimento

PROJETO CAFE

Instalado um piloto, no passado mês de agosto na ETAR de Olhalvas (Leiria), caracteriza-se por um meio de filtração a partir de vidro reciclado.



Parceria com o 
IPL
instituto politécnico
de leiria



Projeto com a duração de dois anos que prevê a monitorização dos micropoluentes a selecionar.

Simple e pessoal

Escolhas mais conscientes

Não rejeitar medicamentos no lixo ou verter no WC;

Estrutural e de exigente reflexão

Tratar a montante ou a jusante?

Tratar os efluentes suinícolas?

Tratar os efluentes hospitalares?

Tratar os lixiviados de aterro?

Tratar a globalidade da água tratada em ETAR ou tratar a água para reutilização?

Não devemos apostar na redução da contaminação na origem???

Reflexões finais

- Começar com a redução a montante do uso de pesticidas e gestão correta de resíduos de produtos farmacêuticos, seguido pela aplicação de tecnologias de remoção apoiadas por fontes renováveis de energia, sempre que forem adotadas tecnologias dependentes de energia elétrica;
- Considerar a determinação analítica destes compostos nas lamas resultantes dos processos de tratamento de águas residuais;
- Dar continuidade aos processos proativos de monitorização dos poluentes e o estudo de tecnologias de remoção;
- Potenciar o conhecimento científico em parcerias com as entidades gestoras;
- Avaliar os custos de remoção dos poluentes, de forma a sustentar investimentos futuros.

BIBLIOGRAFIA

1. Graça, R. - Evolução da resistência aos antibióticos em estirpes isoladas de diferentes reservatórios (2015)
2. Revista Industria e Ambiente janeiro/fevereiro 2021
3. Paíga P., Santos, L., Ramos S., Jorge S., Silva J., Matos, C.- Presence of pharmaceuticals in the Lis river (Portugal): Sources, fate and seasonal variation
4. Paíga P., Correia M., Fernandes M., Silva A., Carvalho M., Vieira J., Freire C., Freire C., Jorge S., Silva J. – Assessment of 83 pharmaceuticals in WWTP influente and effluente samples by UHPLC – MS/MS: Hourly variation
5. Surra H., Correia M., Figueiredo S., Silva J., Vieira J., Jorge S., Pazos M., Sanromán M., Lapa N., Matos C. – Life Cycle and Economic Analyses of the Removal of Pesticides and Pharmaceuticals from Municipal Wastewater by Anodic Oxidation
6. REGULAMENTO (UE) 2020/741 DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO de 25 de maio de 2020
7. Ferreria S., Fotodegradação de micropoluentes orgânicos emergentes
8. Teixeira J. - *Desenvolvimento de uma metodologia analítica para a deteção de poluentes emergentes em matrizes ambientais – caso particular do galaxolide*
9. Gomes D., Remoção de contaminantes emergentes da água integrando processos baseados em Ozono e Nanofiltração
10. Osawa R. - Degradação de contaminantes emergentes: um estudo por espectrometria de massa e outras técnicas analíticas

Obrigada
s.jorge@adp.pt



 **ÁGUAS DO
CENTRO LITORAL**
Grupo Águas de Portugal