



Carolina Pitacas Pina

Licenciada em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

Estudo de comparação das tecnologias de plasma não térmico e ozonização para a remoção de fármacos das águas residuais através de análise de ciclo de vida

MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA E BIOQUÍMICA

Universidade NOVA de Lisboa

Dezembro, 2021

Estudo de comparação das tecnologias de plasma não térmico e ozonização para a remoção de fármacos das águas residuais através de análise de ciclo de vida

Copyright © Carolina Pitacas Pina, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade NOVA de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade NOVA de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Para a minha irmã

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todos os que, de forma direta ou indireta, contribuíram para a realização da presente tese de mestrado.

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à minha orientadora, Doutora Elena Surra, por todo o acompanhamento, ajuda e motivação durante o desenvolvimento desde trabalho, estando sempre disponível para auxiliar na resolução de todas as dificuldades que surgiram e por todo o seu apoio na obtenção de informação necessária.

Ao meu coorientador, Professor Mário Eusébio, por toda a sua paciência, bem como pela troca de ideias e reuniões intermináveis que contribuíram para a realização deste trabalho.

À Professora Doutora Cristina Delerue-Matos pelo seu contributo e sugestões de melhoria ao longo do desenvolvimento do presente trabalho.

Agradeço ainda aos funcionários e aos técnicos das ETAR A, B e C, e às empresas que estão a desenvolver a unidade piloto de plasma não térmico na ETAR A, não identificados por razões de confidencialidade, pela sua colaboração e pelos os dados fornecidos.

Agradeço à FCT/UNL por ter cedido a base de dados Ecoinvent v3.5 que permitiu o desenvolvimento do estudo de análise de ciclo de vida.

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

Um grande obrigado à minha mãe e à minha irmã que me apoiaram sempre nos momentos mais difíceis e nunca me deixaram desmotivar. À minha família por todas as palavras de incentivo e aos meus amigos, por me proporcionarem bons momentos.

Obrigada a todos!

*"I am not afraid...
I was born to do this"
(Jeanne d'Arc)*

RESUMO

24 compostos farmacêuticos foram detetados no efluente de uma estação portuguesa de tratamento de águas residuais (ETAR A) utilizada como caso de estudo. Dos 24 fármacos detetados apenas 9 apresentam um nível de risco ambiental baixo para os organismos representativos dos três níveis tróficos considerados (*Algas*, *Daphnia magna* e Peixes), de acordo com as diretrizes da Comissão Europeia, enquanto a atorvastatina, a cafeína, a carbamazepina e a venlafaxina apresentam um nível de risco ambiental alto, os restantes são caracterizados por um risco ambiental médio. Efeitos adversos são expectáveis nos ecossistemas aquáticos e na saúde humana devido à presença destes compostos.

Na ausência de uma legislação nacional específica, com o objetivo de garantir que todos os fármacos apresentem um nível de risco ambiental baixo no efluente final, foi sugerida a hipótese de implementação de unidades terciárias de tratamento de plasma não térmico (PNT) e de ozonização (OZ) na ETAR A. As unidades de PNT e de OZ foram projetadas para tratar 10% do efluente total da ETAR A com o objetivo de reutilizar esta água para a rega. Calculou-se, com base em dados operacionais e extrapolados pela literatura, a energia elétrica necessária para operar cada uma destas tecnologias, obtendo-se um consumo de 0,40 kWh/m³ para o OZ e de 2,38 kWh/m³ para o PNT.

A comparação dos tratamentos terciários de PNT e OZ foi desenvolvida com o intuito de calcular os impactes ambientais resultantes da implementação de cada uma destas tecnologias com base numa análise de ciclo de vida (ACV) com o objetivo de avaliar qual a alternativa mais sustentável de um ponto de vista ambiental. Neste estudo foram incluídas todas as etapas de tratamento praticadas na ETAR A, tanto em relação à fase líquida, como à fase sólida e à gasosa. A ACV foi desenvolvida utilizando o *software* OpenLCA 1.10.3 equipado com a base de dados Ecoinvent 3.5. Os métodos utilizados para a estimativa dos impactes ambientais foram o ReCiPe 2016 Endpoint (H) e USEtox (provisório + recomendado).

Concluiu-se que a tecnologia que é ambientalmente mais sustentável é a tecnologia de OZ, sendo que é caracterizada, em média, por um aumento significativamente menor dos impactes ambientais associados à sua operacionalização, em comparação com a tecnologia de PNT, em cada um dos indicadores estudados (métodos ReCiPe 2016 Endpoint (H) e USEtox (provisório + recomendado)). Para minimizar os impactes ambientais associados, a escolha da reutilização da água residual tem que ser avaliada caso a caso, em função do corpo recetor que recebe a descarga e dos recursos hídricos disponíveis na área de estudo

Palavras-Chave: Análise de Ciclo de Vida; Plasma não Térmico; Ozonização; Fármacos

ABSTRACT

24 pharmaceutical compounds were detected in the effluent of a Portuguese wastewater treatment plant (WWTP A) used as case study. From the 24 detected pharmaceuticals, only 9 of them are characterized by low environmental risk for the representative organisms of the three trophic levels considered (*Algae*, *Daphnia magna* and *Fish*) according to the European Commission Directive, while atorvastatin, caffeine, carbamazepine and venlafaxine are characterized by high environmental risk. The rest of the compounds are characterized by a medium environmental risk. Adverse effects can be expected on aquatic ecosystems and human health due to the presence of these compounds.

In the absence of a specific national legislation, in order to guarantee that all the pharmaceuticals provide low environmental risk, it was hypothesized the implementation of tertiary non-thermal plasma treatment unit (NTP) and ozonation unit (OZ) in the WWTP A. The NTP and OZ units were designed to treat 10% of the total effluent of WWTP with the purpose of reusing this water for irrigation. Based on operational data and data extrapolated from literature, the electric energy necessary for each of these technologies was calculated, obtaining a consumption of 0,40 kWh/m³ for the OZ and 2,38 kWh/m³ for the NTP.

The comparison of the tertiary treatments of NTP and OZ was developed in order to calculate the environmental impacts resulting from the implementation of each of these technologies based on a Life Cycle Assessment (LCA) with the goal of assessing which one is the most sustainable from an environmental point of view. In this study, all treatment steps, liquid, solid and gaseous phase, practiced at the WWTP in question were included. The LCA was developed using OpenLCA 1.10.3 *software* equipped with Ecoinvent 3.5 database, and the methods used to estimate the environmental impacts were ReCiPe 2016 Endpoint (H) and USEtox (recommended + interim).

It was concluded that the technology that is environmentally more sustainable is the OZ unit, and it is characterized by a significant lower increase in environmental impacts associated with its implementation, compared to the increase associated with the implementation of the NTP unit, in each of the indicators studied (ReCiPe 2016 Endpoint (H) and USEtox (recommended + interim) methods). To minimize the associated environmental impacts, the choice of reusing treated wastewater has to be evaluated on a case-by-case basis, depending on the receptor water body and on the water resources available in the studied area.

Keywords: Life Cycle Assessment; Non-Thermal Plasma; Ozonation; Pharmaceuticals compounds

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. ENQUADRAMENTO E OBJETIVOS.....	1
2. REVISÃO DA LITERATURA	3
2.1. PRESENÇA DE COMPOSTOS FARMACÊUTICOS NAS ÁGUAS RESIDUAIS.....	3
2.2. TECNOLOGIAS PARA A REMOÇÃO DE COMPOSTOS FARMACÊUTICOS DAS ÁGUAS RESIDUAIS	4
2.2.1. <i>Processos de oxidação avançada</i>	6
2.2.1.1. <i>Plasma não térmico (PNT)</i>	6
2.2.1.2. <i>Ozonização (OZ)</i>	8
2.2.1.3. <i>Desinfecção por radiação ultravioleta (UV)</i>	10
2.3. ANÁLISE DE CICLO DE VIDA APLICADA À REMOÇÃO DE FÁRMACOS DAS ÁGUAS RESIDUAIS	10
3. ANÁLISE DE CICLO DE VIDA	17
3.1. INTRODUÇÃO	17
3.2. ESCOLHA DOS TRATAMENTOS TERCIÁRIOS PARA A REMOÇÃO DOS FÁRMACOS.....	17
3.3. ÂMBITO E OBJETIVO DA ANÁLISE DE CICLO DE VIDA.....	20
3.3.1. <i>Definição dos objetivos de remoção através da análise de risco ambiental</i>	25
3.3.2. <i>Cinéticas de reação</i>	29
3.3.3. <i>Metodologia de avaliação dos impactes ambientais utilizados na ACV</i>	31
3.4. INVENTÁRIO DA ANÁLISE DE CICLO DE VIDA.....	33
3.4.1. <i>Obra de Entrada + Sedipac 3D</i>	34
3.4.2. <i>Tratamento Biológico</i>	34
3.4.3. <i>Decantação Secundária</i>	35
3.4.4. <i>Desodorização</i>	38
3.4.5. <i>Digestão Anaeróbia</i>	40
3.4.6. <i>Centrifugação</i>	41
3.4.7. <i>Tocha</i>	42
3.4.8. <i>Remoção de Siloxanos</i>	42
3.4.9. <i>Remoção de H₂S</i>	43
3.4.10. <i>Caldeira</i>	45
3.4.11. <i>Cogeração</i>	46
3.4.12. <i>Tratamento terciário de plasma não térmico (PNT)</i>	47
3.4.13. <i>Tratamento terciário de ozonização (OZ)</i>	49

3.5.	ANÁLISE DE CICLO DE VIDA E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	50
4.	CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS.....	63
4.1.	CONCLUSÕES.....	63
4.2.	TRABALHOS FUTUROS.....	64
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	67
A.	<i>SHORT PAPER</i> APRESENTADO NA CONFERÊNCIA INTERNACIONAL IWA.....	77
B.	DADOS OPERACIONAIS DA ETAR A	81
C.	DADOS UTILIZADOS PARA A CONSTRUÇÃO DO PROCESSO “ENERGIA ELÉTRICA (EMPRESAS 2020,3º TRIMESTRE)”	83

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 3.1 – DIAGRAMA DE BLOCOS DA ETAR A	21
FIGURA 3.2 - DIAGRAMA DA IMPLEMENTAÇÃO DOS SISTEMAS DE TRATAMENTO TERCIÁRIO DE PNT E OZ NA ETAR A.....	24
FIGURA 3.3 - QUOCIENTE DE RISCO (RQ) ALTO CALCULADO PARA OS ORGANISMOS REPRESENTATIVOS DO NÍVEIS TRÓFICOS EM ESTUDO	26
FIGURA 3.4 – QUOCIENTE DE RISCO (RQ) MÉDIO CALCULADO PARA OS ORGANISMOS REPRESENTATIVOS DOS NÍVEIS TRÓFICOS EM ESTUDO.....	26
FIGURA 3.5 - QUOCIENTE DE RISCO (RQ) BAIXO CALCULADO PARA OS ORGANISMOS REPRESENTATIVOS DOS NÍVEIS TRÓFICOS EM ESTUDO.....	27
FIGURA 3.6 - COMPARAÇÃO DOS PROCESSOS QUE CONTRIBUEM PARA A) "ESCASSEZ DOS RECURSOS FÓSSEIS" (USD2013), B) "ESCASSEZ DOS RECURSOS MÍNERAIS" (USD2013), C) "CONSUMO DE ÁGUA, SAÚDE HUMANA" (DALY), D) "TOXICIDADE HUMANA, EFEITOS NÃO-CARCINOGENICOS" (DALY), E E) "FORMAÇÃO DE PARTÍCULAS FINAS" (DALY) NOS TRÊS CENÁRIOS ESTUDADOS DE ACORDO COM O MÉTODO ReCiPe 2016 ENDPOINT (H).....	52
FIGURA 3.7 - COMPARAÇÃO DOS PROCESSOS QUE CONTRIBUEM PARA A) "ECOTOXICIDADE DA ÁGUA DOCE" (PAF.M ³ .DAY), B) "TOXICIDADE HUMANA, EFEITOS CARCINOGENICOS" (CASES) E, C) "TOXICIDADE HUMANA, EFEITOS NÃO-CARCINOGENICOS" (CASES) NOS TRÊS CENÁRIOS ESTUDADOS DE ACORDO COM O MÉTODO USETOX (PROVISÓRIO + RECOMENDADO).....	56
FIGURA 3.8 - COMPARAÇÃO DA CONTRIBUIÇÃO DAS SUBSTÂNCIAS PARA O INDICADOR "ECOTOXICIDADE DA ÁGUA DOCE" PARA OS COMPARTIMENTOS A) "AQUÍFEROS" E B) "OCEANO" (CUT-OFF 0.01%).....	58
FIGURA 3.9 – COMPARAÇÃO DA CONTRIBUIÇÃO DAS SUBSTÂNCIAS PARA O INDICADOR "TOXICIDADE HUMANA, EFEITOS CARCINOGENICOS" PARA O COMPARTIMENTO A) "AQUÍFEROS" E B) "OCEANO"	59
FIGURA 3.10 - COMPARAÇÃO DA CONTRIBUIÇÃO DAS SUBSTÂNCIAS PARA O INDICADOR "TOXICIDADE HUMANA, EFEITOS NÃO-CARCINOGENICOS" PARA OS COMPARTIMENTOS A) "AQUÍFEROS" E B) "OCEANO"	60

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 3.1 - CONCENTRAÇÃO DOS FÁRMACOS DETETADOS PRÉ OZ E PÓS OZ (ETAR B) E PRÉ UV E PÓS UV (ETAR C).....	18
TABELA 3.2 – EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DOS FÁRMACOS COM TRATAMENTO POR OZ (ETAR B) E COM TRATAMENTO POR UV (ETAR C).....	19
TABELA 3.3 - PARÂMETROS DE QUALIDADE DA ÁGUA DO AFLUENTE E EFLUENTE DA ETAR A.....	22
TABELA 3.4 - CONCENTRAÇÃO DOS FÁRMACOS DETETADOS NO EFLUENTE DA ETAR A.....	23
TABELA 3.5 - CONCENTRAÇÕES QUE GARANTEM NÍVEL DE RISCO AMBIENTAL BAIXO	28
TABELA 3.6 - PARÂMETROS DE QUALIDADE DA ÁGUA DO AFLUENTE E DO EFLUENTE DA ETAR B.....	28
TABELA 3.7 - CONSUMO ENERGÉTICO E EFICIÊNCIA ELÉTRICA PARA A UNIDADE DE PLASMA NÃO TÉRMICO (PNT).....	30
TABELA 3.8 - CONSUMO ENERGÉTICO E EFICIÊNCIA ELÉTRICA PARA A UNIDADE DE OZONIZAÇÃO (OZ)	31
TABELA 3.9 - FATORES DE CARACTERIZAÇÃO (CFs) ADICIONADOS AO MÉTODO USETOX (PROVISÓRIO + RECOMENDADO)	32
TABELA 3.10 - INVENTÁRIO DE CICLO DE VIDA PARA O PROCESSO OBRA DE ENTRADA + SEDIPAC 3D. TODOS OS VALORES SÃO REFERENTES A 1M ³ DE AFLUENTE	34
TABELA 3.11 - INVENTÁRIO DE CICLO DE VIDA PARA O PROCESSO TRATAMENTO BIOLÓGICO. TODOS OS VALORES SÃO REFERENTES A 1M ³ DE AFLUENTE.....	35
TABELA 3.12 - INVENTÁRIO DE CICLO DE VIDA PARA O PROCESSO DECANTAÇÃO SECUNDÁRIA. TODOS OS VALORES SÃO REFERENTES A 1M ³ DE AFLUENTE.....	35
TABELA 3.13 - INVENTÁRIO DE CICLO DE VIDA PARA O PROCESSO DECANTAÇÃO SECUNDÁRIA NOS CENÁRIOS PNT E OZ. TODOS OS VALORES SÃO REFERENTES A 1M ³ DE AFLUENTE.....	37
TABELA 3.14 - INVENTÁRIO DE CICLO DE VIDA PARA O PROCESSO DESODORIZAÇÃO. TODOS OS VALORES SÃO REFERENTES A 1M ³ DE AFLUENTE.....	40
TABELA 3.15 - INVENTÁRIO DE CICLO DE VIDA PARA O PROCESSO DIGESTÃO ANAERÓBIA. TODOS OS VALORES SÃO REFERENTES A 1M ³ DE AFLUENTE.....	41
TABELA 3.16 - INVENTÁRIO DE CICLO DE VIDA PARA O PROCESSO CENTRIFUGAÇÃO. TODOS OS VALORES SÃO REFERENTES A 1M ³ DE AFLUENTE.....	41
TABELA 3.17 - INVENTÁRIO DE CICLO DE VIDA PARA O PROCESSO TOCHA. TODOS OS VALORES SÃO REFERENTES A 1M ³ DE AFLUENTE	42
TABELA 3.18 - INVENTÁRIO DE CICLO DE VIDA PARA O PROCESSO REMOÇÃO DE SILOXANOS. TODOS OS VALORES SÃO REFERENTES A 1M ³ DE AFLUENTE.....	43

TABELA 3.19 - INVENTÁRIO DE CICLO DE VIDA PARA O PROCESSO REMOÇÃO DE H ₂ S. TODOS OS VALORES SÃO REFERENTES A 1M ³ DE AFLUENTE.....	45
TABELA 3.20 – INVENTÁRIO DE CICLO DE VIDA PARA O PROCESSO CALDEIRA. TODOS OS VALORES SÃO REFERENTES A 1M ³ DE AFLUENTE.	46
TABELA 3.21 – INVENTÁRIO DE CICLO DE VIDA PARA O PROCESSO COGERAÇÃO. TODOS OS VALORES SÃO REFERENTES A 1M ³ DE AFLUENTE.....	47
TABELA 3.22 - INVENTÁRIO DE CICLO DE VIDA PARA O PROCESSO TRATAMENTO TERCIÁRIO DE PNT. TODOS OS VALORES SÃO REFERENTES A 1M ³ DE AFLUENTE.....	48
TABELA 3.23 - INVENTÁRIO DE CICLO DE VIDA PARA O PROCESSO TRATAMENTO TERCIÁRIO DE OZ. TODOS OS VALORES SÃO REFERENTES A 1M ³ DE AFLUENTE.....	49
TABELA 3.24 – COMPARAÇÃO DOS IMPACTES AMBIENTAIS ASSOCIADOS À IMPLEMENTAÇÃO DAS UNIDADES DE OZ E PNT COM O CENÁRIO BASE (ReCiPe 2016 ENDPOINT (H)). AS CÉLULAS CINZAS INDICAM OS IMPACTES AMBIENTAIS DO CENÁRIO BASE (SEM REMOÇÃO DE FÁRMACOS), AS VERDES UM AUMENTO EM RELAÇÃO AO CENÁRIO BASE INFERIOR A 10%, AS AMARELAS ENTRE 10% E 50%, E AS VERMELHAS SUPERIOR A 50%.	51
TABELA 3.25 – COMPARAÇÃO DOS IMPACTES AMBIENTAIS ASSOCIADOS À IMPLEMENTAÇÃO DAS UNIDADES DE OZ E PNT COM O CENÁRIO BASE (USETOX (PROVISÓRIO + RECOMENDADO)). AS CÉLULAS A CINZAS INDICAM OS IMPACTES AMBIENTAIS DO CENÁRIO BASE, AS AMARELAS UM AUMENTO, EM RELAÇÃO AO CENÁRIO BASE, IGUAL OU INFERIOR A 15% E AS VERMELHAS SUPERIOR A 50%	55
TABELA B.1 – DADOS OPERACIONAIS RELATIVOS AOS FLUXOS DA ETAR A REPORTADOS NA FIGURA 3.1	81
TABELA C.1 - CONSUMO DE ENERGIA ELÉTRICA PARA A ETAR A (VALORES REFERENTES A 2020)	83
TABELA C.2 - ORIGEM DA ENERGIA ELÉTRICA FORNECIDA A EMPRESAS NO 3º TRIMESTRE DE 2020.....	83
TABELA C.3 - INVENTÁRIO DO PROCESSO "ENERGIA ELÉTRICA (EMPRESAS 2020 3º TRIMESTRE)"	84

1.1. Enquadramento e Objetivos

A contaminação dos sistemas aquáticos pelos compostos farmacêuticos é uma matéria que desperta cada vez mais interesse por parte da comunidade científica (Pereira et al., 2015), uma vez que estes poluentes podem provocar toxicidade nos sistemas aquáticos (Magureanu et al., 2015), levam à bioacumulação nos seres aquáticos (Paíga et al., 2016) e até podem originar a perda da biodiversidade dos ecossistemas (UE-Directive, 2013), mesmo estando presente em concentrações baixas (ng/L) (Jones et al., 2004). Todos estes fatores, para além de imporem riscos no ambiente, acabam por afetar a saúde humana, uma vez que estas substâncias podem provocar efeitos de toxicidade e prejudicar as funções reprodutoras e neurológicas, aumentando assim o risco ambiental global destas substâncias (Nasser & Mohammad, 2017).

A problemática associada com a presença dos compostos farmacêuticos nos sistemas aquáticos já foi identificada pela União Europeia (UE) que desenvolveu diretivas que visam a monitorização destes poluentes e a identificação das principais vias de contaminação, com o objetivo de compreender melhor os seus impactes e desenvolver tecnologias que sejam capazes de remover estes compostos de uma forma eficaz (UE-Directive, 2013).

Atualmente, a contaminação das águas superficiais por compostos farmacêuticos ocorre através de várias vias, mas as descargas das águas das estações de tratamento das águas residuais (ETAR), representam a principal via de contaminação, o que nos indica que os tratamentos realizados atualmente não são suficientes para dar resposta a esta problemática. Entre as várias tecnologias que podem ser usadas para a remoção dos compostos farmacêuticos, os processos de oxidação avançada (POA) têm vindo a despertar interesse na comunidade científica devido à sua eficiência (Russo et al., 2020), uma vez que estes conseguem degradar os fármacos reduzindo a sua concentração, mitigando assim os efeitos que estes compostos acarretam no ambiente.

O objetivo desta tese de mestrado é a avaliação dos impactes ambientais de dois POA, o plasma não térmico (PNT) e a ozonização (OZ) quando implementadas numa ETAR Portuguesa usada como caso de estudo, denominada por ETAR A, com o intuito de reduzir as concentrações dos fármacos no efluente até estes apresentem um risco ambiental baixo para os organismos representativos dos três níveis tróficos analisados. Para a realização deste estudo foi desenvolvida uma análise de ciclo de vida (ACV) que inclui a comparação destas duas tecnologias de tratamento terciário e a análise de quais

os fármacos que apresentam mais efeitos adversos no ambiente consoante os compartimentos ambientais em que são descarregados (Aquíferos e Oceano). Este trabalho inclui ainda um estudo dos consumos energéticos que cada tecnologia em estudo apresenta considerando que apenas 10% do efluente da ETAR é sujeito aos POA estudados, com objetivo desta água ser reaproveitada para rega dos espaços verdes da ETAR A.

Os resultados relativos ao estudo energético da unidade de PNT implementada na ETAR A foram reportados num *short paper* apresentado na Conferência IWA, International Conference on Rethinking Treatment with Asset Management, Porto, Portugal que teve lugar em Setembro de 2021 (Surra et al., 2021c).

2.1. Presença de compostos farmacêuticos nas águas residuais

Nas últimas décadas a ocorrência de compostos farmacêuticos tem recebido cada vez mais atenção devido à presença destes compostos no ambiente e ao seu potencial para causar efeitos indesejados nos ecossistemas e na saúde humana (Tran et al., 2018).

Algumas razões apontadas para o crescimento do consumo de fármacos nos últimos anos são o aumento da população envelhecida nos países desenvolvidos, o aparecimento, no mercado, de novos fármacos e o aumento da utilização dos compostos já existentes (Comber et al., 2017; Luís et al., 2020; Magureanu et al., 2015).

Os fármacos são introduzidos no ambiente aquático através de uma serie de percursos incluído a descarga direta de águas residuais brutas ou tratadas de hospitais municipais (Al Aukidy et al., 2012; Duong et al., 2008; Verlicchi et al., 2010, 2012), estações de tratamento de águas residuais (ETAR) industriais e urbanas, o vazamento de esgotos (Launay et al., 2016; Wolf et al., 2012), derrames de lixiviado de aterro (Yi et al., 2017) e o escoamento superficial em áreas rurais ou agrícolas onde águas residuais, lamas tratadas ou resíduos de estrume são aplicados para correção de solo (Al Aukidy et al., 2012; Chee-Sanford et al., 2009; Sidhu et al., 2013).

Entre as fontes mencionadas, as ETAR são de particular interesse, uma vez que recebem constantemente águas contaminadas por compostos farmacêuticos devido ao facto destes não conseguirem ser completamente metabolizados pelos seres humanos e, conseqüentemente, serem excretados nas águas residuais. Estes compostos são frequentemente detetados tanto em afluentes, brutos, como em efluentes, tratados, das ETAR em concentrações que variam de ng/L a µg/L (Al Aukidy et al., 2012; Behera et al., 2011; Tran et al., 2013; Tran et al., 2014a; Tran et al., 2014b; Tran, et al., 2014c), devido à remoção incompleta, ou nula, dos fármacos durante as várias etapas de tratamento nas ETAR (Pereira et al., 2015; Phonsiri et al., 2019). É de salientar que no efluente à saída das ETAR a contaminação resulta tanto das descargas dos compostos farmacêuticos como dos seus metabolitos, que às vezes são mais tóxicos para o ambiente e para a saúde humana do que os compostos de origem.

O tipo e a concentração de fármacos em afluentes e efluentes também depende da situação socioeconómica da população que alimenta as ETAR. Para além disso nas estações de tratamento convencionais a remoção dos fármacos pode ser influenciada

pelas variações sazonais, uma vez que a biodegradação é um dos principais processos de remoção dos fármacos das águas residuais e é influenciada, diretamente, pela temperatura (Paíga et al., 2016). Outro fator que pode interferir com a presença dos fármacos no ambiente é a variação do consumo de algumas substâncias ao longo do ano, como é o caso dos antibióticos (Paíga et al., 2016).

De uma forma geral os compostos farmacêuticos detetados nos efluentes das ETAR pertencem a vários grupos de fármacos, como anti-inflamatórios não esteroides, antibióticos, reguladores lipídicos, compostos para diminuir o colesterol, estimulantes, e medicamentos psiquiátricos (Paíga et al., 2019). A presença dos compostos farmacêuticos no ambiente aquático é conhecida por afetar potencialmente os organismos aquáticos (Jones et al., 2004; Lapworth et al., 2012). Os fármacos têm potencial de bioacumulação e podem causar efeitos de desregulação endócrina em animais e humanos e podem ainda provocar a inibição da fotossíntese e do crescimento das plantas (Pereira et al., 2015).

A descarga contínua e a exposição crónica aos fármacos pode representar um risco para a saúde humana, mesmo que em concentrações baixas (ng/L) (Jones et al., 2004). Outra preocupação é que a presença de antibióticos que pode resultar no desenvolvimento de resistência bacteriana que reduz o potencial terapêutico contra patogénicos humanos e animais (Nasser & Mohammad, 2017).

Alguns fármacos estão incluídos na lista de observação da Comissão Europeia, mas nenhum regulamento oficial sobre os limites máximos de emissão aceitáveis para qualquer um destes compostos foi adotado por qualquer estado-membro da União Europeia (UE-Directive, 2013). Apesar de na União Europeia o controlo das descargas destes poluentes nas águas superficiais não ser um requerimento legal, a Suíça elaborou uma norma específica para fazer face ao aumento destes poluentes, considerados emergentes, impondo uma remoção de, pelo menos, 80% dos poluentes presentes na águas residuais independentemente da sua concentração inicial (FOEN & FOPH, 2010).

Neste panorama ambiental e legal torna-se importante encontrar soluções para a redução da concentração destes poluentes no ambiente e avaliar qual das soluções tecnológicas encontradas é mais sustentável.

2.2. Tecnologias para a remoção de compostos farmacêuticos das águas residuais

O tratamento convencional das águas residuais urbanas nas ETAR é geralmente, baseado num tratamento físico, para a remoção dos sólidos (gradação inicial, sedimentação primária e secundária), e num tratamento biológico para a redução da carga orgânica seguido, em alguns casos, por um tratamento terciário de desinfecção com cloro ou com radiação ultravioleta (Santos et al., 2016). Com base nos dados da literatura, este conjunto de tratamentos convencionais demonstra não ser eficiente para a remoção da maioria dos fármacos detetados (Iervolino et al., 2019), com algumas exceções como no caso dos anti-inflamatórios não esteroides para os quais é possível atingir uma percentagem de remoção de 90% (Pereira et al., 2015).

Atualmente existem vários processos para a remoção dos fármacos das águas residuais entre eles o reator biológico de membranas (RBM), a adsorção em carvão ativado ou os processos de separação por membranas.

Relativamente aos RBM estes consistem na combinação de um tratamento biológico, normalmente de lamas ativas, com um processo de separação físico como a micro ou ultrafiltração. Já existem vários estudos com a utilização de RBM para a eliminação de fármacos das águas residuais mas estes ainda apresentam algumas limitações, no entanto, a biodegradação exerce um papel fundamental neste processo obtendo-se maiores eficiências com tempos de residência maiores (Kim et al., 2007; Quintana et al., 2005; Tambosi, 2008).

No trabalho publicado por Kim et al. (2007) o sistema de RBM piloto, instalado numa ETAR na Coreia do Sul, consiste num tanque de lamas ativas seguido por um módulo de membranas de duas configurações diferentes (fibras ocas e planas) de microfiltração e osmose inversa, e concluiu-se que este sistema não consegue reduzir a concentração de fármacos como o trimetoprim, o naproxeno, o diclofenac e a carbamazepina, independentemente do tipo de configuração de membrana que se utiliza.

Nos processos de adsorção em carvão ativado os poluentes ficam retidos no adsorvente poroso. A capacidade de adsorção do carvão ativado em relação a um contaminante específico depende de fatores do adsorvente como o volume, a distribuição e o tamanho dos poros e das condições de operação como o pH, a temperatura ou o tempo de contacto (Choi et al., 2008). Choi et al. (2008) concluíram que a adsorção de antibióticos, pertencentes ao grupo da tetraciclina, em carvão ativado, permite a redução de 68% de sua concentração.

Nos processos de separação por membranas, as mais utilizadas são as membranas de nano filtração e de osmose inversa pois são as únicas que são eficientes na remoção dos fármacos (Bellona et al., 2008). Os principais fatores que influenciam a rejeição dos fármacos incluem as características químicas da água como o pH e quantidade de matéria orgânica (Verliefde et al., 2007). Os processos de separação por membranas apresentam vantagens como o facto de não envolverem a adição de químicos, o facto de poderem ser aplicados em plantas de pequena escala e poderem ser facilmente acoplados a outros processos de tratamento. As taxas de rejeição dos fármacos à escala industrial dependem substancialmente do tamanho das moléculas podendo ir desde os 30% até aos 95% (Bellona et al., 2008; Radjenović et al., 2008; Verliefde et al., 2007).

Apesar destas tecnologias proporcionarem a remoção dos fármacos não alcançam uma eficiência satisfatória. Assim os processos de oxidação avançados (POA) têm vindo a ser considerados como possíveis alternativas para a remoção destes poluentes (Magureanu et al., 2021). Na subsecção seguinte irão ser descritos os POA mais promissores para o tratamento dos compostos farmacêuticos.

2.2.1. Processos de oxidação avançada

Os POA são considerados umas das alternativas mais promissoras e eficientes para a degradação dos fármacos (Camargo-Perea et al., 2020). Estes foram definidos como processos que envolvem a geração de radicais hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), em quantidades suficientes, para purificarem a água através de reações de oxidação (Iervolino et al., 2019). Os POA são processos não seletivos que usam $\bullet\text{OH}$, como agentes oxidantes, para degradar os compostos farmacêuticos. A libertação de $\bullet\text{OH}$ pode ser alcançada por:

- Processo Eletro-Feton homogéneo através da oxidação do ferro ferroso (Fe (II)) por peróxido de hidrogénio (H_2O_2) gerado *in situ* no cátodo (Popescu et al., 2018);
- Processo Eletro-Feton heterógeno na presença de um catalisador (Rosales et al., 2019);
- Fotoeletro Feton ou foto solar Feton, onde o Eletro-Feton é combinado com luz ultravioleta ou luz solar, respetivamente (Poza-Nogueiras et al., 2018);
- Sonólise da água (Isariebel et al., 2009);
- Oxidação anódica da água no ânodo (Calzadilla et al., 2021);
- Plasma não térmico (PNT) (Russo et al., 2020);
- Ozonização (OZ) (Russo et al., 2020);
- Radiação ultravioleta (UV).

Entre eles o PNT é considerado um dos mais promissores devido à sua robustez, simplicidade e potencial alta eficiência. Os processos de OZ e de UV são processos já implementados à escala industrial e a avaliação da sua eficácia para a remoção dos compostos farmacêuticos torna-se importante para avaliar a possibilidade do eventual reaproveitamento destas tecnologias para solucionar o problema destes compostos nas águas residuais.

2.2.1.1. Plasma não térmico (PNT)

O plasma caracteriza-se por ser um gás parcialmente, ou totalmente, ionizado sendo que o PNT pode ser produzido através de descargas elétricas em gases tanto à pressão atmosférica como a pressões mais baixas (Scholtz et al., 2015).

A interação do PNT com a água produz espécies reativas emitindo, simultaneamente, luz ultravioleta. Assim uma vantagem do uso da tecnologia de PNT é a geração de radicais livres e outras espécies reativas sem a adição de químicos ou a necessidade de lâmpadas ultravioleta (Iervolino et al., 2019).

As descargas elétricas mais frequentes para a produção de PNT são as realizadas em ar atmosférico, no entanto também podem ser efetuadas em soluções de ar sintéticas, de nitrogénio ou oxigénio. O PNT gerado a partir de ar atmosférico consiste numa mistura de vários agentes oxidantes como radicais livres ou moléculas e átomos excitados. Dependendo da fonte de ar que está a ser utilizada para a produção do plasma as principais espécies reativas são:

- Moléculas de azoto e oxigénio no estado excitado;
- Espécies reativas de oxigénio, ROS, como o ozono;
- Espécies reativas de azoto, RNS, como o óxido nítrico;

Se existir humidade no ar há a formação de radicais hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) ou de peróxido de hidrogénio (H_2O_2), por exemplo, sendo que todas estas espécies oxidativas contribuem, em diferentes proporções, para a degradação dos contaminantes presentes na água (Magureanu et al., 2015; Scholtz et al., 2015). Verifica-se que as descargas efetuadas numa atmosfera exclusiva de oxigénio têm uma maior eficiência na degradação dos compostos farmacêuticos seguida das descargas em ar atmosférico e por último em nitrogénio (Magureanu et al., 2021).

Existem vários métodos para a produção de PNT, entre eles a descarga em barreira dielétrica, em arco deslizante, em corona, o plasma de radiofrequência, a descarga de micro-ondas e o *jet* de plasma (Russo et al., 2020).

No reator de descarga em barreira dielétrica, a descarga ocorre, tal como o nome indica, entre dois elétrodos separados por um material dielétrico produzindo uma corrente (Scholtz et al., 2015). Neste reator a temperatura dos eletrões é bastante elevada, mas a temperatura do gás é próxima da temperatura ambiente. Esta configuração caracteriza-se pela possibilidade de poder ser operada à pressão atmosférica, por haver uma área disponível relativamente grande para o plasma, por ser uma configuração flexível havendo a possibilidade de se realizar um *scale up* e por ser facilmente acoplada a um catalisador. Nesta configuração a descarga classifica-se como homogénea (Magureanu et al., 2021; Russo et al., 2020).

Na descarga em arco deslizante o plasma é gerado através da aplicação de um campo elétrico, entre dois ou mais elétrodos, num fluxo de gás laminar ou turbulento. No entanto, esta configuração caracteriza-se por ter uma densidade de eletrões semelhante à do plasma térmico, isto é, uma densidade de eletrões elevada, e apresenta algumas vantagens como o facto de poder ser operada à pressão atmosférica e o facto de requerer investimentos de baixo valor (Russo et al., 2020).

Em relação à descarga de corona esta define-se por uma descarga elétrica através da ionização de um gás entre dois elétrodos, sendo que esta descarga é, essencialmente, concebida utilizando elétrodos afiados, como pontas ou fios finos (Magureanu et al., 2021; Scholtz et al., 2015). Este processo apresenta algumas desvantagens como o seu custo elevado, associado às descargas pulsadas, e o tempo de vida dos elétrodos ser reduzido. Nesta configuração a descarga classifica-se como heterógena (Russo et al., 2020).

As descargas de micro-ondas são geradas por ondas eletromagnéticas com frequências que excedem os milhares de megahertz (MHz). Estas descargas ocorrem geralmente numa “caixa”, denominada por magnetron, onde as micro-ondas encontram-se em ressonância (Scholtz et al., 2015). Após a radiação ser absorvida é produzido calor e gás iniciando-se as reações de ionização (Russo et al., 2020). Uma das desvantagens desta tecnologia é a necessidade de equipamentos de proteção e de equipamentos para produzir as micro-ondas (Scholtz et al., 2015).

A configuração do *jet* de plasma não é propriamente um tipo de descarga, mas sim um ajuste das configurações descritas anteriormente. Nesta configuração, a região ativa é dispersa com o auxílio de uma corrente de gás que propaga as partículas reativas para fora da zona do eléctrodo, em ondas, formando um pequeno *jet* de plasma (Scholtz et al., 2015).

Outros tipos de configurações incluem a radiofrequência, na qual o plasma é produzido através da indução de um campo de radiofrequência externo ao fluxo de gás. O gás passa por um campo eletromagnético oscilante e o plasma é formado por diferentes elétrodos colocados fora do reator (Russo et al., 2020).

Tanto a eficiência energética como a remoção dos compostos podem ser melhorados através da combinação da tecnologia do PNT com catalisadores (Magureanu et al., 2015). Outros fatores que influenciam a eficiência do tratamento por PNT são o pH do meio, que dependendo da estrutura da molécula a sua degradação pode ser potencializada alterando o pH do meio, e a adição de agentes oxidantes que podem promover a degradação dos compostos melhorando a eficiência de remoção. Alguns oxidantes estudados para este efeito são o H₂O₂ ou o peróxido de cálcio (CaO₂) (Magureanu et al., 2021).

No trabalho de Kim et al. (2015) é aplicado um tratamento de PNT utilizando um reator de descarga em barreira dielétrica a operar submerso na água que irá tratar. Neste trabalho o tratamento de PNT é efetuado a 1L de água destilada onde foram dissolvidos três antibióticos diferentes, pertencentes à classe sulfonamidas, entre eles o sulfametoxazol, com concentrações de 50 mg/L. Foram efetuadas duas experiências, uma utilizando ar atmosférico para a produção de plasma e outra utilizando uma atmosfera de oxigénio, de forma a perceber qual das duas apresenta melhores resultados. Kim et al. (2015) concluíram que é possível atingir uma remoção de 100% ao fim de 15 minutos utilizando uma atmosfera exclusiva de oxigénio e ao fim de 40 minutos utilizando ar atmosférico.

Sarangapani et al. (2019) descreveram a degradação da ofloxacina utilizando um reator de barreira dielétrica colocado acima do líquido. O gás utilizado para a formação do plasma foi ar atmosférico e as experiências foram realizadas a diferentes voltagens de forma a perceber qual é o impacto desta variável no tratamento. O volume de água a tratar era de 25mL e a concentração da ofloxacina era de 10 mg/L. Os resultados obtidos ao fim de 25 minutos mostram que com uma voltagem superior (80 kV) obtém-se uma maior remoção da ofloxacina, 92%, do que com voltagens menores (70 kV) onde se obtém apenas uma remoção de 88% da ofloxacina.

Gong et al. (2020) compararam os resultados obtidos para a degradação da levofloxacina, um antibiótico, utilizando um reator de barreira dielétrica com e sem catalisador (Ag₃PO₄). O estudo foi realizado utilizando uma solução aquosa de levofloxacina a uma concentração de 20 mg/L e o tratamento foi aplicado a um volume de 25mL. Os resultados obtidos mostram que a remoção do fármaco em questão é potenciada pelo uso do catalisador obtendo-se uma degradação de 93% comparada com os 63% quando o catalisador não é aplicado.

2.2.1.2. Ozonização (OZ)

O ozono é um gás incolor com um elevado poder oxidativo ($E_0 = 2,10$ V), muito eficiente na degradação de uma grande variedade de poluentes, nomeadamente os micro poluentes presentes na água (Tambosi, 2008). Este é um processo que já se encontra implementado em várias ETAR com o objetivo de realizar a desinfecção da água eliminando os microrganismos patogénicos ou inativando-os (Santos et al., 2016). Como agente oxidante, o ozono é bastante seletivo e ataca primeiro grupos funcionais ricos em

eletrões, como as ligações duplas, as aminas ou os anéis aromáticos, como o fenol (Miklos et al., 2018).

O ozono pode ser formado através da aplicação de uma descarga elétrica de alta voltagem (coronas) aplicada tanto a uma corrente de oxigênio líquido como de ar atmosférico, sendo que o último é o mais utilizado em instalações de escala industrial. A formação de ozono implica consumos de energia elétrica bastante elevados, sendo que os principais fatores a ter em conta no dimensionamento de uma unidade de OZ são a quantidade de ozono necessário, para que o tratamento seja eficiente, e o consumo de energia elétrica (Zepon Tarpani & Azapagic, 2018).

O tratamento por OZ funciona através de reações diretas e indiretas dos compostos com os radicais hidroxilos, produzidos pela decomposição do ozono. Nos mecanismos diretos, a molécula de ozono reage com as moléculas orgânicas através da adição eletrófila. A adição eletrófila é uma reação onde o substrato perde uma ligação π para formar uma ligação sigma com o nucleófilo. O ataque eletrófilo do ozono tanto pode ser a átomos com densidade de carga negativa, como o azoto ou o oxigênio, ou a ligações duplas e triplas de carbono.

Nos mecanismos indiretos, o ozono reage formando radicais livres, sendo que o radical que apresenta melhores resultados na degradação dos compostos orgânicos é o radical hidroxilo (Fioreze et al., 2014). Este radical pode ser formado através da reação do ozono com o ião hidróxido. A iniciação desta reação, contudo, é lenta e de segunda ordem. Para além disso, os radicais são um subproduto da reação do ozono com a matéria orgânica, nomeadamente de grupos funcionais como as aminas ou o fenol. Durante o tratamento terciário de OZ a efluentes provenientes do tratamento secundário das ETAR estas reações são os principais contribuidores para a formação dos radicais livres (Miklos et al., 2018).

Entre estes dois mecanismos as reações indiretas são muito mais eficientes e para além disso as reações com o ozono tendem a ser mais seletivas que os radicais, que não reagem seletivamente, tornando os mecanismos indiretos mais versáteis (Fioreze et al., 2014).

Snyder et al. (2006) avaliaram o impacto que a carga de ozono e o tempo de tratamento aplicados na OZ implicam na redução da concentração dos compostos farmacêuticos numa unidade piloto instalada numa ETAR. Neste experiência o caudal de efluente que é submetido ao tratamento é de 1L/min perfazendo um volume total de 170L. De forma a comparar a eficiência do tratamento foram utilizadas doses de ozono entre 1,25 e 2,5 mg/L com tempos de tratamento entre os 2 e os 24 minutos. Os resultados obtidos por Snyder et al. (2006) mostram que, independentemente do tempo a que é submetido o tratamento e da carga de ozono que é aplicada, fármacos como a carbamazepina, o diclofenac, o gemfibrozil, a fluoxetina, o naproxeno e o trimetoprim apresentam percentagens de remoção superiores a 99%, enquanto que, para o acetaminofeno e o sulfametoxazol só se consegue alcançar taxas de remoção superiores a 99% se a carga de ozono aplicada for de 2,5 mg/L. No entanto para o ibuprofeno só se consegue alcançar uma taxa de remoção de 51% quando a carga de ozono aplicada é de 1,25 mg/L e de 87% quando a carga de ozono é de 2,5 mg/L ao fim de 24 minutos. Em relação à cafeína as percentagens de remoção máximas atingidas são superiores a 98% ao fim de 24 minutos para as duas cargas de ozono testadas.

Os autores (Snyder et al., 2006) avaliaram ainda a taxa de remoção dos fármacos numa ETAR onde o sistema de desinfecção por OZ se encontra implementado, obtendo resultados congruentes com os resultados obtidos à escala piloto, observando-se novamente taxas de remoção superiores a 99% para a carbamazepina e para o sulfametoxazol. No entanto o diclofenac, o gemfibrozil, a fluoxetina e o trimetoprim apresentam taxas de remoção superiores a 74%. A redução da capacidade de remoção destes fármacos em relação à escala piloto deve-se, em parte, ao facto das concentrações iniciais dos fármacos serem menores e os parâmetros de qualidade da água serem, aproximadamente, o dobro dos verificados na escala piloto. Snyder et al. (2006) verificaram ainda que se for adicionado H₂O₂ ao tratamento terciário de OZ a remoção dos fármacos é potenciada, atingindo-se taxas de remoção de superiores a 99% para todos os fármacos.

2.2.1.3. Desinfecção por radiação ultravioleta (UV)

A desinfecção por radiação ultravioleta (UV) é utilizada atualmente em várias ETAR, por todo o mundo, tal como a OZ, para a eliminação de microrganismos patogénicos da água (Santos et al., 2016).

A desinfecção de UV caracteriza-se, essencialmente, por ser uma radiação eletromagnética com um comprimento de onda compreendido entre os 4 e os 400 nm. A radiação ao atravessar as células dos microrganismos patogénicos danifica o material genético das células afetando a sua capacidade de reprodução (Santos et al., 2016).

A emissão de radiação UV na água origina a formação de espécies oxidativas, como o ião hidróxido, que têm a capacidade de promover a degradação de compostos orgânicos, como os compostos farmacêuticos (Zupanc et al., 2013), no entanto a formação destas espécies reativas não é em quantidades satisfatórias que sejam capazes de potenciar uma degradação suficiente para reduzir o risco para os ecossistemas e para a saúde humana associada à presença destes compostos.

Kim et al., (2009) demonstraram isso mesmo através de um estudo de degradação de 41 fármacos numa ETAR, no Japão, através de um processo de UV a 65W com 3 lâmpadas de baixa pressão de mercúrio com uma emissão de radiação UV de 21,8W. Os autores concluíram que fármacos como o acetaminofeno, a azitromicina, a carbamazepina, o naproxeno e o trimetoprim, apresentam taxas de remoção inferiores a 20%. No entanto Kim et al. (2009) também demonstraram que se for aplicado H₂O₂ ao processo as taxas de remoção, dos mesmos fármacos, aumentam para valores superiores a 80%.

2.3. Análise de ciclo de vida aplicada à remoção de fármacos das águas residuais

A análise de ciclo de vida (ACV) é uma ferramenta que tem como objetivo avaliar os potenciais impactes ambientais relacionados com o desenvolvimento de um produto ou serviço ao longo da sua vida, através de indicadores ambientais. A ACV é um método padrão que permite a quantificação de emissões, para o consumo de recursos e impactes na saúde humana e no ambiente associados a um produto ou um serviço.

Dependendo das fases do ciclo de vida incluídas na análise, a ACV pode ser dividida em 3 abordagens principais: (i) “*cradle-to-gate*” que inclui apenas parte do ciclo de vida do produto, desde a extração das matérias-primas até ao final da sua produção; (ii) “*cradle-to-grave*” que abrange todo o ciclo de vida do produto, incluindo a fase de utilização e o fim de vida e (iii) “*cradle-to-cradle*” que além do ciclo de vida do produto inclui ainda o seu processo de reciclagem, dando início a um novo ciclo (R. Silva, 2021). Quando a fase de extração e produção das matérias-primas é desprezada resulta numa análise *gate-to-grave*. Relativamente à perspetiva *gate-to-gate* esta inclui apenas a parte do ciclo de vida do produto referente à sua produção.

A ACV deve ser desenvolvida de acordo com as diretrizes que se encontram descritas na norma ISO 14040:2006. De acordo com esta norma uma ACV engloba quatro fases, sendo elas:

1. A definição do âmbito e objetivo: Nesta fase deve-se documentar e justificar os objetivos da ACV, mencionando o seu propósito e as aplicações do resultado. O âmbito deve ser bem definido para garantir que os objetivos do estudo são cumpridos. No âmbito do projeto deve-se incluir o produto ou serviço que se pretende estudar, as suas funções, a unidade funcional que se vai utilizar, as barreiras do sistema, as categorias de impacto ambiental e a interpretação a ser utilizada.
2. Elaboração de um inventário: O inventário de ciclo de vida inclui todos os dados e cálculos necessários efetuar para quantificar todos os fluxos do sistema em estudo. Estes fluxos devem incluir todas as emissões do sistema bem como os seus resíduos.
3. Avaliação dos impactes: Esta fase da ACV visa avaliar a importância dos potenciais impactes ambientais usando os resultados da ACV. Em geral, este processo envolve a associação dos dados do inventário a categorias específicas de impacte ambiental e indicadores de categoria tentando compreender os impactes. Esta fase do estudo também fornece informações para a fase de interpretação. A avaliação dos impactes ambientais pode incluir a revisão dos objetivos do estudo de ACV para determinar se estes foram atingidos.
4. Interpretação dos resultados: Nesta fase os resultados do inventário e da avaliação dos impactes são analisados em conjunto. Este fase deve produzir resultados coerentes com o objetivo e com o âmbito definidos anteriormente e resultar numa conclusão. A interpretação do ciclo de vida destina-se também a proporcionar uma apresentação facilmente compreensível e completa dos resultados da ACV de acordo os objetivos propostos.

A ACV baseia-se na definição de uma unidade funcional, à qual todos os dados de entrada e de saída do sistema têm que ser referidos, que tem como objetivo a quantificação do desempenho do produto ou serviço constituindo uma referência em relação à qual se realiza o inventário. Esta fornece uma referência quantitativa das entradas e saídas do sistema permitindo que todos os processos sejam analisados e comparados em relação à mesma unidade (ISO 14040:2006).

A ACV tem que incluir os limites do sistema que definem os processos unitários a serem incluídos no sistema. A escolha dos processos do sistema a modelar depende do objetivo e do âmbito do estudo, da sua aplicação e da restrição dos dados. Os critérios utilizados para a definição dos limites do sistema são importantes para o grau de confiança nos resultados do estudo e a possibilidade de se atingir o objetivo pretendido (ISO 14040:2006; ISO 14044:2006).

A ACV é a metodologia mais adequada para identificar os impactos ambientais gerados entre os vários períodos do ciclo de vida, sendo as suas principais vantagens: o desenvolvimento de uma avaliação sistemática das consequências ambientais associadas à implementação de um produto ou serviço; a análise dos balanços ambientais associados a um produto ou serviço de modo a auxiliar a tomada de decisão; a quantificação das emissões no ambiente durante cada fase do ciclo de vida e a capacidade de identificar quais os processos que contribuem mais para os impactos gerados; a avaliação dos efeitos do consumo de materiais e efeitos prejudiciais sobre os ecossistemas e saúde humana, tanto a nível local, como regional e global; a comparação dos impactos nos ecossistemas e na saúde humana entre dois ou mais produtos ou serviços rivais; e a identificação dos impactos numa ou em mais áreas ambientais específicas de interesse (Adriano, 2015).

Mas como qualquer metodologia a ACV também tem algumas limitações sendo elas: o facto da ACV poder requer uma elevada quantidade de dados; dependendo do quão rigoroso é o estudo, a disponibilidade de alguns dados pode ser problemática comprometendo a fiabilidade dos resultados finais. Para além disso a complexidade dos sistemas ambientais pode levar ao desenvolvimento de vários modelos de impactos, e ser inevitavelmente afetada por algum grau de subjetividade.

A ACV baseia-se na utilização de uma metodologia de cálculo, que tem que ser definida e escolhida em função do objetivo e âmbito do trabalho.

Relativamente à ACV associada à implementação de diferentes tecnologias de remoção de fármacos das águas residuais optou-se pela utilização dos modelos ReCiPe 2016 e USEtox uma vez que estes modelos já foram utilizados trabalhos de ACV onde são avaliados os impactos que os compostos farmacêuticos apresentam no ambiente (Igos et al., 2012; Li et al., 2019; Rodríguez et al., 2016; Surra et al., 2021a; Zepon Tarpani & Azapagic, 2018). Para além disso o modelo USEtox é baseado na avaliação toxicológica dos poluentes tanto ao nível da saúde humana como da água doce e é composto por sete compartimentos ambientais diferentes (águas superficiais, ar urbano, ar rural, aquíferos, oceano, solo industrial e solo de agricultura) (Li et al., 2019). O método USEtox é complementado com o método ReCiPe de forma a contabilizar mais categorias de impacto no estudo para além das toxicidades humana e da água doce (Igos et al., 2012).

O modelo ReCiPe 2016 permite uma avaliação global dos impactos do sistema estudado através da análise de 17 categorias de impacto ambiental tendo em conta vários horizontes temporais (20, 100 e 1000 anos), identificados, respetivamente como “Individualístico” (I), “Hierárquico” (H) e “Igualitário” (E), consoante a perspetiva que se utilize para realizar a estimativa dos impactos (Huijbregts et al., 2016). Neste modelo existem duas abordagens, a de “Midpoint” e a de “Endpoint”. Na análise “Midpoint” os resultados têm uma relação mais forte com os fluxos ambientais e apresentam uma

incerta mais reduzida do que na abordagem “Endpoint”. A abordagem de “Endpoint” fornece melhor informação no que diz respeito à relevância ambiental de um dado fluxo e permite agregar os resultados em função das áreas de proteção ambiental como, a saúde humana, a qualidade dos ecossistemas e a escassez de recursos (Huijbregts et al., 2016).

A utilização do modelo USEtox permite estimar os impactos na saúde humana e nos ecossistemas de água doce. Este modelo foi construído e avaliado em comparação com outros modelos de cálculo dos impactos ambientais mostrando resultados concordantes, com a vantagem de ser menos complexo (Rosenbaum et al., 2008). Para além disso o modelo USEtox apresenta a maior base de dados em relação ao número de substâncias que abrange, inclusive os fármacos, e existe a possibilidade de adicionar, facilmente, novos compostos através de fatores de caracterização (CFs) (Henderson et al., 2011; Rosenbaum et al., 2008), o que torna esta metodologia mais adequada para a avaliação dos fármacos.

Uma breve descrição dos indicadores de impacto ambiental presentes nos métodos ReCiPe 2016 e USEtox é aqui reportada (Acero et al., 2017; Fantke, 2015; Guinée, 2004; Huijbregts et al., 2016).

- “Formação de Partículas Finas”: Este indicador tem em consideração a poluição atmosférica causada por aerossóis primários e secundários que têm um impacto negativo na saúde humana, nomeadamente, a nível respiratório. É expresso em DALY, que significa os anos de vida perdidos por incapacidade.
- “Escassez dos Recursos Fósseis”: Neste indicador são estimados os danos relativos à escassez de recursos fósseis e é expresso em USD2013, dólares americanos com o ano de 2013 como referência. Nesta modelação é assumido que os combustíveis fósseis que são extraídos primeiro têm um custo menor e que à medida que a extração dos combustíveis aumenta há um aumento dos custos relativos às mudanças de técnicas de extração e aos diferentes locais de extração.
- “Ecotoxicidade da Água Doce”: Refere-se aos impactos que as substâncias tóxicas têm no ecossistemas aquáticos de água doce. No modelo ReCiPe 2016 este indicador é expresso em species.yr, que corresponde à fração de espécies que podem desaparecer por ano, e no modelo USEtox é expresso em PAF.m³.day, que corresponde à fração de espécies potencialmente afetada por volume de água doce durante um dia.
- “Eutrofização da Água Doce”: A eutrofização da água ocorre devido à descarga de nutrientes em excesso, como o fósforo e o azoto. Isto acarreta um problema nos ecossistemas pois as diferentes espécies de organismos acabam por absorver em demasia estes nutrientes o que acaba por levar à perda da vida animal. Este indicador é expresso em species.yr.
- “Aquecimento Global”: Este indicador tem em conta as emissões de gases com efeito de estufa que levam ao aumento da temperatura média global. Os impactos deste indicador são estimados para três subcategorias, “Saúde Humana”, expresso em DALY, “Ecossistemas de Água Doce” e “Ecossistemas Terrestre” expressos em species.yr.

- “Toxicidade Humana, efeitos Carcinogénicos”: Este indicador estima os possíveis efeitos carcinogénicos que os químicos apresentam para a saúde humana tendo em conta a sua persistência no ambiente, acumulação na cadeia alimentar e a sua toxicidade, considerando todos os produtos químicos com TD₅₀ reportado. No modelo ReCiPe 2016 este indicador é expresso em DALY enquanto no modelo USEtox é expresso em cases.
- “Toxicidade Humana, efeitos não-Carcinogénicos”: Este indicador estima os possíveis efeitos, neste caso, não carcinogénicos que as substâncias químicas apresentam na saúde humana tendo em conta a sua persistência no ambiente, a sua acumulação na cadeia alimentar e a sua toxicidade. Nesta estimativa são consideradas todas as possíveis vias de contaminação e é expresso em DALY no modelo ReCiPe 2016 e em cases no modelo USEtox.
- “Radiação Ionizante”: Este indicador abrange todos os impactes que resultam da libertação de substâncias radioativas bem como a exposição direta à radiação, sendo que esta é prejudicial para a saúde humana e portanto é expresso em DALY.
- “Ocupação Terrestre”: Este indicador foca-se nas espécies que podem desaparecer devido à utilização dos solos e, portanto, é expresso em species.yr. Neste indicador são abrangidos os fatores de transformação do solo que afetam, diretamente, os habitats naturais das espécies e a utilização dos solos, para fins agrícolas ou urbanísticos, o que faz com que estes deixem de ser aptos para a sobrevivência de muitas espécies.
- “Ecotoxicidade Marinha”: Os impactes estimados neste indicador são referentes à toxicidade das substâncias que são descarregadas nos mares e oceanos, nomeada dos metais, que são prejudiciais para a vida marinha. Este indicador é expresso em species.yr.
- “Eutrofização Marinha”: Este indicador estima os impactes resultantes dos níveis excessivos de nutrientes, como o fósforo e o azoto, nos ecossistemas marinhos, nomeadamente nos oceanos e nos mares. O aumento destes nutrientes pode levar a uma mudança nos ecossistemas que acaba por se traduzir na perda de vida animal. Por este motivo este indicador é expresso em species.yr.
- “Escassez de Recursos Minerais”: Neste indicador são estimados os impactes relativos à escassez de recursos naturais. É considerado que os locais de extração com recursos de melhor qualidade são os primeiros a serem explorados ou os que requerem um menor custo de exploração. É também considerado que à medida que os minerais são extraídos a sua quantidade a nível mundial vai diminuindo o que se traduz num aumento do seu custo a longo prazo. Este indicador é expresso em USD2013.
- “Formação de Ozono”: Este indicador está dividido em duas subcategorias, a “Saúde Humana” e a “Ecossistemas Terrestres”. Para realizar a estimativa dos impactes são consideradas as emissões de gases NO_x e de compostos orgânicos voláteis que, com condições atmosféricas favoráveis, levam ao aumento de ozono ao nível do solo. Relativamente à subcategoria “Saúde Humana” este indicador é expresso em DALY e são contabilizadas as doenças relacionadas com o trato respiratório, em relação à “Ecossistemas Terrestres” o indicador é

expresso em species.yr e são considerados os impactos negativos relacionados com a falta de crescimento da vegetação e de sementes.

- “Depleção da Camada de Ozono Estratosférica”: Neste indicador são estimados os efeitos nefastos que a perda da camada de ozono apresenta na saúde humana, nomeadamente os efeitos relacionados com aumento da radiação UV. Este indicador é expresso em DALY.
- “Acidificação Terrestre”: As deposições de compostos inorgânicos no solo levam à acidificação deste, sendo que um pequeno desvio do valor considerado ótimo pode afetar as espécies vegetais que se encontram nos solos levando ao seu desaparecimento. Este indicador é expresso em species.yr.
- “Ecotoxicidade Terrestre”: Neste indicador são abrangidos os efeitos tóxicos que as substâncias químicas apresentam nos ecossistemas terrestres sendo expresso em species.yr
- “Consumo de Água”: Este indicador quantifica a perda de água doce disponível e está dividida em três subcategorias diferentes. Para a categoria “Ecossistemas Terrestres” os impactos são estimados tendo em conta a redução de espécies vegetais, levando à perda de biodiversidade e é expresso em species.yr. A categoria “Ecossistemas aquáticos” estima os impactos com base na perda de espécies que as descargas de águas poluídas nos rios e cursos de água provocam. Por fim, a categoria “Saúde Humana” é expressa em DALY e estima a água que é necessária para a produção de alimentos considerando que quanto menor for a quantidade de água disponível mais problemas acarreta na saúde humana.

3.1. Introdução

Neste capítulo foi desenvolvido um estudo de comparação dos impactos ambientais associados à implementação de uma unidade terciária de plasma não térmico (PNT) com os impactos associados à implementação de uma unidade de ozonização (OZ) para a remoção de fármacos do efluente tratado por uma ETAR Portuguesa de referência, que por razões de confidencialidade é denominada por ETAR A. A unidade terciária de PNT encontra-se atualmente em fase de implementação à escala piloto na ETAR A no âmbito do projeto Farmasense (NORTE-01-0247-FEDER-039957). A implementação desta unidade piloto de PNT foi realizada usando equipamentos e aplicando parâmetros operacionais similares aos reportados no trabalho de Back et al. (2018), embora esteja ainda em fase de experimentação inicial. Em ausência de resultados analíticos de eficiência de remoção definitivos, para o efeito do presente trabalho, foram usados os dados reportados no trabalho de Back et al. (2018) propriamente adaptados à ETAR A.

Os resultados do trabalho de adaptação e o *scale up* da unidade piloto de PNT descrita por Back et al. (2018) na ETAR A está reportada no *short paper* apresentado na Conferencia IWA, International Conference on Rethinking Treatment with Asset Management, Porto, Portugal que teve lugar em Setembro de 2021 reportada no Anexo A (Surra et al., 2021c).

3.2. Escolha dos tratamentos terciários para a remoção dos fármacos

A escolha de comparar a tecnologia de PNT implementada à escala piloto na ETAR A com a de OZ foi feita com base nos resultados obtidos durante duas campanhas de amostragem e análises químicas realizadas em Julho 2021, onde foram comparadas as eficiências de remoção dos compostos farmacêuticos de duas unidades de tratamento terciário à escala industrial de OZ e de Radiação ultravioleta (UV) instaladas em ETAR Portuguesas, denominadas, por razões de confidencialidade, por ETAR B e ETAR C, respetivamente. As amostras foram colhidas à entrada (pré OZ e pré UV) e à saída (pós OZ e pós UV) das unidades de tratamento terciário.

A Tabela 3.1 reporta os resultados das análises químicas feitas nos efluentes das ETAR B e C, e a Tabela 3.2 reporta as eficiências de remoção ($\eta\%$) calculadas a partir dos

resultados analíticos obtidos para cada um dos fármacos detetados nas unidades de OZ (ETAR B) e UV (ETAR C).

Tabela 3.1 - Concentração dos fármacos detetados Pré OZ e Pós OZ (ETAR B) e Pré UV e Pós UV (ETAR C)

Fármacos	ETAR B		ETAR C	
	Pré OZ	Pós OZ	Pré UV	Pós UV
ng/L				
2 – Hidroxi – ibuprofeno	1220	604	483	487
Acetaminofeno	5,05*	0,2*	5,05*	0,2*
Ácido Salicílico	184	262	234	185
Atorvastatina	553	100	134	187
Azitromicina	n.d.	n.d.	201	178
Bupropiom	56,4	129	184	232
Cafeina	2659	826	274	288
Carbamazepina	594	52,9	750	660
Cetoprofeno	65,4	35,1	28,9	22,9
Citalopram	1,75*	0,05*	96,7	44,9
Claritromicina	n.d.	n.d.	1,05*	n.d.
Diclofenac	438	124	641	274
Fluoxetina	29,8	18,4	67,5	62,1
Gemfibrozil	60,4	n.d.	98,8	59,1
Ibuprofeno	49,4	35,6	32	36
Naproxeno	43,1	15,8	19,3	18
O – desmetilvenlafaxina	1252	25,7	1076	1007
Ofloxacina	0,25*	n.d.	n.d.	n.d.
Sertralina	n.d.	n.d.	58,2	28,4
Sulfapiridina	20,9	n.d.	n.d.	n.d.
Topiramato	491	372	1078	995
Trazodona	93,5	0,05*	235	176
Trimetoprim	68,3	n.d.	n.d.	n.d.
Venlafaxina	327	87,4	370	348

n.d. – não detetado

* - Quando a concentração máxima era inferior ao limite de deteção do método considerou-se metade desse valor (Paíga et al., 2016).

Tabela 3.2 – Eficiência de remoção dos fármacos com tratamento por OZ (ETAR B) e com tratamento por UV (ETAR C)

Fármacos	ETAR B	ETAR C
	Tratamento OZ	Tratamento UV
η (%)		
2 – Hidroxi – ibuprofeno	50	-1
Acetaminofeno	96	96
Ácido Salicílico	-42	21
Atorvastatina	82	-40
Azitromicina	n.d.	11
Bupropiom	-129	-26
Cafeina	69	-5
Carbamazepina	91	12
Cetoprofeno	46	21
Citalopram	97	54
Claritromicina	n.d.	100
Diclofenac	72	57
Fluoxetina	38	8
Gemfibrozil	100	40
Ibuprofeno	28	-13
Naproxeno	63	7
O – desmetilvenlafaxina	98	6
Ofloxacina	100	n.d.
Sertralina	n.d.	51
Sulfapiridina	100	n.d.
Topiramato	24	8
Trazodona	100	25
Trimetoprim	100	n.d.
Venlafaxina	73	6

n.d. – não detetado

A análise dos resultados permite observar que a percentagem de remoção, média, do OZ foi de 62% enquanto a do UV foi de apenas 33%.

Estes resultados estão de acordo com a literatura científica (Kim et al., 2009; Muñoz et al., 2009) e permitem concluir que a tecnologia de OZ apresenta eficiências de remoção significativamente maiores do que a do UV e é considerada a potencial candidata como tecnologia para a remoção dos compostos farmacêuticos a ser comparada com a tecnologia de PNT.

3.3. Âmbito e objetivo da análise de ciclo de vida

Tal como referido, a presente ACV tem como objetivo a comparação dos impactes ambientais associados à hipótese de implementação de uma unidade de tratamento terciário de PNT com uma unidade de OZ para a remoção dos compostos farmacêuticos do efluente da ETAR A, usada como referência. Os tratamentos terciários de PNT e OZ irão ser aplicados a 10% do volume da água tratada da ETAR com o intuito de reutilizar esta água para a rega. Os restantes 90% da água são descarregados no corpo hídrico recetor superficial (Oceano Atlântico). Esta ACV foi desenvolvida de acordo com as normas ISO 14040:2006, ISO 14044:2006.

A ETAR A está dimensionada para o tratamento de águas residuais correspondente a uma população de 300 000 habitantes - equivalente. O caudal médio de tratamento, no ano de 2020, foi de 39 828 m³/dia, sendo os afluentes da ETAR maioritariamente domésticos (ETAR A, 2017, 2021).

Na Figura 3.1 encontra-se o diagrama de blocos da ETAR em estudo, sendo que esta inclui três etapas de tratamento, o tratamento da fase líquida, sólida e gasosa.

O tratamento da fase líquida inclui o tratamento preliminar, designado por Obra-de-entrada, constituído por tamisagem, em dois canais paralelos. Segue-se o tratamento primário que consiste na remoção dos sólidos em suspensão e da matéria orgânica que ocorre no equipamento designado por Sedipac 3D, onde ocorre também a etapa de decantação primária. O tratamento secundário da fase líquida é efetuado por processos biológicos e consiste na remoção da matéria orgânica que não foi removida na fase anterior, na ETAR A este tratamento baseia-se na utilização de reatores biológicos e na decantação secundária. Após estas fases de tratamento o efluente é descarregado no Oceano Atlântico (ETAR A, 2017, 2021; Santos et al., 2016).

Relativamente ao tratamento da fase sólida este inclui o espessamento gravítico das lamas primárias e o espessamento por floculação das lamas secundárias. Estas são posteriormente encaminhadas para o digestor anaeróbio onde ocorre a formação do biogás. As lamas resultantes desta última etapa são encaminhadas para uma centrífuga para a sua desidratação. Após esta etapa de desidratação das lamas estas são encaminhadas para compostagem (ETAR A, 2017, 2021; Santos et al., 2016).

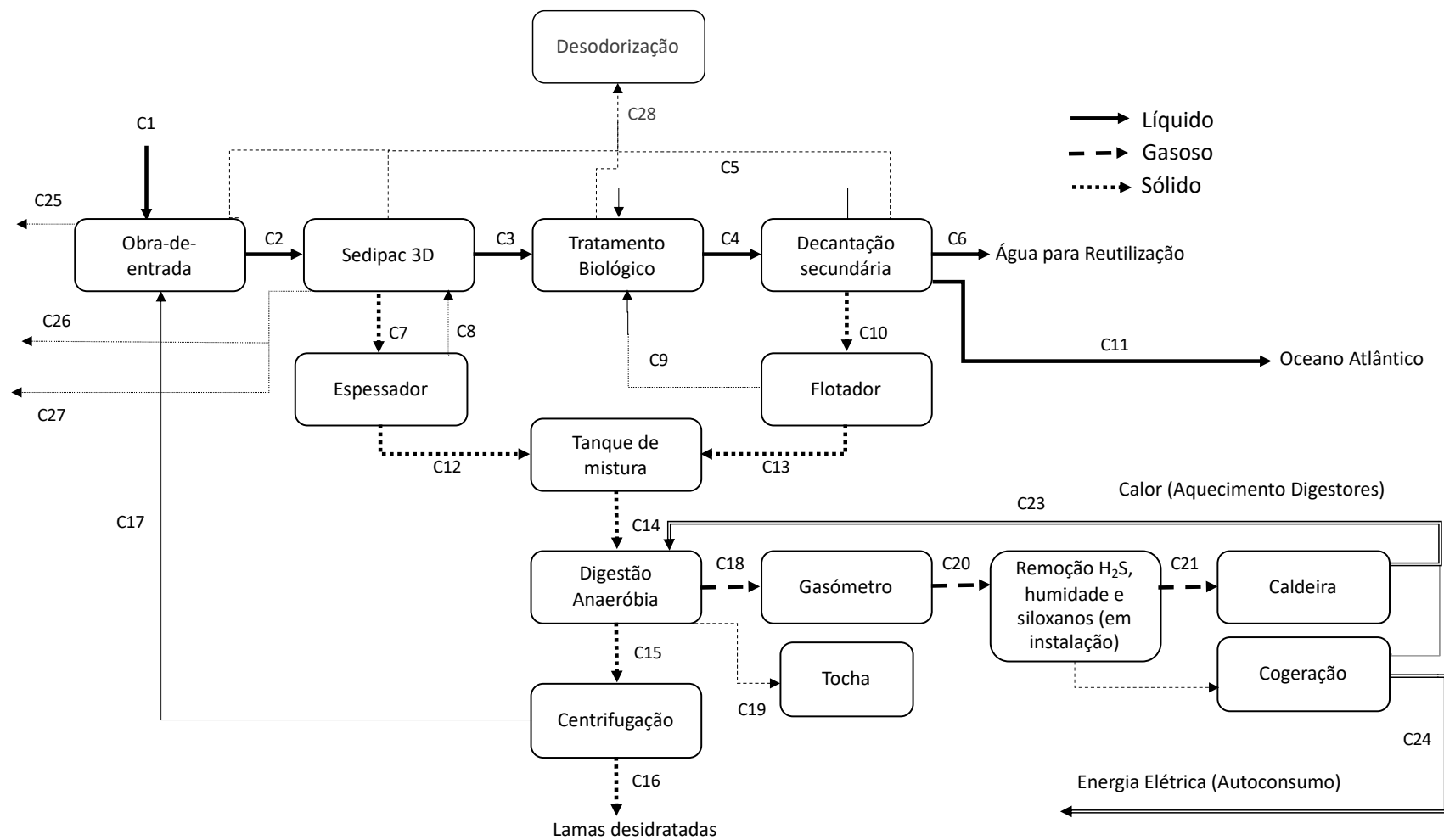


Figura 3.1 – Diagrama de blocos da ETAR A

O tratamento da fase gasosa engloba todos os processos desde a formação do biogás no digestor anaeróbio até à produção de energia elétrica que é posteriormente consumida na ETAR A. Após a produção do biogás este é encaminhado para o gasómetro onde é armazenado. De seguida é encaminhado para os tratamentos de purificação onde se pretende diminuir as concentrações de sulfureto de hidrogénio (H₂S) e de siloxanos, uma vez que estes compostos têm um efeito corrosivo nos sistemas de cogeração. Por fim parte do biogás é encaminhado para o cogrador com o objetivo de produzir energia elétrica para o autoconsumo e o restante é enviado para uma caldeira onde existe a produção de calor, que é inteiramente reaproveitado no digestor anaeróbio. Por motivos de segurança existe uma tocha na ETAR para onde é encaminhado o biogás que é produzido e não há a capacidade de o reaproveitar (ETAR A, 2021).

Os caudais associados ao diagrama de blocos reportado na Figura 3.1 estão indicados na Tabela B.1 do Anexo B.

Na Tabela 3.3 são apresentados os parâmetros de qualidade da água do afluente e efluente fornecidos pela ETAR A (ETAR A, 2021).

Tabela 3.3 - Parâmetros de qualidade da água do afluente e efluente da ETAR A

Parâmetros	Unidade	Afluente	Efluente
CBO ₅	mg O ₂ /L	439	14
CQO	mg O ₂ /L	750	47
Fósforo Total	mg P/L	6,95	1,7
Nitrogénio Total	mg N/L	66	45,2
Sólidos suspensos Totais	mg/L	360	16

As concentrações dos fármacos no efluente da ETAR A antes da descarga no corpo recetor (Oceano Atlântico) foram analisadas durante uma campanha de amostragem e análise realizada em Novembro de 2020 seguindo a metodologia desenvolvida com base na preparação de extração em fase sólida (SPE) e cromatografia líquida acoplada com espectrometria de massa em tandem (UHPLC-MS/MS) (Paíga et al., 2019).

A Tabela 3.4 reporta as concentrações detetadas no efluente da ETAR A antes da descarga no Oceano Atlântico.

Tabela 3.4 - Concentração dos fármacos detetados no efluente da ETAR A

Tipo de fármaco	Nome do fármaco	Concentração no efluente
		ng/L
AINE/Analgésicos	Acetaminofeno	214
	Ácido Salicílico	172
	Cetoprofeno	428
	Diclofenac	4502
	Ibuprofeno	384
	Naproxeno	159
Antibióticos	Azitromicina	72,3
	Ofloxacina	64,1
	Sulfametoxazol	340
	Sulfapiridina	634
	Trimetoprim	86,5
Betabloqueadores	Atenolol	636
Estimulantes	Cafeína	405
Medicamentos psiquiátricos	Bupropiom	84,9
	Carbamazepina	566
	Fluoxetina	22,2
	Topiramato	1271
	Trazodona	85,8
	Venlafaxina	864
Metabólitos	10,11 – Epoxi-carbamazepina	58,7
	2 – Hidroxi – ibuprofeno	1867
	O – desmetilvenlafaxina	15697
Reguladores Lipídicos e de colesterol	Atorvastatina	1994
	Gemfibrozil	119

AINE – Anti-inflamatório não esteroide

Para a remoção dos fármacos foi proposta a implementação de duas unidades de tratamento terciário de PNT e OZ no fim do tratamento atual da fase líquida na ETAR A. A Figura 3.2 representa o diagrama de bloco dos cenários PNT e OZ estudados nesta ACV.

As fronteiras do sistema incluem as três fases de tratamento que integram o processo na ETAR A, ou seja, o tratamento da fase líquida, da fase sólida e da fase gasosa. Esta análise tem apenas em conta os fármacos que se encontram na fração líquida do tratamento. Os compostos farmacêuticos, potencialmente, adsorvidos nas lamas que são produzidas na ETAR (Comber et al., 2017), não são incluídos no âmbito do presente estudo.

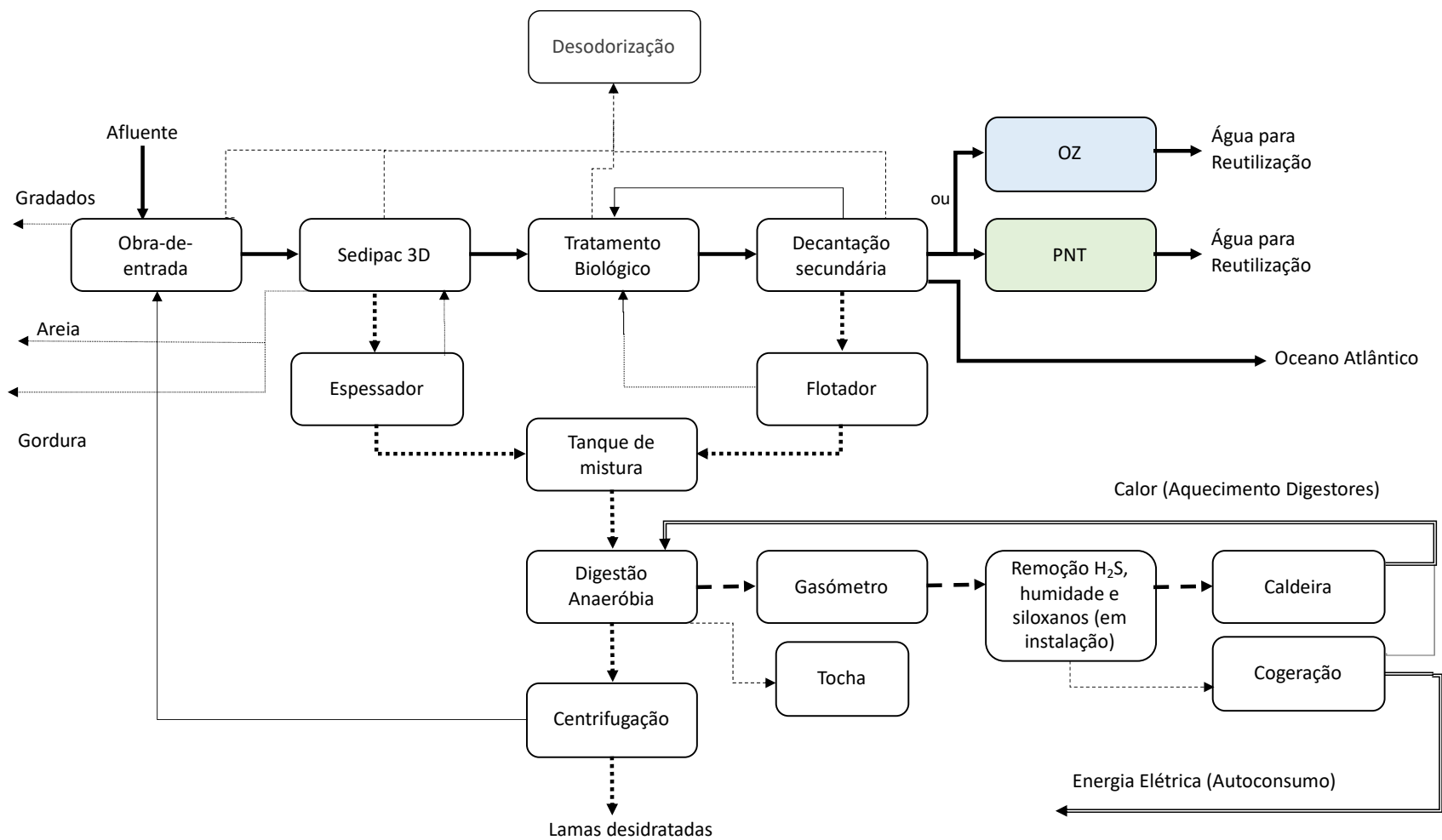


Figura 3.2 - Diagrama da implementação dos sistemas de tratamento terciário de PNT e OZ na ETAR A

Os impactes ambientais associados à presença dos fármacos no efluente da ETAR A e à implementação das unidades de PNT e OZ foram calculados utilizando 1 m³ de água residual não tratada num ano, ou seja, de afluente da ETAR como unidade funcional.

O *software* utilizado neste estudo foi o OpenLCA 1.10.3 desenvolvido pela GreenDelta (GreenDelta, 2021) e a base de dados utilizada para a modelação do trabalho foi a Ecoinvent v 3.5.

3.3.1. Definição dos objetivos de remoção através da análise de risco ambiental

Com o objetivo de estimar os impactes que a remoção dos fármacos das águas residuais implica no ambiente através das tecnologias de PNT e OZ e avaliar, em ausência de legislação oficial, a eficiência de remoção considerada aceitável para os compostos farmacêuticos, foi efetuada uma análise de risco ambiental aos fármacos presentes no efluente da ETAR A.

A avaliação do risco ambiental que os diferentes fármacos apresentam foi calculado de acordo com as diretrizes da Comissão Europeia (European Commission, 2008a), através do quociente de risco (RQ), descrito pela Equação 3.1.

$$RQ = \frac{MEC}{PNEC} \quad \text{Eq. 3.1}$$

Onde *MEC* é a concentração máxima do composto farmacêutico detetado no efluente da ETAR A sem qualquer tipo tratamento terciário (Tabela 3.4) e o *PNEC* que é a concentração estimada que não causa efeitos adversos. Nos ecossistemas aquáticos considera-se que se o valor do *PNEC* não for excedido é assegurada a proteção ambiental. Neste caso, os valores do *PNEC* foram calculados dividindo os valores de toxicidade aguda, *LC*₅₀ (concentração de uma substância que provoca a morte de 50% da população testada) presentes na literatura para os três organismos representativos do níveis tróficos, por um fator 1000 (European Commission, 2008b).

A caracterização do risco ambiental define-se por três níveis diferentes, o alto quando o RQ é superior a 1, o médio quando o valor do RQ está entre 0,1 e 1, e por fim um risco ambiental baixo quando o valor do RQ é inferior a 0,1.

Nas Figuras 3.3, 3.4 e 3.5 encontram-se as representações gráficas dos RQ calculados, divididas pelo risco ambiental que apresentam.

Na Figura 3.3 são apresentados os fármacos que apresentam risco alto para os três níveis tróficos em estudo. Verificamos que neste caso as algas são os organismos mais afetados por estes fármacos e que a atorvastatina é caracterizada por ter um risco alto para os organismos representativos dos três níveis tróficos.

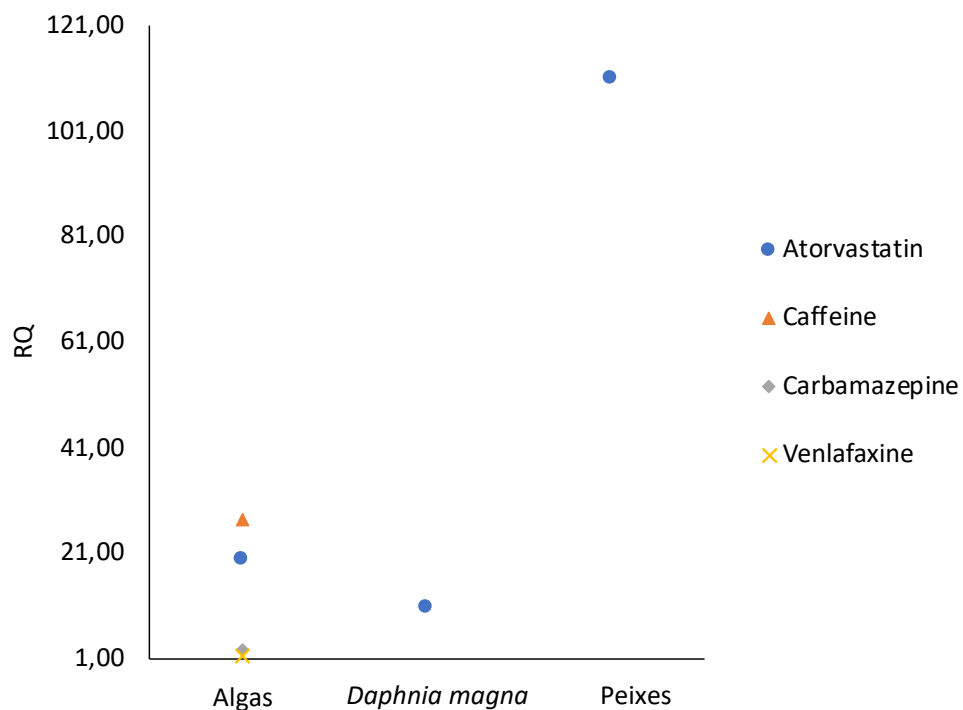


Figura 3.3 - Quociente de risco (RQ) alto calculado para os organismos representativos dos níveis tróficos em estudo

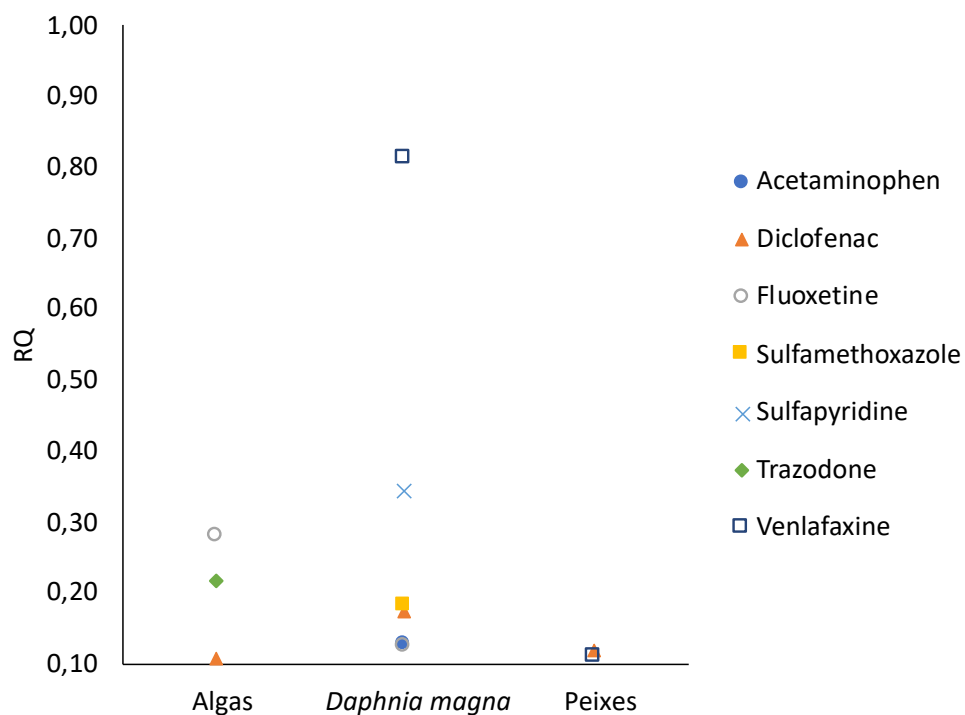


Figura 3.4 – Quociente de risco (RQ) médio calculado para os organismos representativos dos níveis tróficos em estudo

Em relação aos fármacos que apresentam um nível de risco médio (Figura 3.4) observamos que o diclofenac é o único fármaco que tem um risco ambiental médio para os organismos representativos dos três níveis tróficos. Neste caso verifica-se que o organismo mais afetado por estes fármacos é a *Daphnia magna*.

Na Figura 3.5 estão representados os fármacos que apresentam um risco baixo para os organismos representativos dos três níveis tróficos em estudo. É possível observar que os fármacos que se caracterizam por não apresentarem risco no ambiente são o ácido salicílico o atenolol, a azitromicina, o cetoprofeno, o gemfibrozil, o ibuprofeno, o naproxeno, a ofloxacina e o trimetoprim.

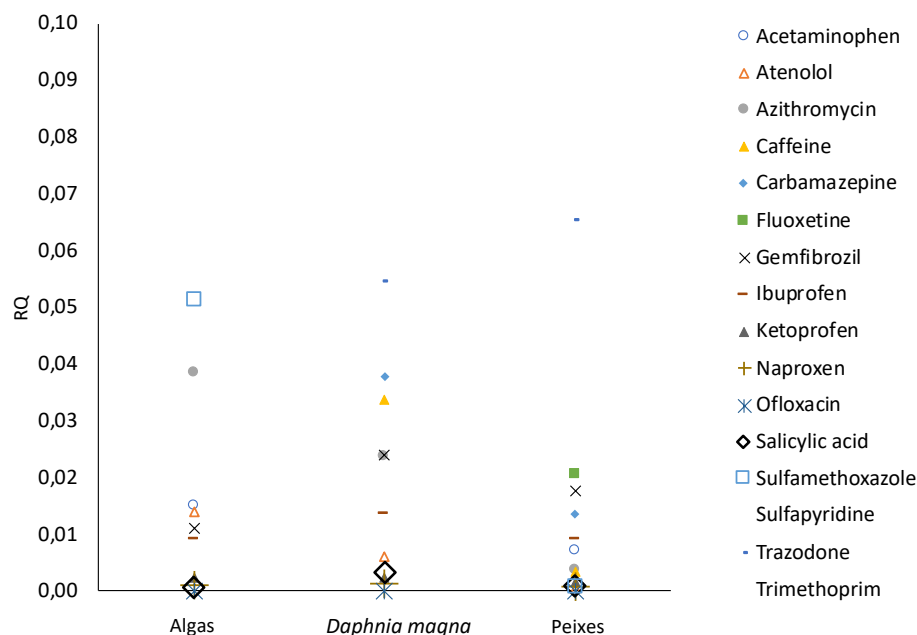


Figura 3.5 - Quociente de risco (RQ) baixo calculado para os organismos representativos dos níveis tróficos em estudo

Com os resultados da análise de risco ambiental efetuada a ACV irá ter como objetivo o tratamento da água residual da ETAR A, que é utilizada para a rega dos espaços internos, através dos sistemas de PNT e de OZ diminuindo o risco de todos os fármacos para um nível de risco baixo à saída. As concentrações que garantem então um nível de risco ambiental baixo encontram-se expostas na Tabela 3.5 bem como o nível trófico que exige uma eficiência de remoção mais elevada, onde C_i é a concentração do fármaco à entrada do sistema de tratamento terciário e C_f é a concentração final do fármaco desejada para se atingir um nível de risco ambiental baixo.

Tabela 3.5 - Concentrações que garantem nível de risco ambiental baixo

Fármacos	C_i, ng/L	C_f, ng/L	Nível trófico
Acetaminofeno	214	148	<i>Daphnia magna</i>
Ácido Salicílico	177	4724	<i>Daphnia magna</i>
Atenolol	636	4087	Algas
Atorvastatina	1994	1,62	Peixes
Azitromicina	72,3	168	Algas
Cafeína	405	1,35	Algas
Carbamazepina	566	23,04	Algas
Cetoprofeno	428	14800	<i>Daphnia magna</i>
Diclofenac	4502	2317	<i>Daphnia magna</i>
Fluoxetina	22,2	7,11	Algas
Gemfibrozil	119	443	<i>Daphnia magna</i>
Ibuprofeno	384	2506	<i>Daphnia magna</i>
Naproxeno	159	10939	<i>Daphnia magna</i>
Ofloxacina	64,1	160760	<i>Daphnia magna</i>
Sulfametoxazol	340	168	<i>Daphnia magna</i>
Sulfapiridina	634	165	<i>Daphnia magna</i>
Trazodona	85,8	35,6	Algas
Trimetoprim	86,5	192	<i>Daphnia magna</i>
Venlafaxina	864	58,7	Algas

Para a realização desta ACV o sistema de PNT considerado foi baseado na configuração e resultados experimentais obtidos por Back et al. (2018) e complementado com os resultados preliminares obtidos na unidade PNT piloto instalada na ETAR A em condições de funcionamento semelhantes, no entanto, mais conservadoras. Relativamente ao sistema de OZ este foi construído com base na unidade que se encontra implementada na ETAR B. Relativamente aos parâmetros de qualidade da água referentes ao afluente e ao efluente da ETAR B estes encontram-se na Tabela 3.6 (ETAR B, 2021).

Tabela 3.6 - Parâmetros de qualidade da água do afluente e do efluente da ETAR B

Parâmetros	Unidade	Afluente	Efluente
CBO ₅	mg O ₂ /L	350	5
CQO	mg O ₂ /L	710	41
Sólidos suspensos Totais	mg/L	356	6

Para alcançar as concentrações que garantem um risco ambiental baixo é necessário estimar o tempo de tratamento necessário para cada uma das tecnologias e o respetivo consumo de energia elétrica. Para tal recorreu-se às cinéticas das reações de degradação, cuja descrição se encontra na subsecção Cinéticas de reação.

3.3.2. Cinéticas de reação

Em relação à unidade de produção de plasma no sistema de tratamento do PNT foi considerado que este tinha uma voltagem fixa de 16kV e 90W e um volume de referencia de 0,41 m³ (Back et al., 2018). O tempo de tratamento necessário para que as especificações impostas sejam cumpridas, ou seja, um nível de risco ambiental baixo no efluente final, foi calculado através da equação de cinética de primeira ordem (Back et al., 2018), Equação 3.2:

$$\ln\left(\frac{C_i}{C_f}\right) = k \times t \quad \text{Eq. 3.2}$$

Onde, C_i é a concentração do fármaco à entrada do sistema de PNT em ng/L, C_f é a concentração final do fármaco desejada para se atingir um nível de risco ambiental baixo em ng/L (Tabela 3.5), t é o tempo de reação em min e k é a constante da reação de primeira ordem em min⁻¹. A dependência da concentração em função do tempo foi calculada determinando o k através do ajuste dos resultados experimentais obtidos por Back et al (2018) para a carbamazepina, o sulfametoxazol e o diclofenac recorrendo à Equação 3.2 através do aplicativo *Solver* do *Microsoft Office Excel* com o objetivo de minimizar o erro. Para além disso as eficiências de remoção obtidas por Back et al (2018) foram corrigidas, dividindo o seu valor pelo fator de correção de matriz, que neste caso é 5, uma vez que a água a que foi aplicada o tratamento de PNT nas experiencias de Back et al. (2018) apresenta um valor de carência química de oxigénio de 12,6 mg O₂/L que é cinco vezes inferior ao observando no efluente da ETAR A, Tabela 3.3, (Surra et al., 2021c).

O cálculo da energia necessária foi efetuado através das Equações 3.3 e 3.4.

$$EE_0 = \frac{P \times t \times 1000}{60 \times V \times \log\left(\frac{C_i}{C_f}\right)} \quad \text{Eq. 3.3}$$

$$EE = \frac{P \times t \times 1000}{V \times 60} \quad \text{Eq. 3.4}$$

A figura de mérito proposta pela IUPAC, que traduz a eficiência energética de uma tecnologia de oxidação avançada, encontra-se na Equação 3.3 e dá-nos a quantidade de energia elétrica necessária para a degradação de um dado contaminante por uma ordem de magnitude numa unidade de volume de água contaminada, EE_0 em kWh/m³.ordem. A Equação 3.3 é para sistemas de operação em *batch* que é o caso das experiencias realizadas por Back et al (2018). Esta equação permite ainda a comparação de tecnologias de oxidação avançada bastante dispares entre si (Bolton et al., 2001). A Equação 3.4 fornece o consumo de energia específico, EE , em kWh/m³. Em ambas as equações P é a potência em kW, t representa o tempo em minutos, V o volume de água no reator em L e C_i e C_f têm o mesmo significado, e unidades, da Equação 3.2.

Em relação à unidade de ozonização sabe-se que a dose de ozono aplicada é de 10g/m³ e que o volume de referencia é de 8 800 m³ (ETAR B, 2021). De forma a calcular o tempo de tratamento necessário foi utilizada a Equação 3.5 que retrata uma cinética de segunda ordem (Deng, 2020; Mathon et al., 2021).

$$\frac{1}{C_f} = \frac{1}{C_i} + k \times t \quad \text{Eq. 3.5}$$

Onde C_i e C_f são as concentrações à entrada e à saída do sistema de OZ, respetivamente, em g/L, t é o tempo em min e k é a constante cinética da reação em Lg⁻¹min⁻¹. Neste caso o tempo de tratamento aplicado na ETAR B foi calculado utilizando a constante cinética da carbamazepina e do diclofenac retirados da literatura (Deng, 2020; Mathon et al., 2021). O consumo de energia elétrica necessário para se realizar o tratamento desejado foi retirado pelos dados da bibliografia (Ajo et al., 2016), que reportaram consumos de energia elétrica de 0,3 kWh/m³ para o tratamento de efluentes de ETAR, com percentagens de remoção para a carbamazepina de 97%.

De seguida foi ainda necessário corrigir a dose de ozono aplicada e para tal utilizou-se um fator de correção de matriz de 1,15, para comparar as características das águas residuais da ETAR A (Tabela 3.3) e da ETAR B (Tabela 3.6).

Com base nos resultados preliminares obtidos na unidade piloto de PNT instalada na ETAR A é possível assumir que, dadas as condições de operação assumidas, o tempo de tratamento necessário para se obter uma redução da concentração que permita que todos os fármacos que apresentam um nível de risco alto ou médio passem a apresentar um RQ inferior a 0,01 é sempre menor ou igual ao tempo de tratamento necessário aplicar à carbamazepina (Surra et al., 2021c).

Os consumos de energia elétrica estimados para a realização do tratamento proposto na ETAR A, para cada uma das tecnologias analisadas, e as respetivas eficiências elétricas encontram-se nas Tabelas 3.7 e 3.8.

Tabela 3.7 - Consumo energético e eficiência elétrica para a unidade de Plasma Não Térmico (PNT)

Fármacos	C_i ng/L	C_f	Nível trófico	k min ⁻¹	EE ₀ kWh/ m ³ .ordem	t min	EE, kWh/m ³
Carbamazepina	567	23	Algas	5,25x10 ⁻³	1,71	611	2,38
Diclofenac	4502	2318	<i>Daphnia magna</i>	5,42x10 ⁻³	1,66	122	0,48
Sulfametoxazol	341	168	<i>Daphnia magna</i>	3,75x10 ⁻³	2,40	187	0,73

Tabela 3.8 - Consumo energético e eficiência elétrica para a unidade de Ozonização (OZ)

Fármacos	C_i	C_f	Nível trófico	k	t	EE
	ng/L			$Lg^{-1}min^{-1}$	min	kWh/m^3
Carbamazepina	567	23	Algas	$7,62 \times 10^4$	547	0,40
Diclofenac	4502	2318	<i>Daphnia magna</i>	$1,06 \times 10^5$	2,00	0,15

Com base na informação disponível o design de cada tecnologia pode ser efetuado com base nas concentrações dos fármacos que apresentam maior resistência ao tratamento, neste caso a carbamazepina. Assim o consumo de energia elétrica estimado para se obter um nível de risco ambiental baixo na ETAR A é de 2,38 kWh/m³ para a unidade de PNT e de 0,40 kWh/m³ no caso da unidade OZ.

3.3.3. Metodologia de avaliação dos impactes ambientais utilizados na ACV

Os métodos de avaliação dos impactes associados à presença dos fármacos no efluente da ETAR A e à implementação das unidades de PNT e OZ selecionados foram o ReCiPe 2016 Endpoint (H) e o USEtox (provisório + recomendado). Optou-se por uma perspectiva hierarquista (H) no modelo ReCiPe 2016 uma vez que esta é baseada num consenso científico no que diz respeito ao horizonte temporal do estudo e aos mecanismos de impactes. O modelo ReCiPe 2016 Endpoint (H) devolve os resultados, como o nome indica, no nível de Endpoint, para as três áreas de proteção, a saúde humana, a qualidade dos ecossistemas e a escassez de recursos e fornece melhor informação no que diz respeito à relevância ambiental do que se fosse adotado o nível de Midpoint (Huijbregts et al., 2016).

Considerando que o método ReCiPe 2016 Endpoint (H) inclui apenas cinco (acetaminofeno, o ácido salicílico, a cafeína, o gemfibrozil e o trimetoprim) dos vinte e quatro fármacos que foram detetados no efluente da ETAR A, o método USEtox (provisório + recomendado) v2.02 (USEtox International Center, 2021), foi usado para integrar a avaliação das categorias de ecotoxicidade de água doce e toxicidade humana. Além disso, para fornecer uma descrição exaustiva do destino, exposição e efeitos dos fármacos detetados os fatores de caracterização (CFs) do acetaminofeno, do atenolol, da atorvastatina, da azitromicina, do cetoprofeno, da fluoxetina, do ibuprofeno, do naproxeno, da ofloxacina, da sulfapiridina, e da venlafaxina que não se encontravam presentes no método USEtox disponível na base de dados Ecoinvent v3.5 foram integrados com os CFs propostos por Li et al (2019).

A Tabela 3.9 reportas os CFs adicionados ao método USEtox (provisório + recomendado).

Tabela 3.9 - Fatores de caracterização (CFs) adicionados ao método USEtox (provisório + recomendado)

Fármacos	Compartimento de emissão	Indicador	CFs	Unidade
Acetaminofeno	Oceano	TH-nC ¹	2,90x10 ⁻⁸	cases/kg
	Aquíferos			
Atenolol	Oceano	EAD ²	260	PAF.m ³ .day/kg
	Aquíferos			
Atorvastatina	Oceano	EAD	45300	PAF.m ³ .day/kg
	Aquíferos	TH-nC	4,72x10 ⁻⁵	cases/kg
Azitromicina	Oceano	EAD	36800	PAF.m ³ .day/kg
	Aquíferos			
	Oceano	TH-nC	6,11x10 ⁻⁶	cases/kg
	Aquíferos			
Cetoprofeno	Oceano	EAD	21400	PAF.m ³ .day/kg
	Aquíferos			
Fluoxetina	Oceano	EAD	46400	PAF.m ³ .day/kg
	Aquíferos			
	Oceano	TH-nC	2,60x10 ⁻⁵	cases/kg
	Aquíferos			
Ibuprofeno	Oceano	TH-nC	3,71x10 ⁻⁷	cases/kg
	Aquíferos			
	Aquíferos	EAD	233	PAF.m ³ .day/kg

Tabela 3.9 - *Continuação*

Fármacos	Compartimento de emissão	Indicador	CFs	Unidade
Naproxeno	Oceano	EAD	218	PAF.m ³ .day/kg
	Aquíferos			
	Oceano	TH-nC	2,95x10 ⁻⁷	cases/kg
	Aquíferos			
Ofloxacina	Oceano	EAD	190000	PAF.m ³ .day/kg
	Aquíferos			
Sulfapiridina	Oceano	EAD	1190	PAF.m ³ .day/kg
	Aquíferos			
	Oceano	TH-C ³	1,03x10 ⁻⁷	cases/kg
Venlafaxina	Oceano	EAD	405	PAF.m ³ .day/kg
	Aquíferos			

1 – TH-nC: Toxicidade Humana, efeitos não-Carcinogénicos;

2 – EAD: Ecotoxicidade da Água Doce;

3 – TH-C: Toxicidade Humana, efeito Carcinogénicos.

3.4. Inventário da análise de ciclo de vida

Para a realização desta ACV foi necessário recolher todos os dados referentes às entradas e saídas do processo de tratamento das águas residuais efetuado pela ETAR A. Estas informações foram, em parte, fornecidas pela ETAR A (ETAR A, 2021) e, em parte, calculadas ou estimadas com base nos dados da literatura para cada processo unitário considerado.

De forma a facilitar a introdução de todo o processo de tratamento efetuado na ETAR A este foi dividido em 12 processos unitários sendo eles: (i) Obra de entrada + Sedipac 3D; (ii) Tratamento Biológico ; (iii) Decantação Secundária; (iv) Desodorização; (v) Digestão Anaeróbia; (vi) Centrifugação; (vii) Tocha; (viii) Remoção H₂S; (ix) Remoção dos siloxanos; (x) Caldeira; (xi) Cogeração e (xii) Tratamento terciário PNT ou o tratamento terciário de OZ.

Na unidade de cogeração existe a produção de energia elétrica renovável através do biogás, produzido na etapa da digestão anaeróbia das lamas, que é posteriormente consumida evitando assim a produção de energia elétrica por fontes não renováveis. No entanto a produção de energia elétrica através do biogás (3 027 MWh) no ano de 2020 não foi suficiente para fazer face às necessidades da instalação (4 578 MWh) nesse mesmo ano (ETAR A, 2021). Para a realização da ACV considerou-se que a restante energia elétrica necessária teria a composição da energia fornecida a empresas pelo mix da rede elétrica portuguesa relativa ao 3º Trimestre de 2020, que consta de 54% de

energia renovável e 46% de energia produzida a partir de combustíveis fósseis (EDP Comercial, 2021).

3.4.1. Obra de Entrada + Sedipac 3D

A Tabela 3.10 resume o inventário de ciclo de vida relativo ao processo unitário da Obra de entrada + Sedipac 3D, em função da unidade funcional definida anteriormente (1 m³ de água bruta). Todos os valores foram calculados com base nas informações fornecidas pela ETAR A (ETAR A, 2021).

Tabela 3.10 - Inventário de ciclo de vida para o processo Obra de Entrada + Sedipac 3D. Todos os valores são referentes a 1m³ de afluente

Inputs/Outputs	Unidade	Valor
Inputs		
<i>Dewatering</i> (recirculação a partir da Centrifuga)	m ³	5,37E-03
Energia Elétrica (Cogeração)	kWh	1,37E-02
Energia Elétrica (Empresas 2020 3º Trimestre)	kWh	7,04E-03
“market for wastewater, from residence APOS, U – RoW”	m ³	1,00E+00
Outputs		
Água tratada (Tratamento Biológico)	m ³	1,00E+00
Ar (Desodorização)	m ³	1,21E+01
Lamas Primárias	m ³	3,42E-03
Produto Evitado		
Energia Elétrica (Empresas 2020 3º Trimestre)	kWh	1,37E-02
Resíduos		
“Municipal solid waste”	kg	2,52E-02

Neste primeiro processo considerou-se que a energia elétrica consumida corresponde a 6,60% do total de energia elétrica consumida na ETAR A e o rácio entre a energia elétrica renovável e não renovável foi calculado com base nos consumos totais da ETAR, ou seja, 66% de energia renovável e 34% de energia não renovável.

3.4.2. Tratamento Biológico

Relativamente a este processo unitário, o seu inventário de ciclo vida é exposto na Tabela 3.11, sendo que todos os valores são reportados em função da unidade funcional.

Tabela 3.11 - Inventário de ciclo de vida para o processo Tratamento Biológico. Todos os valores são referentes a 1m³ de afluente

Inputs/Outputs	Unidade	Valor
Inputs		
Água tratada (Tratamento Biológico)	m ³	1,00E+00
Ar (Tratamento Biológico)	kg	4,67E+00
Energia Elétrica (Cogeração)	kWh	8,08E-02
Energia Elétrica (Empresas 2020 3º Trimestre)	kWh	4,14E-02
Outputs		
Água tratada (Decantação Secundária)	m ³	1,00E+00
Ar (Desodorização)	m ³	1,21E+01
Produto Evitado		
Energia Elétrica (Empresas 2020 3º Trimestre)	kWh	8,08E-02

Analogamente ao que se sucedeu no processo Obra de Entrada + Sedipac 3D todos os valores apresentados foram calculados com base nos dados comunicados pela ETAR A (ETAR A, 2021). Em relação às proporções da energia elétrica o raciocínio seguido foi o mesmo que o exposto no processo anterior.

3.4.3. Decantação Secundária

O inventário referente ao processo da Decantação Secundária foi construído com base nos dados comunicados pela ETAR A (ETAR A, 2021) e nas campanhas de amostragem realizadas em Novembro de 2020.

Tabela 3.12 - Inventário de ciclo de vida para o processo Decantação Secundária. Todos os valores são referentes a 1m³ de afluente

Inputs/Outputs	Unidade	Valor
Inputs		
Água tratada (Decantação Secundária)	m ³	1,00E+00
Energia Elétrica (Cogeração)	kWh	5,39E-02
Energia Elétrica (Empresas 2020 3º Trimestre)	kWh	2,76E-02
Outputs		
Ar (Desodorização)	m ³	1,21E+01
Lamas Secundárias	m ³	2,28E-03
Produto Evitado		
Energia Elétrica (Empresas 2020 3º Trimestre)	kWh	5,39E-02

Tabela 3.12 - *Continuação*

Inputs/Outputs	Unidade	Valor
Outputs		
Emissões para a água (Oceano)		
Água Tratada	m ³	1,00E+00
CBO ₅	kg	1,40E-02
CQO	kg	4,70E-02
TSS	kg	1,60E-02
TN	kg	4,52E-02
TP	kg	1,70E-03
10,11 – Epoxi-carbamazepina	kg	5,87E-08
2 – Hidroxi – ibuprofeno	kg	1,87E-06
Acetaminofeno	kg	2,15E-07
Ácido salicílico	kg	1,77E-07
Atenolol	kg	6,37E-07
Atorvastatina	kg	1,99E-06
Azitromicina	kg	7,23E-08
Bupropiom	kg	8,49E-08
Cafeina	kg	4,05E-07
Carbamazepina	kg	5,67E-07
Cetoprofeno	kg	4,29E-07
Diclofenac	kg	4,50E-06
Fluoxetina	kg	2,22E-08
Gemfibrozil	Kg	1,19E-07
Ibuprofeno	kg	3,84E-07
Naproxeno	kg	1,60E-07
O – desmetilvenlafaxina	kg	1,57E-05
Ofloxacina	kg	6,41E-08
Sulfametoxazol	kg	3,41E-07
Sulfapiridina	kg	6,35E-07
Topiramato	kg	1,27E-06
Trazodona	kg	8,58E-08
Trimetoprim	kg	8,65E-08
Venlafaxina	kg	8,65E-07

Os valores expostos na Tabela 3.12 são referentes ao processo unitário utilizado na ETAR A, onde 100% do efluente é descarregado no Oceano Atlântico, tal como na sua configuração BASE, sem considerar nenhum tratamento terciário adicional para a remoção dos fármacos. Para o efeito do presente estudo a configuração atual da ETAR A será indicada a partir de agora como cenário BASE. Na construção dos cenários onde são implementados os tratamentos terciários de PNT e OZ apenas 90% do efluente é descarregado no Oceano Atlântico e não irá ser submetido ao tratamento terciário. Nesse caso, a quantidade dos fármacos descarregados no Oceano é reportada na Tabela 3.13. O inventário de ciclo de vida relativo aos 10% do volume de água descarregado no solo depois de ter sido submetida aos tratamentos terciários de PNT e OZ é reportado nas subsecções 3.4.12 e 3.4.13, respetivamente.

Tabela 3.13 - Inventário de ciclo de vida para o processo Decantação Secundária nos cenários PNT e OZ.
Todos os valores são referentes a 1m³ de afluente

Inputs/Outputs	Unidade	Valor
Inputs		
Água tratada (Decantação Secundária)	m ³	1,00E+00
Energia Elétrica (Cogeração)	kWh	5,39E-02
Energia Elétrica (Empresas 2020 3º Trimestre)	kWh	2,76E-02
Outputs		
Água Tratada (Tratamento terciário)	m ³	1,00E-01
Ar (Desodorização)	m ³	1,21E+01
Lamas Secundárias	m ³	2,28E-03
Produto Evitado		
Energia Elétrica (Empresas 2020 3º Trimestre)	kWh	5,39E-02
Emissões para a água (Oceano)		
Água Tratada	m ³	9,00E-01
CBO ₅	kg	1,40E-02
CQO	kg	4,70E-02
TSS	kg	1,60E-02
TN	kg	4,52E-02
TP	kg	1,70E-03
10,11 – Epoxi-carbamazepina	kg	5,28E-08
2 – Hidroxi – ibuprofeno	kg	1,68E-06
Ácido salicílico	kg	1,59E-07
Acetaminofeno	kg	1,93E-07
Atenolol	kg	5,73E-07

Tabela 3.13 - *Continuação*

Inputs/Outputs	Unidade	Valor
Outputs		
Emissões para a água (Oceano)		
Atorvastatina	kg	1,79E-06
Azitromicina	kg	6,51E-08
Bupropiom	kg	7,64E-08
Cafeina	kg	3,65E-07
Carbamazepina	kg	5,10E-07
Cetoprofeno	kg	3,86E-07
Diclofenac	kg	4,05E-06
Fluoxetina	kg	2,00E-08
Gemfibrozil	Kg	1,07E-07
Ibuprofeno	kg	3,46E-07
Naproxeno	kg	1,44E-07
O – desmetilvenlafaxina	kg	1,41E-05
Ofloxacina	kg	5,77E-08
Sulfametoxazol	kg	3,07E-07
Sulfapiridina	kg	5,71E-07
Topiramato	kg	1,14E-06
Trazodona	kg	7,72E-08
Trimetoprim	kg	7,79E-08
Venlafaxina	kg	7,78E-07

Em relação ao consumo de energia elétrica nesta etapa de tratamento das águas residuais considerou-se que corresponderia a 25,88% do total do consumo de energia elétrica na ETAR A.

3.4.4. Desodorização

Em relação ao processo de desodorização do ar, esta unidade recebe todos os fluxos gasosos produzidos na zona de tratamento da fase líquida da ETAR A, uma vez que esta se encontra fechada. Uma vez que só se conhecia o caudal total de ar à entrada da desodorização considerou-se que os três processos unitários (Obra de entrada + Sedipac 3D, Tratamento Biológico e Decantação Secundária) contribuiriam de forma igual para o processo da desodorização.

Na ETAR A a desodorização é efetuada numa coluna de adsorção, com um enchimento composto por um bio polímero. Uma vez que não existiu a possibilidade de se realizar análises à composição do ar de saída da desodorização considerou-se que o tratamento efetuada ao gás cumpriria os limites legais impostos (Diário da República, 2018; ETAR do Barreiro/Moita, 2008). Foi necessário ainda estimar a quantidade de bio polímero necessário para se proceder à purificação do ar e esta estimativa foi baseada no trabalho de Antunes & Mano (2004).

O primeiro passo foi definir a capacidade de remoção de H₂S e dos outros compostos odoríferos pelo bio polímero. Com base nos dados reportados pelos autores consideraram-se os valores de 80 e 20 g/(m³ h), para o H₂S e para os outros compostos odoríferos, respetivamente. Com base nos valores definidos calculou-se o volume total de contacto do meio de enchimento recorrendo à Equação 3.6 onde V_T é o volume total de contacto em m³, Q é o caudal de ar em m³/h, C_0 e C_e são as concentrações do gás no afluente e no efluente, respetivamente, em g/m³ e CR é a capacidade de remoção definida anteriormente.

$$V_T = \frac{Q \times (C_0 - C_e)}{CR} \quad \text{Eq. 3.6}$$

Por fim, calculou-se a carga mássica de bio polímero necessária recorrendo à equação 3.7. Onde Q , C_0 e V_T têm o mesmo significado que na Equação 3.6 e C_M é a carga mássica de bio polímero em kg/(m³ h).

$$C_M = \frac{Q \times C_0}{V_T} \quad \text{Eq. 3.7}$$

Sabe-se ainda que há a formação de CO₂ biogénico na etapa do Tratamento Biológico e, portanto, o seu valor também foi estimado com base nos valores de redução do CQO, considerando que 50% da redução da carência química de oxigénio seria utlizada para a geração do CO₂ biogénico.

Por fim foi necessário ainda calcular a quantidade de energia eléctrica necessária para o bom funcionamento desta etapa do tratamento, para tal, considerou-se que a energia eléctrica necessária consumir seria unicamente para fazer face às perdas pressão que se sofre no interior da coluna.

A Tabela 3.14 expõem os valores dos *inputs*, *outputs*, das emissões atmosféricas e dos resíduos considerados para a etapa de desodorização da ETAR A.

Tabela 3.14 - Inventário de ciclo de vida para o processo Desodorização. Todos os valores são referentes a 1m³ de afluente.

Inputs/Outputs	Unidade	Valor
Inputs		
Ar (Decantação Secundária)	m ³	1,21E+01
Ar (Obra de entrada + Sedipac)	m ³	1,21E+01
Ar (Tratamento Biológico)	m ³	1,21E+01
Energia Elétrica (Cogeração)	kWh	3,72E-04
Energia Elétrica (Empresas 2020 3º Trimestre)	kWh	1,90E-04
<i>“polyester-complexed starch biopolymer production APOS,U – RER”</i>	kg	3,34E-01
Outputs		
Ar Tratado	m ³	3,62E+01
Produto Evitado		
Energia Elétrica (Empresas 2020 3º Trimestre)	kWh	3,72E-04
Emissões para a atmosfera		
Amoníaco	kg	3,77E-06
CO ₂ biogénico	kg	9,94E-06
H ₂ S	kg	3,31E-06
Mercaptanos	kg	2,32E-06
Resíduos		
<i>“polyester-complexed starch biopolymer”</i>	kg	2,52E-02

3.4.5. Digestão Anaeróbia

Para a Digestão Anaeróbia todos os dados referentes ao inventário foram calculados com base na comunicação interna realizada com a ETAR A (ETAR A, 2021), com exceção do calor necessário fornecer ao digestor. No entanto sabe-se que este se encontra a 40°C e considerou-se que todo o calor produzido nas etapas de cogeração e na caldeira seria suficiente para atingir e manter a temperatura desejada.

Na Tabela 3.15 encontram-se os dados relativos ao inventário de ciclo de vida referentes ao processo unitário da Digestão Anaeróbia em função da unidade funcional definida.

Tabela 3.15 - Inventário de ciclo de vida para o processo Digestão Anaeróbia. Todos os valores são referentes a 1m³ de afluente.

Inputs/Outputs	Unidade	Valor
Inputs		
Calor (Caldeira)	MJ	1,20E-02
Calor (Cogeração)	MJ	4,80E-01
Energia Elétrica (Cogeração)	kWh	4,07E-02
Energia Elétrica (Empresas 2020 3º Trimestre)	kWh	2,08E-02
Lamas Primárias	m ³	3,42E-03
Lamas Secundárias	m ³	2,28E-03
Outputs		
Biogás	m ³	1,40E-01
Lamas Digeridas	m ³	5,70E-03
Produto Evitado		
Energia Elétrica (Empresas 2020 3º Trimestre)	kWh	4,07E-02

3.4.6. Centrifugação

Em relação a esta etapa do tratamento os dados fornecidos através da comunicação pessoal com a ETAR A foram suficientes para a realização do inventário de ciclo de vida e os valores calculados em função da unidade funcional (1m³ de afluente) encontram-se detalhados na Tabela 3.16.

Tabela 3.16 - Inventário de ciclo de vida para o processo Centrifugação. Todos os valores são referentes a 1m³ de afluente.

Inputs/Outputs	Unidade	Valor
Inputs		
Energia Elétrica (Cogeração)	kWh	1,74E-02
Energia Elétrica (Empresas 2020 3º Trimestre)	kWh	8,93E-03
Lamas Digeridas	m ³	5,70E-03
Outputs		
<i>Dewatering</i>	m ³	5,37E-03
Lamas Secas	m ³	3,83E-04
Produto Evitado		
Energia Elétrica (Empresas 2020 3º Trimestre)	kWh	1,74E-02

3.4.7. Tocha

Para a Tocha é encaminhado o biogás que é produzido na etapa da Digestão Anaeróbia que não existe a capacidade de se reaproveitar para a produção de energia elétrica renovável. Tendo em conta os dados fornecidos pela ETAR A (ETAR A, 2021), sabe-se que, no ano de 2020, foi encaminhado para queima na tocha um total de 797 796 m³ de biogás. Com base neste valor e nas reações de combustão do metano (CH₄) e do sulfureto de hidrogénio (H₂S) construiu-se a o inventário de ciclo de vida referente a este processo unitário. Para além disso, foi considerado que a composição média do biogás seria de 60% em CH₄, 38% em CO₂, 0,15% em H₂S e 0,02% em siloxanos (Ryckebosch et al., 2011; A. J. P. R. da Silva, 2015). O calor produzido pela queima do biogás foi calculado com base no seu poder calorífico (21,48 MJ/m³) (A. J. P. R. da Silva, 2015; Wellinger & Lindberg, 2007).

A Tabela 3.17 reporta o inventário de ciclo de vida do processo unitário da Tocha.

Tabela 3.17 - Inventário de ciclo de vida para o processo Tocha. Todos os valores são referentes a 1m³ de afluente

Inputs/Outputs	Unidade	Valor
Inputs		
Biogás	m ³	5,49E-02
Outputs		
Calor	MJ	1,18E+00
Emissões para a atmosfera		
CO	kg	3,71E-04
CO ₂	kg	1,06E-01
H ₂ O	kg	5,38E-02
NH ₃	kg	3,71E-04
SO ₂	kg	2,37E-04
Resíduos		
Cinzas/inertes	kg	1,83E-04

3.4.8. Remoção de Siloxanos

É necessário proceder-se à remoção dos siloxanos, que se encontram no biogás produzido na etapa da Digestão Anaeróbia das lamas produzidas na ETAR, uma vez que estes compostos provocam o desgaste dos motores de cogeração, reduzindo o tempo de vida dos motores e, conseqüentemente, a eficiência da produção de energia elétrica renovável (Branco, 2010).

Para efetuar a remoção dos siloxanos do biogás recorre-se a uma adsorção em carvão ativado. Para se estimar a quantidade de carvão ativado que é necessário para se

proceder à remoção dos siloxanos do biogás foi considerada uma capacidade de adsorção de 4,75 mg de siloxanos por 0,5g de carvão ativado (Schweigkofler & Niessner, 2001).

Em relação à necessidade energética deste processo considerou-se que esta só seria necessária para fazer face às quedas de pressão que se sentem no interior da coluna de adsorção.

Na Tabela 3.18 encontra-se o resumo dos dados do inventário de ciclo de vida considerados para a introdução deste processo no OpenLCA em função da unidade funcional definida.

Tabela 3.18 - Inventário de ciclo de vida para o processo Remoção de Siloxanos. Todos os valores são referentes a 1m³ de afluente

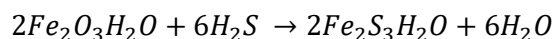
Inputs/Outputs	Unidade	Valor
Inputs		
“Activated carbon production, granular from hard coal APOS, U – RoW”	kg	2,99E-02
Biogás (Digestor Anaeróbio)	m ³	8,51E-02
Energia Elétrica (Cogeração)	kWh	2,78E-07
Energia Elétrica (Empresas 2020 3º Trimestre)	kWh	1,42E-07
Outputs		
Biogás (Sem siloxanos)	m ³	8,51E-02
Produto Evitado		
Energia Elétrica (Empresas 2020 3º Trimestre)	kWh	2,78E-07
Resíduos		
“Spent activated carbon, granular”	kg	3,02E-02

3.4.9. Remoção de H₂S

Antes de o biogás ser enviado para o motor de cogeração e para a caldeira, onde ocorre a produção de energia elétrica e calor, respetivamente, é necessário retirar-se também o H₂S para prevenir a corrosão dos motores uma vez que este é extremamente reativo com a maioria dos metais e a sua reatividade aumenta a elevadas temperaturas (Wellinger & Lindberg, 2007).

Para se proceder à remoção deste composto realiza-se uma adsorção em que o material adsorvente é uma “esponja de ferro”. Esta “esponja de ferro” é composta por óxido de ferro (Fe₂O₃) impregnado em limalhas de madeira que originam um leito sólido com uma elevada superfície de contato entre o gás e o Fe₂O₃ (Stewart & Arnold, 2011).

Para calcular a quantidade de Fe₂O₃ necessária para a remoção do H₂S presente no biogás considerou-se a Reação 3.1 (Hall, 2017). Com base nesta reação calculou-se a quantidade estequiométrica necessária para remoção de H₂S no gás biogás a tratar (Ryckebosch et al., 2011).



Reação 3.1

De seguida foi necessário calcular a quantidade de limalhas de madeira necessárias para criar o leito sólido onde ocorre a adsorção. Para tal utilizou-se o método descrito por Stewart & Arnold, (2011). O primeiro passo consistiu em calcular o diâmetro mínimo da coluna, em cm, que corresponde ao maior valor calculado através das Equações 3.8 e 3.9.

$$d_{min,1} = 8,58 \times \left(\frac{Q_g \times T \times Z}{P \times V_{gmax}} \right)^{1/2} \quad Eq. 3.8$$

$$d_{min,2} = 4255 \times \left(\frac{Q_g \times F_{H_2S}}{\theta} \right)^{1/2} \quad Eq. 3.9$$

Onde Q_g é o fluxo de gás em m³/h, T é a temperatura do gás em K, Z corresponde ao fator de compressibilidade do gás, P é a pressão de operação em kPa, V_{gmax} é a velocidade máxima que o gás pode atingir no interior da coluna em m/s, F_{H_2S} é a fração molar de H₂S e θ é a velocidade de deposição em grãos/(h m²). Para estes cálculos considerou-se que V_{gmax} tem o valor de 3 m/s, θ tem o valor de 628 grãos/(h m²) (Stewart & Arnold, 2011) e Z foi calculado com base na Equação 3.10 (Trávníček et al., 2017).

$$Z = 1,002 - 3,1048 \times 10^{-5} \times (P \times 10^3) \quad Eq. 3.10$$

O próximo passo foi calcular a altura da coluna e para tal utiliza-se a Equação 3.11, onde H é a altura em m e d , Q_g , T , Z e P têm o mesmo significado e unidades que nas equações anteriores.

$$d^2 \times H \geq 73,63 \times \frac{Q_g \times T \times Z}{P} \quad Eq. 3.11$$

Com base nos parâmetros calculados até este passo calcula-se o tempo de cada ciclo, em dias, de adsorção recorrendo à Equação 3.12.

$$t_s = 1,48 \times 10^{-6} \times \frac{F_e \times d^2 \times H \times e}{Q_g \times F_{H_2S}} \quad Eq. 3.12$$

Onde,

$$F_e = \frac{Fe_2O_3}{0,0022 \times d^2 \times H} \quad Eq. 3.13$$

Em que d , H , Q_g e F_{H_2S} têm o mesmo significado que nas equações anteriores, e é a eficiência da remoção e Fe_2O_3 é a quantidade total de óxido de ferro necessária em kg.

Por fim, sabendo o número de ciclos necessários a realizar num ano de operação e que para um ciclo são necessários 2,44 kg/m³ de “esponja de ferro” é possível calcular a quantidade de limalhas de madeira necessárias para se proceder à remoção desejada. Na Tabela 3.19 encontram-se os dados do inventário de ciclo de vida para o processo unitário da remoção de H₂S do biogás em função da unidade funcional.

Tabela 3.19 - Inventário de ciclo de vida para o processo Remoção de H₂S. Todos os valores são referentes a 1m³ de afluente.

Inputs/Outputs	Unidade	Valor
Inputs		
Biogás (Sem siloxanos)	m ³	8,51E-02
Energia Elétrica (Cogeração)	kWh	2,78E-07
Energia Elétrica (Empresas 2020 3º Trimestre)	kWh	1,42E-07
<i>"Market for wood chips, dry, measured as dry mass APOS,U – RER"</i>	kg	1,37E-03
Óxido de Ferro	kg	3,41E-04
Outputs		
Biogás Tratado	m ³	8,51E-02
Produto Evitado		
Energia Elétrica (Empresas 2020 3º Trimestre)	kWh	2,78E-07
Resíduos		
<i>"Wood chips, from post-consume, measured as dry mass"</i>	kg	1,90E-03

3.4.10. Caldeira

Para a caldeira, durante o ano de 2020, foi encaminhado 8 556 m³ de biogás. De forma a calcular o calor produzido neste equipamento foi necessário definir-se qual seria a sua eficiência. Tendo em conta as eficiências dos fornecedores considerou-se que esta seria de 95,3% (Direct industry by VirtualExpo Group, 2021).

Por não ter sido possível analisar os gases de exaustão considerou-se que as emissões da caldeiras respeitam os limites legais de emissão impostos pela Comissão Europeia, (2015) (Tabela 3.20).

Tabela 3.20 – Inventário de ciclo de vida para o processo Caldeira. Todos os valores são referentes a 1m³ de afluente.

Inputs/Outputs	Unidade	Valor
Inputs		
Biogás Tratado	m ³	5,89E-04
Energia Elétrica (Cogeração)	kWh	4,16E-04
Energia Elétrica (Empresas 2020 3º Trimestre)	kWh	2,13E-04
Outputs		
Calor (Caldeira)	MJ	1,20E-02
Produto Evitado		
Energia Elétrica (Empresas 2020 3º Trimestre)	kWh	4,16E-04
Emissões atmosféricas		
NO _x	kg	3,10E-07
SO ₂	kg	2,11E-07

3.4.11. Cogeração

Em relação ao motor de cogeração sabe-se que este produziu, durante o ano de 2020, 3 027 MWh de energia elétrica (ETAR A, 2021). Considerando que o sistema de cogeração tem uma eficiência de 45% em relação à conversão de energia térmica estimou-se a sua produção de calor (Surra et al., 2021b).

Em relação ao consumo de energia elétrica esta não foi considerada como um fluxo de entrada para este processo uma vez que já está contabilizado na eficiência de produção de energia elétrica.

Por fim, para as emissões atmosféricas relativas a este equipamento considerou-se que estas respeitariam os limites de emissão impostos pela Comissão Europeia, (2015). A temperatura que o gás de exaustão atinge foi retirada de Benato et al., (2017).

Tabela 3.21 – Inventário de ciclo de vida para o processo Cogeração. Todos os valores são referentes a 1m³ de afluente

Inputs/Outputs	Unidade	Valor
Inputs		
Biogás Tratado	m ³	8,45E-02
Outputs		
Calor (Cogeração)	MJ	4,80E-01
Energia Elétrica (Cogeração)	kWh	2,08E-01
Emissões atmosféricas		
NO _x	kg	3,38E-05
SO ₂	kg	1,07E-05

3.4.12. Tratamento terciário de plasma não térmico (PNT)

Uma vez que objetivo do tratamento terciário aplicado, neste caso, é a redução da concentração dos fármacos até que estes apresentem um nível de risco baixo, as estimativas relativas ao consumo de energia elétrica necessária para a aplicação deste tratamento foram descritas na subsecção 3.3.2 (Cinéticas de reação).

As concentrações dos fármacos que garantem o risco ambiental baixo são as descritas na Tabela 3.5. Estas concentrações foram calculadas com base nos valores dos PNEC (concentração estimada que não causa efeitos adversos no ambiente e na saúde humana).

Na implementação do tratamento terciário não foi considerada a energia elétrica renovável produzida a partir do biogás formado na etapa da digestão das lamas, pois toda energia elétrica que foi produzida ao longo do ano de 2020 na ETAR foi consumida pelas etapas de tratamento que se encontram, efetivamente, na ETAR.

Na Tabela 3.22 encontram-se os dados do inventário de ciclo de vida relativo à unidade de tratamento terciário de PNT em função da unidade funcional. Os fármacos para os quais não foi possível calcular a concentração máxima que permite reduzir o nível de risco ambiental de alto/médio para baixo devido ou à falta de fatores de caracterização disponíveis na literatura (10,11 – Epoxi - Carbamazepina, 2 – Hidroxi - ibuprofeno, Bupropiom e O – Desmetilvenlafaxina) não foram considerados neste estudo. Para os fármacos que apresentam concentrações que garantem o risco ambiental baixo superiores às que foram detetadas no efluente da ETAR A, considerou-se que a concentração final destes seria idêntica à detetada no efluente uma vez que estas já garantem o nível de risco baixo no ambiente.

Tabela 3.22 - Inventário de ciclo de vida para o processo Tratamento terciário de PNT. Todos os valores são referentes a 1m³ de afluente.

Inputs/Outputs	Unidade	Valor
Inputs		
Água tratada (Tratamento Terciário)	m ³	1,00E-01
Energia Elétrica (Empresas 2020 3º Trimestre)	kWh	2,23E+00
Outputs		
Emissões para a água (Aquíferos)		
Água Tratada	m ³	1,00E-01
CBO ₅	kg	1,40E-03
CQO	kg	4,70E-03
TSS	kg	1,60E-03
TN	kg	4,52E-03
TP	kg	1,70E-04
Ácido salicílico	kg	1,77E-08
Acetaminofeno	kg	1,49E-08
Atenolol	kg	6,37E-08
Atorvastatina	kg	1,62E-10
Azitromicina	kg	7,23E-09
Cafeína	kg	1,35E-10
Carbamazepina	kg	2,30E-09
Cetoprofeno	kg	4,29E-08
Diclofenac	kg	2,32E-07
Fluoxetina	kg	7,11E-10
Gemfibrozil	Kg	1,19E-08
Ibuprofeno	kg	3,84E-08
Naproxeno	kg	1,60E-08
Ofloxacina	kg	6,41E-09
Sulfametoxazol	kg	1,68E-08
Sulfapiridina	kg	1,66E-08
Topiramato	kg	1,27E-07
Trazodona	kg	3,56E-09
Trimetoprim	kg	8,65E-09
Venlafaxina	kg	5,88E-09

3.4.13. Tratamento terciário de ozonização (OZ)

Analogamente ao que foi descrito para a implementação do tratamento terciário de PNT, a estimativa do consumo de energia elétrica necessária para se proceder ao tratamento terciário por OZ para se atingir as concentrações requeridas de forma a que todos os fármacos apresentem um nível de risco ambiental baixo encontra-se descrita na subsecção 3.3.2 (Cinéticas de reação). Considerou-se ainda que toda a energia elétrica necessária seria fornecida pela rede elétrica portuguesa pelas mesmas razões enumeradas para o tratamento terciário de PNT.

As concentrações dos fármacos que garantem o risco ambiental baixo são as descritas na Tabela 3.5. Estas concentrações foram calculadas com base nos valores dos PNEC (concentração estimada que não causa efeitos adversos no ambiente e na saúde humana). Os fármacos para os quais não foi possível calcular a concentração máxima que permite reduzir o nível de risco ambiental de alto/médio para baixo ou devido à falta de fatores de caracterização disponíveis na literatura (10,11 – Epoxi - Carbamazepina, 2 – Hidroxi - ibuprofeno, Bupropiom e O – Desmetilvenlafaxina) também não foram incluídos neste estudo. Para os fármacos que apresentam concentrações que garantem o risco ambiental baixo superiores às que foram detetadas no efluente da ETAR A, considerou-se que a concentração final destes seria idêntica à detetada no efluente uma vez que estas já garantem o nível de risco baixo no ambiente.

O consumo de ozono necessário à realização do tratamento proposto foi calculado com base nas informações fornecidas pela ETAR B e corrigido tendo em conta o fator de matriz (ETAR B, 2021).

Tabela 3.23 - Inventário de ciclo de vida para o processo Tratamento terciário de OZ. Todos os valores são referentes a 1m³ de afluente

Inputs/Outputs	Unidade	Valor
Inputs		
Água tratada (Tratamento Terciário)	m ³	1,00E-01
Energia Elétrica (Empresas 2020 3º Trimestre)	kWh	2,56E-01
Ozono	kg	1,15E-02
Outputs		
Emissões para a água (Aquíferos)		
Água Tratada	m ³	1,00E-01
CBO ₅	kg	1,40E-03
CQO	kg	4,70E-03
TSS	kg	1,60E-03
TN	kg	4,52E-03
TP	kg	1,70E-04
Acetaminofeno	kg	1,49E-08

Tabela 3.23 - *Continuação*

Inputs/Outputs	Unidade	Valor
Outputs		
Emissões para a água (Aquíferos)		
Ácido salicílico	kg	1,77E-08
Atenolol	kg	6,37E-08
Atorvastatina	kg	1,62E-10
Azitromicina	kg	7,23E-09
Cafeína	kg	1,35E-10
Carbamazepina	kg	2,30E-09
Cetoprofeno	kg	4,29E-08
Diclofenac	kg	2,32E-07
Fluoxetina	kg	7,11E-10
Gemfibrozil	Kg	1,19E-08
Ibuprofeno	kg	3,84E-08
Naproxeno	kg	1,60E-08
Ofloxacina	kg	6,41E-09
Sulfametoxazol	kg	1,68E-08
Sulfapiridina	kg	1,66E-08
Topiramato	kg	1,27E-07
Trazodona	kg	3,56E-09
Trimetoprim	kg	8,65E-09
Venlafaxina	kg	5,88E-09

3.5. Análise de ciclo de vida e discussão dos resultados

A Tabela 3.24 reporta os resultados dos impactos ambientais obtidos através do método ReCiPe 2016 Endpoint (H), associados à implementação das unidades de tratamento terciário de OZ e de PNT na ETAR A e a sua comparação com os impactos associados ao cenário BASE, no qual os fármacos não são removidos. É de salientar que a implementação dos tratamentos terciários de OZ e PNT foram dimensionados para tratar 10% do volume total de água, tendo como objetivo remover os fármacos detetados, de forma a garantir um risco ambiental baixo em vista de uma futura reutilização desta fração de água para rega.

Tabela 3.24 – Comparação dos impactes ambientais associados à implementação das unidades de OZ e PNT com o cenário BASE (ReCiPe 2016 Endpoint (H)). As células cinzas indicam os impactes ambientais do cenário BASE (sem remoção de fármacos), as verdes um aumento em relação ao cenário BASE inferior a 10%, as amarelas entre 10% e 50%, e as vermelhas superior a 50%.

Indicadores	Unidade	BASE	OZ	PNT
Escassez de Recursos Fósseis	USD2013	5,17E-03	1,03E-02	9,49E-02
Escassez de Recursos Minerais	USD2013	3,80E-04	4,10E-04	9,10E-04
Consumo de Água, Saúde Humana	DALY	1,70E-06	8,47E-06	1,20E-04
Toxicidade Humana, efeitos não-Carcinogénica	DALY	1,15E-07	1,25E-07	2,74E-07
Formação de Partículas Finas	DALY	8,40E-08	1,10E-07	5,32E-07
Toxicidade Humana, efeitos Carcinogénicos	DALY	8,15E-08	8,74E-08	1,84E-07
Aquecimento Global, Saúde Humana	DALY	2,38E-08	6,58E-08	7,55E-07
Consumo de Água, Ecossistemas Terrestres	species.yr	1,03E-08	5,15E-08	7,26E-07
Eutrofização da Água Doce	species.yr	2,95E-10	3,02E-10	4,17E-10
Formação de Ozono, Saúde Humana	DALY	2,47E-10	3,20E-10	1,52E-09
Depleção da Camada de Ozono Estratosférica	DALY	1,86E-10	1,97E-10	3,72E-10
Aquecimento Global, Ecossistemas Terrestres	species.yr	7,16E-11	1,99E-10	2,28E-09
Acidificação Terrestre	species.yr	6,05E-11	8,52E-11	4,91E-10
Radiação Ionizante	DALY	5,77E-11	6,18E-11	1,30E-10
Formação de Ozono, Ecossistemas Terrestres	species.yr	3,58E-11	4,64E-11	2,20E-10
Ocupação Terrestre	species.yr	1,71E-11	8,83E-11	1,26E-09
Ecotoxicidade da Água Doce	species.yr	6,10E-12	1,01E-11	7,64E-11
Ecotoxicidade Terrestre	species.yr	5,65E-12	7,47E-12	3,74E-11
Eutrofização Marinha	species.yr	2,91E-12	2,92E-12	2,94E-12
Ecotoxicidade Marinha	species.yr	1,25E-12	2,02E-12	1,46E-11
Consumo de Água, Ecossistemas Aquáticos	species.yr	4,63E-13	2,30E-12	3,25E-11
Aquecimento Global, Ecossistemas de Água Doce	species.yr	1,96E-15	5,42E-15	6,23E-14

Realizando uma análise global aos resultados obtidos através do método ReCiPe 2016 Endpoint (H) (Tabela 3.24) é possível observar que a implementação dos sistemas de tratamento terciário de OZ e PNT leva a um aumento do valor dos impactes ambientais para todos os indicadores estudados. No entanto verifica-se que a implementação do tratamento terciário de PNT gera impactes ambientais superiores à implementação do tratamento por OZ com incrementos superiores a 50% em todos os indicadores, em relação ao cenário BASE, com exceção dos indicadores “Eutrofização

de Água Doce “e “Eutrofização Marinha” que apresentam incrementos de 41% e 1%, respectivamente, em relação ao cenário BASE.

A Figura 3.6 a - e reporta as contribuições de cada um dos processos envolvidos no tratamento da água residual na ETAR A para cada um dos cenários em estudo, para os cinco indicadores com maior impacto de acordo com o método ReCiPe 2016 Endpoint (H).

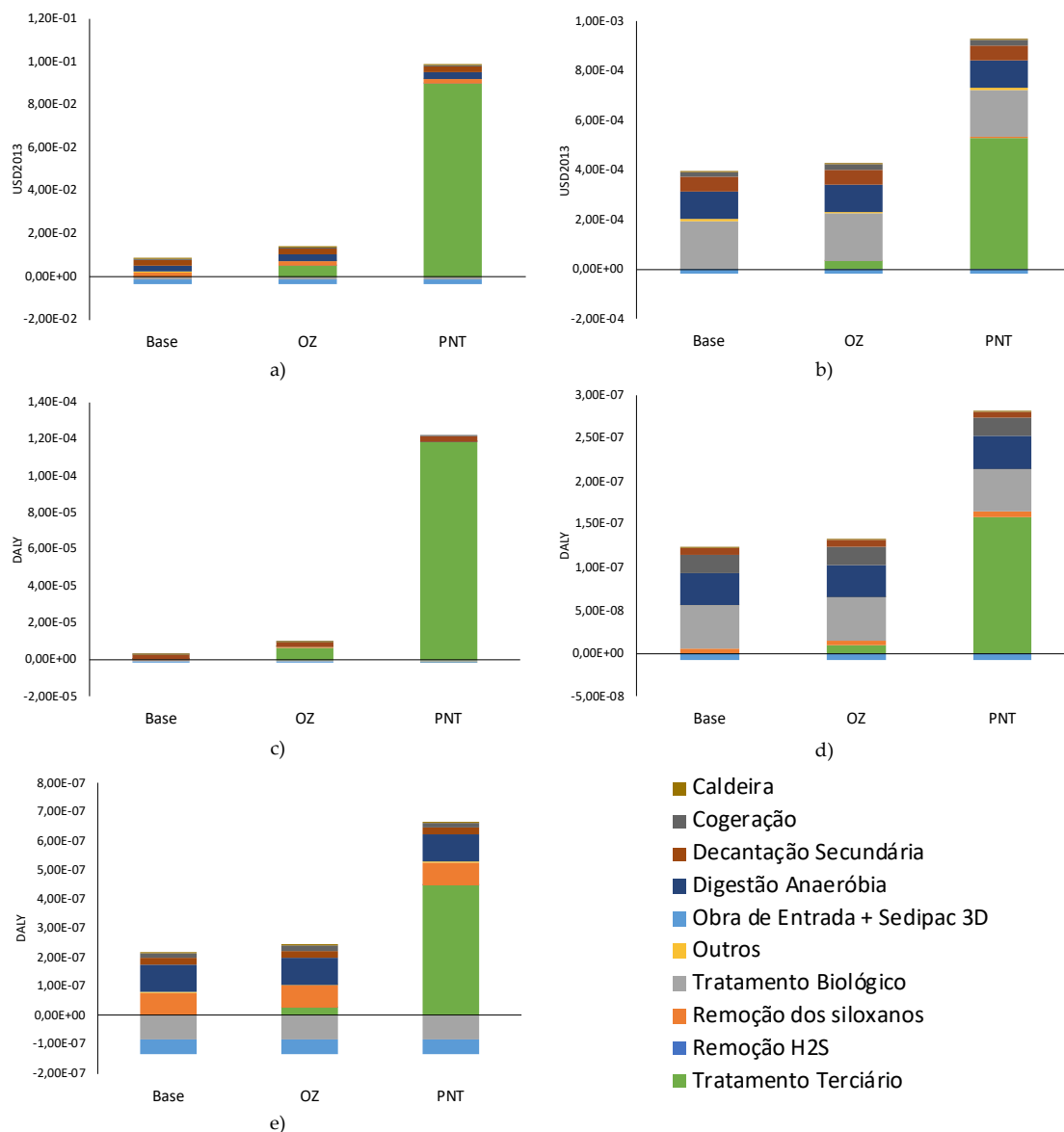


Figura 3.6 - Comparação dos processos que contribuem para a) "Escassez dos Recursos Fósseis" (USD2013), b) "Escassez dos Recursos Minerais" (USD2013), c) "Consumo de Água, Saúde Humana" (DALY), d) "Toxicidade Humana, efeitos não-Carcinogénicos" (DALY), e e) "Formação de Partículas Finas" (DALY) nos três cenários estudados de acordo com o método ReCiPe 2016 Endpoint (H).

Numa primeira análise é possível observar que o tratamento terciário de PNT representa a maior contribuição para o valor final dos cinco indicadores principais, contribuindo no valor total dos respetivos indicadores com percentagens de 95% para “Escassez de Recursos Fósseis”, 58% para “Escassez de Recursos Minerais” e “Toxicidade Humana, efeitos não-Carcinogénicos”, 99% para “Consumo de Água, Saúde Humana” e 84% para “Formação de Partículas Finas”. Esta contribuição está

relacionada com o impacto indireto do processo “Energia Elétrica (Empresas 2020, 3º Trimestre)”, que de facto representa o único *input* significativo para o tratamento terciário de PNT.

Uma situação diferente observa-se no caso da implementação do tratamento terciário por OZ, cuja contribuição no valor final dos principais indicadores ambientais varia entre 7%, para “Toxicidade Humana, efeitos não-Carcinogénicos”, e 80%, para “Consumo de Água, Saúde Humana”. O tratamento terciário por OZ não representa a contribuição mais significativa no processo de tratamento das águas residuais para os indicadores “Escassez de Recursos Minerais” e “Toxicidade Humana, efeitos não-Carcinogénicos”.

É de salientar que a produção evitada de energia elétrica a partir de fontes não renováveis, graças ao autoconsumo da energia elétrica produzida na ETAR a partir da fermentação anaeróbia das lamas, permite gerar contribuições negativas, capazes de reduzir todas as principais categorias de impacto (Figura 3.6 a - e). Além disso o processo de tratamento de água residual urbana em si é considerado através do processo “market for wastewater, from residence | wastewater, from residence | APOS,U - RoW” o que também cria contribuições negativas em todas as principais categorias de impacto (Figura 3.6 a-e) uma vez que, através da utilização deste processo é evitada a descarga de água residual não tratada nos respetivos corpos recetores.

Relativamente ao indicador “Escassez de Recursos Fósseis” os processos que têm uma maior contribuição para o cenário BASE são a Digestão Anaeróbia, a Decantação Secundária e a Remoção de Siloxanos do biogás com contribuições de 55%, 51% e 41%, respetivamente, devido aos impactos indiretos associados à produção da parte da energia elétrica que é adquirida da rede nacional para compensar as necessidades energéticas da ETAR (“Energia Elétrica (Empresas 2020, 3º Trimestre)”) e da produção dos carvões ativados usados nas colunas de pré-condicionamento do biogás (“activated carbon production, granular from hard coal | activated carbon, granular | APOS,U - RoW”) (Figura 3.6 a). A implementação das unidades de tratamento terciário de OZ e PNT implicam um aumento de 100% para o sistema de OZ e de 1 736% para o sistema de PNT do valor final deste indicador em comparação com o cenário BASE, devido aos impactos indiretos associados aos processos da produção de energia elétrica (“Energia Elétrica (Empresas 2020, 3º Trimestres)”), que contribuem 50% no caso do OZ e 95% no caso do PNT para o valor final deste indicador.

Relativamente ao indicador “Escassez de Recursos Minerais” os processos com maior contribuição no cenário BASE são o Tratamento Biológico, com 50% do valor total, e a Digestão Anaeróbia, com 29% do valor total, (Figura 3.6 b). A implementação da unidade de tratamento terciário de OZ contribui para um aumento de 8% no valor final do indicador, sendo que as maiores contribuições continuam a ser associadas ao Tratamento Biológico e à Digestão Anaeróbia em percentagens de 46% e 27% do valor total, respetivamente. Situação diferente observa-se no caso da implementação do tratamento terciário de PNT, onde se verifica um aumento do valor do indicador de 136% em relação ao cenário BASE, com o tratamento terciário de PNT a contribuir com 58% e o Tratamento Biológico a Digestão Anaeróbia com 21% e 12% do total, respetivamente.

No que diz respeito ao indicador “Consumo de Água, Saúde Humana” a implementação dos tratamentos terciários é responsável por um aumento de 398% no caso da unidade de OZ e de 6 957% no caso do PNT em comparação com o cenário BASE. Os tratamentos terciários de OZ e PNT correspondem a 80% e a 99% do valor total do indicador, respetivamente. O facto de se estar a tratar a água residual permite reduzir o impacto na saúde humana, associada ao do consumo de água em 39% no cenário BASE, 8% no cenário da OZ e 1% no cenário do PNT (Figura 3.6 c), sendo que neste indicador é contabilizada a retirada de água doce e as suas descargas em diferentes bacias hidrográficas, ou no oceano, após a sua utilização e, ao ser aplicado o tratamento, a deterioração do ambiente é atenuada.

Em relação ao indicador “Toxicidade Humana, efeitos não-Carcinogénicos” analogamente ao que foi observado no indicador “Escassez de Recursos Minerais”, os processos com maior contribuição neste indicador para o cenário BASE são o Tratamento Biológico, a Digestão Anaeróbia e a Decantação Secundária com valores de 44%, 33% e 18% (Figura 3.6 d). A implementação da unidade de tratamento terciário de OZ contribui para um aumento de 8% do valor final do indicador, sendo que as maiores contribuições continuam a estar associadas aos processos de Tratamento Biológico, Digestão Anaeróbia e Decantação Secundária com 40%, 30% e 17% do valor total do indicador, respetivamente. Por fim, situação diferente observa-se no caso da implementação do tratamento terciário de PNT, onde se verifica um aumento do valor do indicador de 138% em relação ao cenário BASE, com o tratamento terciário de PNT a contribuir com 58% e o Tratamento Biológico e a Digestão Anaeróbia com 18% e 14% do total do indicador, respetivamente.

Relativamente ao indicador “Formação de Partículas Finas” os processos com maior contribuição no cenário BASE são a Digestão Anaeróbia com 113%, a Remoção dos Siloxanos, com 94% do total do indicador, devido ao processo de produção do carvão ativado, e a Cogeração que corresponde a 22% do total, resultado da queima do biogás para a produção de energia elétrica, que são compensados em percentagens de -96% através do autoconsumo de energia elétrica renovável produzida pela unidade de Cogeração na ETAR A alocada no Tratamento Biológico e -61% através do tratamento da água residual alocado no processo da Obra de Entrada + Sedipac 3D. Os benefícios associados ao autoconsumo de energia elétrica renovável e ao facto de se estar a tratar a água residual nos processos do Tratamento Biológico e Obra de Entrada + Sedipac 3D (-74% e -47%, respetivamente), não conseguem compensar o aumento associado à implementação do tratamento terciário de OZ para este indicador, sendo que é observado um aumento de 31% no valor final do indicador em relação ao correspondente valor obtido no cenário BASE. Relativamente ao tratamento terciário de PNT observa-se um aumento de 534% em comparação com o cenário BASE embora os benefícios associados à produção de energia elétrica renovável e de se realizar o tratamento da água residual sejam de -15% e -10%, respetivamente.

Com o fim de perceber o peso na ecotoxicidade aquática e na toxicidade humana (carcinogénica e não-carcinogénica) o método USEtox (provisório + recomendado) foi aplicado.

A Tabela 3.25 reporta os resultados dos impactes ambientais obtidos com o método USEtox (provisório + recomendado), associados à implementação das unidades

de tratamento terciário de OZ e de PNT e a sua comparação com os impactes associados ao cenário BASE do tratamento, no qual os fármacos não são removidos.

Tabela 3.25 – Comparação dos impactes ambientais associados à implementação das unidades de OZ e PNT com o cenário BASE (USEtox (provisório + recomendado)). As células a cinzas indicam os impactes ambientais do cenário BASE, as amarelas um aumento, em relação ao cenário BASE, igual ou inferior a 15% e as vermelhas superior a 50%

Indicadores	Unidade	BASE	OZ	PNT
Ecotoxicidade da Água Doce	PAF.m ³ .day	3,21E+03	3,69E+03	11,55E+03
Toxicidade Humana, efeitos não-Carcinogénicos	cases	3,21E-07	3,31E-07	5,01E-07
Toxicidade Humana, efeitos Carcinogénicos	cases	3,29E-08	3,51E-08	7,12E-08

Os resultados obtidos mostram, analogamente, aos resultados obtidos através do método ReCiPe 2016 Endpoint (H), que entre os dois tratamentos terciários estudados, o PNT gera impactes ambientais maiores que o de OZ para garantir o nível de risco ambiental baixo nos 10% do efluente à saída da ETAR, com um aumento sempre superior a 50% em comparação com o valor de referência do cenário BASE (Tabela 3.25). Este resultado é devido aos impactes indiretos associados à produção de energia elétrica necessária para operar a unidade de PNT, sendo este o único *input* significativo do processo (“Energia Elétrica (Empresas 2020, 3º Trimestre)”). Em detalhe o tratamento terciário de PNT é responsável por um aumento de 257%, 56% e de 116% nos indicadores “Ecotoxicidade da Água Doce”, “Toxicidade Humana, efeitos não-Carcinogénicos” e “Toxicidade Humana, efeitos Carcinogénicos”, respetivamente, em comparação com o cenário BASE.

Em relação ao cenário de OZ verificamos que existe um aumento relativamente ao cenário BASE muito menor do que o observado para o PNT, com incrementos calculados de 15%, 3% e 7% para os indicadores “Ecotoxicidade da Água Doce”, “Toxicidade Humana, efeitos não-Carcinogénicos” e “Toxicidade Humana, efeitos Carcinogénicos”, respetivamente.

A Figura 3.7 a - c reporta as contribuições de cada um dos processos envolvidos no tratamento da água residual na ETAR A para cada um dos cenários em estudo, para os três indicadores referidos de acordo com o método USEtox (provisório + recomendado).

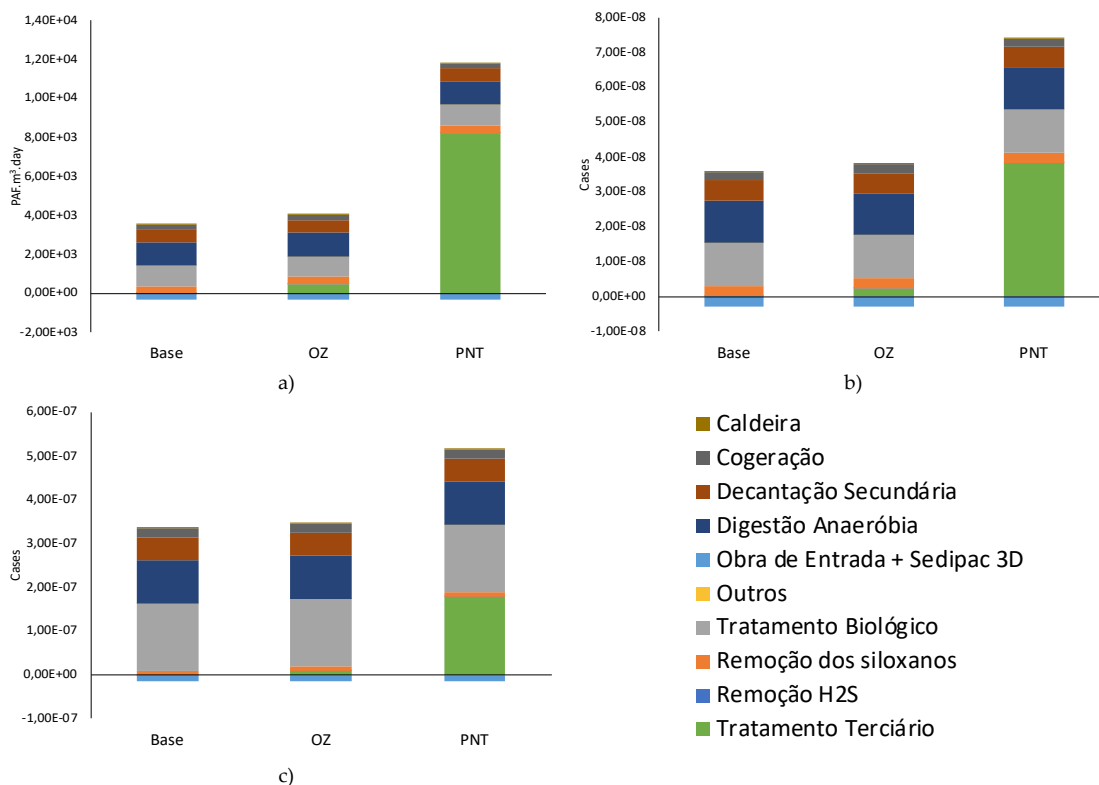


Figura 3.7 - Comparação dos processos que contribuem para a) "Ecotoxicidade da Água Doce" (PAF.m³.day), b) "Toxicidade Humana, efeitos Carcinogénicos" (Cases) e, c) "Toxicidade Humana, efeitos não-Carcinogénicos" (Cases) nos três cenários estudados de acordo com o método USEtox (provisório + recomendado)

Numa primeira análise é possível verificar que o tratamento terciário de PNT representa a maior contribuição nos três indicadores analisados, contribuindo para o valor total dos indicadores com percentagens de 72% para a "Ecotoxicidade de Água Doce", 54% para a "Toxicidade Humana, efeitos Carcinogénicos" e 36% para a "Toxicidade Humana, efeitos não-Carcinogénicos". Esta contribuição está relacionada com o impacto indireto do processo "Energia Elétrica (Empresas 2020, 3º Trimestre)", que representa o único *input* significativo para o tratamento terciário de PNT.

Uma situação diferente observa-se no caso da implementação do tratamento terciário de OZ cuja contribuição para os indicadores estudados varia entre 3% ("Toxicidade Humana, efeitos não-Carcinogénicos" e 13% ("Ecotoxicidade de Água Doce"). O tratamento terciário de OZ nunca representa a contribuição com maior expressão nos indicadores estudados através do método USEtox (provisório + recomendado).

É de realçar que a consideração do processo de tratamento de águas residuais através do processo "market for wastewater, from residence | wastewater, from residence | APOS,U - RoW" permite gerar contribuições negativas, capazes de reduzir todas as categorias de impacto (Figura 3.7 a - c) uma vez que através deste processo é evitada a descarga de águas residuais, neste caso, residenciais, não tratadas nos respetivos corpos recetores. Além disso a produção evitada de energia elétrica a partir de fontes não renováveis, graças ao autoconsumo da energia elétrica renovável produzida nas instalações da ETAR a partir da fermentação anaeróbia das lamas, permite a redução dos impactos nas categorias consideradas.

Em relação ao indicador “Ecotoxicidade de Água Doce” os processos que apresentam uma maior contribuição no cenário BASE são a Digestão Anaeróbia, o Tratamento Biológico e a Decantação Secundária com percentagens de 38%, 33% e 21%, respetivamente (Figura 3.7 a). As implementações das unidades de tratamento terciário implicam um aumento do valor total do indicador de 15% para o sistema OZ e de 257% no caso do PNT, em comparação com o cenário BASE devido aos impactes indiretos associados ao processo de produção de energia elétrica (“Energia Elétrica (Empresas 2020, 3º Trimestre)”), que contribui 13% no caso do OZ e 72% no caso do PNT para o valor final do indicador.

No que diz respeito ao indicador “Toxicidade Humana, efeitos Carcinogénicos” os processos com maior contribuição no cenário BASE são o Tratamento Biológico, a Digestão Anaeróbia e a Decantação Secundária com valores de 38%, 36% e 18%, respetivamente (Figura 3.7 b). A implementação da unidade de tratamento terciário de OZ contribui para um aumento de 7% no valor final do indicador, sendo que as maiores contribuições continuam a ser associadas ao Tratamento Biológico, à Digestão Anaeróbia e à Decantação Secundária com valores de 36%, 34% e 17%, respetivamente, do valor total do indicador. Por fim, verifica-se uma situação diferente no caso da implementação do tratamento terciário de PNT onde se observa um aumento do valor total do indicador de 116% em relação ao cenário BASE, com o tratamento terciário de PNT a contribuir para 54% do valor total do indicador e o Tratamento Biológico e a Digestão Anaeróbia com 18% e 17% do valor total, respetivamente.

Relativamente ao indicador “Toxicidade Humana, efeitos não-Carcinogénicos” analogamente ao que foi observado no indicador “Toxicidade Humana, efeitos Carcinogénicos”, os processos com maior contribuição para o cenário BASE são o Tratamento Biológico, a Digestão Anaeróbia e a Decantação Secundária (48%, 31% e 17% do valor total, respetivamente). Neste caso a implementação dos tratamentos terciários de OZ e PNT contribuem para um aumento de 3% e 56% do valor total do indicador, em relação ao cenário BASE, respetivamente, devido aos impactes indiretos associados ao processo de produção de energia elétrica (“Energia Elétrica (Empresas 2020, 3º Trimestre)”) que contribui em 3% no caso do tratamento terciário de OZ e 36% no caso do PNT para o valor final do indicador.

Em consideração dos resultados obtidos, é possível concluir que a tecnologia de OZ é ambientalmente mais sustentável que a de PNT. De acordo com a eficiência e cinética de remoção consideradas (Back et al., 2018; Deng, 2020; Mathon et al., 2021; Surra et al. 2021c), a tecnologia de OZ permite que sejam atingidos níveis de risco ambiental baixo no efluente da ETAR com incrementos limitados dos impactes ambientais indiretos ($\leq 15\%$), nas categorias de impacte “Ecotoxicidade da Água Doce”, “Toxicidade Humana, efeitos Carcinogénicos” e “Toxicidade Humana, efeitos não-Carcinogénicos” em comparação com o cenário BASE (método USEtox (provisório + recomendado)). Além disso a tecnologia de OZ é uma tecnologia sólida e já implementada à escala industrial em muitas ETAR a nível mundial utilizada para desinfecção microbiológica da água tratada antes da descarga no corpo recetor.

O facto do OZ ter demonstrado a sua eficiência na remoção dos fármacos reforça, significativamente, a posição desta tecnologia no mercado perante a mais inovadora

tecnologia de PNT, potencialmente de igual eficiência, mas caracterizada por impactes ambientais indiretos significativamente superiores.

A Figura 3.8 a - b mostra as contribuições das diferentes substâncias para o total do indicador "Ecotoxicidade da Água Doce", no compartimento ambiental "Aquíferos" e no compartimento ambiental "Oceano", respetivamente. Estes resultados são interpretados numa perspetiva de avaliação de danos.

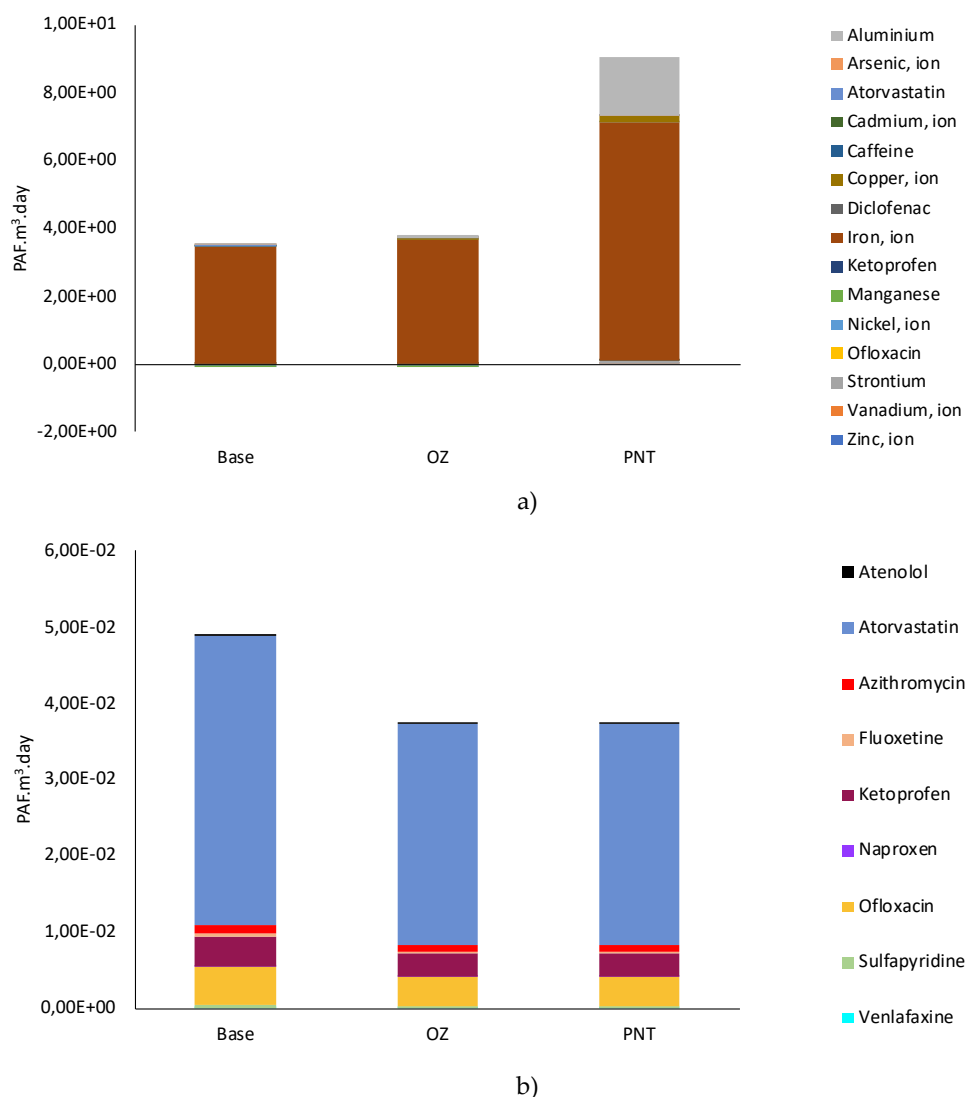


Figura 3.8 - Comparação da contribuição das substâncias para o indicador "Ecotoxicidade da Água Doce" para os compartimentos a) "Aquíferos" e b) "Oceano" (Cut-off 0.01%)

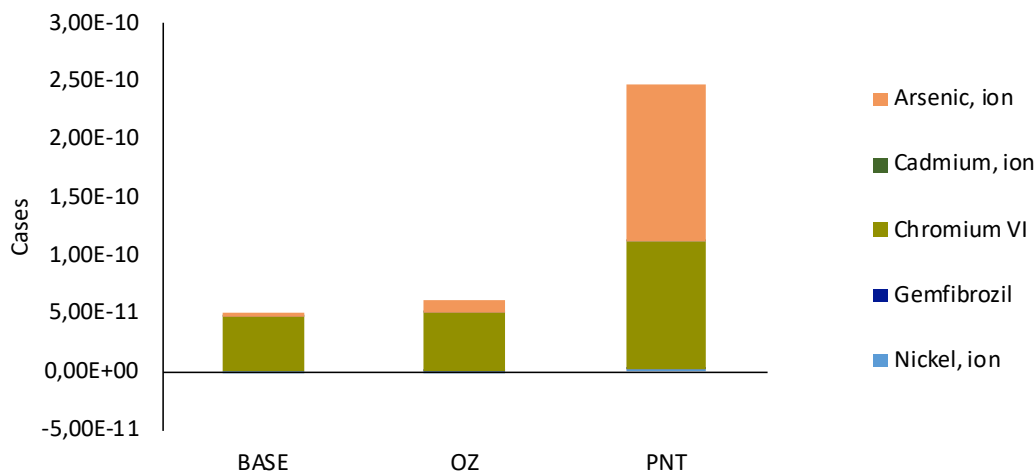
Ao comparar as Figura 3.8 a e b, verificamos que o impacte ambiental das descargas das águas no oceano, Figura 3.8 b, é duas ordens de grandeza menor do que quando a água é utilizada para a rega das zonas verdes da ETAR A, Figura 3.8 a. Esta observação pode ser justificada pelo facto de quando a descarga é efetuada no oceano, existe uma maior diluição das substâncias, uma vez que o corpo recetor é significativamente maior do que quando a água é utilizada para rega, que se infiltra no solo acabando por penetrar nos aquíferos.

Para além disso, no compartimento "Aquíferos" (Figura 3.8 a), cenário BASE, a substância que têm uma maior contribuição para os impactes ambientais, aplicando um

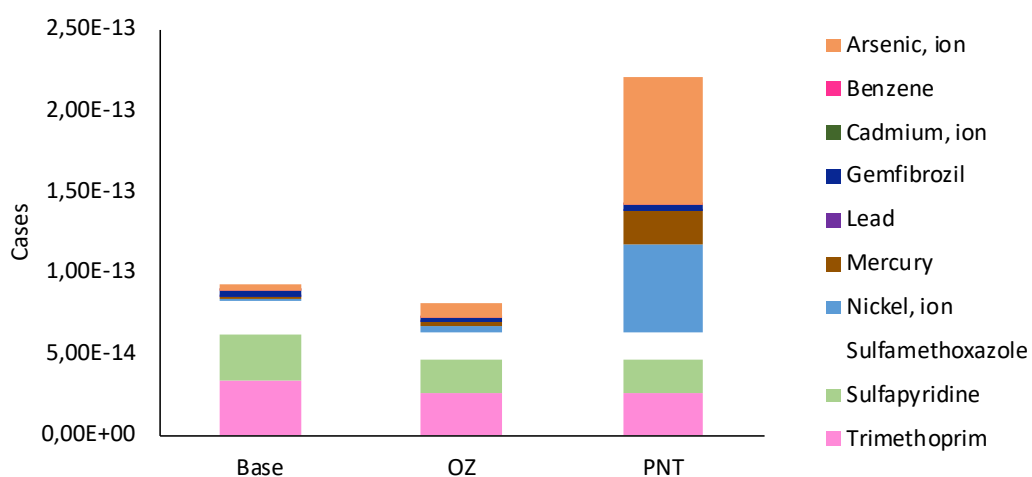
cut-off de 0,01%, é o ferro. O mesmo se verifica quando é implementado o tratamento terciário de OZ. No caso em que é aplicado o PNT para além do ferro, o alumínio contribui com uma percentagem de 19% para o valor final do indicador. Estas substâncias são associadas aos impactes indiretos associados à extração de combustíveis fósseis para a produção de energia elétrica. Os fármacos têm um impacto negligenciável em comparação com o ferro e o alumínio no compartimento ambiental “Aquíferos”.

Relativamente ao compartimento “Oceano”, Figura 3.8 b, a situação muda radicalmente sendo que, aplicando um *cut-off* de 0,01%, as substâncias com impactes mais significativos são principalmente os fármacos. A aplicação dos tratamentos terciários de PNT e OZ permitem uma redução do valor do indicador de 24% para os sistemas de OZ e PNT, em relação ao cenário BASE, associados a estes fármacos.

Relativamente ao indicador “Toxicidade Humana, efeitos Carcinogénicos” nas Figuras 3.9 a - b são expostas as substâncias com maior contribuição relativamente aos compartimentos ambientais “Aquíferos” e “Oceano”, respetivamente, (*cut-off* 0,01%).



a)



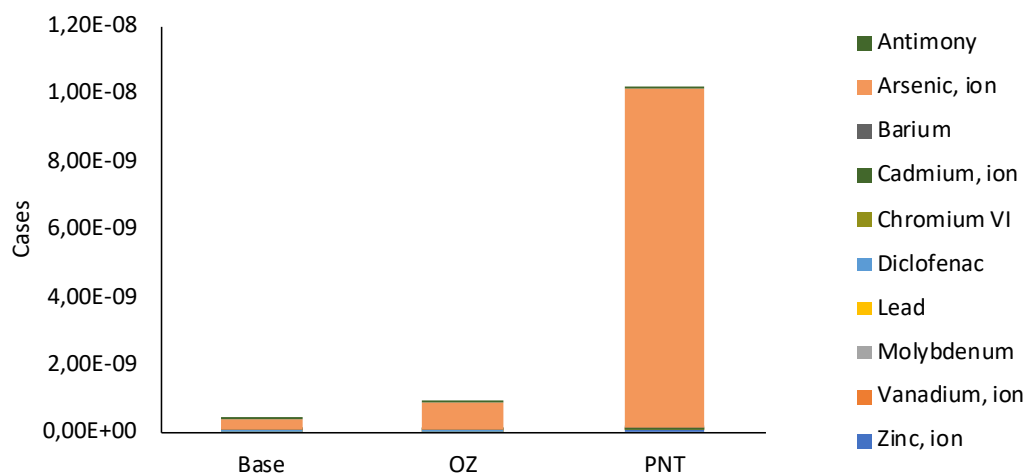
b)

Figura 3.9 – Comparação da contribuição das substâncias para o indicador “Toxicidade Humana, efeitos Carcinogénicos” para o compartimento a) “Aquíferos” e b) “Oceano”

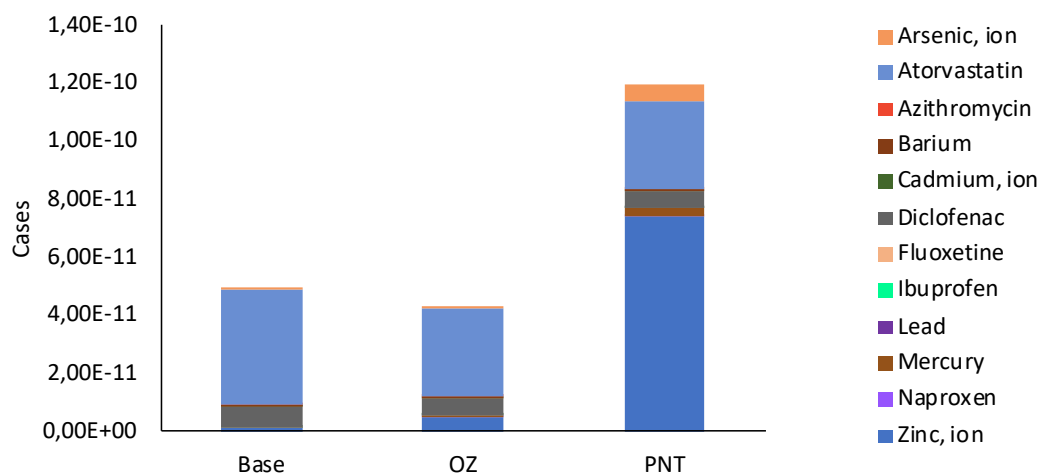
Relativamente ao compartimento “Aquíferos”, nos cenários onde são implementados os tratamentos terciários de OZ e PNT, Figura 3.9 a, verificamos que o único fármaco que tem um impacto representativo, aplicando um *cut-off* de 0,01%, é o gemfibrozil e mesmo este quando comparado com o ião arsénico ou o crómio VI o seu valor pode ser negligenciado. Relativamente ao compartimento “Oceano”, Figura 3.9 b, é possível observar que os fármacos sulfametoxazol, sulfapiridina e o trimetoprim têm contribuições significativas nos cenários BASE e OZ, mas no cenário onde é aplicado o tratamento terciário de PNT as suas contribuições têm menor relevância do que as dos iões arsénico e níquel.

Ao compararmos as duas figuras, Figura 3.9 a e b, verificamos, novamente, que no compartimento “Oceano” os impactes ambientais são três ordens de grandeza menores para a saúde humana do que no compartimento “Aquíferos”.

Por fim, nas Figura 3.10 a e b são apresentadas as contribuições das substâncias para o indicador “Toxicidade Humana, efeitos não-Carcinogénicos” de acordo com o modelo USEtox (provisório + recomendado) para um *cut-off* de 0,01%.



a)



b)

Figura 3.10 - Comparação da contribuição das substâncias para o indicador "Toxicidade Humana, efeitos não-Carcinogénicos" para os compartimentos a) "Aquíferos" e b) "Oceano"

Em relação ao compartimento “Aquíferos”, Figura 3.10 a, verificamos que a substância que tem um impacto mais significativo que qualquer outra é o ião arsénico, independentemente do tratamento terciário ser aplicado ou não. No entanto é possível observar que quando o tratamento terciário de PNT é aplicado a contribuição desta substância aumenta 97% em relação ao valor do cenário BASE o que nos indica que esta substância está associada, novamente, aos impactos indiretos da produção de energia elétrica.

Quando analisamos as contribuições das substâncias no compartimento “Oceano”, Figura 3.10 b, verificamos que nos cenários BASE e OZ a atorvastatina é o fármaco com maior expressão, representando 80% e 70% do valor do indicador neste compartimento para cada um dos cenários, respetivamente, seguindo-se o diclofenac, tornando as contribuições das restantes substâncias pouco expressivas, com exceção do ião zinco no cenário do tratamento terciário por OZ (13% do valor do indicador). Já no cenário onde é aplicado o tratamento terciário PNT o ião zinco passa a ter uma contribuição superior a qualquer outra das substâncias em estudo, com 62% do total do valor do indicador no compartimento “Oceano”, no entanto a atorvastatina não deixa de ter uma contribuição relevante, representando 25% do total.

De uma forma geral, como foi possível verificar em todos os indicadores do modelo USEtox (provisório + recomendado) os fármacos apresentam contribuições significativamente menores que as associadas às restantes substâncias, nomeadamente, os metais, cuja presença está associada à operacionalização das unidades de tratamento terciário (energia elétrica).

Este resultado permite concluir que para minimizar os impactos ambientais a escolha de reutilização da água tratada tem que ser avaliada caso a caso em função do corpo recetor que recebe a descarga e da disponibilidade de recursos hídricos para rega na área em questão.

Conclusões e trabalhos futuros

4.1. Conclusões

A poluição dos sistemas aquáticos pelos compostos farmacêuticos, mesmo que em quantidades reduzidas (ng/L) pode provocar a toxicidade dos meios aquáticos levando à perda de ecossistemas e de biodiversidade. Para além destes compostos imporem riscos no ambiente também podem afetar a saúde humana afetando as funções reprodutoras e neurológicas. A União Europeia já identificou esta problemática e desenvolveu diretivas que visam a monitorização destes poluentes e a identificação das principais vias de contaminação. Atualmente, a contaminação das águas superficiais por compostos farmacêuticos ocorre, entre outras vias de emissão, através das descargas das águas das estações de tratamento das águas residuais (ETAR), o que nos indica que os tratamentos realizados atualmente não são suficientes para dar resposta a esta problemática.

Na realização deste trabalho foram identificados 24 compostos farmacêuticos no efluente da ETAR A, utilizada como caso de estudo. Dos 24 fármacos detetados apenas 9 apresentam um risco ambiental baixo para os organismos representativos dos três níveis tróficos considerados (*Algas*, *Daphnia magna* e Peixes), enquanto os restantes fármacos são caracterizados por apresentarem um risco ambiental médio (11 fármacos) e alto (4 fármacos).

Com o objetivo de garantir que todos os fármacos apresentam um nível de risco ambiental baixo no efluente final da ETAR A considerou-se a implementação de duas unidades de tratamento terciário, uma de plasma não térmico (PNT) e outra de ozonização (OZ), para o tratamento de 10% do efluente final da ETAR A com a intenção desta água ser reutilizada para a rega dos espaços verdes da ETAR em questão. De forma a perceber qual destas tecnologias é a mais sustentável de um ponto de vista ambiental, foi desenvolvida uma análise de ciclo de vida (ACV) calculando os impactes ambientais que resultam da implementação de cada uma destas tecnologias.

Com base nos resultados obtidos através da ACV realizada foi possível concluir que a tecnologia de OZ é ambientalmente mais sustentável que a de PNT. De acordo com a eficiência e cinética de remoção consideradas a tecnologia de OZ permite que sejam atingidos níveis de risco ambiental baixo no efluente da ETAR com incrementos limitados dos impactes ambientais indiretos inferiores a 15%, nas categorias de impacto "Ecotoxicidade da Água Doce", "Toxicidade Humana, efeitos Carcinogénicos" e "Toxicidade Humana, efeitos não-Carcinogénicos" em comparação com o cenário BASE

(método USEtox (provisório + recomendado)). Relativamente ao método ReCiPe 2016 Endpoint (H) os indicadores de impacto “Escassez de Recursos Fósseis”, “Escassez de Recursos Minerais”, “Consumo de Água, Saúde Humana”, “Toxicidade Humana, efeitos não-Carcinogénicos” e “Formação de Partículas Finas” apresentam um incremento inferior a 398%, para a tecnologia de OZ, em comparação com o cenário BASE.

Através da ACV também foi possível verificar que nos três indicadores estudados pelo modelo USEtox (provisório + recomendado) a presença dos fármacos e das outras substâncias tóxicas associadas ao processo de tratamento têm um impacto, direto e indireto, global menor no compartimento “Oceano” do que no compartimento “Aquíferos”. Este resultado permite concluir que para minimizar os impactos ambientais do sistema de tratamento na sua totalidade a escolha de reutilização da água residual tratada, para além, da escolha da tecnologia mais sustentável, tem que ser avaliada caso a caso em função do corpo recetor que recebe a descarga e da disponibilidade de recursos hídricos alternativos para a rega na área em questão.

O facto da OZ ter demonstrado a sua eficiência na remoção dos fármacos reforça, significativamente, a sua posição no mercado, sendo que esta já se encontra implementada à escala industrial em muitas ETAR para a desinfeção microbiológica da água antes de esta ser descarregada no corpo recetor, em relação à mais inovadora tecnologia de PNT, potencialmente de igual eficiência, mas caracterizada por impactos ambientais indiretos significativamente superiores com incrementos dos impactos ambientais de 143%, em média, para os três indicadores do método USEtox (provisório + recomendado) e de 1 901% nos cinco indicadores com maior impacto do método ReCiPe 2016 Endpoint (H).

A reflexão final deste trabalho é que, para garantir a maior sustentabilidade possível de qualquer processo que venha a ser implementado à escala industrial, é necessário desenvolver uma análise abrangente e tentar comparar em detalhe todos os processos que contribuem para os impactos ambientais finais, de forma a se possuir ferramentas próprias para poder tomar decisões e fazer investimentos caracterizados pelo menor impacto ambiental, global, possível.

4.2. Trabalhos futuros

Como propostas de trabalho futuro recomenda-se efetuar um estudo de ACV em que sejam incluídos dados reais do consumo de energia elétrica da tecnologia de PNT medidos à escala real para a redução da concentração dos fármacos, bem como dados relativos às quantidades de enchimento das colunas das etapas de Desodorização e de Remoção dos Siloxanos e H₂S do biogás, que neste trabalho foram estimados com base nos dados da literatura científica.

É recomendado ainda calcular os contributos dos fármacos que se possam encontrar presentes nas lamas produzidas na ETAR bem como uma análise económica para se perceber a relação de custo-benefício associada à implementação das tecnologias de tratamento terciário na ETAR.

Por fim, as definições de níveis de incremento aceitáveis dos impactes ambientais associados à implementação do processo terciário para a remoção dos fármacos permitiriam uma tomada de decisão mais consistente em relação à sustentabilidade da implementação do processo em questão.

Referências Bibliográficas

- Acero, A. P., Rodriguez, C., & Ciroth, A. (2017). LCIA methods: Impact assessment methods in life cycle assessment and their impact categories. Version 1.5.6. *Green Delta*, 23, 1–23. <https://www.openlca.org/wp-content/uploads/2015/11/LCIA-METHODS-v.1.5.4.pdf>
- Adriano, G. (2015). Análise de ciclo de vida da tecnologia fotovoltaica em Portugal. *Faculdade de Ciências e Tecnologia - Universidade Nova de Lisboa*, 79.
- Ajo, P., Krzemyk, E., Preis, S., Kornev, I., Kronberg, L., & Louhi-Kultanen, M. (2016). Pulsed corona discharge oxidation of aqueous carbamazepine micropollutant. *Environmental Technology (United Kingdom)*, 37(16), 2072–2081. <https://doi.org/10.1080/09593330.2016.1141236>
- Al Aukidy, M., Verlicchi, P., Jelic, A., Petrovic, M., & Barcelò, D. (2012). Monitoring release of pharmaceutical compounds: Occurrence and environmental risk assessment of two WWTP effluents and their receiving bodies in the Po Valley, Italy. *Science of the Total Environment*, 438, 15–25. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.08.061>
- Antunes, R., & Mano, A. P. (2004). Odores Em Estações De Tratamento De Águas Residuais. *7º Congresso Da Água, d*, 18.
- Back, J. O., Obholzer, T., Winkler, K., Jabornig, S., & Rupprich, M. (2018). Combining ultrafiltration and non-thermal plasma for low energy degradation of pharmaceuticals from conventionally treated wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(6), 7377–7385. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.07.047>
- Behera, S. K., Kim, H. W., Oh, J. E., & Park, H. S. (2011). Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea. *Science of the Total Environment*, 409(20), 4351–4360. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.07.015>
- Bellona, C., Drewes, J. E., Oelker, G., Luna, J., Filteau, G., & Amy, G. (2008). Comparing nanofiltration and reverse osmosis for drinking water augmentation. *Journal / American Water Works Association*, 100(9). <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.2008.tb09724.x>
- Benato, A., Macor, A., & Rossetti, A. (2017). Biogas Engine Emissions: Standards and On-Site Measurements. *Energy Procedia*, 126, 398–405. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.08.278>
- Bolton, J. R., Bircher, K. G., Tumas, W., & Tolman, C. A. (2001). Figures-of-merit for the

- technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric- and solar-driven systems. *Pure and Applied Chemistry*, 73(4), 627–637. <https://doi.org/10.1351/pac200173040627>
- Branco, M. (2010). *Avaliação do impacte da presença de siloxanos em sistemas de aproveitamento de biogás*.
- Calzadilla, W., Espinoza, L. C., Diaz-Cruz, M. S., Sunyer, A., Aranda, M., Peña-Farfal, C., & Salazar, R. (2021). Simultaneous degradation of 30 pharmaceuticals by anodic oxidation: Main intermediaries and by-products. *Chemosphere*, 269. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128753>
- Camargo-Perea, A. L., Rubio-Clemente, A., & Peñuela, G. A. (2020). Use of ultrasound as an advanced oxidation process for the degradation of emerging pollutants in water. *Water (Switzerland)*, 12(4), 1–23. <https://doi.org/10.3390/W12041068>
- Chee-Sanford, J. C., Mackie, R. I., Koike, S., Krapac, I. G., Lin, Y.-F., Yannarell, A. C., Maxwell, S., & Aminov, R. I. (2009). Fate and Transport of Antibiotic Residues and Antibiotic Resistance Genes following Land Application of Manure Waste. *Journal of Environmental Quality*, 38(3), 1086–1108. <https://doi.org/10.2134/jeq2008.0128>
- Choi, K. J., Kim, S. G., & Kim, S. H. (2008). Removal of antibiotics by coagulation and granular activated carbon filtration. *Journal of Hazardous Materials*, 151(1), 38–43. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.05.059>
- Comber, S., Gardner, M., Sörme, P., Leverett, D., & Ellor, B. (2017). Active pharmaceutical ingredients entering the aquatic environment from wastewater treatment works: A cause for concern? *Science of the Total Environment*, 613–614, 538–547. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.101>
- Comissão Europeia. (2015). Diretiva (UE) 2015/2193 do Parlamento Europeu e do Conselho de 25 de novembro de 2015 relativa à limitação das emissões para a atmosfera de certos poluentes provenientes de médias instalações de combustão. *Jornal Oficial Da União Europeia*, 313/1(3), 19.
- Deng, H. (2020). Ozonation mechanism of carbamazepine and ketoprofen in RO concentrate from municipal wastewater treatment: Kinetic regimes, removal efficiency and matrix effect. *Science of the Total Environment*, 717, 137150. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137150>
- Diário da República. (2018). Portaria n.º 190-B/2018 de 2 de julho. *Diário Da República n.º 125/2018, 1ª Série de 2018-07-02, N.º125*.
- Direct industry by VirtualExpo Group. (2021). *Caldeira a vapor - CSB - Bosch Industriekessel GmbH - Industrial Boilers - a gás / a combustível / a biogás*. <https://www.directindustry.com/pt/prod/bosch-industriekessel-gmbh-industrial-boilers/product-7270-2181999.html>
- Duong, H. A., Pham, N. H., Nguyen, H. T., Hoang, T. T., Pham, H. V., Pham, V. C., Berg, M., Giger, W., & Alder, A. C. (2008). Occurrence, fate and antibiotic resistance of fluoroquinolone antibacterials in hospital wastewaters in Hanoi, Vietnam. *Chemosphere*, 72(6), 968–973. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.03.009>
- EDP Comercial. (2021). *Origem da Energia - Particulares | EDP*.

- <https://www.edp.pt/origem-energia/?sector=Empresas&year=2020&period=9>
- ETAR A. (2017). *Comunicação Pessoal 1*.
- ETAR A. (2021). *Comunicação Pessoal 2*.
- ETAR B. (2021). *Comunicação Pessoal*.
- ETAR do Barreiro/Moita. (2008). SIMARSUL - Sistema integrado Multimunicipal de água residuais da península de Setúbal. *Plano Geral de Monitorização (1ª Revisão)*.
- European Commission. (2008a). Document on Risk Assessment. *Technical Guidance Document on Risk Assessment Part III*, 337. <https://op.europa.eu/pt/publication-detail/-/publication/212940b8-3e55-43f8-8448-ba258d0374bb>
- European Commission. (2008b). Document on Risk Assessment. *Technical Guidance Document on Risk Assessment Part II*, 337. <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/9aebb292-39c5-4b9c-b4cb-97fb02d9bea2>
- Fantke, P. (2015). *UNEP/SETAC scientific consensus model for characterizing human toxicological and ecotoxicological impacts of chemical emissions in life cycle assessment MANUAL: ORGANIC SUBSTANCES (Version 2)*. 2, 1–208. <http://dx.doi.org/10.11581/DTU:00000011>
- Fioreze, M., Santos, E. P. dos, & Schmachtenberg, N. (2014). Processos Oxidativos Avançados: Fundamentos E Aplicação Ambiental. *Revista Eletrônica Em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental*, 18(1), 79–91. <https://doi.org/10.5902/2236117010662>
- FOEN & FOPH. (2010). Reporting for Switzerland under the Protocol on Water and Health. *Report to UNECE/WHO*, 48 ST-Reporting for Switzerland under the Proto.
- Gong, S., Sun, Y., Zheng, K., Jiang, G., Li, L., & Feng, J. (2020). Degradation of levofloxacin in aqueous solution by non-thermal plasma combined with Ag₃PO₄/activated carbon fibers: Mechanism and degradation pathways. *Separation and Purification Technology*, 250(January), 117264. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117264>
- GreenDelta. (2021). *openLCA – the Life Cycle and Sustainability Modeling Suite*. <https://www.openlca.org/partners/>
- Guinée, J. (2004). *Handbook on Life Cycle Assessment*. Kluwer Academic Publishers.
- Hall, R. (2017). *Part 3A : Iron Sponge Basics*. 607.
- Henderson, A. D., Hauschild, M. Z., Van De Meent, D., Huijbregts, M. A. J., Larsen, H. F., Margni, M., McKone, T. E., Payet, J., Rosenbaum, R. K., & Jolliet, O. (2011). USEtox fate and ecotoxicity factors for comparative assessment of toxic emissions in life cycle analysis: Sensitivity to key chemical properties. *International Journal of Life Cycle Assessment*, 16(8), 701–709. <https://doi.org/10.1007/s11367-011-0294-6>
- Huijbregts, M., Steinmann, Z. J. N., Elshout, P. M. F. M., Stam, G., Verones, F., Vieira, M. D. M., Zijp, M., & van Zelm, R. (2016). ReCiPe 2016. In *National Institute for Public Health and the Environment*. <https://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/2016-0104.pdf>
- Iervolino, G., Vaiano, V., & Palma, V. (2019). Enhanced removal of water pollutants by

- dielectric barrier discharge non-thermal plasma reactor. *Separation and Purification Technology*, 215(December 2018), 155–162. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.01.007>
- Igos, E., Benetto, E., Venditti, S., Kohler, C., Cornelissen, A., Moeller, R., & Biwer, A. (2012). Is it better to remove pharmaceuticals in decentralized or conventional wastewater treatment plants? A life cycle assessment comparison. *Science of the Total Environment*, 438, 533–540. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.08.096>
- Isariebel, Q. P., Carine, J. L., Ulises-Javier, J. H., Anne-Marie, W., & Henri, D. (2009). Sonolysis of levodopa and paracetamol in aqueous solutions. *Ultrasonics Sonochemistry*, 16(5), 610–616. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2008.11.008>
- ISO 14040:2006. (2006). Environmental management — Life cycle assessment — Principles and framework. *Ntc-Iso 14040*. <https://doi.org/10.3139/9783446461208.007>
- ISO 14044:2006. (2006). Environmental management — Life cycle assessment — Requirements and guidelines. *Ntc-Iso 14044*, 3(571), 16. <http://tienda.icontec.org/brief/NTC-ISO14044.pdf>
- Jones, O. A. H., Voulvoulis, N., & Lester, J. N. (2004). Potential ecological and human health risks associated with the presence of pharmaceutically active compounds in the aquatic environment. *Critical Reviews in Toxicology*, 34(4), 335–350. <https://doi.org/10.1080/10408440490464697>
- Kim, I., Yamashita, N., & Tanaka, H. (2009). Performance of UV and UV/H₂O₂ processes for the removal of pharmaceuticals detected in secondary effluent of a sewage treatment plant in Japan. *Journal of Hazardous Materials*, 166(2–3), 1134–1140. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.020>
- Kim, K. S., Kam, S. K., & Mok, Y. S. (2015). Elucidation of the degradation pathways of sulfonamide antibiotics in a dielectric barrier discharge plasma system. *Chemical Engineering Journal*, 271, 31–42. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.02.073>
- Kim, S. D., Cho, J., Kim, I. S., Vanderford, B. J., & Snyder, S. A. (2007). Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. *Water Research*, 41(5), 1013–1021. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.06.034>
- Lapworth, D. J., Baran, N., Stuart, M. E., & Ward, R. S. (2012). Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence. *Environmental Pollution*, 163, 287–303. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.12.034>
- Launay, M. A., Dittmer, U., & Steinmetz, H. (2016). Organic micropollutants discharged by combined sewer overflows – Characterisation of pollutant sources and stormwater-related processes. *Water Research*, 104, 82–92. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.07.068>
- Li, Y., Zhang, S., Zhang, W., Xiong, W., Ye, Q., Hou, X., Wang, C., & Wang, P. (2019). Life cycle assessment of advanced wastewater treatment processes: Involving 126 pharmaceuticals and personal care products in life cycle inventory. *Journal of Environmental Management*, 238(March), 442–450.

<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.01.118>

- Luís, S., Lima, M. L., Poggio, L., Aragonés, J. I., Courtier, A., Roig, B., & Blanchard, C. (2020). Lay people and experts' risk perception of pharmaceuticals in the environment in Southwestern Europe. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 117(August). <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2020.104783>
- Magureanu, M., Bilea, F., Bradu, C., & Hong, D. (2021). A review on non-thermal plasma treatment of water contaminated with antibiotics. *Journal of Hazardous Materials*, 125481. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125481>
- Magureanu, Monica, Mandache, N. B., & Parvulescu, V. I. (2015). Degradation of pharmaceutical compounds in water by non-thermal plasma treatment. *Water Research*, 81, 124–136. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.05.037>
- Mathon, B., Coquery, M., Liu, Z., Penru, Y., Guillon, A., Esperanza, M., Miège, C., & Choubert, J. M. (2021). Ozonation of 47 organic micropollutants in secondary treated municipal effluents: Direct and indirect kinetic reaction rates and modelling. *Chemosphere*, 262. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127969>
- Miklos, D. B., Remy, C., Jekel, M., Linden, K. G., Drewes, J. E., & Hübner, U. (2018). Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. *Water Research*, 139, 118–131. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.042>
- Muñoz, I., Rodríguez, A., Rosal, R., & Fernández-Alba, A. R. (2009). Life Cycle Assessment of urban wastewater reuse with ozonation as tertiary treatment. A focus on toxicity-related impacts. *Science of the Total Environment*, 407(4), 1245–1256. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.09.029>
- Nasser, N. K., & Mohammad, A. (2017). Health risks associated with the pharmaceuticals in wastewater. *DARU, Journal of Pharmaceutical Sciences*, 25(1), 1–7. <https://doi.org/10.1186/s40199-017-0176-y>
- Paíga, P., Correia, M., Fernandes, M. J., Silva, A., Carvalho, M., Vieira, J., Jorge, S., Silva, J. G., Freire, C., & Delerue-Matos, C. (2019). Assessment of 83 pharmaceuticals in WWTP influent and effluent samples by UHPLC-MS/MS: Hourly variation. *Science of the Total Environment*, 648, 582–600. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.129>
- Paíga, P., Santos, L. H. M. L. M., Ramos, S., Jorge, S., Silva, J. G., & Delerue-Matos, C. (2016). Presence of pharmaceuticals in the Lis river (Portugal): Sources, fate and seasonal variation. *Science of the Total Environment*, 573, 164–177. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.08.089>
- Pereira, A. M. P. T., Silva, L. J. G., Meisel, L. M., Lino, C. M., & Pena, A. (2015). Environmental impact of pharmaceuticals from Portuguese wastewaters: Geographical and seasonal occurrence, removal and risk assessment. *Environmental Research*, 136, 108–119. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2014.09.041>
- Phonsiri, V., Choi, S., Nguyen, C., Tsai, Y. L., Coss, R., & Kurwadkar, S. (2019). Monitoring occurrence and removal of selected pharmaceuticals in two different wastewater treatment plants. *SN Applied Sciences*, 1(7), 1–11.

<https://doi.org/10.1007/s42452-019-0774-z>

- Popescu, M., Sandu, C., Rosales, E., Pazos, M., Lazar, G., & Sanromán, M. Á. (2018). Evaluation of different cathodes and reaction parameters on the enhancement of the electro-Fenton process. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 808(April 2017), 455–463. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.04.047>
- Poza-Nogueiras, V., Rosales, E., Pazos, M., & Sanromán, M. Á. (2018). Current advances and trends in electro-Fenton process using heterogeneous catalysts – A review. *Chemosphere*, 201, 399–416. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.03.002>
- Quintana, J. B., Weiss, S., & Reemtsma, T. (2005). Pathways and metabolites of microbial degradation of selected acidic pharmaceutical and their occurrence in municipal wastewater treated by a membrane bioreactor. *Water Research*, 39(12), 2654–2664. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.04.068>
- Radjenović, J., Petrović, M., Ventura, F., & Barceló, D. (2008). Rejection of pharmaceuticals in nanofiltration and reverse osmosis membrane drinking water treatment. *Water Research*, 42(14), 3601–3610. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.05.020>
- Rodríguez, R., Espada, J. J., Pariente, M. I., Melero, J. A., Martínez, F., & Molina, R. (2016). Comparative life cycle assessment (LCA) study of heterogeneous and homogenous Fenton processes for the treatment of pharmaceutical wastewater. *Journal of Cleaner Production*, 124, 21–29. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.02.064>
- Rosales, E., Diaz, S., Pazos, M., & Sanromán, M. A. (2019). Comprehensive strategy for the degradation of anti-inflammatory drug diclofenac by different advanced oxidation processes. *Separation and Purification Technology*, 208(January 2018), 130–141. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.04.014>
- Rosenbaum, R. K., Bachmann, T. M., Gold, L. S., Huijbregts, M. A. J., Jolliet, O., Juraske, R., Koehler, A., Larsen, H. F., MacLeod, M., Margni, M., McKone, T. E., Payet, J., Schuhmacher, M., Van De Meent, D., & Hauschild, M. Z. (2008). USEtox - The UNEP-SETAC toxicity model: Recommended characterisation factors for human toxicity and freshwater ecotoxicity in life cycle impact assessment. *International Journal of Life Cycle Assessment*, 13(7), 532–546. <https://doi.org/10.1007/s11367-008-0038-4>
- Russo, M., Iervolino, G., Vaiano, V., & Palma, V. (2020). Non-thermal plasma coupled with catalyst for the degradation of water pollutants: A review. *Catalysts*, 10(12), 1–29. <https://doi.org/10.3390/catal10121438>
- Ryckebosch, E., Drouillon, M., & Vervaeren, H. (2011). Techniques for transformation of biogas to biomethane. *Biomass and Bioenergy*, 35(5), 1633–1645. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.02.033>
- Santos, M. T., Marecos do Monte, H., Barreiros, A. M., & Albuquerque, A. (2016). *Tratamento de águas residuais - Operações e processos de tratamento físico e químico* (ISEL & ERSAR (eds.)).
- Sarangapani, C., Ziuzina, D., Behan, P., Boehm, D., Gilmore, B. F., Cullen, P. J., & Bourke, P. (2019). Degradation kinetics of cold plasma-treated antibiotics and their

- antimicrobial activity. *Scientific Reports*, 9(1), 1–16. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-40352-9>
- Scholtz, V., Pazlarova, J., Souskova, H., Khun, J., & Julak, J. (2015). Nonthermal plasma - A tool for decontamination and disinfection. *Biotechnology Advances*, 33(6), 1108–1119. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2015.01.002>
- Schweigkofler, M., & Niessner, R. (2001). Removal of siloxanes in biogases. *Journal of Hazardous Materials*, 83(3), 183–196. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(00\)00318-6](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(00)00318-6)
- Sidhu, J. P. S., Ahmed, W., Gernjak, W., Aryal, R., McCarthy, D., Palmer, A., Kolotelo, P., & Toze, S. (2013). Sewage pollution in urban stormwater runoff as evident from the widespread presence of multiple microbial and chemical source tracking markers. *Science of the Total Environment*, 463–464, 488–496. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.06.020>
- Silva, A. J. P. R. da. (2015). *A produção de biogás na ETAR de Gaia Litoral : Estudo preliminar por Análise dos Componentes Principais*.
- Silva, R. (2021). *Inspecção, Diagnóstico e Reabilitação estrutural*. Instituto superior de Engenharia do Porto.
- Snyder, S. A., Wert, E. C., Rexing, D. J., Zegers, R. E., & Drury, D. D. (2006). Ozone oxidation of endocrine disruptors and pharmaceuticals in surface water and wastewater. *Ozone: Science and Engineering*, 28(6), 445–460. <https://doi.org/10.1080/01919510601039726>
- Stewart, M., & Arnold, K. (2011). Gas Processing. In *Gas Sweetening and Processing Field Manual*. <https://doi.org/10.1016/b978-1-85617-982-9.00001-6>
- Surra, E., Correia, M., Figueiredo, S., Silva, J. G., Vieira, J., Jorge, S., Pazos, M., Sanromán, M. Á., Lapa, N., & Delerue-matos, C. (2021). Life cycle and economic analyses of the removal of pesticides and pharmaceuticals from municipal wastewater by anodic oxidation. *Sustainability (Switzerland)*, 13(7). <https://doi.org/10.3390/su13073669>
- Surra, E., Esteves, I. A. A. C., & Lapa, N. (2021). Life cycle analysis of a biorefinery for activated carbon and biomethane production. *Biomass and Bioenergy*, 149(April), 106080. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.106080>
- Surra, E., Pina, C., Paíga, P., Baptista, I., Marinheiro, M. L., Eusébio, M., Lapa, N., & Delerue-matos, C. (2021). Non-Thermal Plasma Treatment for Pharmaceuticals Removal from Municipal Wastewater. *IWA - Internacional Conference on Rethinking Treatment with Asset Management, Porto, Portugal (22 a 24 Setembro)*, 1–4.
- Tambosi, J. L. (2008). *Remoção de fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento*. 141.
- Tran, N. H., Hu, J., Li, J., & Ong, S. L. (2014). Suitability of artificial sweeteners as indicators of raw wastewater contamination in surface water and groundwater. *Water Research*, 48(1), 443–456. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.09.053>
- Tran, N. H., Hu, J., & Ong, S. L. (2013). Simultaneous determination of PPCPs, EDCs, and artificial sweeteners in environmental water samples using a single-step SPE

- coupled with HPLC-MS/MS and isotope dilution. *Talanta*, 113, 82–92. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.03.072>
- Tran, N. H., Li, J., Hu, J., & Ong, S. L. (2014). Occurrence and suitability of pharmaceuticals and personal care products as molecular markers for raw wastewater contamination in surface water and groundwater. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(6), 4727–4740. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2428-9>
- Tran, N. H., Reinhard, M., & Gin, K. Y. H. (2018). Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions-a review. *Water Research*, 133, 182–207. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.029>
- Tran, N. H., Uruse, T., & Ta, T. T. (2014). A preliminary study on the occurrence of pharmaceutically active compounds in hospital wastewater and surface water in Hanoi, Vietnam. *Clean - Soil, Air, Water*, 42(3), 267–275. <https://doi.org/10.1002/clen.201300021>
- Trávníček, P., Vítěz, T., & Koutný, T. (2017). The equation of State of Biogas. *Acta Universitatis Agriculturae et Silviculturae Mendelianae Brunensis*, 65(2), 537–543. <https://doi.org/10.11118/actaun201765020537>
- UE-Directive. (2013). Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council of 12 August 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy. *Official Journal of the European Union*, L 226(July), 1–17.
- USEtox International Center. (2021). *Official USEtox Download Site | USEtox®*.
- Verlicchi, P., Al Aukidy, M., & Zambello, E. (2012). Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment-A review. *Science of the Total Environment*, 429, 123–155. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.04.028>
- Verlicchi, P., Galletti, A., Petrovic, M., & BarcelÓ, D. (2010). Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment options. *Journal of Hydrology*, 389(3–4), 416–428. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2010.06.005>
- Verliefde, A. R. D., Heijman, S. G. J., Cornelissen, E. R., Amy, G., Van der Bruggen, B., & van Dijk, J. C. (2007). Influence of electrostatic interactions on the rejection with NF and assessment of the removal efficiency during NF/GAC treatment of pharmaceutically active compounds in surface water. *Water Research*, 41(15), 3227–3240. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.05.022>
- Wellinger, A., & Lindberg, A. (2007). *BIOGAS UPGRADING AND UTILISATION*.
- Wolf, L., Zwiener, C., & Zemann, M. (2012). Tracking artificial sweeteners and pharmaceuticals introduced into urban groundwater by leaking sewer networks. *Science of the Total Environment*, 430, 8–19. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.04.059>
- Yi, X., Tran, N. H., Yin, T., He, Y., & Gin, K. Y. H. (2017). Removal of selected PPCPs,

EDCs, and antibiotic resistance genes in landfill leachate by a full-scale constructed wetlands system. *Water Research*, 121, 46–60. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.05.008>

Zepon Tarpani, R. R., & Azapagic, A. (2018). Life cycle environmental impacts of advanced wastewater treatment techniques for removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs). *Journal of Environmental Management*, 215, 258–272. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.03.047>

Zupanc, M., Kosjek, T., Petkovšek, M., Dular, M., Kompare, B., Širok, B., Blažeka, Ž., & Heath, E. (2013). Removal of pharmaceuticals from wastewater by biological processes, hydrodynamic cavitation and UV treatment. *Ultrasonics Sonochemistry*, 20(4), 1104–1112. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2012.12.003>

Short Paper apresentado na Conferência Internacional IWA



Non-Thermal Plasma Treatment for Pharmaceuticals Removal from Municipal Wastewater

E. Surra*, C. Pina**, P. Paíga*, I. Baptista***, M. L. Marinheiro****, M. Eusébio**, N. Lapa**, C. Delerue-Matos*

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

** REQUIMTE/LAQV, Faculdade de Ciências e Tecnologia (FCT), Universidade Nova de Lisboa (UNL), 2829-516 Caparica, Portugal

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

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

Abstract: Pharmaceuticals compounds (PC) were analyzed in the Municipal Wastewater effluent of a Portuguese Wastewater Treatment Plant. Atorvastatin, caffeine, carbamazepine, and venlafaxine (algae) are responsible for a potential “high” environmental risk, while acetaminophen, diclofenac, fluoxetine, trazodone, sulfamethoxazole, sulfapyridine, and venlafaxine (fish and *Daphnia magna*) for a “medium” environmental risk for at least one representative organism of three trophic levels of aquatic ecosystem. The minimum removal efficiency required for guaranteeing no harmful effects in the environment must be tailored regionally, according to the local peak concentrations of critical PC and monitored along time. Carbamazepine was identified as the critical contaminant. If a Non-Thermal Plasma unit is implemented for PC removal, the estimated electric energy consumption is 2.38 kWh/m³ treated water.

Keywords: Pharmaceutical Compounds; Non-Thermal Plasma, Wastewater Treatment.

Introduction

Pharmaceutical Compounds (PC) have been detected usually at concentrations between ng/L till µg/L in Municipal Wastewater (MWW) of several Portuguese Wastewater Treatment Plants (WWTP) [1]. The presence of these PC in MWW and environment raises environmental concerns due to their bioaccumulation potential, endocrine-disrupting effects on animals and humans, and inhibition potential of photosynthesis and plant growth. Moreover, the environmental contamination with antibiotics can promote antimicrobial resistance of bacteria, seriously threatening human, and animal life.

The detected PC include non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDS), antibiotics, regulators of liquids, cholesterol lowering compounds, stimulants, laxatives, and psychiatric drugs. Some of these are included in the European Commission watch list, but no official regulation about the maximum acceptable emission limits for any of these PC has been adopted by any EU member-state. The only reference currently present in Europe is provided by the Swiss Federal Office for the Environment (FOEN), who has selected 12 PC as reference indicators; among them, carbamazepine, diclofenac, and venlafaxine can be identified. For these PC, the Swiss regulation requires 80% removal at the WWTP outflow, independently from the initial concentration they have in the influent. When adopting the environmental risk approach, the protection of ecosystems can be ensured if the detected contaminants are kept with a risk quotient (RQ) <0.1 for representative organisms of three trophic levels of the aquatic ecosystem (algae, *Daphnia magna*, and fish). Under these circumstances, the associated environmental risk can be considered “low”.

Among the different technologies for PC removal from MWW, the Non-Thermal Plasma (NTP) has raised increasing interest in the last decade, due to its simplicity, robustness, and potential high efficiency. NTP is generated by the ionization of a gas (generally, air or oxygen) through an electric field. The formed plasma can be composed of reactive oxygen (ROS) and nitrogen (RNS) species, free radicals, ions, atoms, and molecules, in the excited or

ground state, coexisting at near ambient temperature. These species have high oxidative potential and can break PC molecular bonds, causing their partial or complete degradation. One of the most effective NTP discharge system for PC removal from MWW is the Dielectric Discharge Barrier (DDB), in which the plasma is generated in the presence of an insulating (dielectric) material located between the electrodes, which favors the diffusion of plasma.

This work includes (i) the preliminary study of PC removal from MWW by NTP, and (ii) the assessment of the expected electric energy consumption for the operation of a NTP unit designed with the aim to ensure a “low” environmental risk at the WWTP outflow. Moreover, this work provides some considerations about the recommended quality standard required by FOEN, which represents the only regulation currently proposed for PC removal.

Material and Methods

The PC concentrations in the treated MWW of the Portuguese WWTP were obtained from a sampling campaign performed on November 2020 following the developed methodology base on solid phase extraction (SPE) preparation and liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry (UHPLC-MS-MS) [1]. The chemical characterization of the MWW effluent was based on an internal report. The data considered for this study are as follows: Chemical Oxygen Demand (COD) 64.0 mg O₂/L; Biological Oxygen Demand (BOD₅) 49.0 mg O₂/L; Total Suspended Solids (TSS) 29.0 mg/L; Total Nitrogen (TN) 60.0 mg N/L; Total Phosphorus (TP) 1.00 mg P/L; 10,11-epoxi carbamazepine 58.7 ng/L; 2-hydroxyibuprofen 1868 ng/L; acetaminophen 215 ng/L; atorvastatin 1994 ng/L; azithromycin 72.3 ng/L; bupropion 84.9 ng/L; caffeine 405 ng/L; carbamazepine 567 ng/L; diclofenac 4502 ng/L; fluoxetine 22.2 ng/L; gemfibrozil 119 ng/L; ibuprofen 384 ng/L; ketoprofen 429 ng/L; naproxen 160 ng/L; *O*-desmethylvenlafaxine 15697 ng/L; ofloxacin 64.1 ng/L; salicylic acid 177 ng/L; sulfamethoxazole 341 ng/L; sulfapyridine 635 ng/L; topiramate 1271 ng/L; trazodone 85.8 ng/L; trimethoprim 86.5 ng/L; and venlafaxine 865 ng/L. For each detected PC, the RQ coefficient was calculated through ECOSAR predictive model (v1.11) according to the Eq.1):

$$RQ = MEC/PNEC \quad \text{Eq (1)}$$

where MEC is the highest concentration of PC found in the treated MWW (ng/L) and PNEC is the lowest acute toxicity value (median effective or lethal concentration, EC₅₀ or LC₅₀) divided by the pertinent assessment factor (generally 1000). The environmental risk of the detected PC was classified as “low” (RQ < 0.1), “medium” (0.1 < RQ < 1) or “high” risk (RQ > 1). For PC that showed “high” and “medium” risk, the removal efficiency required to achieve the “low” risk level was calculated according to Eq.2):

$$\eta_i = (c_i - MEC_{\text{lowrisk}})/c_i \quad \text{Eq (2)}$$

where η_i is the removal efficiency for the PC_{*i*} (dimensionless), c_i is the concentration of PC_{*i*} detected in the treated MWW (ng/L), MEC_{lowrisk} is the maximum PC_{*i*} concentration to keep RQ < 0.1.

For this study, the NTP unit configuration and experimental results obtained by Back *et al.* [2] with carbamazepine, sulfamethoxazole, and diclofenac have been considered. These results were integrated with the preliminary experimental data obtained within the “Farmasense” project at similar, but more conservative, pilot scale operating conditions. In the present work, fixed voltage of 16 kV, 96W for the plasma generation unit and a reference volume (V) of 0.41 m³ were considered. The NTP treatment time, *t*, was calculated through the pseudo-first-order kinetic reaction for a concentration decay from c_i to c_f , according to Eq. 3):

$$\ln (c_i / c_f) = k' * t \quad \text{Eq (3)}$$

where c_i is the NTP inflow concentration of PC (ng/L), c_f is the desired final concentration of PC to achieve a “low” risk level (ng/L), k' is the pseudo-first-order reaction constant (min^{-1}), and t is the reaction time (min). The time dependence of concentration was determined calculating k' by global fitting of the experimental results [2] with the Eq.3) through Solver, Microsoft Office Excel, applying the Fit Standard Error (FSE) minimization. Moreover, the removal efficiency obtained by Back *et al.* [2] was divided by a conservative Matrix Correction Factor (MCF) of 5, as the treated MWW used in Back’s work is characterized by a COD of 12.6 mg O₂/L, which is 5-times lower than that observed in the treated outflow of the Portuguese WWTP used as case-study (64.0 mg O₂/L).

The energy analysis was performed through Eqs.4) and 5). Eq.4) represents the figure-of-merit proposed by the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), of Electric Energy per Order (E_{EO}) ($\text{kWh}/\text{m}^3 \cdot \text{order}$), which gives the number of kWh of electric energy required to reduce the concentration of a pollutant by 1 order of magnitude in 1 m³ of contaminated water in batch systems; Eq.5) provides the expected specific electric energy consumption (E_E) (kWh/m^3) of the NTP unit at the studied WWTP.

$$E_{EO} = (P \cdot t \cdot 1000) / (V \cdot \log(c_i/c_f)) \quad \text{Eq (4)} \quad E_E = (P \cdot t \cdot 1000) / V \quad \text{Eq (5)}$$

where P is the rated power (kW), t is the reaction time (min), V is the volume (L) of the water in the reactor, and c_i and c_f have the same meanings as for Eq. 3).

Results and Discussion

Figure 1 shows that in the WWTP effluent atorvastatin is responsible for a potential “high” environmental risk for the representative organisms of three trophic levels of aquatic ecosystems, while caffeine, carbamazepine, and venlafaxine are only responsible for such a “high” risk for algae. Diclofenac is responsible of “medium” risk for algae, *Daphnia magna* and fish, while fluoxetine for algae and *Daphnia magna*, and trazodone for algae. Acetaminophen, sulfamethoxazole, and sulphapyridine are responsible for “medium” risk level for *Daphnia magna*, and venlafaxine for *Daphnia magna* and fish. All the other detected PC are characterized by “low” environmental risk ($RQ < 0.1$).

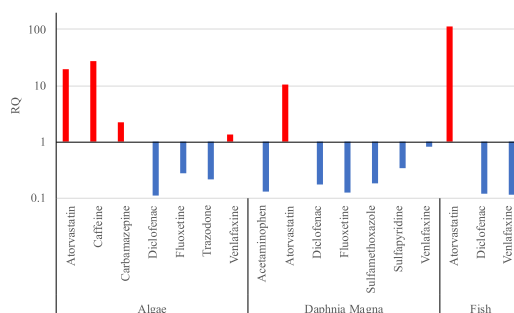


Figure 1 RQ values for the pharmaceuticals characterized by “high” (red bars) and “medium” (blue bars) environmental risk.

These results showed that not all the PC detected in the WWTP outflow are harmful for the environment, since most of them provided $RQ < 0.1$ for the representative organisms of the three trophic levels of aquatic ecosystems.

The removal kinetic analysis, extrapolated from the results obtained at pilot scale by Back *et al.* [2] on carbamazepine, sulfamethoxazole, and diclofenac provided pseudo-first-order rate constants, k' , of $3.75 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (sulfamethoxazole), $5.25 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (carbamazepine), and $5.42 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (diclofenac), which resulted in NTP treatment times ranging from 122 min (diclofenac) to 611 min (carbamazepine) (Table 1).

Based on the preliminary results obtained within the “Farmasense” project, it is highly reasonable to assume that, at the selected operating conditions, the treatment time, t , required to lower $RQ < 0.1$ for all the other PC at “high” to “low” risk (atorvastatin, acetaminophen, fluoxetine, sulphapyridine, trazodone, and venlafaxine) is always lower than or equal to the time required for carbamazepine. On the contrary, the caffeine treatment time required for achieving “low” risk is expected to be similar or higher than that of carbamazepine, since the final target concentration required for caffeine is very low (1.35 ng/L). Further insights are needed on the removal kinetic of caffeine, being by now excluded from the energy consumption calculation.

Based on the information available to date, if the NTP technology is applied, the design of the NTP unit may be tailored according to the peak concentrations of the most resistant PC, that in this case-study is carbamazepine. The estimated electric energy consumption to achieve $RQ < 0.1$ at the studied WWTP is 2.38 kWh/m^3 treated wastewater (Table 1).

Table 1 Pseudo-first-order kinetic constant (k'), Electrical Energy per Order (E_{E0}) Electric Energy consumption (EE) of the Carbamazepine, Diclofenac and Sulfamethoxazole.

PC	c_i	c_r	Removal efficiency ⁽¹⁾	Trophic level ⁽²⁾	k'	E_{E0}	t	E_E
	ng/L							
Carbamazepine	567	23.0	96	algae	5.25×10^{-3}	1.71	611	2.38
Diclofenac	4502	2318	49	<i>Daphnia magna</i>	5.42×10^{-3}	1.66	122	0.48
Sulfamethoxazole	341	168	50	<i>Daphnia magna</i>	3.75×10^{-3}	2.40	187	0.73

⁽¹⁾ Removal efficiency required for the achievement of “low” risk; ⁽²⁾ Trophic level that required the most severe removal efficiency for achieving a $RQ < 0.1$.

Finally, the comparison of the results obtained with the requirements of the Swiss regulation suggested that a removal rate of 80% does not guarantee the achievement of “low” environmental risk for some of the detected PC, such as carbamazepine and caffeine. The minimum removal efficiency required for guaranteeing the absence of harmful effects in the environment must be tailored regionally, according to the local peak concentrations of the site-specific PC, keeping into consideration the specific conditions of the receptor water body.

Acknowledgements

Project Farmasense (NORTE-01-0247-FEDER-039957) sponsored by Sistema de Incentivos à Investigação e Desenvolvimento Tecnológico do Portugal 2020, by Programa Operacional do Norte (NORTE 2020) and Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER).

References

- [1] Paíga, P., Correia, M., Fernandes, M.J., Silva, A., Carvalho, M., Vieira, J., Jorge, S., Silva, J.S., Freire & C., Delerue-Matos, C. 2019. Assessment of 83 pharmaceuticals in WWTP influent and effluent samples by UHPLC-MS/MS: Hourly variation. *Sci. Total Environ*, 648, 582–600.
- [2] Back, J.O., Obholzer, T., Winkler, K., Jabornig, S. & Rupprich, M. 2018. Combining ultrafiltration and non-thermal plasma for low energy degradation of pharmaceuticals from conventionally treated wastewater. *J. Environ. Chem. Eng.* 6 7377–7385.

Dados operacionais da ETAR A

Tabela B.1 – Dados operacionais relativos aos fluxos da ETAR A reportados na Figura 3.1

Frações	Caudal	Unidade	Valor
Líquida	C1	m ³ /y	14 537 076
Líquida	C2	m ³ /y	14 537 076
Líquida	C3	m ³ /y	14 537 076
Líquida	C4	m ³ /y	14 537 076
Líquida	C5	m ³ /y	n.d.
Líquida	C6	m ³ /y	1 453 708
Sólida	C7	m ³ /y	172 800
Sólida	C8	m ³ /y	n.d.
Sólida	C9	m ³ /y	n.d.
Sólida	C10	m ³ /y	506 700
Líquida	C11	m ³ /y	13 083 368
Sólida	C12	m ³ /y	49 740
Sólida	C13	m ³ /y	33 168
Sólida	C14	m ³ /y	82 908
Sólida	C15	m ³ /y	82 908
Sólida	C16	m ³ /y	5 568
Líquida	C17	m ³ /y	78 135
Gasosa	C18	m ³ /y	1 237 080
Gasosa	C19	m ³ /y	797 796
Gasosa	C20	m ³ /y	797 796
Gasosa	C21	m ³ /y	8 556
Gasosa	C22	m ³ /y	1 228 524
Calor	C23	MJ/y	7 146 360
Elétrica	C24	kWh/y	3 027 216
Sólida	C25	t/y	251,61
Sólida	C26	t/y	67,69
Sólida	C27	t/y	46,46
Gasosa	C28	m ³ /y	525 600 000

Dados utilizados para a construção do processo “Energia Elétrica (Empresas 2020,3º Trimestre)”

Tabela C.1 - Consumo de energia elétrica para a ETAR A (valores referentes a 2020)

Processo Unitário	Percentagem	Energia Elétrica Produzida	Energia Elétrica Comprada
	%		kWh/y
Obra de Entrada + Sedipac 3D	6,60	199 796	102 362
Tratamento Biológico	38,8	1 175 165	602 075
Decantação Secundária	25,9	783 444	401 384
Digestão Anaeróbia	19,5	591 215	302 899
Centrifugação	8,37	253 378	129 814
Outros	0,379	11 473	5 878

Tabela C.2 - Origem da Energia Elétrica fornecida a Empresas no 3º Trimestre de 2020

Fonte	Percentagem	Energia necessária para produzir 1 kWh
	%	kWh
Eólica	25,4	0,254
Cogeração Renovável	3,30	0,0330
Outras Renováveis	10,4	0,104
Cogeração fóssil	6,96	0,0696
Carvão	3,29	0,0329
Hídrica	25,9	0,259
Resíduos Urbanos Sólidos	0,880	0,00880
Gás Natural	23,7	0,237

Tabela C.3 - Inventário do processo "Energia Elétrica (Empresas 2020 3º Trimestre)"

Inputs/Outputs	Unidade	Valor
Inputs		
<i>"electricity production, wind, 1-3MW turbine, offshore APOS, U – PT"</i>	kWh	2,54E-01
<i>"heat and power co-generation, wood chips, 6667 kW, state-of-the-art 2014 APOS, U – PT"</i>	kWh	3,30E-02
<i>"electricity production, photovoltaic, 570kWp open ground installation, multi-Si APOS, U – PT"</i>	kWh	1,04E-01
<i>"heat and power co-generation, natural gas, combined cycle power plant, 400MW electrical APOS,U – PT"</i>	kWh	6,96E-02
<i>"electricity production, hard coal APOS, U – PT"</i>	kWh	3,29E-02
<i>"electricity production, hydro, run-of-river APOS, U – PT"</i>	kWh	2,60E-01
<i>"electricity, from municipal waste incineration to generic market for electricity, medium voltage APOS,U – PT"</i>	kWh	8,80E-03
<i>"electricity production, natural gas, combined cycle power plant APOS, U – PT"</i>	kWh	2,38E-01
Outputs		
<i>"Energia Elétrica (Empresas 2020, 3ºTrimestre)"</i>	kWh	1,00E+00



2021

Carolina Pitucas Pina

Estudo de Comparação das tecnologias de plasma não térmico e ozonização
para a remoção de fármacos das águas residuais através de análise de ciclo
de vida