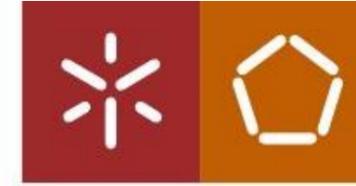


**Determinação e tratamento de poluentes emergentes na  
água reutilizada após desinfecção UV**

UMinho | 2022

Marta Daniela C. Brito Torres



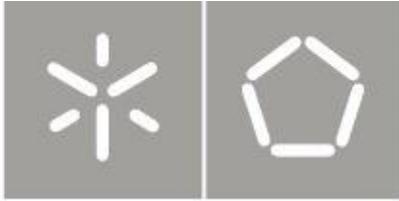
**Universidade do Minho**  
Escola de Engenharia

Marta Daniela da Costa Brito Torres

**Determinação e tratamento de poluentes  
emergentes na água reutilizada após  
desinfecção UV**

outubro de 2022





**Universidade do Minho**

Escola de Engenharia

Marta Daniela da Costa Brito Torres

**Determinação e tratamento de poluentes emergentes na água reutilizada após desinfecção UV**

Dissertação de Mestrado  
em Engenharia Química e Biológica

Trabalho efetuado sob orientação de  
**Doutora Bruna Andreia Nogueira Airosa Silva**

## Direitos de autor e condições de utilização do trabalho por terceiros

Este é um trabalho académico que pode ser utilizado por terceiros desde que respeitadas as regras e boas práticas internacionalmente aceites, no que concerne aos direitos de autor e direitos conexos. Assim, o presente trabalho pode ser utilizado nos termos previstos na licença abaixo indicada.

Caso o utilizador necessite de permissão para poder fazer um uso do trabalho em condições não previstas no licenciamento indicado, deverá contactar o autor, através do RepositóriUM da Universidade do Minho.

### **Licença concedida aos utilizadores deste trabalho**



**Atribuição-NãoComercial**  
**CC BY-NC**

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>

## Agradecimentos

Terminada a última etapa da minha formação académica surge a necessidade de agradecer a todos aqueles que contribuíram neste percurso e me auxiliaram na elaboração da presente dissertação. Desta forma, agradeço:

À Dra. Bruna Silva por ter aceite ser minha orientadora e por todas as horas despendidas no esclarecimento das minhas dúvidas, pelo apoio e conhecimento que me transmitiu.

À minha orientadora da empresa Águas do Norte, S.A., Eng<sup>a</sup> Cristina Gonçalves, por todo o apoio, simpatia e disponibilidade. Agradeço também todas as horas despendidas na elaboração do meu trabalho bem como à flexibilidade em fornecer informações quando necessário.

A todos os funcionários da ETAR, por colaborarem e auxiliarem quando necessário e por estarem sempre disponíveis em visitas à estrutura e recolha de amostras.

À técnica do UHPLC, a Dra. Raquel, que sempre me ajudou e teve disponível para que eu tirasse todas as dúvidas que tinha, e entendesse melhor o método.

Aos meus colegas do laboratório do LEQ, em especial, à Helena, à Verónica e ao Óscar, por toda a ajuda dada quando surgiam dúvidas e pela partilha de conhecimento e experiência.

À Universidade do Minho pelos anos de aprendizagem contínua e à empresa Águas do Norte, S.A. por me possibilitarem um estágio que me enriqueceu não só a nível profissional, mas também pessoal.

A todos os meus amigos pelos momentos de descontração e de entreajuda. À minha família, em especial ao meu pai e às minhas irmãs por todo o apoio ao longo destes anos, por estarem sempre disponíveis para mim, sem eles nada seria possível. Ao meu namorado, por todo o suporte e confiança depositada em mim, por todos os momentos de alegria proporcionados e por estar sempre lá para mim.

A todos, muito obrigada!

## Declaração de integridade

Declaro ter atuado com integridade na elaboração do presente trabalho académico e confirmo que não recorri à prática de plágio nem a qualquer forma de utilização indevida ou falsificação de informações ou resultados em nenhuma das etapas conducente à sua elaboração.

Mais declaro que conheço e que respeitei o Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

# Determinação e tratamento de poluentes emergentes na água reutilizada após desinfecção UV

## Resumo

Esta dissertação foi realizada durante o estágio curricular na empresa Águas do Norte S.A., no âmbito do último ano do Mestrado em Engenharia Química e Biológica e teve como principal objetivo a determinação e tratamento de poluentes emergentes na água reutilizada após desinfecção UV.

O estudo teve por base a seleção de poluentes emergentes a estudar, segundo uma pesquisa bibliográfica inicial. Foram concentrados e quantificados os poluentes, e por fim foram realizados ensaios de adsorção com 5 materiais diferentes, com a finalidade de escolher o mais eficiente.

Desta forma, foram selecionados os poluentes fluoretina, carbamazepina e atrazina. Os poluentes foram quantificados em concentrações de 1963 ng/L, 1626 ng/L e 10261 ng/L respetivamente. Estas concentrações eram expectáveis devido a um pós-pandemia que se verificou mais depressivo, devido à agricultura praticada na área envolvente da ETAR, e também devido às amostras analisadas terem sido recolhidas em época alta, onde por falta de pluviosidade os poluentes se encontram mais concentrados.

Efetuarão-se ensaios de adsorção, com 5 materiais adsorventes de baixo custo, a casca de pinheiro, a casca de noz, a vermiculite, a sepiolite e o zeólito, em ensaios de adsorção em matriz de água desionizada e em matriz de efluente de ETAR (com adição de compostos). Concluiu-se com estes ensaios que o material para a qual a eficiência de remoção dos poluentes foi mais elevada foi a casca de pinheiro. Foi ainda realizado um ensaio de adsorção com o efluente de ETAR sem adição de nenhum composto, utilizando como adsorvente a casca de pinheiro. Concluiu-se que a remoção de poluentes não foi eficaz, devido ao efluente da ETAR possuir uma matriz bastante complexa, devido à competição entre moléculas pelos sítios ativos de adsorção, para além das concentrações dos poluentes em estudo serem muito baixas, o que não favorece o processo de adsorção.

Futuramente, recomenda-se uma análise destes compostos durante um período de tempo mais longo, bem como, estudos de adsorção com diferentes concentrações de poluentes, massas de adsorventes e tempo de adsorção.

**Palavras-chave:** poluentes emergentes, adsorção, adsorventes de baixo custo, efluente, ETAR.

# Determination and treatment of emerging contaminants in reused water after UV disinfection

## Abstract

This dissertation was carried out during the curricular internship at the company Águas do Norte SA, within the last year of the Master's in Chemical and Biological Engineering. The main objective was the quantification of emerging pollutants in reused water after the process of UV disinfection and their removal using low-cost adsorbents.

The study was based on the selection of emerging pollutants to be studied, according to initial literature research. Therefore, the pollutants fluoxetine, carbamazepine, and atrazine were chosen. Concentration values of 1963 ng/L, 1626 ng/L, and 10261 ng/L were detected on WWTP effluent samples (fluoxetine, carbamazepine and atrazine, respectively). These concentrations were expected due to the pandemic period that affected the mental health of the population, to the agriculture practiced in the surroundings of the WWTP and also because the samples were collected in high season, which causes higher concentration of pollutants due to lack of rainfall.

Adsorption tests were conducted with 5 low-cost adsorbent materials, pine bark, walnut shell, vermiculite, sepiolite, and zeolite. These experiments were performed with deionized water matrix and WWTP effluent matrix (with spiked concentration of pollutants). It was concluded from experiments that the adsorbent with the best removal efficiency was pine bark. An adsorption test was also carried out with the WWTP effluent without the addition of any pollutants, using pine bark as adsorbent. It was concluded that the removal of pollutants was not effective, due to the high complexity of the matrix, to the competition for the active adsorption sites, and also due to the very low concentration of pollutants, which does not favor the adsorption process.

In the future, an analysis of these compounds over a longer period is recommended, as well as adsorption studies with different concentrations of pollutants, adsorbent doses, and experimental duration.

**Keywords:** emerging pollutants, adsorption, low-cost adsorbents, effluent, WWTP.

# Índice

Índice de figuras.....	ix
Índice de tabelas .....	xi
Lista de abreviaturas, acrónimos e siglas .....	xii
Lista de símbolos .....	xiii
Capítulo 1. Introdução .....	1
1.1. Enquadramento .....	1
1.2. Objetivos.....	1
1.3. Estrutura da dissertação.....	2
1.4. Grupo Águas de Portugal.....	3
1.4.1 Águas do Norte, S.A. ....	4
Capítulo 2. Revisão bibliográfica.....	6
2.1. Sistemas de Tratamento de Águas Residuais .....	6
2.1.1. Tratamento de Águas Residuais em Portugal.....	6
2.1.2. Tratamento Convencional de Águas Residuais.....	7
2.2. Qualidade da água .....	10
2.2.1. Parâmetros Organoléticos.....	10
2.2.2. Parâmetros físico-químicos .....	11
2.2.3. Parâmetros biológicos .....	14
2.3. Legislação em vigor.....	<b>Erro! Marcador não definido.</b>
2.4. Poluentes Emergentes.....	14
2.4.1. Fluoxetina, Carbamazepina e Atrazina.....	15
2.4.2. Métodos de extração – SPE .....	16
2.4.3. Métodos de deteção – U HPLC .....	17
2.5. Tratamentos Alternativos com adsorventes verdes .....	18

Capítulo 3. Caracterização da ETAR doméstica integrada no sistema multimunicipal da Águas do Norte S.A.....	19
3.1. Fase Líquida .....	21
3.2. Fase Sólida .....	24
3.3. Desodorização .....	26
Capítulo 4. Metodologia experimental.....	27
4.1. Recolha de Amostras.....	27
4.2. Pré-concentração dos analitos pelo método SPE – Extração em fase sólida.....	28
4.3. Método analítico - UHPLC.....	29
4.3.1. Método de deteção de fluoxetina e carbamazepina.....	30
4.3.2. Método de deteção da atrazina .....	31
4.4. Ensaio de Adsorção .....	31
4.4.1 Ensaio com fármacos .....	31
4.4.1.1. Matriz de água desionizada.....	31
4.4.1.2. Matriz de efluente de ETAR (com adição de poluente) .....	32
4.4.2. Ensaio com efluente de ETAR.....	33
Capítulo 5. Análise e Discussão de Resultados.....	34
5.1. Caracterização do efluente à saída da ETAR .....	34
5.2. Preparação e concentração das amostras.....	35
5.3. Seleção do adsorvente .....	36
5.4. Ensaio de adsorção .....	38
5.4.1. Adsorção em matriz de água desionizada e em matriz de efluente de ETAR com adição de poluente.....	38
5.4.2. Adsorção com efluente da ETAR.....	39
Capítulo 6. Conclusões e perspectivas futuras .....	41
Referências bibliográficas .....	42
Anexos .....	44

Anexo I. Curvas de Calibração dos diferentes compostos analisados .....	45
Anexo II. Lista de compostos presentes na ETAR doméstica integrada no sistema multimunicipal da Águas do Norte S.A. ....	47
Anexo III. Cálculo das concentrações para as soluções de adsorção .....	48
Anexo IV. Cálculo das concentrações reais.....	49
Anexo V. Cálculo do Uptake .....	50

## Índice de figuras

<b>Figura 1</b> - Quadro Estratégico de Compromisso do Grupo AdP. ....	3
<b>Figura 2</b> - Logótipo da empresa Águas do Norte, S.A. ....	4
<b>Figura 3</b> - Fases do método SPE (extração em fase sólida). ....	17
<b>Figura 4</b> - Figura representativa de um equipamento de UHPLC. ....	17
<b>Figura 5</b> - Adsorventes utilizados no estudo de adsorção. ....	19
<b>Figura 6</b> - Esquema representativo da ETAR doméstica integrada no sistema multimunicipal da Águas do Norte S.A. ....	20
<b>Figura 7</b> - Estação elevatória da fase inicial da ETAR. ....	21
<b>Figura 8</b> - Stepscreens inseridos na etapa de gradagem da ETAR. ....	21
<b>Figura 9</b> - Órgãos de desarenamento e desengorduramento da ETAR. ....	22
<b>Figura 10</b> - Reator biológico do tipo SBR presente na ETAR. ....	23
<b>Figura 11</b> - Unidade de microtamisação e desinfecção UV da ETAR. ....	24
<b>Figura 12</b> - Espessadores de lama gravíticos da ETAR. ....	24
<b>Figura 13</b> - Centrífugas de alto rendimento. ....	25
<b>Figura 14</b> - Silos de armazenamento de lamas da ETAR. ....	25
<b>Figura 15</b> - Biofiltro de estilha de pinho, associado à torre de desodorização da ETAR. ....	26
<b>Figura 16</b> - Recolha da amostra no dia 20 de julho de 2022. ....	27
<b>Figura 17</b> – Montagem experimental do sistema de SPE. ....	28
<b>Figura 18</b> - Sistema de evaporação com azoto. ....	29
<b>Figura 19</b> - Desgaseificador de eluentes. ....	30
<b>Figura 20</b> - Ensaio de adsorção de fármacos em matriz de efluente. ....	32
<b>Figura 21</b> – Ensaio de adsorção com efluente de ETAR. ....	33
<b>Figura 22</b> - Percentagem de remoção de cada poluente para cada adsorvente testado. ....	37
<b>Figura 23</b> - Uptake nas diferentes matrizes de adsorção. ....	38
<b>Figura 24</b> - Cromatograma da amostra de adsorção com casca de pinheiro às 28 h, obtido através do software LabSolutions. ....	39
<b>Figura 25</b> - Percentagem de remoção obtidas para os ensaios de adsorção com efluente à saída da ETAR. ....	40
<b>Figura 26</b> - Curva de calibração da fluoxetina. ....	45
<b>Figura 27</b> - Curva de calibração da carbamazepina. ....	46

**Figura 28** - Curva de calibração da atrazina ..... 46

## Índice de tabelas

<b>Tabela 1</b> - Requisitos a cumprir para a descarga do efluente final das estações de tratamento de acordo com a classificação da zona .....	<b>Erro! Marcador não definido.</b>
<b>Tabela 2</b> - Valores limite de emissão (VLE) dos parâmetros analíticos das águas residuais .....	<b>Erro! Marcador não definido.</b>
<b>Tabela 3</b> - Propriedades físico-químicas dos compostos.....	15
<b>Tabela 4</b> - Tempo de recolha das amostras de adsorção .....	32
<b>Tabela 5</b> - Tabela com valores de caracterização do efluente da ETAR doméstica integrada no sistema multimunicipal da Águas do Norte, S.A. ....	34
<b>Tabela 6</b> - Percentagem de recuperação dos cartuchos HLB e MCX .....	36
<b>Tabela 7</b> - Lista de compostos já presentes nas ETARs fornecida pelas Águas do Norte, S.A. ....	47

## Lista de abreviaturas, acrónimos e siglas

**AdP**- Águas de Portugal

**AR** – Águas residuais

**ART** – Água residual tratada

**CBO** - Carência Bioquímica de Oxigénio

**CQO** - Carência Química de Oxigénio

**DAD** – *Diode-array*

**ETAR** – Estação de Tratamento de Águas Residuais

**HLB** – Hydrophilic-Lipophilic Balanced

**HPLC** - High-Performance Liquid Chromatography

**MCX** – Mixed Cation eXchange

**NTU** - Nephelometric Turbidity Unit

**OD** – Oxigénio dissolvido

**SBR** – *Sequencing Batch Reactor*

**SPE** – Solid Phase Extraction

**SST** – Sólidos Suspensos Totais

**SSV** – Sólidos Suspensos Voláteis

**UHLPC** - Ultra High-Performance Liquid Chromatography

**UV**- Ultravioleta

**VLE** – Valor Limite de Emissão

## Lista de símbolos

**%** - percentagem

**°C** – graus celsius

**g** – grama

**h** – hora

**mg** - miligrama

**min** – minuto

**mL** – mililitro

**ng** - nanograma

**rpm** – rotações por minuto

**µm** – micrómetro

# Capítulo 1. Introdução

Este capítulo expõe o enquadramento, a metodologia e os objetivos desta dissertação de mestrado.

## 1.1. Enquadramento

A água é um bem essencial à vida, pois garante a existência do ser humano, a biodiversidade e o constante equilíbrio dos ecossistemas. Tem também um papel essencial na qualidade de vida, visto ser imprescindível para a realização da atividade económica, sejam serviços (hotelaria, construção civil, por exemplo) ou produtos (papel, roupa, entre outros). Posto isto, é importante mantê-la com a melhor qualidade possível e investigar sobre possíveis poluentes que surgem no dia-a-dia recorrentes das suas diversas utilizações.

A crescente contaminação de sistemas aquíferos e terrestres, por substâncias perigosas tem sido alvo de uma atenção e preocupação crescente nos últimos anos. Os fármacos incluem-se na classe dos poluentes emergentes, sendo cada vez mais utilizados na medicina humana e veterinária. A principal via de libertação de fármacos ou produtos resultantes do seu metabolismo, é a excreção nas fezes e urina que são encaminhados para as estações de tratamento de águas residuais (ETARs), que não estão preparadas para o tratamento de fármacos complexos (Silva, Costa, Tavares, & Neves, 2015).

Assim, os efluentes à saída do tratamento secundário das ETARs apresentam este tipo de poluentes emergentes, sendo necessário desenvolver tecnologias de tratamento eficazes para o seu tratamento. Para além disso, a monitorização regular destes fármacos nas águas residuais de uma determinada região, permite fazer uma caracterização da saúde da população do concelho abrangido pela ETAR em questão e assim realizar um paralelismo com o seu comportamento e hábitos de saúde.

## 1.2. Objetivos

Esta dissertação teve como principal objetivo a determinação de poluentes emergentes no efluente à entrada e à saída da ETAR doméstica integrada no sistema multimunicipal da Águas do Norte S.A., de forma a caracterizar o efluente e também garantir a eficiência da ETAR. Pretendia-se também com estes dados, a realização de um estudo sociológico da população do concelho de Esposende, relacionando as características do efluente com a saúde dos habitantes.

Para a concretização destes objetivos os mesmo foram subdivididos, de forma a criar uma metodologia de trabalho, da seguinte forma:

- Caracterização do efluente à entrada da estação de tratamento, através de análises de poluentes emergentes;
- Estudo sociológico da população, relacionando as características do efluente com a saúde dos habitantes;
- Desenvolvimento de um protocolo de Solid Phase Extraction (SPE) para a preparação analítica das amostras recolhidas à saída da estação de tratamento;
- Determinação da concentração de poluentes emergentes à saída da estação de tratamento por UHPLC/UV;
- Avaliação da eficiência do tratamento da ETAR;
- Desenvolvimento de um processo de tratamento alternativo usando adsorventes verdes de baixo custo;
- Estudo do papel das diferentes matrizes na adsorção de compostos.

### 1.3. Estrutura da dissertação

Esta dissertação encontra-se estruturada em seis capítulos principais, que por sua vez se dividem em subcapítulos. Neste primeiro capítulo, é feito um enquadramento geral sobre o trabalho desenvolvido, nomeadamente a apresentação do tema, incluindo os principais objetivos definidos e ainda uma descrição sobre a empresa que acolheu o estágio.

No segundo capítulo, intitulado por “Revisão bibliográfica”, apresenta-se todo o contexto teórico subjacente ao assunto da dissertação, nomeadamente, sistemas de tratamento de águas residuais, qualidade da água, legislação em vigor, poluentes emergentes e possíveis tratamentos alternativos para a sua remoção.

No terceiro capítulo, designado por “Caracterização da ETAR doméstica integrada no sistema multimunicipal da Águas do Norte S.A.”, é descrita a infraestrutura onde foi desenvolvido o estudo, caracterizando as suas diferentes fases de tratamento subdivididas pela fase líquida, fase sólida e desodorização.

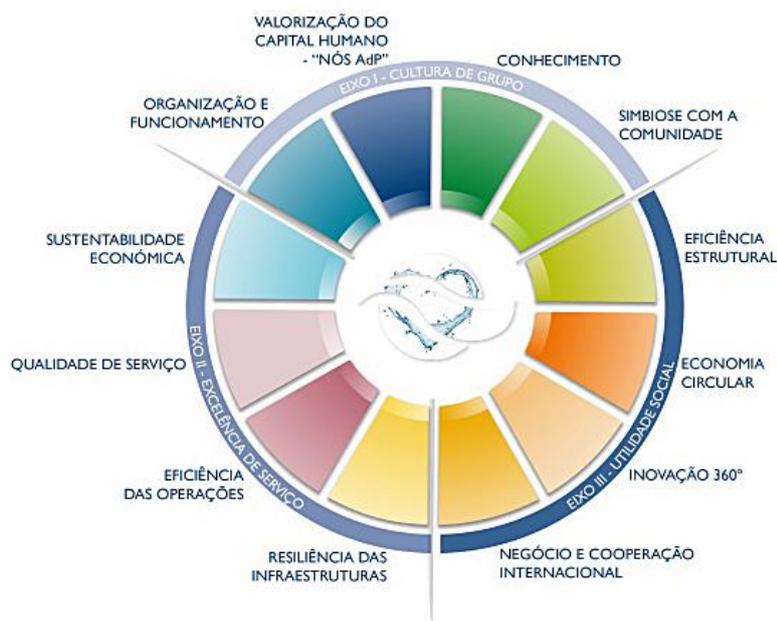
As metodologias serão descritas no quarto capítulo, onde serão especificadas em que condições foram realizados os ensaios, e quais os requisitos para a concretização dos mesmos.

No quinto capítulo, cujo nome é “Análise e Discussão de Resultados”, realiza-se uma apresentação dos resultados das análises efetuadas ao efluente à saída da ETAR, e é feita uma avaliação da concentração de poluentes nestas amostras.

Por fim, no sexto capítulo, apresentam-se as principais conclusões obtidas no trabalho desenvolvido, bem como algumas recomendações futuras, nomeadamente, no que diz respeito ao tratamento futuro com adsorventes verdes destas matrizes complexas.

## 1.4. Grupo Águas de Portugal

O Grupo Águas de Portugal (AdP), instaurado em 1993, opera como o instrumento empresarial do Estado para o cumprimento das políticas públicas no âmbito do saneamento de água e abastecimento de águas residuais. A sua principal função, é a gestão integrada do ciclo urbano da água, englobando todas as suas fases desde a captação, até à rejeição das águas, inclusive a sua reciclagem e reutilização. Na Figura 1, estão representados os 12 desafios estratégicos do grupo AdP, que assentam em 3 eixos, nomeadamente a cultura de grupo, a excelência de serviço e a utilidade social. (Portugal, 2020)



**Figura 1-** Quadro Estratégico de Compromisso do Grupo AdP, retirado de (Portugal, 2020).

Através das suas empresas, o grupo apresenta uma alargada presença por Portugal continental, visto ser constituído por 19 empresas, das quais 13 são entidades gestoras de sistema de abastecimento de água e tratamento de águas residuais, e 2 são empresas fora de Portugal. Desta forma abrange cerca de 8 milhões de habitantes, o que representa cerca de 80% da população portuguesa (Portugal, 2020).

#### 1.4.1 Águas do Norte, S.A.

A empresa Águas do Norte, S.A., cujo logótipo se encontra representado na Figura 2, surge através da agregação das empresas Águas do Noroeste, S.A., Águas de Trás-os-Montes e Alto Douro, S.A., e SIMDOURO- Saneamento do Grande Porto, S.A., Águas do Douro e Paiva, S.A., integradas no grupo Águas de Portugal, de acordo com o Decreto-Lei n.º 93/2015 de 29 de maio. Atualmente as duas últimas, SIMDOURO- Saneamento do Grande Porto, S.A. e Águas do Douro e Paiva, S.A. deixaram de fazer parte do grupo. Mais tarde, foi-lhe atribuído a concessão da exploração e da gestão do sistema multimunicipal de abastecimento de água e de saneamento do Norte de Portugal, pelo Estado Português em regime exclusivo, com um prazo de 30 anos (Águas do Norte - Grupo Águas de Portugal, 2015).



*Figura 2- Logótipo da empresa Águas do Norte, S.A [Águas do Norte - Grupo Águas de Portugal, 2015].*

A empresa é, neste momento, a entidade gestora do sistema multimunicipal, encarregue de captar, tratar e abastecer água para consumo público, através da recolha, tratamento e rejeição dos efluentes domésticos, urbanos e industriais e ainda de efluentes provenientes de fossas sépticas. A Águas do Norte, desempenha também o papel de exploração e gestão do sistema de águas da região do Noroeste.

A exploração e gestão dos sistemas referidos em cima, abrange o projeto, a construção, a extensão, a conservação, a reparação, a renovação, a manutenção e a melhoria das obras e infraestruturas e a obtenção dos equipamentos e das instalações convenientes para o bom desempenho das atividades.

A missão da empresa passa por conseguir de forma eficiente, sustentável e cada vez mais inovadora prestar um serviço público de abastecimento e saneamento de água, o que contribui para a

melhoria constante da qualidade de vida. Já a sua visão, assenta no mérito a nível nacional, no setor da água em relação à qualidade do serviço prestado (Águas do Norte - Grupo Águas de Portugal, 2015).

## Capítulo 2. Revisão bibliográfica

Neste capítulo são apresentados os tópicos mais relevantes para compreender o tema desta dissertação, nomeadamente: **Sistemas de Tratamento de Águas Residuais, Qualidade da água, Legislação em Vigor, Poluentes Emergentes** e, por último, **Possíveis métodos de tratamento alternativo**. Com esta pesquisa bibliográfica, pretende-se fazer um enquadramento sobre como surgiu a necessidade do tratamento de águas, bem como a importância do controlo da sua qualidade para a população em geral.

### 2.1. Sistemas de Tratamento de Águas Residuais

#### 2.1.1. Tratamento de Águas Residuais em Portugal

O tratamento de águas residuais é um assunto razoavelmente recente, remontando ao início do século XX, onde uma das primeiras ETAR alemã, Stahnsdorf, entrou em funcionamento. Considera-se que o aparecimento tardio das ETAR como sistema de tratamento de águas residuais possa ser explicado devido ao facto de, durante a maior parte da história da Humanidade, a evacuação dos excretos humanos ter sido feita através de deposição a seco, nos pátios domésticos ou nas ruas dos centros urbanos, apesar de, existirem exemplos de evacuação por via hídrica na Idade Média e Moderna (Monte, Barreiros, Santos, & Albuquerque, 2016).

Em Portugal, o registo de início de atividade da primeira ETAR terá sido em 1937, referindo-se a uma ETAR em Braga que foi desenhada com o intuito de tratar as AR drenadas por uma rede separativa, que servia uma população de cerca de 25 mil habitantes, sendo o efluente em seguida descarregado para o Rio Torto. Esta ETAR, adotou como procedimento o tratamento por lamas ativadas, onde se dispunha de sete reatores biológicos cilíndricos, seguidos de dois decantadores primários e posteriormente de quatro decantadores secundários. O arejamento dos reatores biológicos era efetuado por ar comprimido. As lamas produzidas nos decantadores davam entrada num espessador, passariam para 2 digestores aeróbios, e posteriormente para leitos de secagem de forma a sofrerem desidratação. A ETAR cessou funções nos anos 70, devido à elevada degradação dos equipamentos, nomeadamente a corrosão do equipamento eletromecânico (Monte, Barreiros, Santos, & Albuquerque, 2016).

Entrando num novo século, e com o avanço do estudo da engenharia, a área do tratamento de águas residuais em Portugal tem vindo a avançar consideravelmente, contando com uma rede de ETAR e infraestruturas que abrangem cerca de 80 % da população portuguesa.

## 2.1.2. Tratamento Convencional de Águas Residuais

Uma ETAR é definida como uma instalação que engloba uma fileira de operações e processos unitários de tratamento, destinados a remover as substâncias poluentes e também os microrganismos patogénicos das águas residuais (AR) de forma a produzir um efluente, que se designa água residual tratada (ART). Têm como principal finalidade reduzir a carga poluente das AR, para que, desta forma, a descarga do efluente tratado não prejudique negativamente o meio recetor, e minimize o impacto no ecossistema envolvente, ou seja, assumem um importante papel como instrumentos de proteção ambiental e de saúde pública.

Do tratamento das AR não resultam apenas efluentes líquidos, mas também resíduos como os gradados e as lamas, e ainda efluentes gasosos como é o caso do biogás resultante dos gases gerados no tratamento da fase sólida e proveniente de atmosferas confinadas de algumas unidades da ETAR com cheiros mais incomodativos. Posto isto, e de forma a poder depositar ou reutilizar estes efluentes de forma segura, o tratamento das AR nas ETAR deve incluir uma linha de tratamento líquida, separada da linha de tratamento sólida bem como da linha de tratamento gasosa. Geralmente, o tratamento implementado numa ETAR é constituído por 4 fases: Tratamento preliminar, Tratamento primário, Tratamento secundário e Tratamento terciário. (Monte, Barreiros, Santos, & Albuquerque, 2016)

O **tratamento preliminar**, consiste numa sequência de operações unitárias que visam a remoção de uma série de sólidos grosseiros, gorduras, areias e também, possivelmente, uma equalização de caudais. Estas operações são necessárias pois protegem os órgãos e processos de tratamento seguintes, evitando a obstrução do circuito hidráulico e aumentando a eficiência do processo de tratamento. Posto isto, esta etapa pode incluir processos como, gradagem, equalização, desarenamento e desengorduramento. (Eddy, 2004)

Já o **tratamento primário**, refere-se à remoção de sólidos suspensos e de matéria orgânica das águas residuais. (Eddy, 2004) Este tratamento deve assegurar uma redução mínima de 20% da  $CBO_5$  e de 50% das partículas sólidas em suspensão (SST). Geralmente é realizado por recurso a sedimentação/decantação, ou mais raramente através flotação, podendo ou não existir recurso a coagulação química.

O **tratamento secundário**, é normalmente assegurado por processos biológicos, mas também por processos físico-químicos, como por exemplo a decantação auxiliada por coagulação-floculação. Tem como principal objetivo, fazer o efluente cumprir os requisitos de qualidade no que diz respeito à redução

da matéria orgânica dissolvida ou em suspensão coloidal que ainda possa ter permanecido até esta fase de tratamento. (Monte, Barreiros, Santos, & Albuquerque, 2016)

Por fim, o **tratamento terciário**, tem como propósito a afinação do efluente de acordo com os valores limites de descarga. Pode incluir processos como a filtração, desinfecção ou até remoção de nutrientes.

## 2.2. Legislação em vigor

O impacto de descargas de efluentes tratados para os rios, lagos, estuários e oceanos é matéria de preocupação a nível mundial. Um ponto importante neste cenário, é o estabelecimento de legislação adequada à qualidade dos recursos aquíferos, sendo que este é um ponto fulcral do que diz respeito à saúde pública e ambiental (von Sperling, 2007).

As descargas do efluente final da ETAR no meio hídrico, vão provocar, inevitavelmente, alterações nos ecossistemas e podem provocar riscos para os mesmos, ou até mesmo para a saúde pública. Para reduzir este impacto, é necessário tomar medidas para que as descargas cumpram com os Valores Limite de Emissão (VLE).

Para que se possa regulamentar a descarga de efluentes de ETAR para o meio hídrico, foram criados vários documentos legais, que se regem segundo as diretivas europeias, como por exemplo:

- Decreto Lei nº152/97

Este decreto-lei define as normas de recolha, tratamento e descarga das águas residuais urbanas no meio aquático, bem como, o cumprimento das mesmas. Tem como objetivo a proteção das águas residuais e a minimização dos efeitos das descargas de águas residuais urbanas. Definem também os níveis de tratamento a que devem obedecer os sistemas de drenagem públicas que efetuem descargas para o meio ambiente, com distinção entre zonas sensíveis e zonas menos sensíveis, como é possível ver na Tabela 1.

**Tabela 1** - Requisitos a cumprir para a descarga do efluente final das estações de tratamento de acordo com a classificação da zona, adaptado de (Ambiente, DIÁRIO DA REPÚBLICA – I SÉRIE-A, 1997)

<b>Classificação</b>	<b>Parâmetro</b>	<b>c/ (mg/L)</b>	<b>Per/ %</b>
<b>Zona Sensível</b>	<i>CBO5</i>	25	70 a 90
	<i>CQO</i>	125	75
	<i>SST</i>	35	90
	Azoto total	15	70 a 80
	Fósforo total	2	80
<b>Zona menos sensível</b>	Apenas restringe o cumprimento das percentagens mínimas de redução acima descritas.		

- Decreto-Lei nº236/98

Este decreto, que revoga o Decreto-lei nº74/90 de 7 de março, estabelece normas critérios e objetivos de qualidade a fim de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade da água tendo em conta os seus principais usos. Define os requisitos de água a ser utilizada para consumo humano, suporte de vida aquícola, águas balneares e águas de rega. Neste Decreto-Lei são ainda estabelecidas as normas de descarga das águas residuais na água e no solo, exibidas na Tabela 2, procurando alcançar a qualidade do meio aquático e a proteção da saúde pública e dos solos (Ambiente, DIÁRIO DA REPÚBLICA – I SÉRIE-A, 1998).

**Tabela 2** - Valores limite de emissão (VLE) dos parâmetros analíticos das águas residuais, adaptado de (Ambiente, DIÁRIO DA REPÚBLICA – I SÉRIE-A, 1998)

<b>Parâmetro</b>	<b>VLE / (mg/L)</b>
pH	6 a 9
<i>CBO<sub>5</sub></i>	40
<i>CQO</i>	150
<i>SST</i>	60
Azoto total	15
Azoto amoniacal	10
Nitratos	50
Fósforo total	10
Óleos e Gorduras	15

## 2.3. Qualidade da água

O esgoto doméstico contém aproximadamente 99,9% de água. A parte restante contém matéria orgânica e inorgânica, sólidos suspensos e dissolvidos, misturados com microrganismos. É devido a estes 0,1% de poluição na água que o tratamento de águas residuais é necessário e justificado.

Segundo o Decreto-Lei nº 306/2007 de 27 de agosto, a qualidade da água para consumo humano pode ser definida como a característica dada pelo conjunto de valores de parâmetros microbiológicos e físico-químicos fixados nas partes integrantes do mesmo.

No entanto, a água não destinada a consumo humano, mas que sofre descarga em meios hídricos, deve também obedecer a algumas características e sofrer alterações de forma a cumprir os parâmetros impostos. Estes parâmetros podem ser divididos em organoléticos, físico-químicos e biológicos.

### 2.3.1. Parâmetros Organoléticos

- **Cor**

O aparecimento de cor, é determinado pela existência, ou não, de partículas coloidais ou em suspensão na água. Se as partículas de matéria orgânica se encontrarem dissolvidas ou coloidais podemos referir-nos à cor como sendo uma cor real. No entanto, se a matéria se encontrar suspensa, trata-se de uma cor aparente. Dependendo do tipo de cor, o tipo de processo de remoção a adotar pode ser diferente, por exemplo, se a cor for real devem adotar-se processos de coagulação-floculação. Se a cor for aparente, esta é suscetível de ser removida por processos de separação clássicos como por exemplo, filtração e clarificação (Pereira, 2020/2021).

- **Turvação**

A presença de materiais como lamas, areias, matéria orgânica e inorgânica muito dividida, causa na água a dispersão e a absorção da luz que atravessa uma amostra, em vez da sua transmissão em linha reta. A esta propriedade ótica dá-se o nome de turbidez, que é expressa em NTU (*Nephelometric Turbidity Unit*). Esta propriedade é importante por várias razões. Do ponto de vista estético, pois uma água turva pode ser comumente considerada como poluída, do ponto de vista da filtração, em que esta se torna mais difícil, e ainda do ponto de vista da desinfecção, pois quanto mais turva for uma água, mais

difícil se torna a sua desinfecção, visto que a turvação diminui o contacto do desinfetante com os microrganismos (Pereira, 2020/2021).

### 2.3.2. Parâmetros físico-químicos

- **Temperatura**

Os valores a fixar para a temperatura, dependem sempre da região a considerar, no entanto, por regra, considera-se que este tenha de ser superior à temperatura do ar no inverno e inferior à mesma no verão. Em Portugal, considera-se 12°C e 25°C, respetivamente. A temperatura afeta a solubilidade, pois por exemplo os sólidos dissolvem-se melhor a temperaturas quentes, enquanto os gases dão preferência a temperaturas frias. Deve ser medida na hora da análise e, se possível, no momento de amostragem (Pereira, 2020/2021).

- **pH**

O pH é um parâmetro que mede a acidez ou a basicidade do meio, e que pode ser definido como a relação numérica onde o equilíbrio entre os iões  $H^+$  e  $OH^-$  pode ser expresso. A sua escala vai de 0 a 14, onde um valor de 7 indica a neutralidade. Quando  $pH > 7$  estamos perante águas básicas, onde existe um aumento da alcalinidade e um  $pH < 7$  indica que se está perante a presença de águas ácidas onde a alcalinidade diminui (Pereira, 2020/2021).

O valor de pH é um parâmetro crucial, pois influencia o desenvolvimento de reações fulcrais no tratamento das AR. Pode ser medido por métodos colorimétricos, ou por métodos eletroquímicos. Em qualquer dos casos, a medição deste parâmetro deve ser feita no próprio local da colheita e deve usar-se, preferencialmente, o método eletroquímico, pois este é independente da cor do meio, da turvação, das matérias coloidais e do potencial redox (Monte, Barreiros, Santos, & Albuquerque, 2016).

- **Oxigénio dissolvido**

O oxigénio dissolvido pode ser classificado como a quantidade de moléculas de oxigénio ( $O_2$ ) dissolvida na água, sendo normalmente representada como OD. A concentração de OD na água representa um indicador importante do seu estado de poluição: uma água muito poluída, como por exemplo, as AR não tratadas, praticamente não contém OD, pois todo ele é rapidamente consumido por oxidação bioquímica dos poluentes orgânicos biodegradáveis. Em contrapartida, uma água não poluída apresenta elevada concentração de OD (Monte, Barreiros, Santos, & Albuquerque, 2016).

- **Condutividade**

A condutividade corresponde à capacidade da água para transportar corrente elétrica. Esta depende de íões que estão dissolvidos na água, bem como da temperatura a que se encontra. Logo, a condutividade será tanto maior, quanto maior for a temperatura e a quantidade de íões dissolvidos presentes. O cálcio, magnésio, ferro, potássio, sódio, carbonatos, sulfatos e cloretos, são os principais íões que afetam a condutividade da água (Lima, 2022) .

- **Azoto e compostos azotados**

O azoto ou nitrogénio (N), é um elemento essencial para a formação das proteínas. É relativamente inerte quando se encontra na sua forma molecular ( $N_2$ ) e é o gás mais abundante da atmosfera (78% em volume) (Monte, Barreiros, Santos, & Albuquerque, 2016).

A presença de compostos azotados na água é, na maior parte dos casos, um indicador de poluição. Nas águas residuais pode aparecer sob as seguintes formas: azoto molecular dissolvido ( $N_2$ ), na forma inorgânica como os íões nitrato ( $NO_3^-$ ), nitrito ( $NO_2^-$ ) e azoto amoniacal ( $NH_4^+$ ), ou ainda na forma orgânica, por exemplo como aminas ou proteínas (Monte, Barreiros, Santos, & Albuquerque, 2016).

Os parâmetros de avaliação do teor de formas azotadas são, para as formas inorgânicas, os íões  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$  e  $NH_4^+$ , que devem ser expressos em mg/L segundo o Decreto-Lei n°236/98. Para as formas orgânicas são avaliados o azoto orgânico (N-org), e maior parte das vezes o azoto Kjeldahl total (NKT), este último que constitui uma aproximação ao azoto total (N-tot). Estes parâmetros, segundo o mesmo Decreto-lei mencionado em cima devem ser expressas em mg/L N (Monte, Barreiros, Santos, & Albuquerque, 2016).

- **Fósforo**

O fósforo (P) é um elemento da natureza que circula do sol para as plantas (produtores primários), de seguida para os animais (consumidores), e por fim para as águas. A principal fonte de presença de fósforo nas AR, é através da poluição difusa, onde fertilizantes são transportados pelas águas infiltradas e pelas escorrências superficiais.

Da mesma forma que o azoto, o fósforo é um elemento de grande importância ambiental, pois a sua presença pode provocar a eutrofização das águas superficiais. Assim a sua presença nos efluentes

que são lançados para as águas superficiais deve ser controlada, controlando desta forma a poluição difusa (Monte, Barreiros, Santos, & Albuquerque, 2016).

- **Carência Bioquímica de Oxigênio**

A Carência Bioquímica de Oxigênio reflete a quantidade de oxigênio dissolvido que foi usado na oxidação biológica aeróbia de matéria orgânica ou inorgânica que existe na amostra, depois de esta sofrer incubação a 20°C. Os resultados obtidos através de uma análise de CBO permitem avaliar a qualidade de uma água em termos de degradabilidade biológica (Pereira, 2020/2021).

O método para a determinação deste parâmetro baseia-se na determinação do OD numa amostra de água, antes e depois de incubada. Este procedimento deve ser feito num frasco completamente cheio e rolhado, numa temperatura controlada (20 °C), durante 5 dias. É possível exprimir a CBO<sub>5</sub> através do cálculo da massa de O<sub>2</sub> consumido por litro de água (Pereira, 2020/2021).

É possível ainda determinar a carência bioquímica de oxigênio com recurso ao método manométrico, que consiste numa execução mais rápida, com um uso reduzido de reagentes e material, intervalos de medição mais amplos, e um método sem validação temporal e onde não é necessário realizar uma pré-diluição (Trancoso).

A carência de oxigênio na água, dá azo ao aparecimento de problemas ambientais, como por exemplo a libertação de gases nocivos para a saúde (sulfeto de hidrogênio, dióxido de carbono e metano), o que impede a existência de peixes e outros seres vivos, que morrem devido a asfixia. Sendo assim, é instituído um limite para a matéria orgânica que pode ser descarregada no meio recetor (rios, lagos, oceanos) de forma que o O<sub>2</sub> que é dissolvido não seja todo consumido (Lima, 2022).

- **Carência Química de Oxigênio**

A Carência Química de Oxigênio (CQO) é um parâmetro de avaliação da matéria orgânica presente na água que traduz o oxigênio necessário para a oxidação química dessa mesma matéria com dicromato de potássio (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) e, em condições padrão (Monte, Barreiros, Santos, & Albuquerque, 2016).

Deve ser salientado que para a mesma água, os valores do parâmetro CQO são, geralmente, mais elevados que os de CBO, isto porque o dicromato oxida quimicamente a matéria orgânica biodegradável e não-biodegradável.

### 2.3.3. Parâmetros biológicos

Para uma melhor avaliação microbiológica da água, são tidos em conta indicadores de matéria fecal (coliformes fecais e coliformes totais), que podem ser de origem animal ou humana. Esta matéria fecal, é constituída essencialmente por bactérias patogénicas que através das fezes podem contaminar a água ou efluentes e ETAR que, por sua vez, não foram devidamente tratados. Isolados, não constituem um perigo, mas são utilizados como indicadores de qualidade de água (Lima, 2022).

## 2.4. Poluentes Emergentes

Nas últimas décadas, o foco da investigação ambiental, tem-se estendido para além dos poluentes convencionais, até aos chamados “poluentes emergentes”.

Os poluentes emergentes, são classificados como um grupo bastante diverso e heterogéneo de químicos, que podem ser farmacêuticos e produtos de cuidado pessoal, esteroides e hormonas, drogas, fragâncias, surfactantes, retardantes de chama, compostos perfluorados, agentes complexos, etc.

Os poluentes emergentes, não têm de ser obrigatoriamente químicos que ainda sejam desconhecidos, eles também se podem referir a poluentes químicos que já existem há muito tempo no ambiente, mas que apenas agora foram objeto de estudo mais rigoroso.

Entre todos os poluentes emergentes existentes, é dada maior importância aos compostos farmacêuticos e seus metabolitos. Esta crescente preocupação é atribuída a estes compostos devido ao seu aumento de variedade e consumo, bem como o seu imprevisível impacto ambiental, mesmo que em baixas concentrações (de Sousa, 2013).

O uso frequente de medicamentos na medicina humana e veterinária, bem como de herbicidas em produtos agrícolas, levou à libertação contínua de vários compostos farmacêuticos em matrizes ambientais. Após a sua administração e absorção pelos humanos ou animais, os compostos farmacêuticos são metabolizados, no entanto muitas vezes não na totalidade e assim a parte não-metabolizada acaba por ser excretada através da urina ou das fezes (Silva, Costa, Tavares, & Neves, 2015).

Tais poluentes, ainda são detetados nos efluentes de saída das ETAR, devido à fraca remoção dos mesmos poluentes no processo de tratamento de águas residuais, que normalmente consiste em reatores convencionais de tratamento de lamas ativadas, seguido ocasionalmente por um tratamento terciário (López García, Postigo, Zonja, Barceló, & López de Alda).

### 2.4.1. Fluoxetina, Carbamazepina e Atrazina

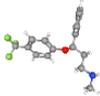
A fluoxetina é um antidepressivo de segunda geração, que atua como um inibidor seletivo da recaptação de serotonina. Depois de administrada, a fluoxetina liga-se ao recetor pré-sináptico da serotonina, o que resulta numa modulação alostérica negativa do complexo recetor (PubChem, 2022).

A carbamazepina é um composto tricíclico, quimicamente interligado aos antidepressivos, com propriedades anticonvulsivas e analgésicas. Este fármaco exerce as suas propriedades anticonvulsivas reduzindo as respostas sinápticas. A sua propriedade analgésica ainda não é totalmente compreendida, no entanto, é geralmente usado para tratar neuralgias associadas aos trigêmeos (PubChem, 2022).

A atrazina é um herbicida que não é formado naturalmente. A atrazina pura, é constituída por um pó branco, inodoro, não volátil, reativo ou inflamável e que se dissolve em água. É utilizada para matar ervas daninha, principalmente em quintas, mas também tem sido utilizada em autoestradas. Existem agora restrições para a aplicação deste produto, no entanto, continua a ser comumente utilizado (PubChem, 2022).

Na Tabela 3, encontram-se as propriedades destes compostos.

*Tabela 3 - Propriedades físico-químicas dos compostos (PubChem, 2022)*

<b>Nome químico</b>	<b>Fórmula Molecular</b>	<b>Estrutura (3D)</b>	<b>Peso Molecular (g/mol)</b>	<b>Área de superfície polar (Å<sup>2</sup>)</b>
Fluoxetina	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> F <sub>3</sub> NO		309.33	21.3
Carbamazepina	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O		236.27	46.3
Atrazina	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>5</sub>		215.68	62.7

Estes compostos foram escolhidos devido ao interesse em estudar os hábitos sociológicos da população que rodeia a estação de tratamento em estudo. Apesar de estes compostos serem encontrados no meio ambiente em concentrações tão baixas como ng/L ou µg/L, são considerados nocivos para o ser humano. É fundamental compreender que estes compostos e os seus metabolitos não aparecem de forma individual no ambiente, mas sim como misturas complexas. Neste contexto, e devido à intrínseca atividade biológica dos poluentes emergentes, estes representam um dos maiores

grupos no que diz respeito à avaliação dos efeitos toxicológicos em organismos terrestres e aquáticos. Desde que foram descobertos os potenciais efeitos de esteroides e outros estrogénios nos sistemas endócrinos, tem sido dada pouca atenção aos poluentes que têm a mesma capacidade de afetar o sistema neurológico e de criar distúrbios no comportamento reprodutor, como por exemplo a fluoxetina, que se suspeita ser ativo ao nível das hormonas (Silva, Costa, Tavares, & Neves, 2015).

#### 2.4.2. Métodos de extração – SPE

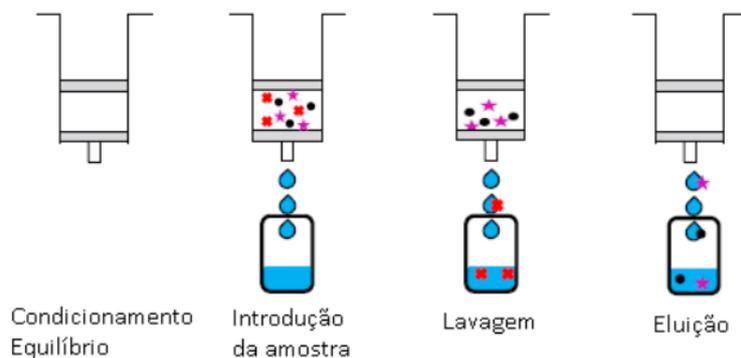
A técnica SPE é uma metodologia de preparação de amostras usado por maior parte dos investigadores atualmente. O princípio desta técnica é a utilização de um sólido particulado, com propriedades adsorventes, para separar quimicamente os compostos da amostra, podendo ser aplicado em diversos campos como por exemplo análises ambientais, análises farmacêuticas e bioquímicas e ainda análises alimentares e de química orgânica.

Esta técnica, também conhecida como, Extração em fase sólida, ficou bastante conhecida durante os anos 80, devido ao aparecimento de cartuchos como material de extração, usando a sílica como material de fase sólida, para processar a amostra fazendo-a passar como auxílio de um sistema de sucção ou vácuo. Geralmente, os cartuchos são pequenas colunas (como por exemplo, uma seringa aberta) que contêm um adsorvente específico.

No processo de extração em fase sólida, a amostra (que pode ser gasosa, mas mais frequentemente líquida) é pressionada ou passa pelo equipamento de extração, promovendo a ligação e a concentração dos analitos na fase sólida.

O método SPE divide-se em 4 fases, representadas na Figura 3, e descritas como:

- **Condicionamento:** Nesta fase, procede-se à ativação da fase estacionária de forma que aconteçam interações consistentes entre o analito e o adsorvente;
- **Equilíbrio:** Introdução de um solvente com características semelhantes à amostra verdadeira, assegurando máxima retenção;
- **Introdução da amostra:** Inserção da amostra no adsorvente, de forma a proporcionar máxima retenção de analito. Compreender que, o volume de amostra inserido no cartucho, deve adequar-se à quantidade de fase estacionária.
- **Lavagem:** Nesta etapa, devem ser removidos todos os interferentes de matriz do adsorvente;
- **Eluição:** Procede-se à aplicação de um solvente que possibilite a eluição total dos analitos, no caso, o metanol.



**Figura 3** - Fases do método SPE (extração em fase sólida) retirado de (Duarte, 2019).

### 2.4.3. Métodos de deteção – U HPLC

A cromatografia líquida de alta eficiência, consiste num tipo de cromatografia específico, em coluna, geralmente utilizado em bioquímica e análise da separação, que permite a quantificação e identificação de diferentes compostos. Esta técnica é utilizada em diversas áreas, incluindo na área farmacêutica, caracterização de metabolitos, avaliação de impurezas, testes de dissolução, entre outros (Barbosa Martins, 2016).

Este processo, utiliza frequentemente uma coluna, que contém material de enchimento (classificado como fase estacionária), uma bomba, que faz movimentar a fase móvel através da coluna, e um ou vários detetores, dependendo do que se pretende analisar, que identificam o analito à saída (Barbosa Martins, 2016). Todos estes componentes estão representados na Figura 4.



**Figura 4** - Figura representativa de um equipamento de UHPLC retirado de (Shimadzu - Excellence in Science, s.d.).

O instante em que um analito em específico elui (ou seja, sai na outra extremidade da coluna) é chamado de tempo de retenção, e o mesmo varia conforme os compostos a analisar. O tempo de

retenção, varia também tendo em conta as interações com a fase estacionária, as moléculas a serem analisadas e o(s) solvente(s) utilizado(s). A amostra a ser utilizada é introduzida em quantidades reduzidas para a corrente de fase móvel, e é retida devido a interações com a fase estacionária. Os solventes geralmente utilizados incluem quaisquer combinações miscíveis em água ou de líquidos orgânicos, sendo os mais comuns o metanol e o acetonitrilo (Barbosa Martins, 2016).

A técnica de cromatografia líquida de alta eficiência permite a separação de espécies químicas consoante as suas funções moleculares e, conseqüentemente, pode ser utilizada para identificar, quantificar e separar substâncias presente em diversos tipos de matrizes (matrizes complexas de efluentes, por exemplo), nomeadamente fármacos e herbicidas. Já a cromatografia líquida de ultra eficiência, fundamenta-se nos mesmo princípios de separação da técnica de HPLC, sendo que as principais diferenças são as colunas cromatográficas utilizadas, que por sua vez possuem dimensões mais reduzidas e partículas de enchimento com tamanho igual ou inferior a 2 $\mu$ m. É devido a estas características que esta técnica se torna mais eficiente em resolução e detetabilidade, bem como a diminuição do tempo de análise, o que apesar de tudo apresenta como desvantagem o aumento da pressão de trabalho durante as análises (Barbosa Martins, 2016).

## 2.5. Tratamentos Alternativos

Nos últimos tempos, tecnologias que recorrem a adsorventes produzidos através de biomassa, chamaram bastante atenção dos investigadores uma vez que eles são biodegradáveis, têm uma boa resistência mecânica e química e estão bastante disponíveis na natureza. O uso de bioadsorventes define uma tecnologia de baixo custo e uma aposta viável para a remoção de herbicidas e fármacos das águas devido à sua afinidade física e química. Adicionalmente, materiais baseados no aproveitamento de resíduos, que estes sejam orgânicos ou não, são vistos como adsorventes promissores para o tratamento de águas e águas residuais, devido à sua disponibilidade local, custo-benefício, viabilidade técnica e a sua aplicabilidade. Ao realizar a reciclagem de resíduos, o seu ciclo de vida aumenta e é promovida a economia circular. Estudos acerca do uso de resíduos como adsorventes para a remoção de poluentes estão a ganhar maior significância na comunidade dos investigadores, o que pode ser revelado através do aumento de publicações acerca do tema (Lago, Silva, & Tavares, 2021).

No estudo realizado na presente dissertação os adsorventes de baixo custo testados foram a casca de noz, casca de pinheiro, sepiolite, vermiculite e zeólito, apresentados na Figura 5. Os tamanhos de partículas usados variaram entre 0,5 mm e 5 mm.



*Figura 5 - Adsorventes utilizados no estudo de adsorção.*

No entanto, existem outros tipos de adsorventes com bons resultados neste tipo de tratamentos, por exemplo, o carvão ativado. Este adsorvente, foi reconhecido como um dos mais eficientes no tratamento de poluentes emergentes. Devido à sua superfície hidrofóbica, o carvão ativado tende a absorver compostos orgânicos não polares, apesar das interações e trocas de iões poderem promover a remoção de compostos polares (Silva, Costa, Tavares, & Neves, 2015).

Dentro dos processos capazes de tratar poluentes emergentes, encontram-se ainda os processos membranares, onde existe uma membrana que atua como uma barreira seletiva que limita a passagem de contaminantes, como compostos orgânicos, partículas em suspensão, iões, nutrientes e microrganismos, permitindo a passagem de água tratada pela membrana (Silva, Costa, Tavares, & Neves, 2015).

Pode ainda ser considerado o tratamento através de processos de oxidação avançada. Neste processo, são considerados processos limpos, designados de oxidação de uma grande variedade de poluentes orgânicos presentes em águas e efluentes (Silva, Costa, Tavares, & Neves, 2015).

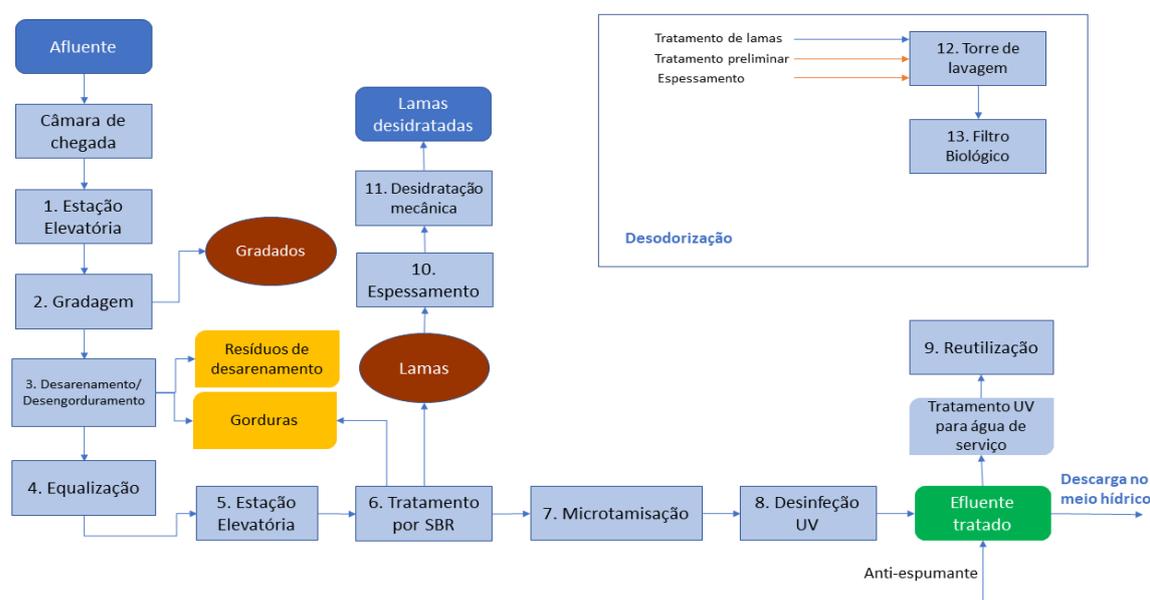
## Capítulo 3. Caracterização da ETAR doméstica integrada no sistema multimunicipal da Águas do Norte S.A.

Neste capítulo é apresentada e descrita a infraestrutura da ETAR doméstica integrada no sistema multimunicipal da Águas do Norte S.A., e as suas diferentes fases de tratamento, englobando a fase líquida, sólida e por fim a fase de desodorização.

A ETAR em estudo, encontra-se em funcionamento desde 1991. No entanto, e de acordo com as necessidades apresentadas, nomeadamente o aumento da capacidade de tratamento, sofreu em 2014 uma remodelação e ampliação das suas instalações. A ampliação da ETAR foi dimensionada para dar resposta a uma população máxima de 40 892 habitantes-equivalentes em condições de afluência do ano de horizonte de projeto (2036) e em época alta. Apenas com este procedimento foi possível melhorar a qualidade de vida da população do concelho, bem como, a qualidade das águas na foz do Rio Cávado.

Atualmente, a ETAR recebe cerca de 4000 m<sup>3</sup>/dia de águas residuais domésticas em época alta, o que corresponde aproximadamente a 33000 mil habitantes-equivalentes. A ETAR integra também um conjunto de interceptores, com uma extensão total de 37,9 km, já construídos *à priori* e que permitem canalizar os efluentes domésticos para a estação de tratamento.

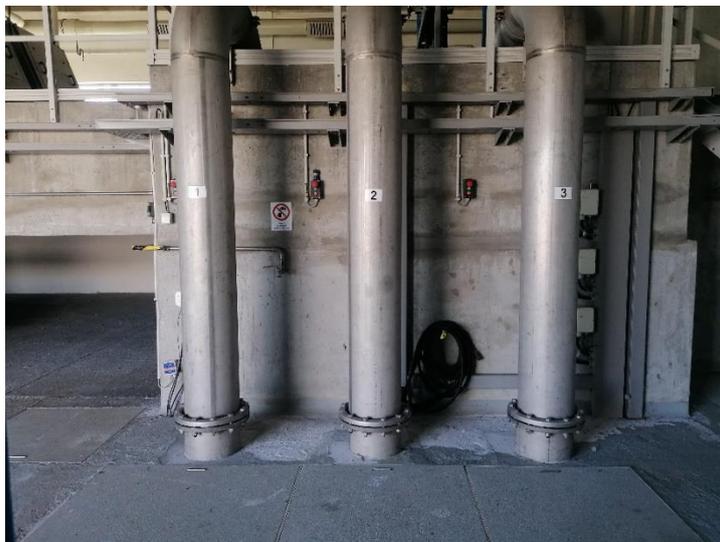
O esquema de tratamento idealizado, foi dimensionado para um tratamento biológico composto por 3 linhas de tratamento de lamas ativadas em mecanismo de arejamento prolongado, executado por reatores biológicos do tipo SBR (*Sequencing Batch Reactor*). Na Figura 6 estão expostas em forma de esquema todas as fases do processo de tratamento.



**Figura 6** - Esquema representativo da ETAR doméstica integrada no sistema multimunicipal da Águas do Norte S.A.

### 3.1. Fase Líquida

Esta fase tem início na câmara de chegada, onde todo o efluente bruto proveniente do sistema interceptor é recebido. De seguida, este efluente é elevado até aos canais de gradagem por três grupos de bombagem, que constituem a estação elevatória inicial. Na Figura 7 estão representados os grupos de bombagens que conduzem os efluentes.



*Figura 7 - Estação elevatória da fase inicial da ETAR.*

O início do tratamento preliminar é assinalado com a etapa de gradagem, que tem como principal objetivo filtrar a água residual, de forma a suster o máximo de materiais flutuantes ou em suspensão possíveis. Desta forma, o processo é dividido em dois canais, cada um com uma gradagem mecânica de tamisador *stepscreen*, tal como está demonstrado na Figura 8. Após o efluente ter passado por este equipamento, os gradados são depositados e armazenados em contentores próprios para este tipo de resíduos, enquanto o efluente tamisado é enviado para continuar o processo e as escorrências dos contentores de gradados voltam para o início da ETAR para serem submetidos de novo a todos os processos.



*Figura 8 - Stepscreens inseridos na etapa de gradagem da ETAR.*

Na Figura 9 encontra-se representado o desarenador/desengordurador, que se encontra a jusante da gradagem. Este órgão tem como objetivo a remoção de areias e gorduras de forma que o desgaste por abrasão dos equipamentos mecânicos seja diminuído. Este processo, para além de ser vantajoso na manutenção de equipamentos e transporte dos mesmos, permite um processo de tratamento biológico mais estável, diminui a presença de bactérias filamentosas e favorece a remoção de carga orgânica no tratamento biológico.



*Figura 9 - Órgãos de desarenamento e desengorduramento da ETAR.*

Esta etapa de tratamento permite o arrastamento das gorduras existentes no afluente, por fornecimento de ar, por difusão de bolha grossa. As gorduras são recolhidas e posteriormente encaminhadas como subproduto, para digestão anaeróbia existente noutra ETAR. As areias depositam, são concentradas e recolhidas num contentor.

Depois de concluído o tratamento preliminar do efluente, dá-se a etapa de armazenamento ou mistura das águas residuais, denominada de equalização. Neste ponto, é possível controlar a alimentação aos reatores, o que otimiza o bom funcionamento do tratamento biológico. Neste órgão de tratamento, que é constituída por 3 biológicos, o efluente é arejado e agitado, consoante as suas especificações e o que for necessário.

Associado também à equalização, encontra-se uma estação elevatória intermédia, cuja constituição baseia-se em 3 grupos de bombagem, destinados a enviar o efluente para os reatores biológicos, presentes na Figura 10.



*Figura 10 - Reator biológico do tipo SBR presente na ETAR.*

Os 3 reatores do tipo SBR, que utilizam um sistema de lamas ativadas, asseguram o tratamento biológico do efluente, cuja finalidade é remover a matéria orgânica carbonácea e de azoto, com recurso a processos de nitrificação e desnitrificação simultâneos, bem como, a separação lama-líquido. Cada reator está preparado com um sistema de oxigenação com difusores de bolha fina, dois agitadores submersíveis, um descarregador, um sistema de recolha de escumas flutuantes e recolha de lamas que se encontram em excesso (purga de lamas). Toda esta instalação está ainda munida de equipamentos de controlo, com sondas de oxigénio e amoníaco.

Estes reatores (SBR) estão preparados para trabalhar até nove passos, desde a alimentação, agitação, arejamento, sedimentação, descarga, extração de lamas em excesso e pausa. Cada reator trabalha de forma autónoma uns dos outros, não existindo ligação ou simultaneidade em nenhum dos passos. Ainda é possível seleccionar a época em que se quer operar (Baixa, Alta ou Horizonte), cuja diferença é o tempo estabelecido para cada passo.

Por fim, na etapa termina desta fase, o efluente que provém do tratamento biológico, é submetido a uma filtração, utilizando um microtamisador (microtamisação) e seguidamente uma desinfecção por radiação ultravioleta (UV). Parte deste efluente desinfetado é submetido novamente a uma

desinfecção por UV e reutilizado como água de serviço na ETAR (arruamentos, equipamentos e lavagem de edifícios), e o restante é devolvido ao meio hídrico. Esta etapa ocorre na estrutura de microtamisação e desinfecção, cujo exterior é possível observar na Figura 11.



**Figura 11** - Unidade de microtamisação e desinfecção UV da ETAR.

### 3.2. Fase Sólida

Com a remoção de lama em excesso no reator, dá-se início ao tratamento da fase sólida. A lama, depois de recolhida, é direcionada para dois espessadores gravíticos, que se encontram apresentados na Figura 12, de forma a promover a sua sedimentação.



**Figura 12** - Espessadores de lama gravíticos da ETAR.

Posteriormente, a lama é canalizada para uma sala de desidratação, para realizar a desidratação mecânica das lamas, com adição de polímero de floculação, e com a ajuda de duas centrífugas de alto

rendimento, representadas na Figura 13, decorre a separação da lama em duas fases: lama e sobrenadante líquido.



**Figura 13** - Centrifugas de alto rendimento.

Depois de ocorrida a centrifugação das lamas, as escorrências são encaminhadas para o pré-tratamento, onde integram novamente o processo. A lama desidratada é encaminhada para duas tremonhas, através de um parafuso transportador de lamas. Estas tremonhas, servem para o auxílio ao processo de elevação das lamas. Por último, as lamas são orientadas para duas unidades de armazenamento cilíndricas, que se designam silos de armazenamento, ilustrados na Figura 14.



**Figura 14** - Silos de armazenamento de lamas da ETAR.

### 3.3. Desodorização

A minimização de odores é uma das preocupações da ETAR, e assenta em dois focos principais: a necessidade de garantir que o ar extraído é corretamente tratado, através de um filtro biológico e com alta eficiência de tratamento, de forma a minimizar os odores na envolvente da infraestrutura; mas também a necessidade de extrair o ar contaminado dos espaços de trabalho diário, de maneira a garantir a segurança dos colaboradores e diminuir a possível degradação da estrutura.

As fontes de odores abrangidas no tratamento do ar na ETAR são:

- Câmara de chegada de águas residuais brutas e estação elevatória inicial;
- Zona de gradagem;
- Etapa de desarenamento e desengorduramento;
- Espessadores gravíticos de lamas;
- Tanque de gorduras e sala de desidratação e armazenamento de lamas.

O ar extraído destas infraestruturas/etapas é insuflado no sistema de desodorização por um ventilador centrífugo, e posteriormente humidificado na torre de lavagem. Esta torre, tem como objetivo a pulverização dos gases aspirados com a solução humidificada, que será encaminhada para um biofiltro com biomassa de estilha de pinho, como é visível na Figura 15.



**Figura 15-** Biofiltro de estilha de pinho, associado à torre de desodorização da ETAR, retirado de (Coelho, 2018).

## Capítulo 4. Metodologia experimental

Os métodos utilizados neste processo, serão descritos neste capítulo, nomeadamente o método de recolha da amostra, as técnicas de pré-concentração de amostra SPE, o método de quantificação por cromatografia líquida, e por fim os ensaios de adsorção.

### 4.1. Recolha de Amostras

A amostra recolhida foi proveniente da ETAR doméstica integrada no sistema multimunicipal da Águas do Norte S.A., situada na zona norte de Portugal. A recolha foi feita na zona pós desinfecção UV e pré descarga para a via fluvial. Foram feitas no total 3 recolhas de amostra sendo que estas aconteceram todas em época alta. A primeira amostra foi recolhida no dia 07 de julho de 2022, a segunda no dia 20 de julho de 2022 e por fim, a terceira amostra foi recolhida no dia 12 de setembro de 2022. A recolha da primeira amostra está representada na Figura 16.

A amostra foi recolhida em recipientes de 5L, e depois de devidamente identificada, foi transportada para o laboratório onde se desenvolveu o estágio e armazenada lá num tempo máximo de 48 h, devido à sua possível alteração.

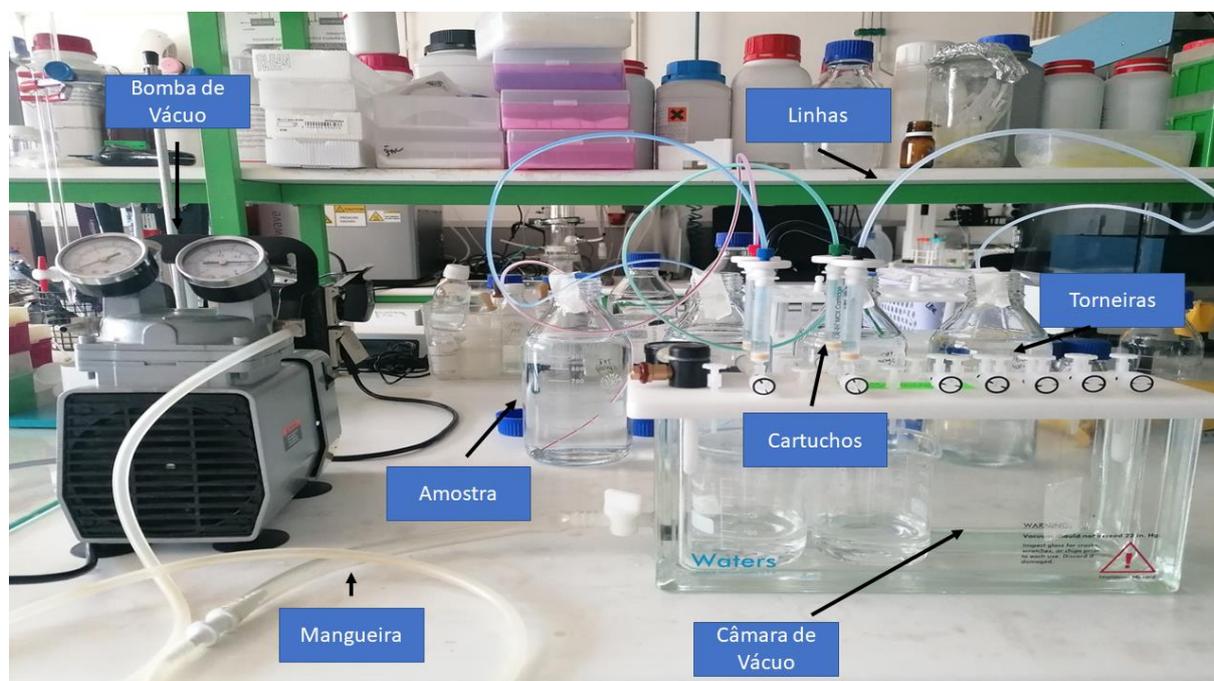


**Figura 16** - Recolha da amostra no dia 20 de julho de 2022.

## 4.2. Pré-concentração dos analitos pelo método SPE – Extração em fase sólida

A extração em fase sólida (SPE) permite a concentração dos analitos presentes nas amostras recolhidas. Dado que as concentrações dos poluentes a analisar no efluente se encontram na ordem dos ng/L, foi necessário proceder previamente à concentração das amostras, uma vez que o limite de deteção do detetor diode-array era muito superior, na ordem dos mg/L. Assim procedeu-se à pré-concentração das amostras de forma a operar dentro do limite de deteção do detetor.

Numa primeira fase foi necessário realizar a montagem do sistema, que consiste numa bomba de vácuo, ligada através de uma mangueira a uma câmara de vácuo com torneiras na parte superior onde é possível colocar os cartuchos com um adaptador para as linhas onde será inserida a amostra, tal como representado na Figura 17.



**Figura 17** – Montagem experimental do sistema de SPE.

Depois de montado o sistema e de garantir que a câmara está a fazer vácuo, começou-se por efetuar o condicionamento dos cartuchos (HLB e MCX), de forma a realizar a sua ativação, com 1 mL de metanol, seguido de 1 mL de água desionizada. Este processo foi feito dentro de uma *hotte*.

De seguida, foi passado 1L de amostra de efluente nos cartuchos, de forma lenta, para que estes pudessem reter os analitos de forma mais eficaz. Depois deste passo, procedeu-se à lavagem do

cartucho, com 1,5 mL de metanol a 5 %, e posteriormente, à sua eluição com 1,5 mL de metanol (Lago, Silva, & Tavares, 2021).

Como todo este processo não foi suficiente para concentrar a amostra até aos limites de detecção em que opera o detetor do equipamento, foi ainda necessário recorrer à evaporação da amostra eluída com uma corrente de azoto. As amostras foram colocadas num evaporador ligado a uma corrente de azoto, a uma temperatura de 30°C, durante 2 h, cujo esquema de montagem está representado na Figura 18.



**Figura 18** - Sistema de evaporação com azoto.

Depois de evaporadas, as amostras foram reconstituídas com 300  $\mu$ L de acetonitrilo, filtradas com um filtro seringa de 0,2  $\mu$ m e colocadas em vials com insert com um volume total de 300  $\mu$ L.

No que diz respeito às amostras de efluente da ETAR, devido à sua matriz ser complexa e conter muitos interferentes, antes do processo de SPE, a amostra foi sujeita a duas filtrações seguidas, com filtros de 0,45  $\mu$ m e 0,2  $\mu$ m, respetivamente.

### 4.3. Método analítico - UHPLC

A análise dos fármacos fluoxetina e carbamazepina e do herbicida atrazina foram realizadas pelo método de cromatografia líquida de ultra eficiência (UHPLC), com detetor UV. O equipamento utilizado, foi um cromatógrafo Shimadzu Nexera X2, que está equipado com um detetor *diode-array* (DAD), onde foi inserida uma coluna Kinetex® 1,7  $\mu$ m C18 (100 x 2,1 mm) para a separação dos analitos. Dependendo dos compostos a analisar, os métodos variam o seu gradiente e eluentes utilizados.

#### 4.3.1. Método de detecção de fluoxetina e carbamazepina

Para a detecção dos fármacos fluoxetina e carbamazepina, foi possível usar o mesmo método, pois ambos os compostos usam os mesmos eluentes e têm picos de absorção máxima no mesmo comprimento de onda, no entanto, apresentam tempos de retenção distintos, 4.5 min no caso da fluoxetina e 4.2 min para a carbamazepina. A fase móvel utilizada foi uma mistura de água ultrapura e acetonitrilo, tamponada com ácido fosfórico a 0,1 %, eluída em modo gradiente, com um fluxo constante de 0,5 mL/min. Antes de iniciar o método, os eluentes foram sujeitos a uma desgaseificação prévia de aproximadamente 30 minutos cada um, de forma a não perturbar ou danificar a coluna de adsorção. O método teve a duração de 9 minutos, operando a uma temperatura de 50 °C. O método gradiente utilizado inicia com uma percentagem 10 % de acetonitrilo aumentando linearmente até aos 100% em 5.5 min. Posteriormente, a percentagem desce até aos 10 % aos 6.5 min e permanece constante até aos 9 min de corrida (Waters, 1998).

Antes de iniciar o método, os eluentes foram sujeitos a uma desgaseificação prévia de aproximadamente 30 minutos cada um, de forma a não perturbar ou danificar a coluna de adsorção, como podemos observar na Figura 19.



**Figura 19** - *Desgaseificador de eluentes.*

### 4.3.2. Método de detecção da atrazina

No caso da atrazina, e para a sua detecção, foi utilizado um método diferente, sendo a fase móvel constituída por uma mistura de acetonitrilo e água ultrapura, com um fluxo constante de 0,2 mL/min. Antes de iniciar o método, os eluentes foram novamente sujeitos ao processo de degaseificação, tal como explicado anteriormente.

O método teve a duração de 15 minutos, operando a uma temperatura de 25°C. Este método, é também um método de gradiente que inicia com 60 % de acetonitrilo, com uma diminuição linear até atingir os 20% aos 13 min, permanecendo assim até ao final do método, com uma duração total de 15 min (Lago, Silva, & Tavares, 2021).

## 4.4. Ensaios de Adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados de forma a comparar o efeito da matriz na adsorção, assim eles foram pensados em 2 etapas. Primeiramente estudar a adsorção de uma solução sintética de compostos com a matriz água desionizada e uma solução sintética de compostos com a matriz efluente de saída da ETAR. De seguida, pretendeu-se estudar a adsorção no efluente da ETAR sem adicionar nenhuma quantidade de compostos.

### 4.4.1 Ensaios com fármacos

#### *4.4.1.1. Matriz de água desionizada*

Para a realização deste ensaio, começou-se por preparar 3 soluções com uma concentração inicial de fármaco de 5 mg/L (fluoxetina, carbamazepina ou atrazina) em água desionizada em balões de 500 mL. Esta solução foi depois vertida para 10 frascos, colocando 50 mL de solução em cada frasco. Pesaram-se depois 50 mg de cada adsorvente, sendo eles, casca de pinheiro, casca de noz, sepiolite, vermiculite e zeólito. Depois de pesados os adsorventes, estes foram colocados cada um em 2 frascos, de forma a realizar réplicas dos ensaios. Os frascos foram fechados e colocados na incubadora a uma temperatura de 25°C e uma agitação de 150 rpm. A adsorção foi testada durante 48 h e as amostras foram retiradas nos tempos expostos na Tabela 3.

**Tabela 4** - Tempo de recolha das amostras de adsorção

Amostras	Tempo de recolha (h)
1	0
2	0,5
3	1
4	2
5	4
6	8
7	24
8	26
9	28
10	48

#### 4.4.1.2. Matriz de efluente de ETAR (com adição de poluente)

Para a realização deste ensaio, foi utilizada a matriz do efluente de ETAR onde se prepararam 3 soluções, à qual foi adicionada uma concentração inicial de cada poluente (fluoxetina, carbamazepina ou atrazina) de 5 mg/L. O procedimento que se seguiu foi idêntico ao da etapa anterior com a indicação de que apenas foi realizado o ensaio com a casca de pinheiro uma vez que se verificou ser o mais eficiente para a adsorção destes compostos. Os frascos foram colocados na incubadora durante 48 h a uma temperatura de 25 °C e uma agitação de 150 rpm, como representado na Figura 20. Os tempos de amostragem foram idênticos aos do ensaio anterior.



**Figura 20** - Ensaio de adsorção de fármacos em matriz de efluente.

#### 4.4.2. Ensaio com efluente de ETAR

Antes de iniciar os ensaios de adsorção com o efluente de ETAR, este teve de ser sujeito a um pré-tratamento, nomeadamente, duas filtrações seguidas, uma com uma membrana de 0,45  $\mu\text{m}$  e outra com uma membrana de 0,2  $\mu\text{m}$ . Depois desta filtração, foi colocado 1 L de efluente em 10 frascos schott, de forma a testar 5 tempos de amostragem, com duas réplicas cada. Foram pesados 10 mg do adsorvente analisado que obteve melhores resultados de adsorção, neste caso casca de pinheiro, e depois o adsorvente foi adicionado aos frascos. Seguidamente, as amostras foram colocadas no banho de água a uma temperatura de 25 °C e uma agitação de 70 rpm, como ilustrado na Figura 21. As amostras recolhidas foram retiradas aos seguintes tempos: 0 h (efluente inicial), 8 h, 24 h, 48 h e 72 h. A cada tempo de amostragem correspondeu um frasco, de forma que todo o volume (1 L) fosse posteriormente pré-concentrado por SPE.



**Figura 21** – Ensaio de adsorção com efluente de ETAR.

## Capítulo 5. Análise e Discussão de Resultados

Depois de caracterizado o efluente à saída da ETAR, testaram-se vários tipos de adsorventes para avaliar se estes eram alternativas viáveis para a remoção dos fármacos e herbicida em estudo. Assim, este capítulo divide-se em **Caracterização do efluente à saída da ETAR, Preparação e concentração das amostras, Seleção do adsorvente, Ensaio de adsorção**, onde são apresentados os resultados da adsorção dos compostos e por fim, **Adsorção com efluente da ETAR**, de forma a compreender se sem a adição de nenhuma solução sintética de fármaco ao efluente seria possível realizar adsorção e quantificar o valor dos fármacos antes e depois da mesma.

### 5.1. Caracterização do efluente à saída da ETAR

Com o objetivo de caracterizar o efluente à saída da ETAR doméstica integrada no sistema multimunicipal da Águas do Norte S.A. foi requisitada uma análise de alguns parâmetros à ETAR, nomeadamente pH, CBO<sub>5</sub>, CQO, SST. Já as concentrações de fármacos e herbicida foram detetadas em laboratório, através de análise por UHPLC, sendo feita previamente uma pré-concentração por SPE. Os resultados dos parâmetros estão apresentados na Tabela 4.

*Tabela 5 - Tabela com valores de caracterização do efluente da ETAR doméstica integrada no sistema multimunicipal da Águas do Norte, S.A.*

Parâmetros analisados	Valor	Unidades
<b>pH</b>	6.87	—
<b>CBO<sub>5</sub></b>	11	(mg/L)
<b>CQO</b>	62	(mg/L)
<b>SST</b>	25	(mg/L)
<b>[FXT]</b>	1963 ± 22	(ng/L)
<b>[CBZ]</b>	1626 ± 618	(ng/L)
<b>[ATZ]</b>	10621 ± 1044	(ng/L)

É possível verificar que os parâmetros pH, CBO<sub>5</sub>, CQO e SST encontram-se todos dentro do limite de emissão para descarga em água e solo indicado no Decreto Lei-236/98, e que as descargas feitas pela ETAR cumprem os requisitos legais e provam o bom funcionamento e eficácia da mesma.

Como é possível observar, foi possível quantificar a concentração de fluoxetina, carbamazepina e atrazina. Conclui-se assim que o método de SPE foi eficiente, caso contrário, os poluentes não teriam

sido detetados devido às suas concentrações não se encontrarem dentro do limite de deteção do detetor de UV *diode-array*.

Tal como é possível verificar pela análise da tabela 3, o poluente detetado em maior concentração foi o herbicida atrazina. Isto deve-se ao facto de a zona envolvente da ETAR ser uma área bastante agrícola, atividade a que a população do concelho se dedica bastante. É, portanto, expectável o aparecimento de herbicidas, nomeadamente a atrazina nas águas residuais, devido a lixiviação até à rede de saneamento (Diagnóstico Esposende 2013, 2014) (Florestal, 2007).

O fármaco fluoxetina, também foi detetado em concentrações consideráveis, neste caso 1963 ng/L. Estudos realizados em época pré-covid numa ETAR portuguesa da região centro mostram que a concentração de fluoxetina nessa altura rondava os 16.4 ng/L, o que indica que com a pandemia, o consumo deste antidepressivo aumentou consideravelmente (Diaz-Camal, Cardoso-Vera, Islas-Flores, Gómez-Oliván, & Mejía-García, 2022). Este aumento pode estar relacionado com o facto de a pandemia ter agravado a saúde mental da população, aumentando o consumo de medicamentos do foro psiquiátrico. Tal como a fluoxetina, a carbamazepina foi detetada numa concentração bastante elevada, na ordem dos 1600 ng/L. Em termos comparativos, em países como o Canadá, França e EU, esta foi encontrada em concentrações como 601 ng/L, 41.6 ng/L e 0.42 ng/L respetivamente (Arman, et al., 2021). Em termos experimentais, o desvio padrão obtido para esta análise foi alto, o que pode estar relacionado com problemas no método realizado, visto não ter sido possível controlar totalmente os caudais usados durante o método de pré-concentração em extração em fase sólida. A solução passaria pela realização de mais réplicas, no entanto, devido ao limite de tempo para a realização das análises, isso não foi possível concretizar.

Dado que todas as amostras foram recolhidas em época alta, já seria expectável que os valores de concentração de todos os compostos fossem mais elevados. Sendo em época alta a população habitante do concelho da ETAR aumenta até 3x mais, sendo também a pluviosidade muito menor, a concentração dos poluentes é superior (Projeto Base - ETAR Memória descritiva e justificativa do processo de tratamento e equipamento., 2014).

## 5.2. Preparação e concentração das amostras

Tal como já foi referido, a pré-concentração das amostras foi necessária de forma a conseguir trabalhar acima do limite de deteção do detetor *diode-array* pertencente ao equipamento UHPLC. Este processo foi testado com 2 tipos de cartuchos adsorventes para perceber qual deles teria maior afinidade com os compostos a estudar, e qual deles apresentava maior percentagem de recuperação de cada

poluente. Na Tabela 4, encontram-se os resultados destes ensaios, expressos em percentagem de recuperação dos compostos para cada tipo de cartucho.

**Tabela 6** - Percentagem de recuperação dos cartuchos HLB e MCX

<b>Recuperação (%)</b>	<b>Cartucho HLB</b>	<b>Cartucho MCX</b>
Fluoxetina	75	23
Carbamazepina	55	37
Atrazina	56	0.3

Como é evidente na tabela 4, as percentagens de recuperação foram mais elevadas quando foi utilizado o cartucho HLB, para todos os compostos estudados. Estas percentagens de recuperação podem ser justificadas pelo material que compõe cada cartucho.

O cartucho MCX (*Mixed-Mode Cation eXchange*) utiliza como sorvente um co-polímero. A principal diferença entre o cartucho MCX e HLB, é que o primeiro tem uma seletividade elevada para bases (OASIS® MCX Product and generic method information). Já o cartucho HLB (Hydrophilic-Lipophilic Balanced), é constituído por um polímero molhável em água. Estas propriedades reduzem o ângulo de contacto com a água, aumentam a retenção para compostos polares e fornecem uma propriedade de fase-reversa para a retenção de analitos (Waters, 1998). Todas estas propriedades são possíveis devido ao material do cartucho conter uma resina feita a partir de um co polímero de divinilbenzeno e vinil 2-pirrolidona, que age como um grupo hidrofílico embutido no cartucho (Waters, 1998).

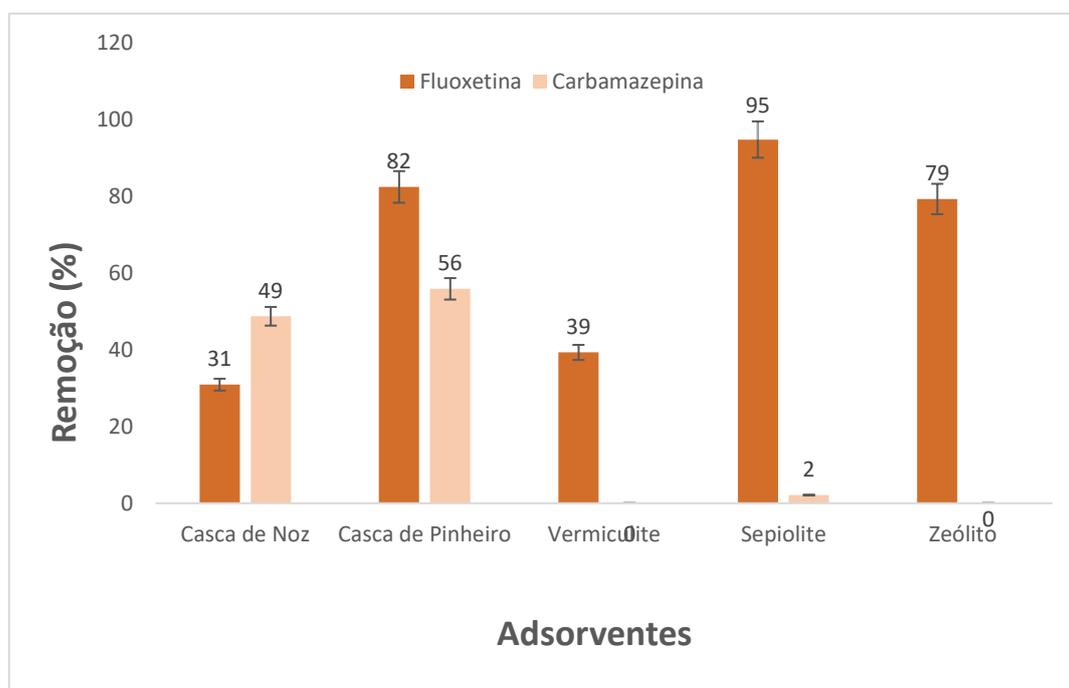
Entre os 3 compostos estudados, verifica-se que aquele onde se obteve uma maior percentagem de recuperação foi a fluoxetina, o que significa que o material presente neste cartucho tem uma maior afinidade com este composto, seguido da atrazina e por fim carbamazepina.

Quanto ao cartucho MCX é possível verificar que obteve uma maior eficiência de recuperação com a carbamazepina e fluoxetina, mas que esta foi quase nula nos ensaios com atrazina.

### 5.3. Seleção do adsorvente

De forma a seleccionar o adsorvente mais eficiente na adsorção dos poluentes em estudo, foi feito um primeiro ensaio de adsorção de fármacos em matriz de água desionizada usando cinco adsorventes. Os resultados relativos à percentagem de remoção de poluentes que cada adsorvente atingiu, estão expressos na Figura 22. Analisando o gráfico referido, é possível observar que para a fluoxetina, todos os adsorventes obtiveram uma percentagem de remoção acima dos 30 %, sendo que os adsorventes com melhor desempenho foram a sepiolite e a casca de pinheiro. Já para a carbamazepina, os

adsorventes vermiculite e zeólito não obtiveram qualquer tipo de remoção e a sepiolite permitiu apenas uma remoção de 2 %. Já a casca de noz e a casca de pinheiro obtiveram percentagens de remoção de 49 % e 56 %, respetivamente, o que revela que, as cascas de árvore são adsorventes com promissora capacidade de remoção.



**Figura 22** - Percentagem de remoção de cada poluente para cada adsorvente testado.

Devido a um problema técnico no equipamento de UHPLC não foi possível fazer a análise das concentrações de atrazina ao fim de adsorção durante 48 h e assim não foram obtidas as suas percentagens de remoção. No entanto, foi possível confirmar, através de dados da literatura, que a adsorção de atrazina em casca de pinheiro, é um processo inicialmente rápido (devido à disponibilidade de sítios de adsorção), mas que depois de um certo período a sua retenção torna-se mais lenta, atingindo percentagens de remoção de cerca de 50%. Este estudo foi realizado com atrazina a 2 mg/L e uma dose de adsorvente de 5 g/L (Lago, Silva, & Tavares, 2021).

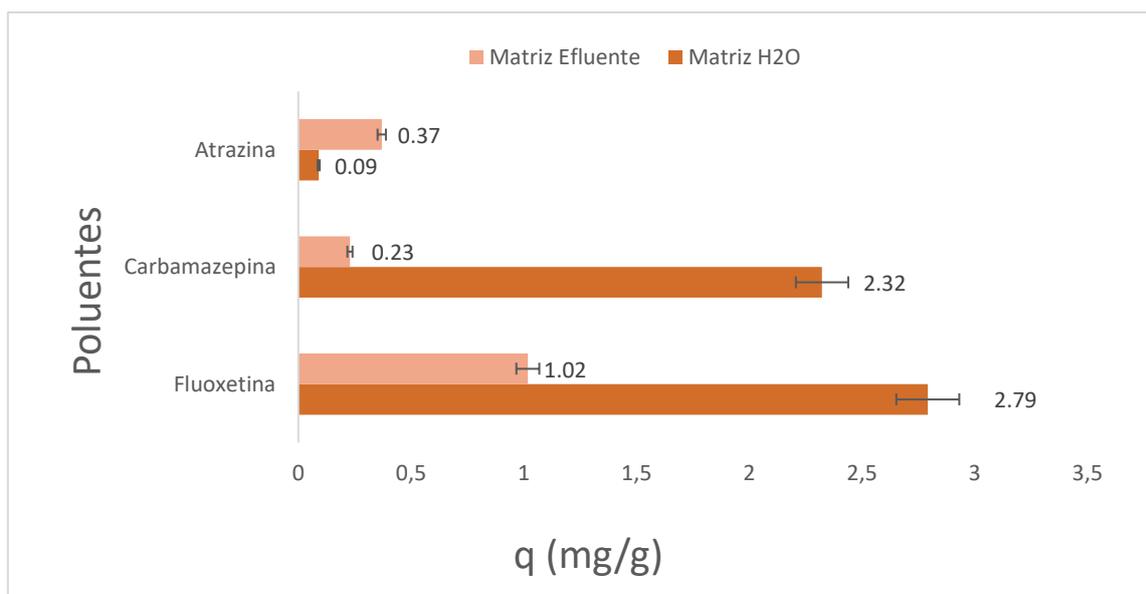
Como para a fluoxetina e para a carbamazepina o material que obteve melhores resultados na adsorção em matriz de água destilada foi a casca de pinheiro, esse foi o adsorvente utilizado para avaliar a eficácia no tratamento do efluente real de saída da ETAR, uma vez que o principal objetivo era selecionar o adsorvente com melhor desempenho para os 3 compostos. Um fator significativo que influencia a capacidade de adsorção, é o tamanho de partícula do adsorvente. Uma vez que a casca de pinheiro

utilizada tinha um tamanho de partícula bastante reduzido (< 1 mm), em comparação com os restantes adsorventes, que possuíam 4 mm a casca de noz, 2 mm a sepiolite e vermiculite e ainda 3 mm o zeólito comercial, já era expectável que tivesse um bom desempenho, devido à sua maior área de contacto com a fase líquida.

## 5.4. Ensaio de adsorção

### 5.4.1. Adsorção em matriz de água desionizada e em matriz de efluente de ETAR com adição de poluente

Os ensaios de adsorção foram realizados com a finalidade de avaliar o efeito da matriz na eficiência de remoção dos compostos, em soluções individuais. Depois de realizados os ensaios de adsorção nas duas matrizes, foi calculado o uptake dos compostos para o adsorvente utilizado, neste caso, casca de pinheiro. O uptake,  $q$  (mg/g), indica-nos a capacidade de adsorção do adsorvente (Lago, Silva, & Tavares, 2021), e no caso deste ensaio, foi calculado após 24 h. De realçar que o valor obtido para a atrazina em matriz de água não foi obtido experimentalmente, tendo sido retirado da literatura a título comparativo. No entanto teriam sido obtidos valores de uptake mais elevados se o tempo de ensaio fosse mais longo, uma vez que, segundo a literatura a atrazina apenas atinge o estado de equilíbrio de adsorção em casca de pinheiro após 8 dias (Lago, Silva, & Tavares, 2021).



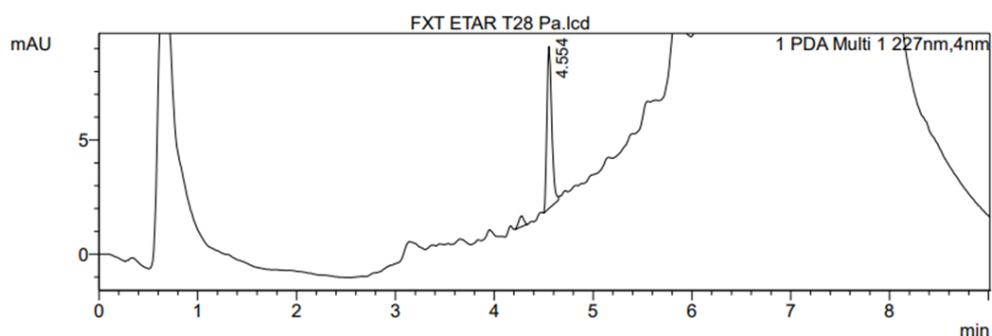
**Figura 23** - Uptake nas diferentes matrizes de adsorção.

Como está explícito no gráfico acima, para a fluoxetina e a carbamazepina a capacidade de adsorção foi maior na matriz de água desionizada, em comparação com os resultados obtidos com a atrazina na matriz de efluente de saída de ETAR. Isto acontece, pois, a matriz de efluente de saída de ETAR é bastante complexa e possui outros micro poluentes para além dos fármacos e herbicida em estudo. Assim, há uma menor disponibilidade para adsorção, visto que os micro poluentes vão competir com os compostos em estudo pelos sítios ativos de adsorção.

Relativamente aos resultados obtidos para a atrazina, uma vez que o resultado relativo à matriz de água desionizada foi retirado da literatura (para uma concentração inicial de atrazina de 2 mg/L), não é possível fazer uma comparação com o resultado obtido experimentalmente para a matriz de efluente com adição de poluente (concentração inicial de 5 mg/L).

#### 5.4.2. Adsorção com efluente da ETAR

De forma a avaliar a eficácia da casca de pinheiro, na adsorção de compostos com concentrações reais, foi feito ainda um ensaio com amostra de efluente da saída de ETAR. Tal como referido, antes dos ensaios, o efluente foi sujeito a um pré-tratamento que consistiu numa filtração com duas membranas, uma de 0.45  $\mu\text{m}$  e outra com 0.2  $\mu\text{m}$ . Isto foi realizado de forma a tentar remover compostos e sólidos em suspensão que pudessem interferir no resultado destas análises. Depois de realizadas as análises em UHPLC, foi possível verificar através dos cromatogramas obtidos (exemplo na Figura 24) que a amostra continha compostos que não foram possíveis de identificar, no entanto, os cromatogramas apresentaram picos bem definidos que permitiram identificar os compostos em estudo.

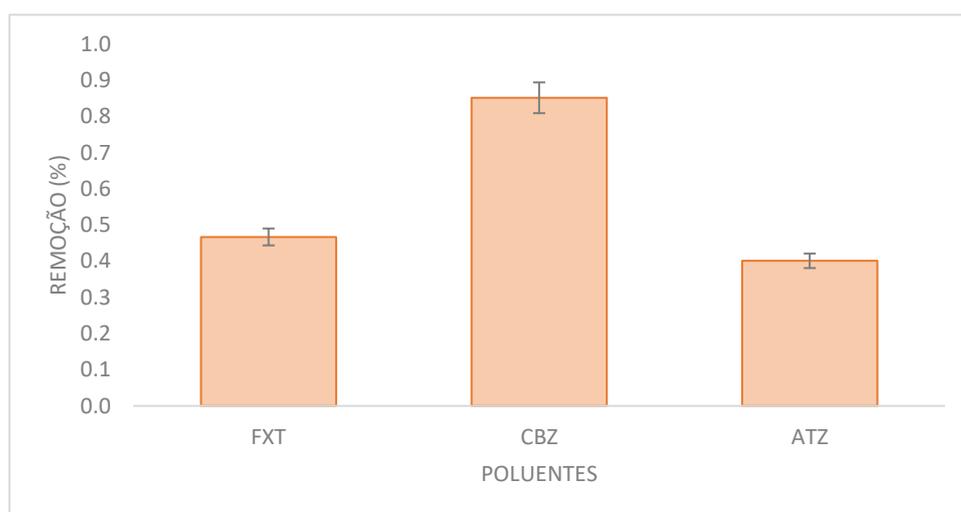


**Figura 24** - Cromatograma da amostra de adsorção com casca de pinheiro às 28 h, obtido através do software LabSolutions.

Como é possível verificar no cromatograma, foram detetados outros compostos na matriz de efluente da ETAR, no entanto, encontra-se bastante visível e evidente o pico relativo à fluoxetina que apresenta um tempo de retenção de 4.554 minutos, com o método utilizado.

No gráfico da Figura 25, encontram-se expostas as percentagens de remoção para cada composto nos ensaios de adsorção com efluente real.

As percentagens de remoção obtidas, não foram muito altas, 4.7 % para a fluoxetina, 8.5 % para a carbamazepina e 4.0 % para a atrazina.



**Figura 25** - Percentagem de remoção obtidas para os ensaios de adsorção com efluente à saída da ETAR.

Como se pode verificar pelos resultados apresentados, obtiveram-se percentagens de remoção extremamente baixas para todos os poluentes em estudo.

A adsorção ocorre quando as moléculas, devido à força motriz, se difundem para as partículas de adsorvente e ficam lá retidas. Alguns sólidos são designados “adsorventes” por possuírem uma estrutura altamente porosa, dando origem a uma elevada superfície interna (Richardson, Harker, & Backhurst, 1968).

Nos ensaios com efluente de ETAR, a concentração dos poluentes em estudo é extremamente baixa e como tal também é baixa a força motriz que controla o processo de adsorção. Assim, as reduzidas percentagens de remoção obtidas estão relacionadas com a baixa força motriz da matriz do efluente.

## Capítulo 6. Conclusões e perspetivas futuras

Esta dissertação teve como objetivo primordial a determinação, quantificação e tratamento de poluentes emergentes no efluente de saída de uma ETAR doméstica integrada no sistema multimunicipal da Águas do Norte, S.A.

O tratamento de águas residuais em ETAR compreende variados processos que visam gerar benefícios para a saúde ambiental. Além das águas residuais resultantes das atividades domésticas que afluem às estações de tratamento, também os efluentes resultantes das atividades hospitalares e industriais lá chegam, frequentemente sem qualquer tipo de pré-tratamento. Embora existam algumas instituições de saúde com ETAR especializadas para o pré-tratamento dos efluentes que produzem, a maioria delas não está dotada de unidades pré-tratamento das suas águas residuais.

Sendo assim, e de encontro ao objetivo deste estudo, foram detetados e quantificados 3 poluentes emergentes no efluente de saída de uma ETAR do Norte de Portugal, sendo eles 2 fármacos, a fluoxetina e a carbamazepina, e um herbicida, a atrazina. Esta análise permitiu concluir que o uso destes poluentes está a aumentar consideravelmente nesta zona, e que a população recorre frequentemente ao consumo de medicamentos do tipo antidepressivos, por exemplo, ou ao recurso de herbicidas nas atividades agrícolas que desenvolvem.

Quanto ao tipo de tratamento testado, neste caso a adsorção, percebeu-se que para uma matriz tão complexa como a da ETAR, este tratamento ainda não foi eficiente para a remoção de todos os poluentes pretendidos, isto acontece, pois, existem vários outros interferentes na matriz que competem com os compostos estudados pelos sítios ativos de adsorção, para além da baixa força motriz da matriz do efluente.

Futuramente, recomenda-se a continuação do estudo deste tipo de tratamento, testando diferentes concentrações de poluentes, massas de adsorvente e tempo de adsorção, visto que devido a limitação de tempo, tal não foi possível realizar. Seria também interessante efetuar a quantificação destes poluentes ao longo de um período de tempo mais longo, de forma a averiguar de que forma a altura do ano em que a amostra é recolhida influencia esta análise e perceber melhor os hábitos populacionais ao longo do tempo.

## Referências bibliográficas

- Águas do Norte - Grupo Águas de Portugal*. (2015). (Águas do Norte, S.A.) Obtido em 20 de Abril de 2022, de <https://www.adnorte.pt/>
- Ambiente, M. d. (19 de Junho de 1997). DIÁRIO DA REPÚBLICA – I SÉRIE-A. *Decreto Lei n.º152/97*. Portugal.
- Ambiente, M. d. (1 de Agosto de 1998). DIÁRIO DA REPÚBLICA – I SÉRIE-A. *Decreto-Lei n.º 236/98*. Portugal.
- Arman, N., Salmiati, S., Aris, A., Salim, M., Nazifa, T., Muhamad, M., & Marpongahtun, M. (2021). A Review on Emerging Pollutants in the Water Environment: Existences, Health Effects and Treatment Processes. *Water*(13), 3258.
- Barbosa Martins, M. (2016). Remoção de compostos farmacêuticos de águas residuais por biossorbentes de baixo custo. Braga: Universidade do Minho.
- Coelho, B. E. (2018). Plataforma integrada de gestão operacional NAVIA no Centro Exploração Minho Litoral - adaptação à realidade atual. Braga: Universidade do Minho.
- de Sousa, M. A. (2013). *Analysis of pharmaceutical residues in wastewaters, surface and drinking waters – Study of the removal efficiency through conventional and advanced treatment processes*. Porto: Faculdade de Farmácia - Universidade do Porto.
- (2014). *Diagnóstico Esposende 2013*. Esposende: Câmara Municipal de Esposende.
- Diaz-Camal, N., Cardoso-Vera, J. D., Islas-Flores, H., Gómez-Oliván, L. M., & Mejía-García, A. (2022). *Science of the total Environment*(829).
- Duarte, R. P. (2019). Otimização e validação de um método SPE-HPLC-DAD para quantificação do glifosato em águas superficiais. Lisboa: Faculdade de Ciências e Tecnologia - Universidade Nova de Lisboa.
- Eddy, M. &. (2004). *Wastewater Engineering, Treatment and Reuse*. New York: McGraw-Hill Company, Inc.
- Florestal, G. T. (2007). *Plano Municipal da Defesa da Floresta Contra Incêndios*. Esposende: Câmara Municipal de Esposende.
- Lago, A., Silva, B., & Tavares, T. (17 de June de 2021). recycling. *Cleaner Approach for Atrazine Removal Using Recycling Biowaste/Waste in Permeable Barriers*.

- Lima, R. M. (2022). Identificação e georreferenciação das fontes poluidoras na bacia hidrográfica do rio Cávado e Ave a montante das captações de Rabagão, Areia de Vilar, Andorinhas e Queimadela. Braga: Universidade do Minho.
- López García, E., Postigo, C., Zonja, B., Barceló, D., & López de Alda, M. (s.d.). Chapter 2. Em *Analysis of Psychoactive Pharmaceuticals in Wastewater and Surface Water Using LC-MS*. Barcelona, Spain .
- Monte, H. M., Barreiros, A. M., Santos, M. T., & Albuquerque, A. (2016). *Tratamento de Águas Residuais: Operações e processos de tratamento físico e químico*. Lisboa: ERSAR, ISEL, UBI.
- OASIS® MCX Product and generic method information. (s.d.). Waters.
- Pereira, M. O. (2020/2021). Protocolos experimental de Laboratórios de Tecnologias Ambientais, Tratamento de águas e Efluentes Líquidos. Braga: Universidade do Minho.
- Portugal, G. Á. (2020). Quadro Estratégico de Compromissao 2020-2022. Águas de Portugal.
- Projeto Base - ETAR Memória descritiva e justificativa do processo de tratamento e equipamento. (2014). Esposende.
- PubChem*. (2022). Obtido de National Center for Biotechnology Information: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>
- Richardson, J. F., Harker, J., & Backhurst, J. (1968). *Chemical Engeneering*. Elsevier Science.
- Shimadzu - Excelence in Science*. (s.d.). (Shimadzu) Obtido em Maio de 2022, de [https://www.shimadzu.com.br/analitica/cursos/hplc\\_avancado/ead/index.shtml](https://www.shimadzu.com.br/analitica/cursos/hplc_avancado/ead/index.shtml)
- Silva, B., Costa, F., Tavares, T., & Neves, I. C. (2015). *Psychiatric Pharmaceuticals as Emerging Contaminants in Wastewater*. Springer.
- Trancoso, M. A. (s.d.). Validação de Métodos e Controlo da Qualidade em Análises de Águas Residuais. Laboratório Nacional de Energia e Geologia.
- von Sperling, M. (2007). *Wastewater Characteristics, Treatment and Disposal*. Londres: IWA Publishing.
- Waters. (1998). Solid-Phase Extraction with Oasis HLB Sorbent: Simple Procedures for Superior Sample Preparation. Waters.

## Anexos

## Anexo I. Curvas de Calibração dos diferentes compostos analisados

Para o cálculo da curva de calibração da fluoxetina, carbamazepina e atrazina, foram preparados 7 padrões de cada composto, com as seguintes concentrações: 0.25 mg/L, 0.5 mg/L, 1 mg/L, 2 mg/L, 3 mg/L, 4 mg/L e 5 mg/L.

As equações das curvas de concentrações obtidas foram as seguintes:

- **Fluoxetina**

$$y = 18432x \quad (1)$$
$$R^2 = 0.994$$

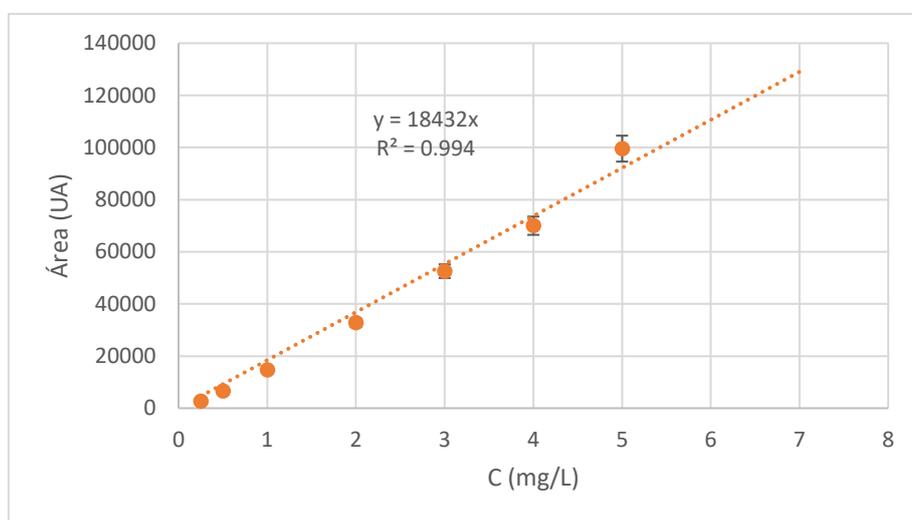
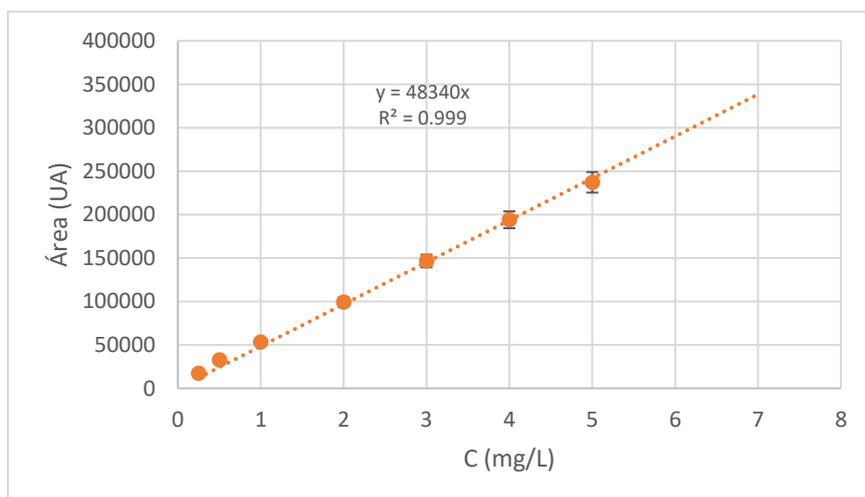


Figura 26 - Curva de calibração da fluoxetina.

- **Carbamazepina**

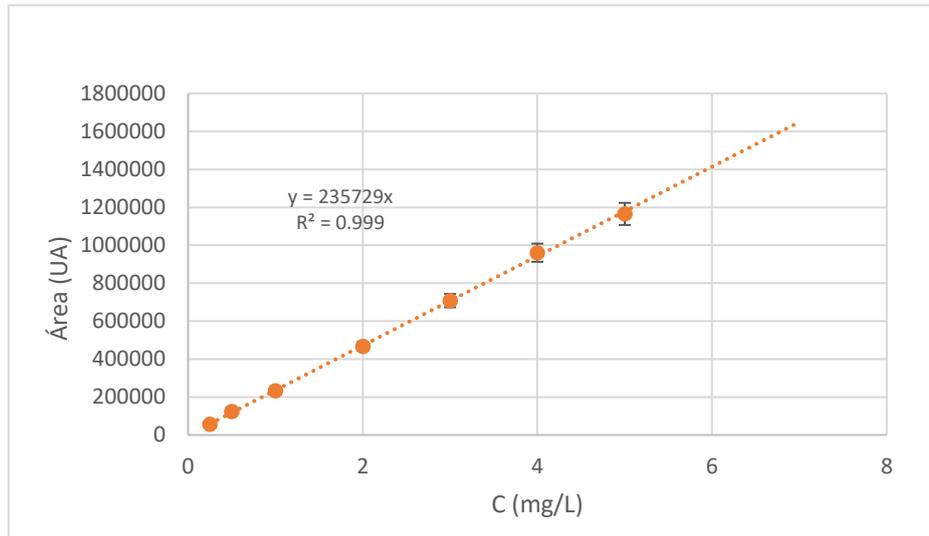
$$y = 48340x \quad (2)$$
$$R^2 = 0.999$$



**Figura 27** - Curva de calibração da carbamazepina.

- **Atrazina**

$$y = 235729 x \quad (3)$$
$$R^2 = 0.999$$



**Figura 28** - Curva de calibração da atrazina.

## Anexo II. Lista de compostos presentes na ETAR doméstica integrada no sistema multimunicipal da Águas do Norte S.A.

**Tabela 7** - Lista de compostos já presentes nas ETARs fornecida pelas Águas do Norte, S.A.

Classificação	Nome	Tipo
Fármacos	1,3-di-o-tolylguanidine	Anti convulsante; antidepressivo; neuro protetor
	Acetamidoantipyrine	-
	Amantadine	Tratamento da Doença de Parkinson
	Amisulpride	Antidepressivo; antipsicótico
	Atenolol	Betabloqueador
	Azithromycin	Antibiótico
	Bicalutamide	Antineoplásico; antiandrógeno
	Clarithromycin	Antibiótico
	Diclofenac	Anti-inflamatório
	Flecainide	Antiarrítmico
	Flufenamic acid	Anti-inflamatório não esteroide
	Irbesartan	Hipertensão
	Lamotrigine	Antiepiléptico; estabilizador de humor
	Metformin	Antidiabético
	Mexiletine	Ritmo cardíaco
	O-Desmethylvenlafaxine (Desvenlafaxine)	Antidepressivo (Pristiq)
	Sulpiride	Antipsicótico (Dogmatil)
	Tiapride	Antipsicótico
	Tramadol	Analgésico
Venlafaxine	Antidepressivo	
Químicos	1,3-diphenylguanidine	Indústria de borracha
	6:2FTSA	Estabilizador de espumas usadas para incêndios
	Acesulfame	Adoçante dietético
	Biphenol-S	Usado na secagem de colas à base de resina
	Caffeine	Estimulante
	DEET (diethyltoluamide)	Repelente de insetos
	ε-caprolactam	Usado na composição/produção de Nylon
	Methyl 4-hydroxybenzoate	Usado em testes de alérgicos
	N,N-dimethyl-l-adamantanamine	
	Naphtalene sulfonic acid	Produção de corantes
	Oxybenzon (BP-3)	Usado em protetores solares
	Pentafluorobenzoic acid (PFBA)	Derivado do ácido benzoico
	Perfluorobutane sulfonate (PFBS)	Sulfatante usado em processos industriais (tecidos, carpetes,...)
	Perfluoro-n-heptanoic acid (PFHpA)	Ácido; contaminante ambiental
	Perfluorohexanoic acid (PFHxA)	Produção de politetrafluoretileno
	Trifluoromethane sulfonic acid (PFMs)	Pode ser encontrado em metais
	Perfluoro-n-nonanoic acid (PFNA)	Contaminante ambiental
	Pentadecafluoro octanoic acid (PFOA)	Usado no combate a incêndios, cosméticos, tintas
	Perfluorooctane sulfonic acid (PFOS)	Poluente orgânico persistente
	Perfluoropentanoic acid (PFP e A)	Contaminante ambiental
	Tributoxyethyl phosphate (TBEP)	Retardante de chamas, plastificante
	Tri-n-buthyl phosphate (TnBP)	Plastificante
	Tris (2-chloroisopropyl) phosphate (TCPP)	Retardante de chama
Xylenesulfonate	Encontrado em cosméticos/champôs	
Herbicidas	Atraton	
	Dinoseb (Subitex)	
	Diuron	Algicida
	Fipronil	
	Metolachlor	
	Terbutryn	Usado no trigo

## Anexo III. Cálculo das concentrações para as soluções de adsorção

Para as soluções de adsorção foram feitas soluções com uma concentração inicial de 5 mg/L. Estas soluções foram preparadas com base em soluções stocks já existentes com as seguintes concentrações:

C stock (fluoxetina)= 100 mg/L

C stock (carbamazepina)= 200 mg/L

C stock (atrazina)= 200 mg/L

- Cálculo do volume de solução stock a utilizar para uma solução de 500 mL a 5 mg/L:

### 1. Fluoxetina

$$\begin{aligned}c_i \times V_i &= c_f \times V_f \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow 100 \times V_i &= 5 \times 0.5 \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow V_i &= 0.025 \text{ L} = 25 \text{ mL}\end{aligned}\tag{4}$$

### 2. Carbamazepina

$$\begin{aligned}c_i \times V_i &= c_f \times V_f \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow 200 \times V_i &= 5 \times 0.5 \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow V_i &= 0.0125 \text{ L} = 12.5 \text{ mL}\end{aligned}\tag{5}$$

### 3. Atrazina

$$\begin{aligned}c_i \times V_i &= c_f \times V_f \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow 200 \times V_i &= 5 \times 0.5 \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow V_i &= 0.0125 \text{ L} = 12.5 \text{ mL}\end{aligned}\tag{6}$$

## Anexo IV. Cálculo das concentrações reais

Depois de feitas as análises em UHPLC e obtidas as concentrações dos compostos estudados, foi necessário proceder ao cálculo das suas concentrações reais, visto que as amostras utilizadas estavam concentradas para podermos operar acima do limite de deteção do detetor *diode-array* (DAD). Para a realização desse cálculo foi utilizada a Equação 7,

$$C_{real} = \frac{C_1 \times V_{ACN} \times 1000 \times 1000}{V_{amostra} \times \text{Recuperação do cartucho}} \left( \frac{ng}{L} \right) \quad (7)$$

Onde  $C_{real}$  significa a concentração real dos compostos,  $C_1$  representa a concentração obtida após a análise em UHPLC,  $V_{ACN}$  o volume de acetonitrilo utilizado na recuperação da amostra após evaporação com azoto,  $V_{amostra}$  o volume da amostra analisada e a recuperação do cartucho é relativa a cada composto analisado.

Por exemplo o cálculo da concentração real de fluoxetina realizou-se da seguinte forma:

$$C_{real} = \frac{4.870 \left( \frac{mg}{L} \right) \times 0.0003(L) \times 1000 \times 1000}{1(L) \times 0.75} \Leftrightarrow$$
$$\Leftrightarrow C_{real} = 1948.003 \text{ ng/L}$$

## Anexo V. Cálculo do Uptake

O cálculo do uptake foi realizado com recurso à Equação 8,

$$q \left( \frac{mg}{g} \right) = \frac{(C_i - C_f) \times V_{frascos}}{m_{adosrventes}} \quad (8)$$

Onde  $q$  significa o uptake em mg/g,  $C_i$  e  $C_f$  representam as concentrações iniciais e finais respetivamente, o  $V_{frascos}$  indica o volume colocado no frasco onde foi realizado o ensaio de adsorção e por fim, a  $m_{adosrventes}$  indica a massa de adsorvente utilizada nos ensaios.

Por exemplo, o uptake ao fim de 24 h da poluente carbamazepina em casca de pinheiro em matriz de água desionizada, foi calculado da seguinte forma:

$$q = \frac{(4.604 - 2.281) \left( \frac{mg}{L} \right) \times 0.05(L)}{0.05 (g)} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow q = 2.323 \text{ mg/g}$$