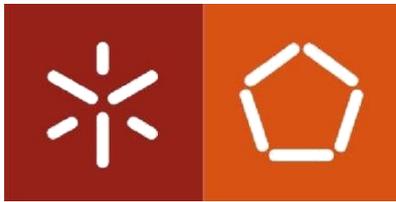


**Universidade do Minho  
Escola de Engenharia**

**Mónica Sofia Torres Gonçalves Pereira**

**Mitigação do risco ambiental da descarga  
de efluentes hospitalares: contributo para  
a remoção de fármacos**

**outubro de 2013**



**Universidade do Minho  
Escola de Engenharia**

**Mónica Sofia Torres Gonçalves Pereira**

**Mitigação do risco ambiental da descarga  
de efluentes hospitalares: contributo para  
a remoção de fármacos**

**Dissertação de Mestrado  
Mestrado Integrado em Engenharia Civil**

**Trabalho efetuado sob a orientação do  
Professor Doutor António Armando Lima  
Sampaio Duarte**

**outubro de 2013**

## AGRADECIMENTOS

A presente dissertação simboliza o culminar de uma árdua etapa que reflete não só o meu empenho e dedicação, mas também a colaboração e apoio daqueles que contribuíram para a sua realização. Neste sentido, as palavras que aqui se seguem dirigem-se a todos que, de uma forma geral, cooperaram, direta ou indiretamente, para a concretização desta dissertação.

As primeiras palavras de agradecimento são para o meu orientador científico - o Professor Doutor António Armando de Lima Sampaio Duarte, pela oportunidade de me ter lançado este desafio, pelo seu acompanhamento, transmissão de conhecimentos científicos, incentivo e constante cordialidade. Quero também deixar um agradecimento especial à Professora Doutora Maria Teresa Pessoa Amorim pela simpatia, colaboração e prestabilidade nesta reta final.

Cabe ainda um reconhecido agradecimento à Universidade do Minho, nomeadamente aos Departamentos de Engenharia Civil e de Engenharia Têxtil pelo equipamento laboratorial e materiais disponibilizados, e a todos os membros dos Conselhos de Administração das Unidades Hospitalares que autorizaram e colaboraram no preenchimento de um inquérito por questionário. Retribuo de modo equivalente ao INFARMED, INE, à APA, Câmara Municipal de Braga e à AGERE pela troca de informação e fornecimento de dados.

Agradeço igualmente à Eng.<sup>a</sup> Manuela Álvares do Hospital Pedro Híspero, em Matosinhos, pela sua simpatia, recetividade e disponibilidade para esclarecer o âmbito e objetivos dum projeto de investigação pioneiro, que aí se encontra em curso sob a responsabilidade do Eng.<sup>o</sup> Nuno Gomes.

Quero também dirigir uma palavra de carinho aos meus pais, pelo caloroso e incansável apoio, e aos restantes familiares pela forma como souberam compreender as minhas prolongadas ausências.

Não poderia terminar sem prestar uma palavra final de apreço a todos os meus amigos, não frisando nenhum nome em particular, pois seria penoso para mim cair no esquecimento de mencionar algum. Congratulo ainda os demais colegas de curso, por algumas vivências partilhadas nesta caminhada e por proporcionarem momentos de descontração.



## RESUMO

O funcionamento das atividades hospitalares origina o consumo de grandes quantidades de água e medicamentos, produzindo efluentes com características específicas que são normalmente descarregados, sem nenhum pré-tratamento, na rede pública de drenagem de águas residuais, contribuindo para o incremento de micropoluentes emergentes (ME) presentes nas águas residuais urbanas. A remoção da maioria dos ME nas ETAR convencionais é incompleta e a sua introdução no ambiente representa um risco latente para os ecossistemas, pelo seu carácter de bioacumulação e persistência, já que podem causar resistência nas populações de bactérias, constituindo um problema de saúde pública que urge abordar holisticamente. Atendendo à importância crescente desta problemática, o presente trabalho de investigação assenta em dois vetores distintos. Por um lado, caracteriza a situação atual dos sistemas de pré-tratamento dos hospitais portugueses, de modo a obter um conhecimento mais detalhado da realidade e com isso uma melhor perceção do potencial risco ambiental. Por outro, avalia, à escala laboratorial, a eficiência da aplicação de processos de oxidação avançada (POA) na remoção do antibiótico oxitetraciclina (OTC), baseada na fotocatalise heterogénea (FH) com dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) suspenso. O levantamento das características das instalações existentes nos hospitais portugueses foi realizado por intermédio de um inquérito por questionário. Os ensaios laboratoriais avaliaram a degradação da OTC em diferentes soluções aquosas (águas destilada e de abastecimento) e condições de ensaio (concentração de  $\text{TiO}_2$ , tempo de reação, exposição às radiações da lâmpada UV e solar). A determinação da concentração da OTC foi realizada por espectrometria UV-visível. A toxicidade do fármaco e dos subprodutos da oxidação foi também avaliada.

Os resultados obtidos indicaram que 38% da amostra respondente dispõem de pré-tratamento, sendo esta uma realidade verificada, sobretudo, em hospitais de construção mais recente. A melhor eficiência de degradação de OTC foi de 96% obtida nos ensaios de fotocatalise ( $[\text{TiO}_2] = 50 \text{ mg/L}$ ) sob radiação da lâmpada UV e para um tempo de exposição de 60 minutos. Os testes de toxicidade realizados mostraram que as soluções resultantes do tratamento por FH com  $\text{TiO}_2$  suspenso não induzem toxicidade na água.

**PALAVRAS-CHAVE:** efluentes hospitalares; risco ambiental; micropoluentes emergentes; fotocatalise heterogénea; dióxido de titânio; oxitetraciclina.



## ABSTRACT

The activities that take place in hospitals originates the consumption of large amounts of water and pharmaceuticals, producing effluents with specific features that are normally discharged, without pretreatment, in public sewer network contributing to the increase of emerging micropoluentes (EM) in urban wastewater. The micropollutants removal in conventional wastewater treatment plants (WWTP) is incomplete and your introduction into the environment represents a latent risk, due your character of bioaccumulation and persistence, since can cause resistance in bacterial populations, composing a public health problem that must be analyzed holistically. According to the crescent importance of this problematic, the present research work is divided into two distinct vectors. On the one hand, it characterizes the current situation of pretreatment systems existing in Portuguese hospitals, in order to obtain a more detailed knowledge of reality and thus a better perception of the potential environmental risk. On the other hand, it assesses the efficiency of implementation of advanced oxidation processes (AOP) for the antibiotic oxytetracycline (OTC) removal, based on heterogeneous photocatalysis (HP) using titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) suspended. The survey of the characteristics of existing facilities in Portuguese hospitals has been achieved through an inquest. Laboratory tests evaluated the degradation of OTC in different aqueous solutions (distilled and supply water) and the conditions (concentration of  $\text{TiO}_2$ , exposure under UV lamp and solar radiations). The concentration determination of OTC was reached through UV-visible spectroscopy. The toxicity of the OTC and byproducts of advanced oxidation process was also evaluated. The results indicated that 38 % respondent sample has pretreatment, which is a verified reality, especially in hospitals of more recent construction. The best degradation efficiency of OTC was 96% obtained in photocatalysis tests under irradiation of UV light and an exposure time of 60 minutes. The toxicity tests carried out showed that resulting solutions oxidation by treatment with HP  $\text{TiO}_2$  suspended do not induce toxicity in water.

**KEYWORDS:** hospital effluents; environmental risk; emerging micropollutants; heterogeneous photocatalysis; titanium dioxide; oxytetracycline.



# ÍNDICE GERAL

<b>AGRADECIMENTOS .....</b>	<b>iii</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>v</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>vii</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS .....</b>	<b>xiii</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS.....</b>	<b>xv</b>
<b>NOMENCLATURA.....</b>	<b>xvii</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1. Enquadramento e relevância do tema .....	3
1.2. Objetivos.....	5
1.3. Organização da dissertação.....	6
<b>2. REVISÃO DO ESTADO DA ARTE.....</b>	<b>9</b>
2.1. Generalidades .....	11
2.1.1. Presença de micropoluentes no ambiente .....	11
2.1.2. Riscos associados à presença de micropoluentes no ambiente .....	16
2.2. Gestão de efluentes hospitalares: uma questão emergente .....	17
2.2.1. Consumos de água e medicamentos nos hospitais.....	17
2.2.2. Classificação e caracterização.....	19
2.2.3. Cenários de (pré-)tratamento e descarga.....	21
2.2.4. Casos de estudo.....	23
2.2.5. Enquadramento legislativo.....	30
2.3. Processos de remoção de micropoluentes em ETAR .....	33
2.3.1. Tratamento convencional.....	33
2.3.2. Tratamento avançado: processos de oxidação .....	36
2.4. Métodos de avaliação da toxicidade .....	41

<b>3. METODOLOGIA DE INVESTIGAÇÃO .....</b>	<b>47</b>
3.1. Introdução .....	49
3.2. Inquérito por questionário.....	50
3.2.1. Instrumento .....	50
3.2.2. Procedimento de envio.....	52
3.2.3. Universo de amostragem.....	53
3.2.4. Recolha e tratamento de dados .....	55
3.2.5. Limitações do estudo .....	55
3.3. Ensaio laboratoriais .....	55
3.3.1. Equipamento laboratorial.....	55
3.3.2. Reagentes utilizados.....	58
3.3.3. Determinação das curvas de calibração .....	59
3.3.4. Ensaio de fotodegradação da OTC .....	60
3.3.4.1. Cenários de análise .....	61
3.3.4.2. Cinéticas de fotodegradação.....	62
3.3.4.3. Quantidade de energia acumulada.....	63
3.3.4.4. Eficiência de remoção .....	64
3.3.5. Ensaio de toxicidade: fármaco e subprodutos da sua oxidação .....	65
<b>4. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DE RESULTADOS .....</b>	<b>67</b>
4.1. Resultados dos inquéritos .....	69
4.1.1. Dimensão da amostra.....	69
4.1.2. Estimativa dos consumos de água e de medicamentos.....	70
4.1.3. Características conceptuais das redes de drenagem.....	72
4.1.4. Medição de caudal e controlo de qualidade do efluente .....	74
4.1.5. Pré-tratamento e descarga de efluentes.....	77
4.2. Resultados dos ensaios laboratoriais .....	80
4.2.1. Espectro de absorção da OTC e curva de calibração.....	80
4.2.2. Degradação da OTC por fotólise .....	82

4.2.3.	Degradação da OTC por fotocatalise com TiO <sub>2</sub> suspenso .....	86
4.2.4.	Determinação de indicadores de toxicidade .....	91
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÕES E DESENVOLVIMENTOS FUTUROS .....</b>	<b>95</b>
5.1.	Conclusões .....	97
5.2.	Desenvolvimentos futuros .....	100
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>103</b>
	<b>ANEXO I -</b> Questionário enviado às UH da região Norte .....	119
	<b>ANEXO II -</b> Lista das unidades hospitalares inquiridas.....	125
	<b>ANEXO III -</b> Tabelas de registo das medições das radículas de sementes para cálculo da percentagem de inibição .....	129



## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Visão integrada do problema relacionado com a descarga de EH. ....	5
<b>Figura 2</b> - Mecanismos de distribuição, transformação e acumulação de ME em águas superficiais. ....	15
<b>Figura 3</b> - Consumo de água em hospitais em função do número de camas. ....	17
<b>Figura 4</b> - Cenários possíveis de (pré-)tratamento e descarga de EH. ....	22
<b>Figura 5</b> - Classificação dos processos de oxidação avançada. ....	37
<b>Figura 6</b> - Paralelismo entre toxicologia e ecotoxicologia. ....	42
<b>Figura 7</b> - Esquema representativo das componentes do reator UV. ....	56
<b>Figura 8</b> - Ilustração das componentes do sistema do reator UV, do sistema de refrigeração e o dispositivo que aciona a lâmpada UV. ....	57
<b>Figura 9</b> - Ilustração do procedimento de preparação do bioensaio. ....	65
<b>Figura 10</b> - Germinação das sementes <i>Lactuca Sativa</i> após 72 h de incubação. ....	66
<b>Figura 11</b> - Número de questionários enviados e recebidos. ....	69
<b>Figura 12</b> - Questionários respondidos por tipo/modalidade do hospital. ....	70
<b>Figura 13</b> - Consumo de água e número de camas por tipo/modalidade do hospital. ....	71
<b>Figura 14</b> - Tipos de redes de drenagem separativas presentes nas UH. ....	73
<b>Figura 15</b> - Tipos de redes de drenagem separativas por tipo/modalidade do hospital. ...	73
<b>Figura 16</b> - Medição dos caudais descarregados. ....	74
<b>Figura 17</b> - Número de hospitais que realizam análises ao efluente. ....	75
<b>Figura 18</b> - Periodicidade das análises realizadas aos diversos parâmetros de qualidade monitorizados. ....	76
<b>Figura 19</b> - Hospitais com e sem sistemas de pré-tratamento de efluentes. ....	77
<b>Figura 20</b> - Hospitais com e sem sistemas de pré-tratamento em função da década de entrada em funcionamento. ....	78
<b>Figura 21</b> - Tipologia dos hospitais com sistemas de pré-tratamento de efluentes. ....	79
<b>Figura 22</b> - Níveis de tratamento aplicados nos efluentes das UH. ....	79
<b>Figura 23</b> - Espectro de absorção da OTC para duas soluções aquosas distintas. ....	81
<b>Figura 24</b> - Curvas de calibração em função do comprimento de onda. ....	82
<b>Figura 25</b> - Perfil de remoção de [OTC] <sub>0</sub> =20 mg/L sob radiação da lâmpada UV. ....	83
<b>Figura 26</b> - Perfil de remoção de [OTC] <sub>0</sub> =20 mg/L sob radiação solar. ....	83

<b>Figura 27</b> - Aspeto das soluções de $[OTC]_0=20$ mg/L preparadas com água de abastecimento (E12) e com água destilada (E11). .....	85
<b>Figura 28</b> - Perfil de evolução do rácio $C/C_0$ em função da quantidade energia solar (450-950 nm) acumulada por litro de água - fotólise. ....	85
<b>Figura 29</b> - Perfil de remoção de OTC por fotocatalise sob radiação da lâmpada UV. ...	86
<b>Figura 30</b> - Perfil de remoção de OTC por fotocatalise sob radiação solar. ....	88
<b>Figura 31</b> - Aspeto das soluções preparadas com água destilada (E9 e E8) e com água de abastecimento (E7 e E6). ....	89
<b>Figura 32</b> - Perfil de evolução do rácio $C/C_0$ em função da quantidade energia solar (450-950 nm) acumulada por litro de água – fotocatalise heterogénea com $TiO_2$ . ....	91
<b>Figura 33</b> - Determinação do parâmetro $DI_{50}$ dos ensaios E6 e E7, no instante inicial. ..	93

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Produtos farmacêuticos detetados em matrizes de água superficial. ....	12
<b>Tabela 2</b> - Produtos farmacêuticos detetados em águas superficiais portuguesas. ....	14
<b>Tabela 3</b> - Principais classes de compostos químicos usados em hospitais. ....	18
<b>Tabela 4</b> - Concentração média de macropoluentes presentes em efluentes hospitalares e urbanos. ....	20
<b>Tabela 5</b> - Concentração média de micropoluentes presentes efluentes hospitalares e urbanos. ....	21
<b>Tabela 6</b> - Resumo dos principais resultados (concentrações, listas de substâncias prioritárias e eficiências de remoção) obtidos no estudo realizado em Portugal. ....	24
<b>Tabela 7</b> - Resumo dos principais resultados (concentrações e listas de substâncias prioritárias) obtidos no estudo realizado em Itália. ....	26
<b>Tabela 8</b> - Lista de substâncias prioritárias estabelecidas nos Hospitais de Lyon, em França. ....	27
<b>Tabela 9</b> - Concentrações máximas dos compostos detetados nos EH e suas eficiências médias de remoção nas ETAR, na China. ....	28
<b>Tabela 10</b> - Concentrações máximas dos compostos detetados nos EH, ETAR e meio hídrico, em Taiwan. ....	29
<b>Tabela 11</b> - Concentrações máximas dos compostos detetados nos EH e na respetiva ETAR, nos EUA. ....	30
<b>Tabela 12</b> - Síntese de produtos farmacêuticos removidos por POA. ....	37
<b>Tabela 13</b> - Espécies de organismos-teste utilizados em ensaios ecotoxicológicos. ....	44
<b>Tabela 14</b> - Classificação das UH quanto à tipologia. ....	53
<b>Tabela 15</b> - Número de UH existentes em Portugal no ano 2010. ....	54
<b>Tabela 16</b> - Equipamento diverso utilizado na realização e controlo dos ensaios de degradação de OTC. ....	58
<b>Tabela 17</b> - Características químicas do cloridrato de oxitetraciclina. ....	59
<b>Tabela 18</b> - Valores das concentrações de OTC utilizadas na curva de calibração. ....	60
<b>Tabela 19</b> - Caracterização das condições dos ensaios realizados (cenários). ....	62
<b>Tabela 20</b> - Caracterização da degradação de OTC nos ensaios de fotólise. ....	84
<b>Tabela 21</b> - Caracterização da degradação de OTC nos ensaios de fotocátalise sob radiação da lâmpada UV. ....	88

<b>Tabela 22</b> - Caracterização da degradação de OTC ao longo do tempo por fotocatalise sob radiação solar.....	90
<b>Tabela 23</b> - Percentagem de inibição registadas antes e após a foto-oxidação com TiO <sub>2</sub> suspenso.....	92

## NOMENCLATURA

<b>ARS</b>	Administração regional de saúde
<b>CBO<sub>5</sub></b>	Carência bioquímica de oxigênio a 20°C, ao fim de 5 dias
<b>CQO</b>	Carência química de oxigênio
<b>DE</b>	Desregulador endócrino
<b>DGIES</b>	Direção Geral das Instalações e Equipamentos da Saúde
<b>DI<sub>50</sub></b>	Dose que causa inibição a 50% dos organismos em teste
<b>EH</b>	Efluente hospitalar
<b>ETA</b>	Estação de tratamento de água
<b>ETAR</b>	Estação de tratamento de águas residuais
<b>FH</b>	Fotocatálise heterogênea
<b>K<sub>aap</sub></b>	Constante de velocidade aparente de reação
<b>INE</b>	Instituto Nacional de Estatística
<b>MBR</b>	Biorreatores de membrana
<b>ME</b>	Micropoluentes emergentes
<b>OTC</b>	Oxitetraciclina
<b>PCE</b>	Poluentes e contaminantes emergentes
<b>pH</b>	Concentração hidrogeniônica
<b>POA</b>	Processos de oxidação avançada
<b>PPcP</b>	Produtos de cuidado e higiene pessoal
<b>QR</b>	Quociente de risco
<b>r<sub>0</sub></b>	Taxa inicial de foto-oxidação
<b>SNS</b>	Sistema Nacional de Saúde
<b>SST</b>	Sólidos suspensos totais
<b>TiO<sub>2</sub></b>	Dióxido de titânio
<b>UH</b>	Unidade hospitalar
<b>VLE</b>	Valor limite de emissão
<b>λ</b>	Comprimento de onda



# **CAPÍTULO 1**

---

## **Introdução**



## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Enquadramento e relevância do tema

Nos últimos anos, a presença de micropoluentes emergentes (ME) no meio hídrico, tem sido alvo de uma profunda investigação por parte da comunidade científica, uma vez que podem representar um risco acrescido para a saúde humana e para o ambiente. O contacto dos ME com o meio ambiente pode resultar em efeitos negativos sobre o balanço biológico dos ecossistemas aquáticos, causando desequilíbrios em diferentes níveis tróficos e até representarem risco para a saúde pública, se existirem linhagens multirresistentes de antibióticos (Le Corre *et al.*, 2012; Kümmerer, 2001).

A principal característica dos ME é que não precisam persistir no meio ambiente para causar efeitos negativos, dado que a sua elevada taxa de transformação pode compensar a sua contínua introdução no ambiente (Barceló, 2003). Na maioria dos casos, os ME correspondem a substâncias não regulamentadas, que devem ser candidatos a legislação futura, principalmente em países onde a reutilização de águas residuais começa a ser uma prática comum (Le Corre *et al.*, 2012; Verlicchi *et al.*, 2012a).

As principais fontes de poluição responsáveis pela emissão de ME resultam de atividades antrópicas e podem ser divididas em pontuais, como por exemplo, descargas de estações de tratamento de águas residuais (ETAR), de indústrias, de hospitais, ou difusas, como é o caso da agricultura, aquicultura, pecuária (Thomaidis *et al.*, 2012; Santos *et al.*, 2010).

Os estudos voltados para os efluentes hospitalares (EH) ainda são escassos. Porém, as investigações já dedicadas a este tema consideram os hospitais uma das principais fontes de poluição, por descarregarem efluentes com um elevado impacto nas redes públicas de drenagem de águas residuais e que, por sua vez, para encaminhados para as ETAR (Santos *et al.*, 2013; Verlicchi *et al.*, 2012a; Verlicchi *et al.*, 2010a).

De facto, a especificidade das atividades existentes nas unidades hospitalares (UH) implicam o consumo de grandes quantidades de água e medicamentos. Após utilização profilática e/ou terapêutica, os produtos farmacêuticos são excretados, principalmente através da urina (cerca 55-80%) e de fezes, como um composto original inalterado ou sob

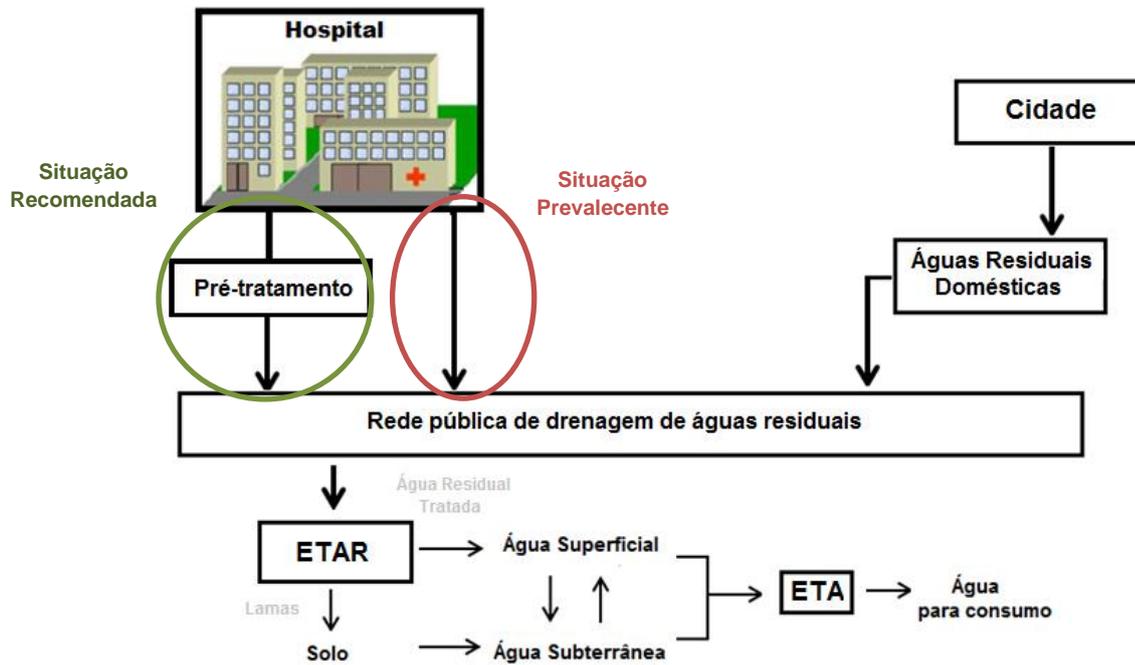
a forma de metabólitos (Santos *et al.*, 2010). Assim, os EH são caracterizados por apresentarem produtos farmacêuticos pertencentes a várias classes terapêuticas, tais como analgésicos, antibióticos, diuréticos, assim como agentes de contraste de raios-X, desinfetantes, entre outros (Verlicchi *et al.*, 2012a).

Os EH são muitas vezes equiparados a águas residuais domésticas e a sua descarga faz-se diretamente para a rede pública de drenagem de águas residuais, sem qualquer pré-tratamento, onde são tratados em conjunto com as águas residuais urbanas nas ETAR (Verlicchi *et al.*, 2010a). Esta prática tem sido questionada por muitos autores que sugerem a adoção de um tratamento específico destes efluentes antes da sua descarga na rede pública de drenagem (Verlicchi *et al.*, 2012a; Pauwels & Verstraete, 2006).

Esta recomendação é sugerida porque a maioria das ETAR foi projetada com o principal objetivo de eliminar macropoluentes (CBO<sub>5</sub>, CQO, SST, azoto, fósforo) e organismos microbiológicos que se apresentam em concentrações com uma ordem de grandeza de ppm. Os micropoluentes presentes nas águas residuais são detetados em concentrações bastante inferiores na gama dos ppb e ppt. O nível de concentração de micropoluentes e as suas propriedades físico-químicas são fatores que limitam a sua remoção nas ETAR (Verlicchi *et al.*, 2010a), tendo já sido comprovado que o tratamento biológico nas ETAR convencionais apenas promove uma degradação parcial destes compostos, fazendo com que surjam nos meios recetores (hídricos ou terrestres) (Klavarioti *et al.*, 2009; Pérez & Barceló, 2007).

Neste contexto, é importante investigar a ocorrência de produtos farmacêuticos presentes nos EH e estudar o seu impacto nas ETAR e no ambiente (cursos de água, solos, seres vivos) de modo a sustentar o desenvolvimento de técnicas específicas para o seu pré-tratamento, preservando o ambiente do impacto nocivo destes micropoluentes emergentes.

A **Figura 1** esquematiza uma visão integrada da problemática associada aos efeitos ambientais decorrentes da produção de EH, que está na base do tema objeto desta dissertação.



**Figura 1** - Visão integrada do problema relacionado com a descarga de EH.

## 1.2. Objetivos

Face ao prazo definido para a sua realização (quatro meses), o presente trabalho de investigação tem como objetivo principal estudar algumas das questões relevantes associadas ao risco ambiental da descarga de efluentes hospitalares, através de uma caracterização dos atuais sistemas de pré-tratamento dos hospitais portugueses, e avaliar a eficiência da aplicação de técnicas de oxidação avançada na remoção de um antibiótico (OTC), baseada na fotocatalise heterogénea com utilização de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) suspenso.

De modo a alcançar esse propósito, foram desenvolvidas várias tarefas visando os seguintes objetivos específicos:

- Realização duma pesquisa bibliográfica aprofundada, de modo a integrar os diferentes riscos ambientais associados à presença de micropoluentes no ambiente e a compilar os conhecimentos mais relevantes relativos aos métodos de tratamento alternativos para a sua remoção;

- Caracterização e levantamento da situação de referência portuguesa relativo à realização de pré-tratamento de efluentes hospitalares;
- Análise da fotodegradação de OTC à escala laboratorial por efeito das radiações da lâmpada UV e solar, com e sem contributo das partículas de TiO<sub>2</sub> suspenso e em soluções aquosas diferentes;
- Comparação das eficiências dos ensaios de fotólise e fotocatalise na remoção de OTC;
- Avaliação da toxicidade do fármaco (OTC) e dos subprodutos resultantes do processo avançado de oxidação utilizado.

### **1.3. Organização da dissertação**

A dissertação está organizada em cinco capítulos. O presente capítulo inclui uma breve introdução e exposição da relevância da problemática em estudo, sintetizando os objetivos geral e específicos que foram delineados neste trabalho de investigação, bem como a estrutura definida para a escrita deste documento.

No Capítulo 2 é apresentada uma síntese dos conteúdos obtidos como resultado da extensa revisão bibliográfica efetuada sobre o estado do conhecimento nesta temática. O primeiro subcapítulo refere-se à ocorrência e aos riscos associados à presença de micropoluentes no ambiente. De seguida, são caracterizados os EH e exposto um conjunto de estudos realizados em vários países, que têm como objetivo avaliar o impacto da descarga de efluentes hospitalares na rede pública de drenagem. No enquadramento legislativo do tema é sintetizado os principais projetos desenvolvidos por agências ambientais. As principais limitações dos métodos de tratamento convencionais para remoção de micropoluentes em ETAR são analisadas, assim como são pesquisados tratamentos alternativos, altamente promissores no tratamento de micropoluentes. Por fim, são apresentados métodos de avaliação da toxicidade.

O Capítulo 3 incide sobre a metodologia de investigação adotada constituída por duas partes principais: inquérito por questionário e ensaios laboratoriais. Na primeira parte é

descrito o questionário especialmente elaborado com o propósito de incluir o levantamento das características das instalações existentes nos hospitais portugueses, o procedimento utilizado para obtenção de respostas, o universo de amostragem, a recolha e tratamento de dados e as limitações deste estudo. A segunda parte refere-se aos procedimentos e meios necessários à execução dos ensaios laboratoriais. Deste modo, é mencionado a metodologia empregue para a elaboração das curvas de calibração absorvância vs. concentração de OTC, para os ensaios de fotodegradação de OTC (com e sem o contributo de  $\text{TiO}_2$  e sob as radiações da lâmpada UV e solar) e para os ensaios de toxicidade do fármaco e dos subprodutos da oxidação avançada. Neste capítulo são ainda descritos os equipamentos laboratoriais essenciais à realização dos ensaios e de medição de parâmetros, assim como os reagentes utilizados.

A apresentação e análise dos resultados podem ser consultadas no Capítulo 4, que se encontra dividido em dois subcapítulos referentes à apresentação dos resultados dos inquéritos e dos resultados dos ensaios laboratoriais efetuados. O primeiro subcapítulo apresenta a dimensão da amostra analisada, a estimativa dos consumos de água e medicamentos em meio hospitalar, as características conceptuais das redes de drenagem, a execução das práticas de medição de caudal e controlo de qualidade do efluente, assim como os pré-tratamentos existentes nas UH. O segundo subcapítulo apresenta as curvas de calibração, a análise dos resultados dos ensaios de degradação de OTC por fotólise e fotocátalise com  $\text{TiO}_2$  suspenso e, por fim, a determinação dos indicadores de toxicidade.

No Capítulo 5 são apresentadas as principais conclusões decorrentes da análise dos resultados e sugeridos alguns assuntos que poderão contribuir para uma melhor compreensão e desenvolvimento desta temática, em futuros trabalhos de investigação.

No final desta dissertação podem ser consultados, nos anexos, alguns detalhes relativos a aspetos referidos ao longo dos capítulos descritos.



## **CAPÍTULO 2**

---

### **Revisão do Estado da Arte**



## 2. REVISÃO DO ESTADO DA ARTE

### 2.1. Generalidades

Os ME são substâncias presentes em baixas concentrações em diversas matrizes ambientais. A definição de ME abrange uma vasta gama de compostos que são normalmente agrupados em classes, de acordo com o seu grupo químico, utilização e modo de ação:

- i) **Produtos farmacêuticos** – são substâncias ativas ou associação de substâncias que apresentam propriedades curativas ou preventivas de doenças em seres humanos ou dos seus sintomas. Podem ser utilizados ou administrada no ser humano com vista a estabelecer um diagnóstico médico exercer uma função farmacológica, imunológica ou metabólica, a restaurar, corrigir ou modificar funções fisiológicas.
- ii) **Desreguladores Endócrinos (DE)** – são substâncias químicas presentes no ambiente, capazes de se acumularem e quando ligadas a recetores endócrinos podem contaminar a cadeia alimentar, promovendo alterações na síntese, secreção, metabolismo ou ações hormonais de organismos.
- iii) **Produtos de cuidado e higiene pessoal (PPcP)** – são produtos diários de uso pessoal, característicos do estilo de vida moderno dos países desenvolvidos, como por exemplo cosméticos, perfumes, sabões, champôs, protetores solares, entre outros.

Os subcapítulos que se seguem descrevem a ocorrência destes micropoluentes no ambiente bem como os riscos associados à sua presença.

#### 2.1.1. Presença de micropoluentes no ambiente

A deteção de micropoluentes tem ocorrido em diferentes matrizes ambientais, nomeadamente em águas superficiais, subterrâneas, sedimentos e até em água para consumo humano, um pouco por todo o mundo (Jurado *et al.*, 2012; Monteiro & Boxall, 2010; Benotti *et al.*, 2009).

Na **Tabela 1** apresenta-se um resumo de alguns estudos realizados em diferentes países que relatam a ocorrência dos produtos farmacêuticos mais detetados em matrizes de água superficial.

**Tabela 1** - Produtos farmacêuticos detetados em matrizes de água superficial.

Referência Bibliográfica	Meio hídrico	Produto Farmacêutico	Concentração (ng/L)
(Calamari <i>et al.</i> , 2003)	Rio Po e Lambro (Itália)	<i>Ciprofloxacina</i>	14-26
		<i>Oxitetraciclina</i>	0,2-19
(Ferdig <i>et al.</i> , 2005)	Áustria	<i>Ofloxacina</i>	28
		<i>Ciprofloxacina</i>	28
(Brown <i>et al.</i> , 2006)	Rio Grande (Novo México, EUA)	<i>Sulfametoxazol</i>	300
(Lissemore <i>et al.</i> , 2006)	Rio Grande (Ontario, EUA)	<i>Eritromicina</i>	0,9-51
		<i>Sulfametoxazol</i>	0,3-9
		<i>Trimetoprim</i>	0,2-15
(Xu <i>et al.</i> , 2007)	Rio Pearl (Hong Kong)	<i>Ofloxacina</i>	20-110
		<i>Eritromicina</i>	420-640
		<i>Sulfametoxazol</i>	170-190
(Kreuzinger <i>et al.</i> , 2004)	Rio Taff e Ely (Reino Unido)	<i>Trimetoprim</i>	2-183
		<i>Sulfametoxazol</i>	0,5-4
		<i>Amoxicilina</i>	10-622
(Tamtam <i>et al.</i> , 2008)	Rio Sena (França)	<i>Sulfametoxazol</i>	40-140
		<i>Trimetoprim</i>	10-30
		<i>Ofloxacina</i>	30
(Feitosa- Felizzola & Chiron, 2009)	Rio Arc (França)	<i>Ciprofloxacina</i>	370-9660
		<i>Oxitetraciclina</i>	320-650
		<i>Carbamazepina</i>	450-6720
(Lin & Tsai, 2009)	Rios Sindian, Dahan, Gaoping (Taiwan)	<i>Sulfametoxazol</i>	10-200
		<i>Oxitetraciclina</i>	5-80
		<i>Tetraciclina</i>	4-30
(Watkinson <i>et al.</i> , 2009)	Queensland (Austrália)	<i>Amoxicilina</i>	200
		<i>Penicilina G. e V.</i>	10-250
		<i>Ciprofloxacina</i>	1300
		<i>Clorotetraciclina</i>	600
		<i>Oxitetraciclina</i>	100
		<i>Tetraciclina</i>	80
		<i>Sulfametoxazol</i>	2000
<i>Trimetoprim</i>	150		
(Yoon <i>et al.</i> , 2010)	Seul (Coreia do Sul)	<i>Sulfametoxazol</i>	0,3-61
		<i>Trimetoprim</i>	5-17
(Locatelli <i>et al.</i> , 2011)	Rio Atabaia (São Paulo, Brasil)	<i>Amoxicilina</i>	1284
		<i>Ciprofloxacina</i>	119
		<i>Sulfametoxazol</i>	106
		<i>Tetraciclina</i>	3
		<i>Trimetoprim</i>	484

Como se pode observar, a presença de produtos farmacêuticos no ambiente é cada vez mais um problema à escala global, que se agrava devido às suas múltiplas formas de aplicação e crescente utilização (Boxall, 2004).

Nos últimos anos têm sido realizados em Portugal alguns trabalhos de monitorização da presença de micropoluentes em águas superficiais, cujo âmbito e objetivos a seguir se sintetizam.

Madureira *et al.*, analisaram a presença e variação espaço-temporal de produtos farmacêuticos ao longo do rio Douro, desde a barragem de Crestuma até à Foz do rio, para avaliar as potenciais fontes de poluição, a fim de prever quais os riscos de poluição no ecossistema aquático e obter dados para a realização de estudos toxicológicos, tendo sido identificados e quantificados seis produtos farmacêuticos.

O antidepressivo *carbamazepina* foi o fármaco detetado com maior frequência e em maior concentração (178 ng/L). A distribuição espacial dos produtos farmacêuticos ao longo do estuário mostrou uma tendência geral de maiores concentrações na foz do rio Douro, que corresponde à parte jusante da área mais urbanizada. No entanto, também foram considerados como locais críticos alguns pontos localizados para montante, fortemente influenciados pela localização de algumas ETAR, pela descarga ilegal de efluentes e ainda pela afluência de rios com maior grau de poluição, como é o caso do rio Sousa. Nesse estudo concluíram que a contribuição individual dos níveis de concentração dos compostos detetados não causou efeitos agudos no ambiente aquático. Porém, a contribuição conjunta dos compostos detetados pode ser motivo de preocupação para avaliação de potenciais riscos ecotoxicológicos (Madureira *et al.*, 2010).

Outro estudo da mesma natureza mostrou a presença de estrógenos naturais no rio Douro, como *estrona* (112,9 ng/L) e o *17 $\alpha$ -etinilestradiol* (101,9 ng/L) alertando, também, para a necessidade de se realizarem estudos ecotoxicológicos, de modo a avaliar os possíveis efeitos dos DE na fauna local (Ribeiro *et al.*, 2009a). A presença de DE foi igualmente avaliada nas águas do rio Ave (Rocha *et al.*, 2013), no rio Leça (Rocha *et al.*, 2011), no rio Mondego (Ribeiro *et al.*, 2009b) e no rio Sado (Ribeiro *et al.*, 2009c).

Um estudo-piloto sobre a ocorrência de *ibuprofeno* nos rios Douro, Minho, Ave, Lima, Leça e Tâmega mostrou concentrações máximas de *ibuprofeno* compreendidas entre 204-

723 ng/L, sendo a maior concentração referente a um ponto de amostragem localizado no rio Lima, devido uma descarga de água residual não tratada (Paíga *et al.*, 2013).

A presença de *paracetamol* foi detetada nos rios Ave e Leça em concentrações 170 e 250 ng/L (Santos *et al.*, 2013).

Na **Tabela 2** apresenta-se um resumo dos valores das concentrações máximas de produtos farmacêuticos detetados nos estudos anteriormente citados.

**Tabela 2** - Produtos farmacêuticos detetados em águas superficiais portuguesas.

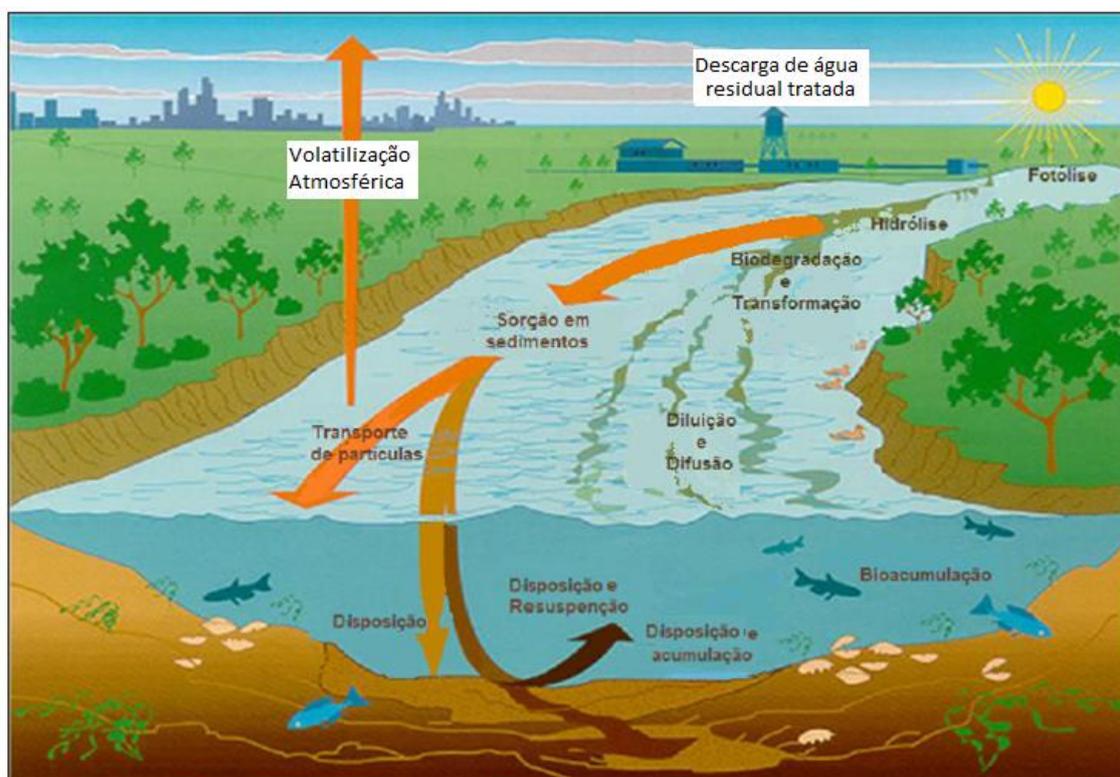
Referência Bibliográfica	Meio hídrico	Produto Farmacêutico	Concentração (ng/L)
(Paíga <i>et al.</i> , 2013)	Rio Douro	<i>Ibuprofeno</i>	232
	Rio Minho		204
	Rio Ave		343
	Rio Lima		723
	Rio Leça		256
	Rio Tâmega		359
(Madureira <i>et al.</i> , 2010)	Estuário do Douro	<i>Carbamazepina</i>	178
		<i>Diazepam</i>	3,65
		<i>Ácido fenofibríco</i>	70,3
		<i>Propranolol</i>	3,18
		<i>Trimethoprim</i>	15,7
(Ribeiro <i>et al.</i> , 2009a)	Estuário do Douro	<i>Estrona</i>	112,9
		<i>17<math>\alpha</math>-etinilestradiol</i>	101,9
(Santos <i>et al.</i> , 2013)	Rio Ave	<i>Paracetamol</i>	170
	Rio Leça		250

De uma forma geral, a concentração de produtos farmacêuticos no meio ambiente depende de vários fatores, entre os quais se destacam: a quantidade de produtos que são consumidos ou aplicados para os mais diversos fins; a fração excretada pelo homem para as águas residuais ou a fração excretada pelos animais para o solo; a incorreta eliminação dos medicamentos não utilizados ou fora do prazo; as características físico-químicas dos compostos; a remoção e/ou degradação dos compostos quer durante os processos de

tratamento nas ETAR, quer no meio ambiente; e a capacidade de diluição dos meios hídricos recetores (Laak *et al.*, 2010).

Para melhor entender a dinâmica dos processos de degradação, disposição e acumulação no meio ambiente, a **Figura 2** esquematiza os mecanismos de distribuição e transformação dos micropoluentes presentes em ambientes aquáticos. Deste modo, é possível observar processos bioquímicos como a fotólise, a hidrólise e a biodegradação.

A fotólise é a dissociação de moléculas orgânicas complexas por efeito da luz solar, enquanto a hidrólise ocorre quando há a uma reação química de quebra de moléculas devida à água. Por sua vez, a biodegradação ocorre por intermédio de uma comunidade microbiana capaz de metabolizar os compostos orgânicos, ou mesmo, biotransformá-los em compostos biologicamente ativos passíveis de desencadear efeitos deletérios. Como mecanismo de disposição e acumulação, tem-se a sorção em sedimentos, além do mecanismo de acumulação na biota. Por último, como processo de remoção pode-se citar a volatilização, que ocorre através da transferência de um composto a partir da fase aquosa para a atmosfera (Kümmerer, 2011).



**Figura 2** - Mecanismos de distribuição, transformação e acumulação de ME em águas superficiais.

### 2.1.2. Riscos associados à presença de micropoluentes no ambiente

A presença de micropoluentes no meio ambiente, mesmo em baixas concentrações (ppb e/ou ppt), poderá a curto ou longo prazo constituir um potencial risco tanto para os organismos aquáticos como para a saúde humana.

Os efluentes hospitalares contribuem para o incremento de ME na rede pública de drenagem de águas residuais que, em fim de linha, são encaminhados para as respetivas ETAR. A remoção de micropoluentes em ETAR com tratamentos biológicos convencionais não é considerada eficaz, uma vez que alguns compostos recalcitrantes são encontrados em águas residuais tratadas. Além disso, solos analisados já revelaram a presença de resíduos de antibióticos nos meses subsequentes à aplicação de estrume e/ou lamas de ETAR como fertilizantes (Jacobsen *et al.*, 2004). Este facto aponta para a possibilidade de contaminação por escoamento através dos solos e já despoletou ao desenvolvimento de estudos sobre a possível absorção de antibióticos a partir dos solos pelas plantas e avaliar o risco desta exposição na saúde humana (entrada destes compostos através da cadeia alimentar) (Kümmerer, 2009; Kumar *et al.*, 2005).

É ainda importante alertar para o facto de que nas ETA não há garantia que os micropoluentes sejam removidos, uma vez que já foram detetados em águas para consumo humano (Monteiro & Boxall, 2010; Benotti *et al.*, 2009). Muitos autores acreditam que de todos os ME, os antibióticos são aqueles que constituem um maior problema, uma vez que a sua emissão pode aumentar a ocorrência de microrganismos resistentes como *aeromonas*, *salmonella*, *escherichia* e *pseudomonas*. Esta situação necessita de ser controlada a fim de evitar uma situação de risco acrescido na saúde pública, no combate a infeções (Baquero *et al.*, 2008; Kümmerer, 2004).

As propriedades físico-químicas dos micropoluentes fazem com que estes tenham uma elevada tendência para a bioacumulação quando descarregados no meio hídrico. Esta acumulação na biota ocorre de forma lenta, por assimilação no tecido adiposo, que só é frequentemente notada depois de várias gerações, afetando deste modo a sustentabilidade populacional dos organismos aquáticos (Santos *et al.*, 2010).

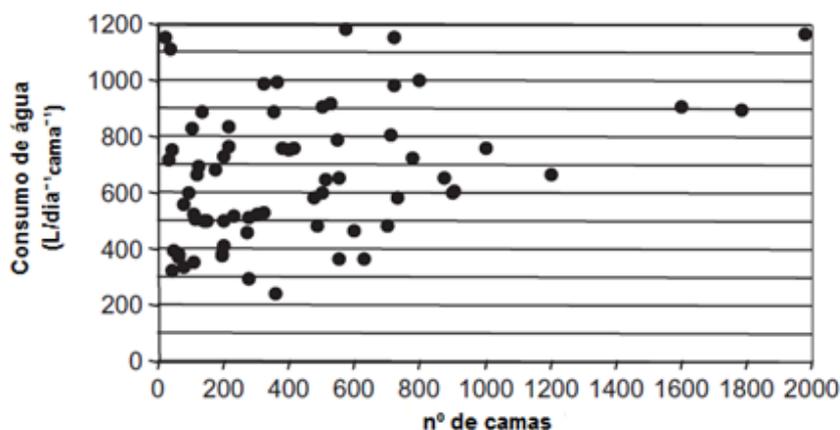
Tome-se como exemplo o caso dos DE que devido à sua grande variedade de substâncias ativas podem causar alterações a nível hormonal em algumas espécies de peixes e

anfíbios (Narvaez & Jiménez, 2012). A exposição direta a DE pode ser responsável por alterações fisiológicas incluindo, a feminização de peixes-machos, indução ao hermafroditismo, inibição no desenvolvimento das gónadas e diminuição da reprodução (Bögi *et al.*, 2003). Entre os vários efeitos provocados em humanos, descritos na literatura, os mais importantes incluem alterações na função reprodutiva, infertilidade e aumento na incidência de diferentes formas de cancro (Caliman & Gavrilescu, 2009). Não obstante, os efeitos que estas substâncias podem causar no meio ambiente ainda é um assunto controverso, que necessita de estudos mais detalhados.

## 2.2. Gestão de efluentes hospitalares: uma questão emergente

### 2.2.1. Consumos de água e medicamentos nos hospitais

Do ponto de vista quantitativo, as atividades desenvolvidas nas unidades hospitalares consomem um volume diário de água muito significativo, dependendo dos serviços, das valências e das políticas de gestão ambiental que aí são praticadas. Em geral, o consumo de água é superior em hospitais do que em serviços comerciais, institucionais ou de lazer (Verlicchi *et al.*, 2010a). A **Figura 3** mostra valores do consumo de água em diferentes hospitais, verificando-se que não há uma relação clara entre o consumo de água, expresso em  $L/dia^{-1}cama^{-1}$ , e a dimensão do hospital, isto é, o número de camas existentes (Verlicchi *et al.*, 2010a). Geralmente, os valores admitidos para os hospitais de países desenvolvidos variam entre 400 a 1220  $L/dia^{-1}cama^{-1}$  (CCLIN, 1999; Deloffre-Bonnamour, 1995).



**Figura 3** - Consumo de água em hospitais em função do número de camas.

O consumo de água em meio hospitalar sofre flutuações quer diárias, com picos durante as 8h e as 16h e pontos baixos entre a 1h e as 8h, quer anuais, com maior consumo nos meses de maior calor (Boillot et al., 2008; Joss et al., 2005; Mohee, 2005).

Por sua vez, o consumo de medicamentos pode variar durante o ano, em função das doenças predominantes, da atividade hospitalar, de mudanças na quantidade e qualidade dos medicamentos usados, devido à implementação de novas legislações, à introdução de substâncias farmacêuticas ativas e substituição de outras. Além disso, o consumo de medicamentos também pode variar de país para país (Schuster *et al.*, 2008). As principais classes de compostos utilizados nos hospitais, para fins terapêuticos ou de diagnósticos, são apresentadas na **Tabela 3** (Schuster *et al.*, 2008; Ternes & Joss, 2006; Kümmerer, 2001).

**Tabela 3** - Principais classes de compostos químicos usados em hospitais.

<b>Compostos</b>	<b>Exemplos</b>
Antibióticos	<i>Cefazolina, clortetraciclina, ciprofloxacina, doxiciclina, eritromicina, lincomicina, norfloxacina, ofloxacina, oxitetraciclina, penicillina, sulfametoxazol, tetraciclina, trimetoprim</i>
Analgésicos/Antinflamatórios	<i>Codeína, diclofenaco, dipirona, ibuprofeno, indometacina, cetoprofeno, ácido mefenâmico, naproxeno, paracetamol, propifenazona, ácido salicílico</i>
Citostáticos	<i>5-Fluorouracil, ifosfamida</i>
Anestésicos	<i>Propofol</i>
Desinfetantes	<i>Triclosan, glutaraldeído</i>
Meios de contraste iodizados	<i>Iopromida, iopamidol</i>
Antidepressivos, anticonvulsivantes	<i>Carbamazepina, gabapentina, fenitoína, ácido valpróico</i>
Anti-histamínicos	<i>Ranitidine, cimetidine</i>
Anti-hipertensivos	<i>Diltiazem</i>
Antidiabéticos	<i>Glibenclamida</i>
$\beta$ -bloqueadores	<i>Atenolol, metoprolol, propranolol, solatolol</i>
Hormonas	<i>17 b-Estradiol, estriol, estrona, etinilestradiol</i>
Diuréticos	<i>Furosemida, hidroclorotiazida</i>
Reguladores de Lípidos	<i>Atorvastatina, bezafibrato, ácido clofíbrico, gemfibrozil, pravastatina</i>
Estimulantes	<i>Cafeína</i>
Fragâncias	<i>Tonalide, galoxolide</i>

### 2.2.2. Classificação e caracterização

As águas residuais hospitalares são essencialmente provenientes do metabolismo humano e das atividades hospitalares, podendo ser divididas em domésticas, poluídas e infetadas. As águas residuais domésticas são todas as que são produzidas nas zonas de *Serviços de Apoio*, nomeadamente *Serviços Administrativos*, *Conselho de Administração*, *Bares e Refeitório*, etc. As águas residuais poluídas, incluem todos os efluentes onde é comum o aparecimento de compostos químicos em concentrações elevadas, nomeadamente  *gorduras, metais, etc.*, que altera significativamente as características típicas de um efluente doméstico, obrigando à aplicação de tratamentos físicos e/ou químicos específicos. As águas residuais infetadas, incluem todos os efluentes onde existem componentes biológicos e/ou microbiológicos, que alteram significativamente as características típicas de um efluente doméstico, tais como restos de sangue e outros fluidos orgânicos, podendo existir quantidades significativas de microrganismos patogénicos, nomeadamente espécies multirresistentes (Santos *et al.*, 2005).

A quantidade de água residual produzida em hospitais depende de diferentes fatores, tais como: número de camas, serviços prestados, número e tipo de especialidades oferecidas e políticas de gestão ambiental da instituição (Verlicchi *et al.*, 2010a). Os principais setores envolvidos na emissão de efluentes que requerem mais cuidados são os laboratórios de análises clínicas, a radioterapia, a quimioterapia, a lavandaria e as unidades de cuidados intensivos (Machado *et al.*, 2007).

Verlicchi *et al.* resumiram os macropoluentes presentes em efluentes de hospitais de diferentes capacidades - 60 a 900 camas - e países - França, Turquia, Índia, Irão, Itália, Tailândia, Canadá e Grécia. Avaliaram parâmetros como a CBO<sub>5</sub>, CQO, SST, pH, fósforo total, cloretos, *Escherichia coli*, coliformes fecais e totais e compararam as suas concentrações com os valores médios presentes em efluentes urbanos. As concentrações de CBO<sub>5</sub>, CQO e SST dos efluentes hospitalares foram 2 a 3 vezes superiores às das águas residuais urbanas. Os restantes parâmetros apresentaram concentrações médias da mesma grandeza, à exceção da dos cloretos que se mostraram 4 vezes superior no caso dos efluentes hospitalares (**Tabela 4**) (Verlicchi *et al.*, 2010a).

**Tabela 4** - Concentração média de macropoluentes presentes em efluentes hospitalares e urbanos.

Parâmetro	Efluente Hospitalar	Efluente Urbano
CBO5 (mg/L)	200	90
CQO (mg/L)	500	170
SST (mg/L)	160	60
pH	8	7,5
Potencial Redox	890	100
Azoto Kjeldahl (mg/L)	33	-
Fósforo Total (mg/L)	4	7
Óleos e gorduras (mg/L)	25	75
Cloretos (mg/L)	200	50
Surfatantes (mg/L)	4,5	5
E. Coli (MPN/100 mL)	10 <sup>4</sup>	10 <sup>5</sup>
Coliformes Fecais (MPN/100 mL)	10 <sup>5</sup>	10 <sup>7</sup>
Coliformes Totais (MPN/100 mL)	10 <sup>6</sup>	10 <sup>8</sup>

Porém, a maior distinção entre os efluentes hospitalares e os urbanos deve-se, inevitavelmente, à presença quer de micropoluentes resultantes das atividades laboratoriais, de diagnóstico, terapêutica e de pesquisa, quer à de medicamentos eliminados pelo metabolismo dos pacientes durante os tratamentos (Verlicchi *et al.*, 2010a; Kümmerer *et al.*, 1999).

No mesmo estudo, Verlicchi *et al.* resumiram as concentrações de medicamentos e outros poluentes emergentes em efluentes hospitalares e urbanos. Segundo estes autores, para os diversos compostos analisados, as concentrações e os intervalos de variação foram mais elevados nos efluentes hospitalares do que nos urbanos. Os compostos detetados em concentrações mais altas nos efluentes hospitalares foram: *paracetamol* (analgésico), *ciprofloxacina*, *eritromicina* e *sulfametoxazol* (antibióticos). É importante referir que as substâncias ativas presentes nos efluentes hospitalares são indicadores da variabilidade, do tipo e da quantidade de medicamentos administrados nos hospitais (Verlicchi *et al.*, 2010a).

A **Tabela 5** apresenta as concentrações médias para as diferentes classes terapêuticas em ambos os efluentes. Pode-se constatar que as concentrações médias nos efluentes hospitalares são cerca de 2 a 150 vezes maiores do que as concentrações médias nos efluentes urbanos.

**Tabela 5** - Concentração média de micropoluentes presentes efluentes hospitalares e urbanos.

<b>Classe Terapêutica</b>	<b>Efluente Hospitalar (µg/L)</b>	<b>Efluente Urbano (µg/L)</b>
Analgésicos	100	11,9
Antibióticos	11	1,17
Citostáticos	24	2,97
β-Bloqueadores	5,9	3,21
Hormonas	0,16	0,1
Meios de contraste iodados	1008	6,99
Compostos orgânicos halogenados	1371	150
Gadolinio	32	0,7
Platina	13	0,155
Mercúrio	1,65	0,54

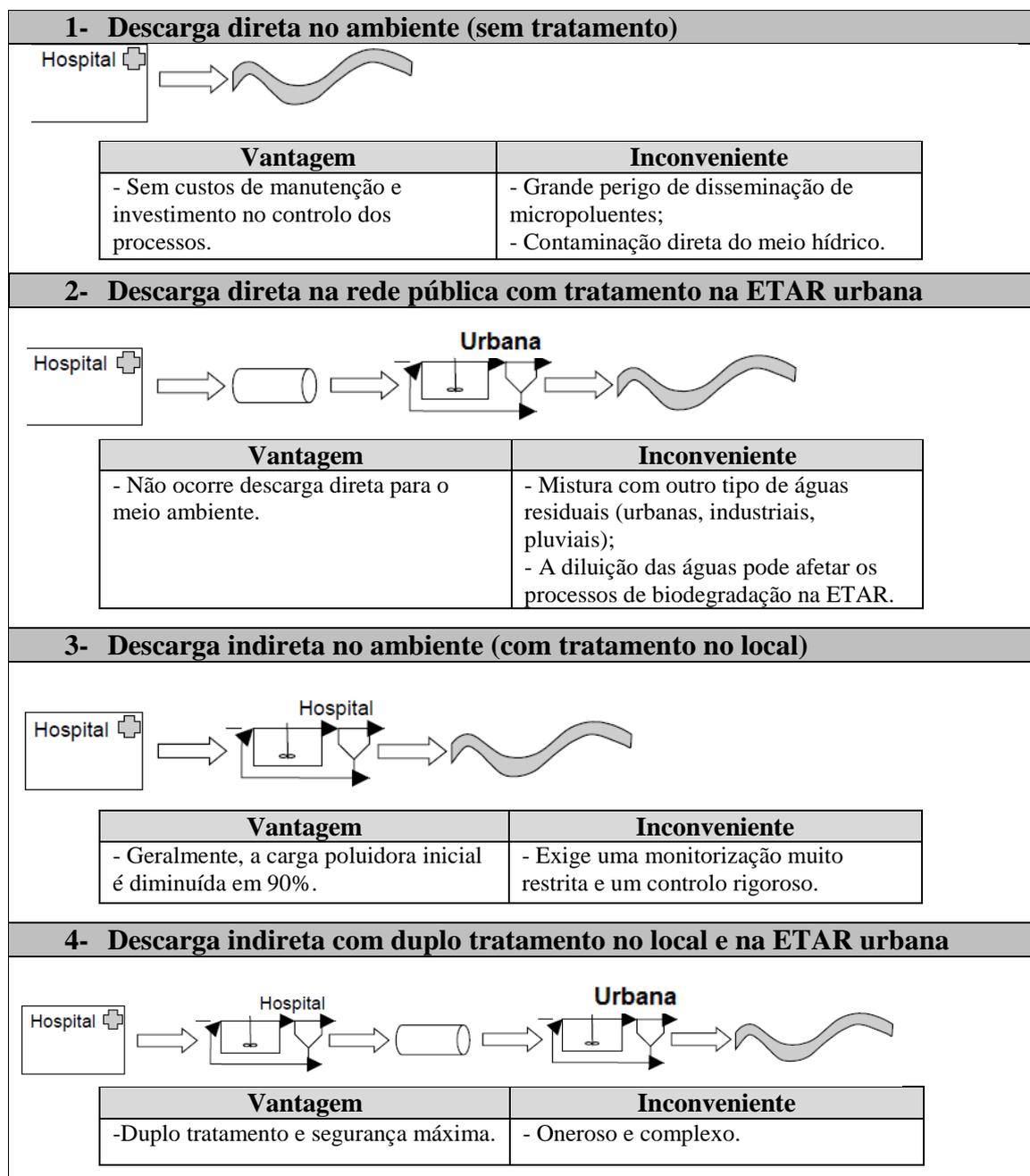
### 2.2.3. Cenários de (pré-)tratamento e descarga

Tendo em conta as características acima mencionadas, as águas residuais hospitalares devem ser consideradas descargas ambientalmente críticas e o seu tratamento deve ser corretamente planeado.

As descargas podem ser classificadas em diretas ou indiretas. Caso a descarga seja feita sem pré-tratamento é designada de descarga direta, e indireta se existir uma unidade de tratamento. Para ambos os casos, a descarga pode ser realizada para a rede pública de drenagem de águas residuais ou para um meio hídrico. Por sua vez, o tratamento das águas residuais pode ser centralizado (no local), descentralizado (na ETAR) ou duplo (no local e na ETAR).

Deste modo, foram definidos quatro cenários possíveis para caracterizar o tratamento e a descarga de EH: (1) descarga direta no ambiente, (2) descarga direta na rede pública de drenagem e tratamento na ETAR urbana, (3) descarga indireta com tratamento centralizado e, finalmente, (4) descarga indireta com duplo tratamento (Pauwels & Verstraete, 2006).

A **Figura 4** esquematiza esses quatro cenários, sintetizando-se as respectivas vantagens e inconvenientes que lhe estão associadas.



**Figura 4** - Cenários possíveis de (pré-)tratamento e descarga de EH.

Geralmente, os EH são diretamente descarregados na rede pública de drenagem de águas residuais, sendo tratados em conjunto com as águas residuais domésticas na ETAR urbana (cenário 2). Esta prática tem sido questionada por alguns autores, que sugerem a adoção de um pré-tratamento específico antes de os EH serem descarregados na rede pública (Verlicchi *et al.*, 2012a; Verlicchi *et al.*, 2010b; Pauwels & Verstraete, 2006).

Esta abordagem tem a vantagem de evitar a diluição dos EH com as águas residuais urbanas, pois a sua junção pode resultar na inibição da biomassa e na redução da eficiência do tratamento secundário das ETAR. Além disso, evitam-se fugas de micropoluentes para o ambiente devido a deficiências de estanqueidade na rede de saneamento (Kovalova *et al.*, 2012) e a potencial disseminação de bactérias resistentes a múltiplos antibióticos (Kümmerer, 2009). Assim, o cenário (3) poderia constituir uma boa solução para o tratamento de EH, uma vez que uma tecnologia promissora em pequena escala, pode ter maior eficiência e benefícios ambientais do que uma tecnologia convencional em grande escala. O cenário (4) é o que mais minimiza o risco ambiental por apresentar duplo tratamento, no entanto, acarreta elevados custos de investimento e manutenção, podendo não ter um benefício proporcional.

#### **2.2.4. Casos de estudo**

De modo a integrar os riscos ambientais associados à descarga de efluentes hospitalares foram analisados, individualmente, alguns estudos de monitorização de EH publicados nos últimos, e realizados em hospitais de países como Portugal, Itália, França, China, Índia e EUA. Nesse sentido, este subcapítulo visa não só descrever quais são os micropoluentes presentes nos EH (maior frequência de deteção e concentração), como também avaliar o impacto destes nas ETAR urbanas, estimando eficiências de remoção e priorizando os compostos com maior risco ecotoxicológico.

##### **i) Portugal**

O mais recente trabalho realizado em Portugal avaliou o impacto dos efluentes gerados em quatro hospitais (universitário, geral, pediátrico e maternidade) na ETAR urbana e ainda o seu potencial risco ecotoxicológico (Santos *et al.*, 2013).

Os resultados revelaram que as maiores concentrações foram encontradas nos efluentes dos hospitais de maior dimensão (universitário e geral). Analgésicos/anti-inflamatórios, antibióticos e agente de contraste de raios-X foram os grupos terapêuticos mais amplamente detetados em todos esses EH. A eficiência média de remoção dos produtos farmacêuticos na ETAR não excedeu os 84%. Compostos como analgésicos, anti-inflamatórios, o antidiabético oral *metformina* e os antibióticos *fluoroquinolonas*

obtiveram eficiências de remoção superiores a 70%. No entanto,  $\beta$ -bloqueadores, anti-helmínticos e antibiótico *trimetoprim* não foram removidos, provando que o tratamento de leitos percoladores existente na ETAR não foi eficaz na remoção de um grande número de produtos farmacêuticos. A avaliação do risco ambiental foi estimada em três níveis tróficos (algas, dáfnias e peixes) tanto para os efluentes do hospital como para os da ETAR. Tendo por base o valor obtido no cálculo do quociente de risco (QR) superiores à unidade – razão entre a concentração medida (MEC) e a concentração prevista sem efeito (PNEC) – foram estabelecidas duas listas de substâncias prioritárias com potencial risco ecotoxicológico (Santos *et al.*, 2013).

A **Tabela 6** resume os cinco compostos detetados em maiores concentrações nos efluentes de cada hospital, a carga total estimada para os compostos dos grupos terapêuticos mais representativos nesse estudo, bem como as listas de substâncias prioritárias e as eficiências médias de remoção dos compostos mais recalcitrantes.

**Tabela 6** - Resumo dos principais resultados (concentrações, listas de substâncias prioritárias e eficiências de remoção) obtidos no estudo realizado em Portugal.

Hospital	Composto	Concentração Máxima (ng/L)	Carga Total Estimada (g/dia)	Lista de substâncias prioritárias (QR>1)	
Universitário (1465 camas)	<i>Iopromide</i>	550,85	306	<b>Efluente Hospitalar</b>	<b>Efluente ETAR</b>
	<i>Acetaminofeno</i>	58,85		<i>Ciprofloxacina</i>	<i>Ciprofloxacina (NE)</i>
	<i>Ciprofloxacina</i>	38,68		<i>Ofloxacina</i>	<i>Ofloxacina (NE)</i>
	<i>Ofloxacina</i>	24,81		<i>Sulfametoxazol</i>	<i>Sulfametoxazol</i>
	<i>Furosemide</i>	22,32		<i>Azitromicina</i>	<i>Azitromicina</i>
Geral (350 camas)	<i>Iopromide</i>	611,42	155	<i>Claritromicina</i>	<i>Claritromicina (NE)</i>
	<i>Acetaminofeno</i>	47,14		<i>Metronidazol</i>	<i>Fluoxetina (NE)</i>
	<i>Ciprofloxacina</i>	13,34		<i>Ibuprofeno</i>	<i>Norfluoxetina*</i>
	<i>Ofloxacina</i>	12,86		<i>Paracetamol</i>	<i>Iopromida</i>
	<i>Ibuprofeno</i>	11,33		<i>Fluoxetina</i>	<i>Ibuprofeno</i>
Pediátrico (110 camas)	<i>Acetaminofeno</i>	57,14	14	<i>Iopromida</i>	<i>Diclofenaco (NE)</i>
	<i>Ibuprofeno</i>	38,14		<b>Eficiência média de remoção na ETAR (%)</b>	
	<i>Furisemide</i>	32,55		<i>Ibuprofeno</i>	52
	<i>Iopromide</i>	24,74		<i>Paracetamol</i>	44
	<i>Valsartan</i>	11,73		<i>Norfluoxetina*</i>	46
Maternidade (96 camas)	<i>Ibuprofeno</i>	16,63	1,5	<i>Iopromida</i>	36
	<i>Paracetamol</i>	13,98		<i>Sulfametoxazol</i>	12
	<i>Furosemide</i>	9,95		<i>Azitromicina</i>	6
	<i>Valsartan</i>	7,82			
	<i>Atenolol</i>	5,90			

\*Metabólito; NE - Não eliminado na ETAR

Outro estudo realizado em Portugal, em 2010, e intitulado de estudo-piloto investigou a ocorrência de quatro antibióticos (*minociclina*, *epitetraciclina*, *tetraciclina* e *doxiciclina*), em quatro EH e o seu impacto numa ETAR urbana, localizada em Coimbra. O objetivo principal foi a otimização e validação da metodologia analítica para uma determinação sensível e específica de antibióticos. A *minociclina* e a *tetraciclina* foram os compostos mais detetados nas amostras dos efluentes (41,7%). Os níveis encontrados variaram de 6 a 531,7 µg/L nos EH, enquanto as concentrações na ETAR variaram 95,8 a 915,3 µg/L. O facto de as amostras serem recolhidas em épocas sazonais diferentes influenciou a variação das concentrações encontradas - maiores concentrações de antibióticos na primavera do que no outono. Estes resultados, embora que preliminares, mostraram que os EH têm uma contribuição importante para a carga de antibióticos na ETAR. A taxa de remoção na ETAR variou entre 89,5% e 100% (Pena *et al.*, 2010).

## ii) Itália

Neste estudo, os autores analisaram os efluentes do hospital A de média (300 camas) e do B de grande (900 camas) dimensões, tendo em conta a variação sazonal (verão/inverno). Investigou-se a presença de setenta e três fármacos, pertencentes a doze classes terapêuticas diferentes e comparou-se a sua ocorrência nos dois EH (no verão), bem como o impacto do efluente proveniente do hospital B na ETAR urbana (no inverno). A ETAR possuía os níveis de tratamento primário (gradagem e desarenação), secundário (com sistema biológico de lamas ativadas incluindo um tanque de desnitrificação/nitrificação) e terciário (desinfecção com hipoclorito de sódio).

Constatou-se existirem diferentes concentrações de antibióticos, analgésicos, anti-inflamatórios e reguladores de lípidos nos efluentes dos dois hospitais. As concentrações destes compostos foram influenciadas pela dimensão do hospital – maiores concentrações no efluente do hospital A do que no B, e estação do ano – maiores concentrações médias no inverno que no verão. Os autores justificaram as maiores concentrações do efluente do hospital A por este se situar numa zona costeira, com um importante fluxo populacional sazonal, e/ou também por consumir menor volume diário de água (Hospital A: 160 m<sup>3</sup>/dia; Hospital B: 603 m<sup>3</sup>/dia), o que determina uma menor capacidade de diluição dos poluentes.

Os antibióticos foram a classe mais representativa no efluente do hospital B. A análise do risco foi realizada para o efluente do hospital B e para o da ETAR, na campanha de monitorização de inverno, considerando o indicador quociente de risco (QR), tendo-se confirmado potencial risco ecotoxicológico para os antibióticos (Verlicchi *et al.*, 2012a).

A **Tabela 7** resume as concentrações máximas dos compostos detetados nos EH, quer na campanha de monitorização do inverno quer na do verão, assim como a lista de fármacos com maior risco ecotoxicológico.

**Tabela 7** - Resumo dos principais resultados (concentrações e listas de substâncias prioritárias) obtidos no estudo realizado em Itália.

Hospital	Composto	Concentração Máxima (µg/L)	Lista de substâncias prioritárias (QR>1)	
			Efluente Hospitalar	Efluente ETAR
Hospital A (Verão)	<i>Acetaminofeno</i>	5,9	<i>Acetaminofeno</i> <i>Ibuprofeno</i> <i>Naproxeno</i> <i>Ácido salicílico</i> <i>Claritromicina</i> <i>Eritromicina</i> <i>Ofloxacina</i> <i>Sulfamethoxazole</i> <i>Fluoxetina</i>	<i>Claritromicina</i> <i>Eritromicina</i> <i>Ofloxacina</i> <i>Sulfametoxazol</i> <i>Fluoxetina</i>
	<i>Ciprofloxacina</i>	15		
	<i>Ofloxacina</i>	22		
	<i>Furosemida</i>	18		
	<i>Ketoprofeno</i>	9,8		
Hospital B (Verão)	<i>Acetaminofeno</i>	4,7		
	<i>Indometacina</i>	3,4		
	<i>Ketoprofeno</i>	1,4		
	<i>Ofloxacina</i>	4,1		
	<i>Sulfametoxazol</i>	2,7		
Hospital B (Inverno)	<i>Acetaminofeno</i>	3,4		
	<i>Naproxeno</i>	11		
	<i>Ciprofloxacina</i>	2,6		
	<i>Ofloxacina</i>	3,7		
	<i>Claritromicina</i>	14		

### iii) França

Este estudo incidiu sob os produtos farmacêuticos consumidos nos Hospitais Civis de Lyon, em França (capacidade para 5200 camas). Dos 960 produtos consumidos naqueles hospitais foi definida uma lista preliminar de setenta substâncias potencialmente bioacumuláveis. O método utilizado baseou-se no fator de bioacumulação, para selecionar os produtos farmacêuticos descarregados nos EH com maior impacto sobre o ecossistema aquático. No final, tendo em conta os fatores de risco definidos (dados de consumo, bioacumulação, biodegradabilidade e percentagem de excreção) foram selecionados catorze

compostos prioritários, entre os quais se destacam quatro produtos farmacêuticos, consumidos em grandes quantidades, seis DE e quatro compostos com potencial ecotóxico (**Tabela 8**) (Jean *et al.*, 2012).

**Tabela 8** - Lista de substâncias prioritárias estabelecidas nos Hospitais de Lyon, em França.

Substâncias prioritárias	Fatores de risco
<i>Amidarone</i> <i>Dextropropoxifeno</i> <i>Deslcratadine</i> <i>Nicardipina</i>	Substâncias consumidas em grandes quantidades (>10 kg/ano)
<i>Etinilestradiol</i> <i>Tamoxifeno</i> <i>Norgestimate</i> <i>Amitriptilina</i> <i>Mitotane</i> <i>Mifepristone</i>	Substâncias suscetíveis de causar efeitos de desregulação endócrina
<i>Telitromicina</i> <i>Ritonavir</i> <i>Itraconazol</i> <i>Hexetidina</i>	Substâncias potencialmente ecotóxicas (não estudadas até agora)

#### iv) China

O objetivo deste estudo foi investigar a ocorrência de treze produtos farmacêuticos em duas regiões com diferentes níveis de urbanização: a área metropolitana de Hangzhou e a de Linan County, no sudeste da China. Para tal, realizou-se uma campanha de monitorização que envolveu cinco hospitais (com diferentes dimensões), duas ETAR urbanas e um trecho fluvial do rio Qiantang. Em Hangzhou encontram-se os hospitais 1, 2, 3 e 4, com capacidade para 1000, 1900, 1700 e 950 camas, respetivamente, a ETAR urbana 2 e o trecho fluvial monitorizado. Em Linan County encontram-se o hospital 5 (700 camas) e a ETAR urbana 1. Ambas as ETAR dispõem dos mesmos processos de tratamento biológico (tanque anaeróbio-aeróbio-anóxico), embora com regimes de funcionamento diferentes como, por exemplo, o tempo de retenção hidráulico (14h na ETAR 1 e de 15h na ETAR 2) (Chen *et al.*, 2012).

Os fármacos mais frequentemente detetados nestes cinco EH foram: *trimetoprima*, *eritromicina*, *norfloxacina*, *ofloxacina*, *diclofenaco* e *atenolol*. No geral, as concentrações

dos EH foram maiores do que as afluentes às respectivas ETAR. A ocorrência de *ibuprofeno*, *cefazolina* e *penicilina* foi diferente nos efluentes dos hospitais, refletindo as diferentes práticas de prescrição de medicamentos nestes hospitais.

Os níveis de remoção de *trimetoprim* (ETAR 1=82%; ETAR 2=11%) e *diclofenaco* (ETAR 1=1%; ETAR 2=59%) foram completamente diferentes, em ambas as ETAR, devido às suas diferenças nos parâmetros de funcionamento. No trecho fluvial do rio Qiantang foram encontrados antibióticos como *eritromicina*, *ofloxacina*, *penicilina*, *cefalexina*, *cefazolina* e, os anti-inflamatórios *ibuprofeno* e *diclofenaco*. Por fim, concluíram que não são só os EH que contribuem para a carga destes micropoluentes afluente à ETAR nessas duas regiões (Chen *et al.*, 2012).

A **Tabela 9** resume os compostos detetados em maior concentração nos efluentes de todos os hospitais, assim como as eficiências médias de remoção verificadas nas duas ETAR.

**Tabela 9** - Concentrações máximas dos compostos detetados nos EH e suas eficiências médias de remoção nas ETAR, na China.

Composto	Concentração nos EH (ng/L)	Remoção ETAR 1 (%)	Remoção ETAR 2 (%)
<i>Trimetoprim</i>	220,8-744,2	82	11
<i>Eritromicina</i>	33-1325,5	2	1
<i>Norfloxacina</i>	346,7-1155,6	73	100
<i>Ofloxacina</i>	90,6-1998,8	93	62
<i>Ibruprofeno</i>	<LD-1702,1	ND	1
<i>Diclofenaco</i>	<LD-103,7	1	59
<i>Atenolol</i>	28,7-300,8	76	69

Em 2010, também foi investigada a ocorrência de dez fármacos no meio hídrico, duas ETAR e cinco EH, em Taiwan. As concentrações máximas dos compostos-alvo monitorizados variaram entre 6,3 e 1240 ng/L nos EH e de 0,7 a 405 ng/L no rio. Por outro lado, a *metanfetamina*, *codeína* e *cetamina* foram os compostos com menores taxas de remoção nas ETAR (Lin *et al.*, 2010).

A **Tabela 10** resume não apenas os seis compostos que foram detetados com maior frequência e em concentrações mais altas nos EH, como também as concentrações afluentes e efluentes nas duas ETAR e no meio hídrico recetor.

**Tabela 10** - Concentrações máximas dos compostos detetados nos EH, ETAR e meio hídrico, em Taiwan.

Composto	Concentração no EH (ng/L)	ETAR 1		ETAR 2		Rio (ng/L)
		Afluente (ng/L)	Efluente (ng/L)	Afluente (ng/L)	Efluente (ng/L)	
<i>Morfina</i>	1240	40	ND	71	ND	108
<i>Codeína</i>	378	26	29	67	59	57
<i>Metanfetamina</i>	260	139	ND	296	61	405
<i>Cetamina</i>	206	298	343	147	183	341
<i>Cocaína</i>	50	0,6	1,2	0,5	1,1	0,7
<i>Benzoilecgonina</i>	29	4,9	3,4	2,8	4,3	1,6

#### v) Índia

Neste estudo foram analisados sete antibióticos em EH, verificando-se uma correlação positiva entre a quantidade de antibióticos prescritos no hospital e os seus níveis de concentração. A *ciprofloxacina*, *norfloxacina*, *levofloxacina* e *ofloxacina* foram os únicos antibióticos detetados nos EH e com concentrações de 4,5 a 218,3 µg/L, sendo a maior concentração referente à *ciprofloxacina*. Todos os compostos mencionados apresentaram concentrações maiores nas amostras recolhidas no período da tarde do que no da manhã. Neste estudo concluiu-se que os EH são uma fonte de poluição por antibióticos do meio aquático, havendo necessidade de obter estudos mais aprofundados, para avaliar a correlação entre a quantidade de antibióticos prescritos, as suas concentrações nos efluentes e os seus efeitos sobre o desenvolvimento de resistência bacteriana no ambiente (Diwan *et al.*, 2010).

#### vi) EUA (Novo México)

Este estudo, realizado no estado do Novo México, nos EUA (Brown *et al.*, 2006), analisou a ocorrência de onze antibióticos descarregados por diversas fontes, incluindo cinco hospitais, assim como a avaliação da sua presença nos afluentes de ETAR e no rio Grande. De todas as fontes estudadas, as amostras recolhidas nos hospitais foram as mais significativas, uma vez que detetaram seis dos onze antibióticos analisados, em concentrações que variaram de 300 a 35500 ng/L. Dos cinco hospitais estudados, três foram mais representativos, no que respeita ao número e à concentração de antibióticos detetados nos seus efluentes. Os antibióticos detetados nos EH foram: *ofloxacina*, *penicilina*, *trimetoprim*, *sulfametoazol*, *ciprofloxacina* e *lincomicina*. Mas, no afluente da

ETAR apenas se detetou *ofloxacina*, *sulfametoxazol*, *trimetoprim*. Nesta ETAR, com tratamento biológico de lamas ativadas, foi avaliada a eficiência de remoção daqueles antibióticos na ordem dos 77%, 20% e 69%, respetivamente. Para finalizar, somente *sulfametaxazol* foi detetado no rio Grande, a jusante da descarga da ETAR, em concentrações na ordem dos 300 ng/L.

A **Tabela 11** resume as variações das concentrações dos compostos detetados nos cinco EH assim com a concentração afluente e a efluente da respetiva ETAR, incluindo a percentagem de remoção.

**Tabela 11** - Concentrações máximas dos compostos detetados nos EH e na respetiva ETAR, nos EUA.

Composto	Concentração nos EH (ng/L)	ETAR 1 (Afluente) (ng/L)	ETAR 1 (Efluente) (ng/L)	% Remoção
<i>Ofloxacina</i>	4900-35500	470	110	77
<i>Penicilina</i>	850-5200	-	-	-
<i>Trimetoprim</i>	2900-5000	590	180	69
<i>Sulfametoxazol</i>	400-2100	390	310	20
<i>Ciprofloxacina</i>	850-2000	-	-	-
<i>Lincomicina</i>	300-2000	-	-	-

### 2.2.5. Enquadramento legislativo

Na União Europeia (UE), a Diretiva-Quadro da Água (DQA) visa proteger e melhorar a qualidade (química e ecológica) de todos os meios hídricos, pelo que a monitorização dos produtos farmacêuticos nas bacias hidrográficas é necessária e relevante (UE, 2000). A regulamentação relativa ao tratamento de águas tem aumentado nas últimas décadas devido à crescente identificação de poluentes e contaminantes presentes nas águas de superfície e subterrâneas.

Foram aprovadas duas diretivas comunitárias (2001/83/CE para medicamentos humanos e 2001/82/CE para medicamentos de origem animal), com o objetivo de aceitar novos fármacos no mercado, tendo em conta a sua avaliação ambiental (Van de Steene & Lambert, 2008). Apesar destas normas, os produtos farmacêuticos ainda não estão

incluídos em nenhuma lista de substâncias prioritárias, quer na Europa quer nos EUA. Além disso, também não existe regulamentação de poluentes e contaminantes emergentes, com a definição dos respetivos limites legais, para o tratamento de água de abastecimento e de águas residuais (Kosma *et al.*, 2010).

Em Portugal, o Decreto Regulamentar n.º 23/95 de 23 de Agosto promulgou o *Regulamento Geral dos Sistemas Públicos e Prediais de Distribuição de Água e de Drenagem de Águas Residuais*, classificando, no seu artigo 117.º, vários lançamentos interditos nas redes de drenagem pública de águas residuais, qualquer que seja o seu tipo, diretamente ou por intermédio de canalizações prediais, dos quais merecem especial destaque os seguintes: “*efluentes de laboratórios ou de instalações hospitalares que, pela sua natureza química ou microbiológica, constituam um elevado risco para a saúde pública ou para a conservação das tubagens*”.

O Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de Agosto, faz referência, no seu Anexo XVIII, a alguns valores-limite de emissão (VLE) aplicáveis à descarga de águas residuais. Por sua vez, o Decreto-Lei n.º 56/99, de 26 de Fevereiro menciona a descarga de certas substâncias perigosas, que, pelas suas características de toxicidade aliadas, muitas vezes, ao elevado potencial de persistência e bioacumulação, tornam necessário um controlo das emissões para o ambiente, e em especial para o meio hídrico. Contudo, estes decretos são omissos relativamente aos micropoluentes emergentes.

Recentemente, a Agência Portuguesa do Ambiente (APA) deu a conhecer que, até final do ano, conta terminar um conjunto de propostas para sustentar a aprovação de legislação sobre solos contaminados por medicamentos. Porém, desconhece-se a realização de trabalhos no âmbito da preparação de propostas de normas de descarga de EH na rede pública de drenagem de água residuais urbanas.

À semelhança do que ocorre em alguns países da União Europeia, a regulamentação em Portugal restringe-se a documentos com planos ou ações promovidas pela Direção-Geral das Instalações e Equipamentos da Saúde (DGIES), que estabelecem apenas recomendações práticas para a gestão de águas residuais hospitalares. Logo, constata-se que as descargas de EH necessitam urgentemente de legislação ou plano específico, quer a nível comunitário quer a nível nacional, de modo a definir valores paramétricos e/ou

valores-limite de emissão para alguns dos poluentes emergentes, nomeadamente para o caso dos produtos farmacêuticos (Noronha *et al.*, 2004). Neste sentido, várias agências científicas internacionais reuniram-se para resolver os problemas eminentes dos poluentes e contaminantes emergentes (PCE), reconhecendo ser necessária uma abordagem multidisciplinar para avaliar adequadamente os seus vários impactos no ambiente.

Nos EUA foi sugerido o estabelecimento de um programa nacional, para identificar e avaliar os potenciais riscos na saúde humana e no meio ambiente causados por PCE (Novak *et al.*, 2011). Tanto a *United States Geological Survey* (USGS) como a *United States Environmental Protection Agency* (EPA) investigam a ocorrência de micropoluentes e desenvolvem estratégias para ajudar a proteger a saúde ambiental e humana.

Os projetos de pesquisa desenvolvidos têm como denominador comum: desenvolver métodos analíticos para monitorização e deteção de PCE em vários vetores ambientais (água, sedimentos, resíduos), mesmo em baixas concentrações; caracterizar as fontes de poluição; determinar a ocorrência e a sua transformação no ambiente; avaliar os potenciais efeitos ecotoxicológicos e na saúde pública (US EPA, 2001; US Geological Survey, 2011).

A *Consortium for Research and Education on Emerging Contaminants* (CREEC) é uma "organização sem fins lucrativos composta por cientistas de todo o mundo, com interesse nas fontes, no destino e efeitos fisiológicos dos poluentes e contaminantes emergentes". Este consórcio tem também a participação ativa de órgãos reguladores, governantes, profissionais de saúde pública, entidades gestoras de sistemas de abastecimento de água e de drenagem e tratamento de águas residuais (CREEC, 2011).

Na União Europeia foi criada a *Norman Network* que é "uma rede de laboratórios de referência, centros de pesquisa e organizações afins para a monitorização e estudo da toxicidade de substâncias emergentes" (Norman Network, 2011).

Cientistas do Reino Unido e o Japão participam numa investigação conjunta sobre DE (UK-J, 2011) com o objetivo de "construir parcerias e facilitar o intercâmbio de informações relativas à investigação de DE nos dois países".

A Sociedade Australiana de Ecotoxicologia (SETAC-AU) criou o *Micropollutants in Water Special Interest Group* (MIW SIG) para investigar os atuais e futuros impactos de micropoluentes na qualidade da água dos meios hídricos e, conseqüentemente na saúde pública, fauna e ecossistemas na Austrália e na Nova Zelândia (Blockwell *et al.*, 2007).

### **2.3. Processos de remoção de micropoluentes em ETAR**

As ETAR convencionais foram projetadas com o principal objetivo de eliminar eficazmente compostos biodegradáveis como carbono, azoto, fósforo e organismos microbiológicos, que afluem às ETAR em concentrações na ordem dos mg/L e 10<sup>6</sup> MPN/100 mL, respetivamente.

Os micropoluentes presentes nas águas residuais encontram-se em concentrações na gama dos  $\mu\text{g/L}$  e  $\text{ng/L}$  e as suas propriedades físico-químicas como, por exemplo, solubilidade, volatilidade, adsorção, absorção, estabilidade e polaridade variam, influenciando, desse modo, o seu comportamento durante os processos de tratamento convencionais e, conseqüentemente, a eficiência de remoção (Ziylan & Ince, 2011; Le-Minh *et al.*, 2010).

A qualidade do efluente tratado depende não só do funcionamento adequado de todos os órgãos de tratamento e equipamentos da ETAR, mas também da capacidade de intervenção técnica dos operadores, face à variação das características quantitativas e qualitativas da água residual a tratar (Noronha *et al.*, 2004).

A remoção de micropoluentes em ETAR tem sido investigada por diversos autores e em diferentes países (Verlicchi *et al.*, 2012b; Behera *et al.*, 2011; Salgado *et al.*, 2010; Kosma *et al.*, 2010). Os próximos subcapítulos são referentes à remoção de micropoluentes em tratamentos convencionais e avançados.

#### **2.3.1. Tratamento convencional**

Na maioria dos casos analisados, os processos de coagulação-floculação foram considerados ineficazes na remoção de micropoluentes (Ternes & Joss, 2006).

As técnicas de adsorção por carvão ativado, em pó (PAC) ou granular (GAC), têm um grande potencial para remover vestígios de micropoluentes em particular os compostos não polares. Schafer *et al.* concluíram que o carvão ativado em pó pode ser até 90% eficaz na remoção de DE (para uma dose de 5 mg/L de PAC e 4 h de tempo de contacto) (Schafer *et al.*, 2003). Snyder *et al.* examinaram 66 PPcP presentes em ETAR e apenas nove deles tiveram uma eficiência de remoção inferior a 50% (para uma dose de 5 mg/L de PAC e 5 h de tempo de contato) (Snyder *et al.*, 2006). Contudo, estes processos são caracterizados pelo seu carácter não destrutivo, implicando a necessidade de procedimentos complementares orientados para o tratamento ou disposição da fase sólida em que os poluentes passam a estar concentrados, isto é, o contaminante/poluinte é transferido da água para o carvão, sem que ocorra uma degradação completa (Melo *et al.*, 2008).

Os processos biológicos são os mais frequentemente utilizados nas ETAR porque, ao permitem o tratamento de grandes volumes de água, conseguem alcançar elevadas taxas de remoção de matéria orgânica com custos relativamente baixos. No entanto, alguns compostos são recalcitrantes e podem, inclusivamente, ser tóxicos para os microrganismos utilizados no tratamento biológico. Os principais processos biológicos usados no tratamento de águas residuais podem ser divididos em duas grandes categorias: sistemas de biomassa suspensa, como por exemplo, lamas ativadas (LA) e lagunagem, ou sistema com biomassa fixa, como são exemplo os leitos percoladores (LP) e os biodiscos.

Vários estudos avaliaram a eficácia dos sistemas convencionais de LA na remoção de micropoluentes (Verlicchi *et al.*, 2012b). Os principais aspetos investigados foram: o tempo de retenção de lamas (SRT) na eficiência de remoção e a importância das bactérias nitrificantes na biodegradação. Verificou-se que as eficiências de remoção de vários micropoluentes foram melhoradas para tempos de retenção de lamas (SRT) superiores a 15 dias. SRT longos permitem o crescimento mais lento e diversificado de bactérias (nitrificantes) com capacidades fisiológicas mais amplas, melhorando os seus processos metabólicos e promovendo uma melhor mineralização dos compostos (Oppenheimer *et al.*, 2007; Daigger *et al.*, 2005; Clara *et al.*, 2005 a,b; Kreuzinger *et al.*, 2004).

Batt *et al.* (2006) e Marttinen *et al.* (2003) verificaram que as bactérias nitrificantes têm um papel chave na biodegradação dos produtos farmacêuticos em ETAR operadas com

tempos de SRT longos. Miège *et al.* (2008) constataram que, em sistemas biológicos nitrificação-desnitrificação a eficiência de remoção de PPcP é em geral mais elevada do que em biodiscos submersos ou sistemas de biomassa fixa (Verlicchi *et al.*, 2010a).

Para alguns compostos (*ibuprofeno, metil-parabeno, galaxolide, triclosan, cafeína*), a eficiência da remoção por sistemas de LA equipara-se à dos biorreatores de membranas (MBR) (Oppenheimer *et al.*, 2007), enquanto, para muitos outros poluentes, estudos experimentais demonstraram que a tecnologia MBR geralmente supera o tratamento por LA. Além disso, a eliminação de alguns compostos que se mostraram recalcitrantes no tratamento por LA, tais como *ácido mefenâmico, a indometacina, o diclofenaco e o gemfibrozil*, foi significativamente melhor nos MBR em até cerca de 40% para os primeiros dois compostos e 65%, 32-42%, para os seguintes, respetivamente (Radjenović *et al.*, 2009; Reif *et al.*, 2008; Ternes & Joss, 2006). Algumas substâncias persistentes como a *carbamazepina* não foram removidas nem por MBR, nem por LA.

Um estudo-piloto dirigido por Beier *et al.* revelou que o tratamento de águas residuais hospitalares usando o MBR foi altamente eficiente em termos de remoção de sólidos, de nutrientes e micropoluentes e, ainda, que não foram observados quaisquer efeitos adversos importantes para a operação e funcionamento do sistema que potencialmente pudessem advir da composição das águas residuais hospitalares. O estudo concluiu que a tecnologia MBR é um método de tratamento eficiente e que pode ser utilizado como uma solução de pré-tratamento de efluentes hospitalares (Beier *et al.*, 2012).

De uma maneira geral, as investigações até agora desenvolvidas concordam que o tratamento biológico é uma barreira efetiva para a maioria dos micropoluentes. Não obstante, a eliminação destes compostos é frequentemente incompleta, uma vez que a taxa de remoção além de variável pode ser insuficiente para que o processo de tratamento seja considerado eficaz. A presença de micropoluentes em efluentes de ETAR é reflexo da baixa eficiência de remoção dos mesmos pelos processos convencionais de tratamento, levando à poluição das águas recetoras (Klavarioti *et al.*, 2009; Pérez & Barceló, 2007).

Além disso, o acondicionamento das lamas resultantes dos processos de LA, em aterro ou como fertilizantes agrícolas, pode provocar a propagação da contaminação.

Tal situação tem incentivado o desenvolvimento de métodos mais eficientes, capazes de promover a mineralização desses constituintes, ou, pelo menos, de os transformar em produtos inócuos para o ambiente.

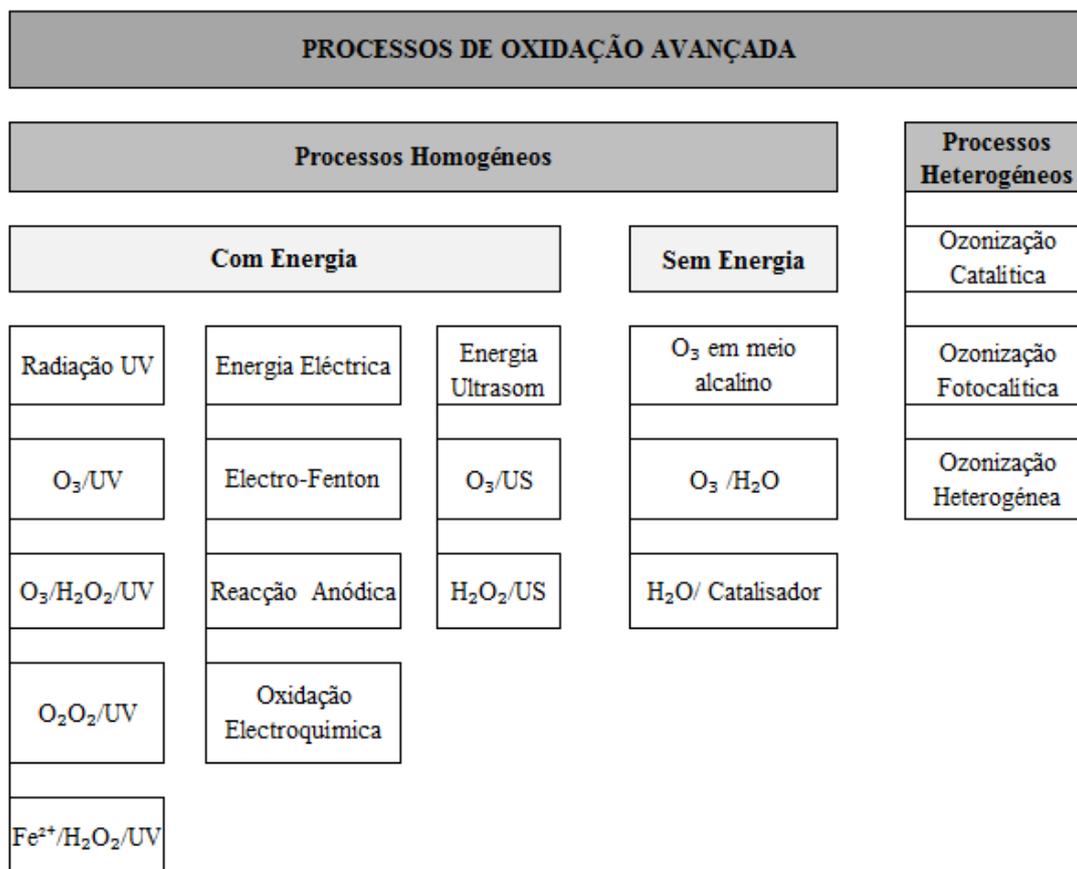
### 2.3.2. Tratamento avançado: processos de oxidação

As baixas eficiências de remoção obtidas nos tratamentos convencionais levaram ao desenvolvimento e análise de tecnologias alternativas para remoção de micropoluentes, entre os quais se destacam os processos de oxidação avançada (POA).

Os POA são métodos oxidativos baseados na formação de radicais hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ), que possuem uma elevada reatividade. Estes radicais são produzidos a partir de agentes oxidantes como o ozono ( $\text{O}_3$ ), o superóxido ( $\text{O}_2^-$ ) ou peróxido de hidrogénio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), muitas vezes combinados com catalisadores metálicos ou semicondutores e/ou com radiação UV.

Com a aplicação destes processos espera-se que os compostos orgânicos sejam oxidados a espécies intermediárias menos recalcitrantes (menos tóxicas e mais biodegradáveis) ou até mineralizados a dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) (Homem, 2011). Contudo, é importante salientar que a maioria dos estudos não inclui informações sobre os subprodutos formados durante a aplicação dos POA, pelo que estes devem ser cuidadosamente monitorizados e complementados por estudos ecotoxicológicos que avaliem a eventual formação de subprodutos da oxidação potencialmente tóxicos (Rizzo, 2011; Hollender *et al.*, 2009).

Estes processos podem ser classificados em sistemas heterogéneos ou homogéneos. Os homogéneos são aqueles em que o catalisador e o sistema constituem apenas uma fase (líquida) e os heterogéneos são processos onde o catalisador é utilizado na fase sólida (Andrade, 2011). Os processos homogéneos ainda podem ser divididos em vários processos, em função do uso, ou não, de energia e do seu tipo, conforme ilustrado na **Figura 5** (Poyatos *et al.*, 2010).



Abreviações usadas: O<sub>3</sub> ozonização; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Peróxido de Hidrogénio; UV Radiação Ultravioleta; US Energia Ultrassom; Fe<sup>2+</sup> Ião Ferroso.

**Figura 5** - Classificação dos processos de oxidação avançada.

Segundo Klavarioti *et al.*, os POA mais utilizados na remoção de produtos farmacêuticos são os processos de fotocatalise heterogénea, ozonização, Fenton, Foto-Fenton (Klavarioti *et al.*, 2009). A **Tabela 12** sintetiza a eficiência de alguns POA na remoção de produtos farmacêuticos.

**Tabela 12** - Síntese de produtos farmacêuticos removidos por POA.

Composto	Concentração inicial	Amostra de água	POA	Remoção (%)	Referência Bibliográfica
Diclofenaco	50 mg/L	Água doce	Foto-Fenton numa estação solar piloto 200 mg/L de	Completa em 100 min	(Pérez-Estrada <i>et al.</i> , 2005)
	15 mg/L	Água destilada	TiO <sub>2</sub> /Luz artificial a 750 W/m <sup>2</sup>	Completa em 60 min	(Calza <i>et al.</i> , 2006)
Carbamazepina	4,2 mg/L	Água de lago com 0,5 mg/L MON	100 mg/L de TiO <sub>2</sub> /Luz artificial	75% em 9 min	(Doll & Frimmel, 2005b)

**Tabela 12** - Síntese de produtos farmacêuticos removidos por POA (*continuação*).

Composto	Concentração inicial	Amostra de água	POA	Remoção (%)	Referência Bibliográfica
<i>Sulfametoxazol</i>	100 mg/L	Água destilada	100 mg/L de TiO <sub>2</sub> /Luz artificial	88% em 360 min	(Abellan <i>et al.</i> , 2007)
	200 mg/L	Água destilada	Foto-Fenton a 300 mg/L de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 10 mg/L Fe <sup>2+</sup> , 365 nm	Completa em 5 Einstein/m <sup>3</sup>	Gonzalez <i>et al.</i> , 2007)
	200 mg/L	Água destilada	0,4 g/L de Ozono	99% em 60 min	(Dantas <i>et al.</i> , 2008)
<i>Ácido clofibríco</i>	10 mg/L	Água destilada	1 g/L de TiO <sub>2</sub> /UV (125 W)	Completa em 20 min	(Molinari <i>et al.</i> , 2006)
<i>Oxitetraciclina</i>	20 mg/L	Água destilada	0,5 g/L de TiO <sub>2</sub> suspenso/Radiação solar	Completa em 40 min (7,5kJ/L UV)	(Pereira <i>et al.</i> , 2011)
<i>Tretaciclina</i>	7,3×10 <sup>-5</sup> mol/L	Água destilada	0,5 g/L de TiO <sub>2</sub> suspenso/UV (125W)	Completa em 120 min	(Reyes <i>et al.</i> , 2006)
<i>Amoxicilina</i>	20 mg/L	Água destilada	0,5 g/L de TiO <sub>2</sub> suspenso/radiação Solar	Completa em 60 min	(Pereira <i>et al.</i> , 2013b)

No âmbito desta dissertação, e face à metodologia de degradação de fármacos utilizada, apenas será abordada, com maior detalhe, a técnica de oxidação avançada por fotocatalise heterogénea.

### i) Fotocatalise heterogénea

Para que ocorra fotocatalise heterogénea (FH) é necessário a presença de três componentes básicos: um catalisador, que normalmente é um semicondutor inorgânico (desejavelmente com elevada estabilidade e baixo custo), uma fonte de fotões e um agente oxidante apropriado. A FH possui a vantagem de poder ser efetuada em condições ambiente e poder utilizar a luz solar como fonte de radiação (Homem, 2011).

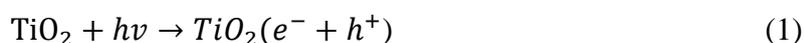
A FH com TiO<sub>2</sub> é a mais utilizada, devido à sua estabilidade química e térmica, resistência à degradação química e mecânica, por ser o catalisador mais ativo e por permanecer estável após os ciclos catalíticos (Malato *et al.*, 2009). Embora disponível em várias formas cristalinas, o produto comercial disponível de TiO<sub>2</sub> contendo 80% de anátase e 20% de rutilo (Degussa P-25), mostra uma atividade excepcional e a sua

superioridade em relação a outros tipos de  $TiO_2$  é atribuída à morfologia dos seus cristais (Chatzitakis *et al.*, 2008). No entanto, é importante referir que o catalisador óxido de zinco (ZnO) foi ligeiramente mais eficiente na degradação de alguns produtos farmacêuticos (*sulfametazina* e *cloranfenicol*) do que o  $TiO_2$  (Degussa P-25), pelo que poderá ser utilizado como um catalisador alternativo a este (Klavarioti *et al.*, 2009; Chatzitakis *et al.*, 2008; Kaniou *et al.*, 2005).

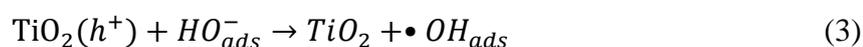
Na FH o  $TiO_2$  pode encontrar-se em suspensão ou imobilizado no reator fotocatalítico. Neste último caso, existe um suporte, geralmente inerte, que permite a sua imobilização. Caso o tratamento de água se realize com  $TiO_2$  suspenso, deverá existir uma unidade de remoção destas partículas após a etapa de oxidação, de modo a salvaguardar potenciais efeitos nocivos das mesmas em termos de saúde pública (Silva, 2012).

Ainda que a utilização de reatores com  $TiO_2$  imobilizado elimine a necessidade de conceber sistemas para posterior remoção das partículas de  $TiO_2$ , tornando o tratamento da água mais económico, a grande maioria dos trabalhos experimentais realizados utiliza o  $TiO_2$  suspenso por proporcionar uma maior área de contacto e por apresentarem maiores eficiências de oxidação de compostos orgânicos (Deegan *et al.*, 2011).

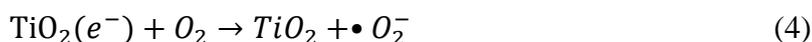
O mecanismo de FH utilizando  $TiO_2$  envolve a ativação do semicondutor através de radiação solar ou artificial. A reação fotocatalítica é iniciada pela ativação do catalisador à custa de um fóton com energia suficiente para excitar um eletrão da banda de valência do semicondutor para a banda de condução, originando uma lacuna ( $h^+$ ) na banda de valência (Melo *et al.*, 2008; Andreozzi *et al.*, 1999).



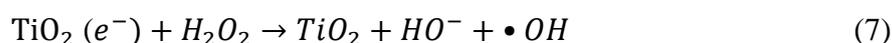
Esta lacuna possui um potencial de oxidação suficientemente elevado para produzir radicais hidroxilo a partir de moléculas de água ou de iões hidróxido adsorvidos na superfície do semicondutor (Andreozzi *et al.*, 1999):



Os eletrões formados podem reduzir o oxigénio dissolvido a radicais superóxidos ( $\bullet O_2^-$ ), que subseqüentemente são convertidos em peróxido de hidrogénio (equações (4) a (6)):



O peróxido de hidrogénio atua como recetor de eletrões, originando radicais hidroxilo adicionais:



O substrato adsorvido ( $RX_{ads}$ ) pode ser diretamente oxidado por transferência eletrónica:



De uma forma geral, o mecanismo de FH pode ser dividido em cinco etapas principais: transferência dos reagentes da fase líquida para a superfície do semiconductor; adsorção dos reagentes; reação na fase adsorvida; dessorção dos produtos de reação e sua remoção da interface (Homem, 2011).

A eficiência da FH é afetada pela concentração do catalisador e do poluente/contaminante, comprimento de onda, intensidade da radiação e pH.

Num sistema fotocatalítico heterogéneo, a taxa de reação fotocatalítica é diretamente proporcional à quantidade de  $TiO_2$  e induzida pela absorção de fótons de luz, mas quando a quantidade de  $TiO_2$  aumenta consideravelmente nem todas as nanopartículas do catalisador são excitadas (Gaya & Abdulla, 2008). No caso da FH com  $TiO_2$  suspenso, o aumento da concentração de  $TiO_2$ , ao induzir uma elevada turvação, promove uma diminuição na absorção de fótons de luz e, conseqüentemente, uma diminuição da taxa de reação fotocatalítica (Chen *et al.*, 2007).

Estudos efetuados sob condições operacionais semelhantes demonstram que uma maior concentração inicial de poluente/contaminante implica um maior tempo de radiação para

se verifique a mineralização completa do composto. Contudo, o tempo de radiação não depende unicamente da quantidade inicial do poluente/contaminante, mas também da sua natureza química (Silva, 2012).

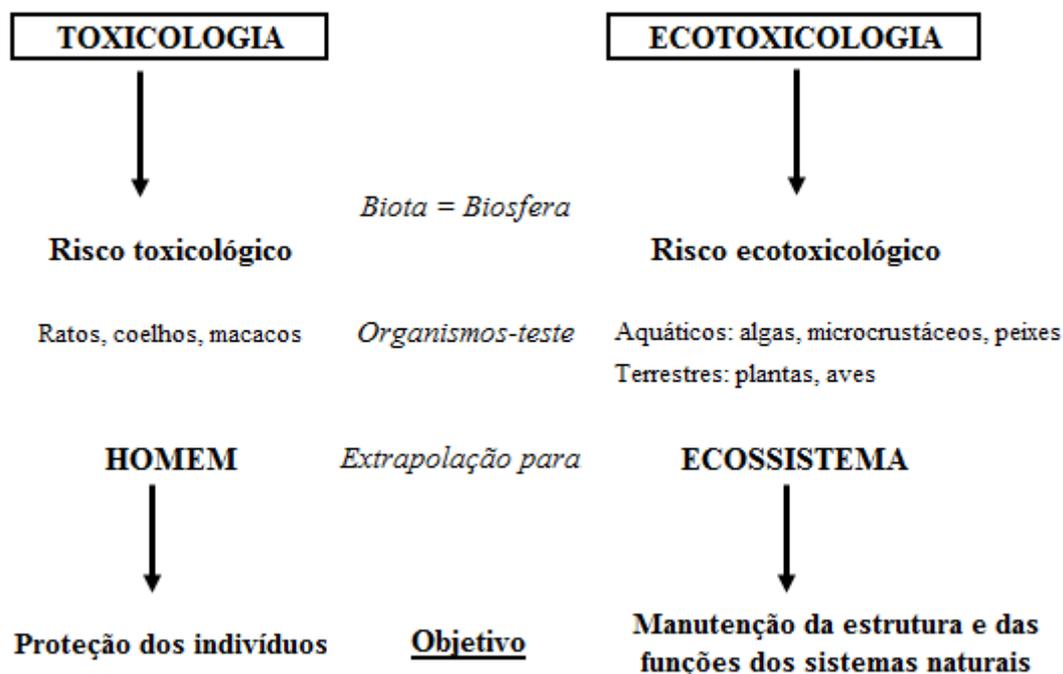
Os efeitos induzidos pelo comprimento de onda da radiação solar incidente no fotocatalisador são significativos e dependem do tipo e da fase cristalina do catalisador. Para ativar o TiO<sub>2</sub> Degussa P-25 é necessário um comprimento de onda inferior a 380nm ( $\lambda < 380\text{nm}$ ) (Bahmemann, 2004). A radiação UVA ( $\lambda = 315$  a 400 nm) é suficiente para a ativação da fotocatalise desse catalisador. O aumento da intensidade de radiação proporciona o aumento da taxa de fotodegradação.

Devido à natureza das nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, qualquer alteração de pH afeta o ponto isoelétrico (pH para o qual existe um equilíbrio entre as cargas negativas e positivas) das mesmas. O ponto de carga zero (PCZ) corresponde ao valor de pH que proporciona um balanço nulo entre as cargas positivas e negativas, estando este valor compreendido entre 4,5 e 7,0, dependendo do tipo de catalisador a utilizar. Este parâmetro é o mais utilizado para avaliar a influência do pH na eficiência de oxidação (Chong *et al.*, 2010).

## 2.4. Métodos de avaliação da toxicidade

A toxicologia é a ciência que estuda os efeitos nocivos causados por substâncias químicas sobre seres vivos, tendo como principais objetivos identificar os riscos associados a determinada substância e constatar em que condições de exposição esses riscos são induzidos (James *et al.*, 2000). A toxicologia compreende vários ramos entre os quais se destaca a ecotoxicologia, frequentemente utilizada como sinónimo de toxicologia ambiental, que “estuda os efeitos tóxicos das substâncias, naturais e artificiais sobre organismos vivos, animais aquáticos ou terrestres que constituem a biosfera”.

A **Figura 6** estabelece uma relação de paralelismo entre a toxicologia e a ecotoxicologia no que se refere aos organismos-testes utilizados, à extrapolação dos resultados e aos objetivos a atingir.



**Figura 6** - Paralelismo entre toxicologia e ecotoxicologia.

As análises físico-químicas tradicionalmente realizadas (CBO<sub>5</sub>, CQO, SST, metais pesados, etc.) identificam e quantificam as concentrações de substâncias indesejadas e/ou tóxicas, mas não são capazes de distinguir as substâncias que afetam os sistemas biológicos das que são inertes para o ambiente e, por isso, são insuficientes para avaliar o potencial risco ambiental dos poluentes. Neste sentido, a análise ecotoxicológica surge como um complemento que permite detetar a toxicidade da amostra como um todo, avaliando os efeitos combinados dos seus diferentes constituintes (Costa & Olivi, 2008; Knie & Lopes, 2005).

Os testes de toxicidade são realizados sob condições laboratoriais supervisionadas e avaliam a sensibilidade dos organismos-teste para um determinado agente tóxico. O efeito causado por uma substância química, um efluente ou mistura complexa é determinado tendo em conta a duração do ensaio, as concentrações e propriedades da substância química à qual o organismo é exposto. Assim, os testes de toxicidade podem ser classificados como agudos ou crónicos, dependendo da sua duração e do efeito observado, e como estático, semi-estático e dinâmico, de acordo com o método de adição das soluções-teste (Adams & Rowland, 2003).

Os testes de toxicidade aguda têm como objetivo estimar a dose ou concentração de um agente tóxico capaz de produzir uma resposta ou um estímulo num organismo-teste, durante um período de tempo relativamente curto (24 a 96 h). Normalmente, o efeito medido em estudos de toxicidade aguda com organismos aquáticos é a letalidade ou o estado de mobilidade. Os resultados destes testes são expressos através da concentração efetiva inicial mediana ( $CE_{50}$ ) e/ou da concentração letal inicial mediana ( $CL_{50}$ ). O primeiro termo ( $CE_{50}$ ) traduz a concentração de amostra que causa um efeito agudo (e.g., imobilidade) a 50% dos organismos no tempo de exposição e nas condições do teste, enquanto o segundo ( $CL_{50}$ ) expressa a concentração de amostra que causa mortalidade a 50% dos organismos-teste (Costa & Olivi, 2008).

Os testes de toxicidade crónica permitem avaliar os possíveis efeitos tóxicos de substâncias químicas sob condições de exposição prolongada (totalidade ou grande parte do ciclo de vida de um organismo-teste) em concentrações subletais, ou seja, concentrações que permitem a sobrevivência dos organismos, mas que afetam as suas funções biológicas, tais como reprodução, desenvolvimento, crescimento, maturação e comportamento. Os resultados dos testes de toxicidade crónica são geralmente expressos através da concentração de efeito não observado (CENO) ou do efeito observado (CEO) (Costa & Olivi, 2008).

Os ensaios estáticos são realizados sem renovação das soluções-teste, enquanto nos semi-estáticos as soluções-teste são renovadas periodicamente. Nestes últimos, o período de renovação das soluções depende da espécie de organismo-teste. Nos ensaios dinâmicos as soluções são continuamente renovadas, sendo usadas em testes de toxicidade crónica de longa duração (Adams & Rowland, 2003; Kendall *et al.*, 2001).

Os critérios utilizados para escolha de um organismo-teste são: abundância e disponibilidade; representação ecológica; cosmopolitismo da espécie; conhecimento de sua biologia, fisiologia e hábitos alimentares; estabilidade genética e uniformidade de população; baixo índice de sazonalidade; sensibilidade constante e apurada; importância comercial; facilidade de cultivo em laboratório e, se possível, a espécie deve ser autóctone (Magalhães & Filho, 2008). É difícil encontrar uma espécie que preencha todas estas características, no entanto, existem muitas espécies padronizadas que podem ser

utilizadas, sendo de extrema importância a realização de bioensaios com espécies pertencentes a diferentes níveis tróficos (Baun *et al.*, 1999). Normalmente são considerados quatro níveis tróficos: decompositores (bactérias), organismos produtores (algas), consumidores primários (microcrustáceos) e consumidores secundários (peixes).

A **Tabela 13** resume as espécies de organismos mais utilizadas assim como o tipo de ensaio, o critério de teste e a duração-padrão.

**Tabela 13** - Espécies de organismos-teste utilizados em ensaios ecotoxicológicos.

Nível Trófico	Organismos-Teste	Tipo de ensaio	Critério teste	Duração
Consumidor secundário (Peixes)	<i>Pimephales promelas</i> <i>Danio rerio</i>	Crônico	Mortalidade/Crescimento Mortalidade	7 dias
Consumidor primário (Microcrustáceos)	<i>Daphnia similis</i> <i>Daphnia magna</i>	Agudo	Mobilidade	24 - 48h
	<i>Ceriodaphnia dubia</i>	Crônico	Reprodução/Mortalidade	1-7 dias
Produtor (Algas)	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	Agudo e Crônico	Inibição do crescimento algal	72h ou 96h
Decompositor (Bactérias)	<i>Vibrio fischeri</i>	Agudo	Inibição da luminescência	15 - 30 min

As metodologias de ensaio de toxicidade são definidas em normas ou especificações técnicas, permitindo a reprodutibilidade dos resultados. Internacionalmente, já existem diversas metodologias padronizadas para a realização dos testes, principalmente em países europeus e nos Estados Unidos, das quais se destacam as metodologias da Associação Francesa de Normalização (AFNOR), Sociedade Americana para Materiais e Testes (ASTM), Associação Americana de Trabalhos com Águas (AWWA), Instituto Alemão para Normalização (DIN), Organização Internacional para a Padronização (ISO) e Organização para Cooperação e Desenvolvimento Económico (OECD) (Costa & Olivi, 2008). O desenvolvimento de protocolos de testes de toxicidade permitem definir limiares de toxicidade e níveis de incerteza aceitáveis, servindo de referência para suporte à decisão de entidades reguladoras ou governamentais (Ronco *et al.*, 2004).

Nos ensaios de toxicidade também podem ser utilizadas espécies vegetais, como por exemplo, sementes de alface, sendo a germinação/crescimento o fenómeno biológico a observar. A germinação é entendida como o aparecimento e o desenvolvimento das

estruturas essenciais do embrião, manifestando a sua capacidade para dar origem a uma planta normal, sob condições ambientais favoráveis. O processo de germinação depende de uma sequência de eventos fisiológicos que são influenciadas por fatores externos (ambientais) e internos (dormência, inibidores e promotores da germinação). Dos fatores ambientais, a água é o que mais influencia o processo de germinação (Nassif *et al.*, 1998).

A toxicidade é induzida numa espécie vegetal quando determinados constituintes da água (ou do solo) são absorvidos e acumulados nos seus tecidos em concentrações suficientemente altas para provocar danos e reduzir seus rendimentos (Ayers & Westcot, 1999). Os testes de germinação têm como vantagem o seu baixo custo e simplicidade, contribuindo para que sejam muito utilizados em ensaios de ecotoxicidade.



## **CAPÍTULO 3**

---

### **Metodologia de Investigação**



### 3. METODOLOGIA DE INVESTIGAÇÃO

#### 3.1. Introdução

De maneira a materializar a concretização dos objetivos planeados no Capítulo 1, houve necessidade de desenvolver uma metodologia de investigação composta por duas partes de natureza distinta.

A primeira parte refere-se a um inquérito por questionário. A adoção deste instrumento metodológico permitirá realizar o levantamento da atual situação portuguesa no que toca à existência de sistemas de pré-tratamento de EH, assim como os habituais procedimentos no controlo da qualidade dos efluentes produzidos. Deste modo, no subcapítulo 3.2 sintetiza-se a informação relativa ao conjunto de questões dirigidas às UH, bem como ao procedimento de envio, universo de amostragem, recolha e tratamento das respostas obtidas, cujos resultados serão apresentados no capítulo seguinte.

O conhecimento sobre a existência de produtos farmacêuticos, nomeadamente antibióticos, nos ecossistemas aquáticos é uma realidade emergente amplamente demonstrada na pesquisa bibliográfica efetuada. A presença destes micropoluentes representa um risco latente para os organismos aquáticos e terrestres, pelo seu carácter de bioacumulação e persistência, já que podem causar resistência nas populações de bactérias, tornando esses fármacos ineficazes no tratamento de algumas doenças.

Face à gravidade crescente deste problema de saúde pública, considera-se necessário e urgente desenvolver processos e novas técnicas de tratamento que sejam eficazes na remoção deste tipo de micropoluentes em matrizes aquosas. Neste sentido, a segunda parte da metodologia de investigação – subcapítulo 3.3., refere-se a um conjunto de ensaios laboratoriais, de carácter exploratório, que visam contribuir para o estudo de remoção/degradação de um antibiótico (OTC) por um processo de oxidação avançada, utilizando  $\text{TiO}_2$  suspenso como catalisador.

A OTC pertence à classe das tetraciclina e é utilizada, a nível mundial, no tratamento e prevenção de doenças, quer em medicina humana, quer como promotores de crescimento em medicina veterinária. De todos os antibióticos pertencentes àquela classe, a OTC é um

dos mais frequentemente detetados nos meios hídricos em vários países, com implicações nocivas no desenvolvimento de genes resistentes a antibióticos (Watkinson *et al.*, 2009; Richardson *et al.*, 2005). Além disso, alguns estudos têm demonstrado que a OTC é dificilmente removida pelos processos biológicos utilizados nas ETAR convencionais devido à sua natureza, propriedades hidrófilas e estrutura molecular (Watkinson *et al.*, 2007; Ternes *et al.*, 2002). Por estas razões, a OTC foi objeto de estudo no âmbito desta dissertação.

### 3.2. Inquérito por questionário

#### 3.2.1. Instrumento

O processo de elaboração do questionário partiu de uma pesquisa documental relativa ao tema, abrangendo um conjunto de artigos publicados em revistas científicas nos últimos anos, passando por estudos de caracterização e guias técnicos com recomendações genéricas para a gestão das águas residuais hospitalares, desenvolvidos a nível nacional. A juntar a estes, foram também analisados dados estatísticos presentes no Instituto Nacional de Estatística (INE) sobre estabelecimentos hospitalares, inseridos no tema saúde e que se encontram disponíveis *on-line*. A pesquisa inicial permitiu uma análise preliminar do problema, de modo a auxiliar a elaboração do número e do tipo de questões necessárias para abordagem deste tema.

Na preparação do questionário foi decidido o tipo de pergunta (aberta ou fechada) e o tipo de resposta associado, mais conveniente à recolha da informação. Teve-se em consideração que as perguntas de um questionário devem ser claras e diretas, com vocabulário simples e adequado à situação, para evitar qualquer tipo de dúvida e não suscitar falta de interesse por partes das entidades respondentes. Nas situações onde, presumivelmente, a natureza da linguagem técnica aplicada não seria entendível, apresentou-se uma breve definição do conceito, de modo a facilitar a compreensão da pergunta e o seu objetivo.

Desta forma, foram enviados dois modelos distintos de questionário: um de carácter mais pormenorizado, enviado às UH da região Norte (**Anexo I**); e, outro mais sucinto, enviado

às restantes UH nacionais, resultante de uma seleção mais criteriosa das questões mais abrangentes existentes no questionário enviado às UH da região Norte.

O questionário enviado às UH da região Norte é composto por vinte e duas questões visando a obtenção dos seguintes dados:

- As questões numeradas de 1 a 6 permitem recolher informações relativas à localização e caracterização (tipo/modalidade, serviços e valências, ano de entrada em funcionamento, lotação e taxa de ocupação) das UH.
- As questões 7, 7.1, 8 e 8.1, possibilitam a análise de consumos de água e de medicamentos como forma de poder estimar a carga poluente (W), isto é, estimar a quantidade de massa poluente lançada pela fonte, por unidade de tempo.
- As questões numeradas de 9 até 11.1 fornecem dados relativos ao tipo de rede de drenagem, ao procedimento de medição caudal e à periodicidade com que são realizadas análises a alguns parâmetros físico-químicos e microbiológicos. Estes dados vão confirmar se a licença de descarga de EH exige algum controlo analítico específico, de modo a garantir a qualidade mínima do efluente descarregado.
- A questão número 12 permite averiguar para onde são descarregados os EH – rede pública ou linha de água – e em que condições a descarga é efetuada, isto é, com ou sem pré-tratamento. Esta questão materializa o principal propósito deste inquérito por questionário.
- Por fim, as questões com os números 13, 14, 15, 16 são referentes à existência de tratamento e serão somente respondidas caso a UH inquirida disponha de um sistema de pré-tratamento antes da descarga final do efluente. Caso esta situação seja verificada, objetivou-se recolher informações relacionadas com a data de concepção da infraestrutura que realiza o tratamento do efluente, se esta se encontra operacional e quais são os níveis de tratamento aplicados nos efluentes dessas UH.

No questionário enviado às restantes UH nacionais, mantiveram-se as questões números 1, 2, 4 e o seguimento das questões numeradas de 9 a 16.

### **3.2.2. Procedimento de envio**

Os questionários foram enviados para os endereços eletrónicos disponíveis na base de dados do Portal da Saúde/Ministério da Saúde, ou para os endereços que foram previamente facultados por contacto telefónico com os centros hospitalares, unidades locais de saúde e hospitais EPE.

O questionário foi dirigido ao Presidente do Conselho de Administração, solicitando um pedido de colaboração no sentido de participar na resposta ao questionário sobre águas residuais hospitalares. Em algumas situações foi necessário proceder ao envio do pedido por correio postal, de acordo com as exigências de normas internas dos respetivos centros hospitalares. Para além do pedido solicitado, mostrou-se total disponibilidade para uma deslocação à UH de modo a apoiar presencialmente o preenchimento do questionário, prestando no local qualquer esclarecimento adicional.

De modo a agilizar a situação, foram realizados vários contactos semanais, quer pessoalmente, nos hospitais mais próximos, quer telefonicamente, no sentido averiguar o ponto de situação do pedido e, de certa forma, sensibilizar para a necessidade de um rápido preenchimento do mesmo.

Cada questionário enviado foi alvo de uma apreciação interna por parte dos elementos do Conselho de Administração, que emitiam um parecer favorável ou desfavorável, consoante reconhecessem, ou não, o assunto oportuno para os interesses da instituição de saúde.

Assim que autorizado, o questionário foi remetido para os diretores dos departamentos que efetivamente colaboraram no preenchimento. Dado a multidisciplinaridade do mesmo, foram vários os setores de apoio à logística que colaboraram nesse preenchimento, nomeadamente, serviços de instalações e equipamentos, serviços de saúde ocupacional, serviços de gestão de compras, recursos humanos e serviços farmacêuticos.

### 3.2.3. Universo de amostragem

O Serviço Nacional de Saúde (SNS) é composto por todos os serviços e entidades públicas prestadores de cuidados de saúde, nomeadamente os estabelecimentos hospitalares, os agrupamentos de centros de saúde e as unidades locais de saúde.

O SNS está organizado em cinco administrações regionais de saúde (ARS), designadamente Norte, Centro, Lisboa e Vale do Tejo, Alentejo e Algarve. As UH podem ser classificadas em *Central* ou *Distrital* segundo a área geográfica de influência, intervenção técnica ou nível de diferenciação e ainda em *Geral*, *Especializado* ou de *Nível I* quanto ao número de especialidades ou valências. A **Tabela 14** apresenta os conceitos inerentes à classificação das UH quanto à sua tipologia.

**Tabela 14** - Classificação das UH quanto à tipologia.

Tipologia	Definição
Hospital Central	Hospital público caracterizado por dispor de meios humanos e técnicos altamente diferenciados, com responsabilidades de âmbito nacional ou inter-regional.
Hospital Geral	Hospital que integra diversas valências.
Hospital Especializado	Hospital em que predomina um número de camas adstritas a determinada valência ou que presta assistência apenas ou especialmente a utentes de um determinado grupo etário.
Hospital Distrital	Hospital público caracterizado por possuir recursos inerentes às valências básicas, podendo ter, quando se justifique, outras relacionados com valências intermédias e diferenciadas e só excecionalmente altamente diferenciadas, com responsabilidades no âmbito da sub-região onde se inserem.
Hospital de Nível I	Hospital distrital, cujo internamento se limita, em regra, às valências mais básicas: Medicina Interna, Cirurgia Geral, Obstetrícia/Ginecologia, Pediatria, podendo, excecionalmente, haver casos em que se inclua também a Ortopedia.

Fonte: INE

A publicação “Centro de Saúde e Unidades Hospitalares”, da DGS, indicou a existência cento e quatro unidades hospitalares em Portugal continental, no ano 2010, distribuídas de acordo com as tipologias e regiões apresentadas na **Tabela 15**.

**Tabela 15** - Número de UH existentes em Portugal no ano 2010.

Hospital	Administrações Regionais de Saúde				
	Norte	Centro	Lisboa e Vale do Tejo	Alentejo	Algarve
<b>Central</b>	13	10	18	0	0
Geral	8	3	12	0	0
Especializado*	5	7	6	0	0
<b>Distrital Geral</b>	19	14	12	5	3
<b>Distrital de Nível I</b>	3	6	0	1	0
<b>Total</b>	<b>35</b>	<b>30</b>	<b>30</b>	<b>6</b>	<b>3</b>
Unidades Locais de Saúde	2	2	0	2	0
Centros Hospitalares		9	4	8	0

\*Incluem Unidades Especializadas em Alcoologia, Psiquiatria e Termais.

No entanto, na sequência de uma política baseada em critérios de homogeneidade demográfica, complementaridade assistencial e existência de protocolos e circuitos de colaboração, a promulgação de Decretos-Lei autenticados pelos respetivos Programas do Governo Constitucional, desde 2005, permitiu a fusão de várias UH, o que levou, por um lado, à criação de mais centros hospitalares e/ou unidades locais de saúde integrados e, por outro, à extinção de algumas UH. Por este motivo, e tendo por base os dados disponíveis *on-line* no Portal da Saúde/Ministério da Saúde, verificou-se uma diminuição de dezasseis UH, em relação a 2010.

Deste modo, o universo de amostragem para este estudo foi de oitenta e oito UH, das quais trinta e duas, dezoito, vinte e nove, seis e três pertencem às ARS do Norte, Centro, Lisboa e Vale do Tejo, Alentejo e Algarve, respetivamente.

O **Anexo II** apresenta a lista das UH inquiridas, agrupadas de acordo com o respetivo Centro Hospitalar/Unidade Local de Saúde.

### **3.2.4. Recolha e tratamento de dados**

Os questionários devidamente preenchidos foram considerados válidos e os que suscitaram dúvidas, por incoerência das respostas, foi solicitado um pedido de esclarecimento suplementar.

Em situações pontuais, as respostas obtidas foram complementadas através da consulta de dados apresentados em documentos oficiais, como os *Relatórios e Gestão de Contas Anuais*, dos respetivos centros hospitalares e/ou unidades locais de saúde.

Para o tratamento de dados foram utilizadas folhas de cálculo do MS Excel, onde se organizou e sintetizou por tabelas as respostas obtidas em cada questão presente no questionário, de maneira a facilitar a apresentação e análise dos resultados.

### **3.2.5. Limitações do estudo**

O principal fator limitativo deste estudo foi, essencialmente, de carácter temporal. O facto de o questionário estar sujeito a uma autorização por parte dos elementos do Conselho de Administração da UH atrasou significativamente a obtenção de respostas, comprometendo um levantamento mais exaustivo e uma validação efetiva da qualidade das respostas. A demora nas respostas também se deveu ao período sazonal em que os questionários foram enviados, uma vez que coincidiu com os meses de verão mais utilizados para férias.

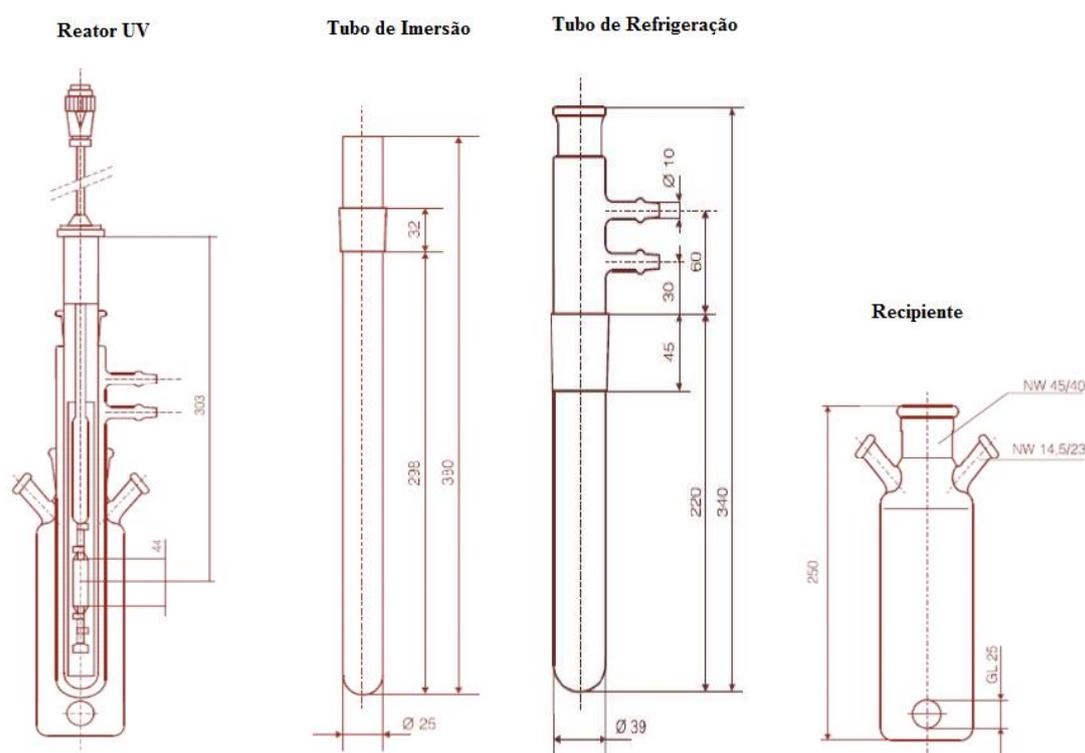
Apesar de ter sido expressa a disponibilidade para o apoio presencial no preenchimento do questionário ou no esclarecimento de dúvidas, a maioria dos questionários foram preenchidos autonomamente o que impediu o conhecimento das circunstâncias em que o mesmo foi respondido.

## **3.3. Ensaios laboratoriais**

### **3.3.1. Equipamento laboratorial**

De modo a avaliar a influência das radiações da lâmpada UV e solar nas soluções dos ensaios de fotodegradação da OTC (fotólise e fotocátalise) foram utilizados dois reatores. Nos ensaios de fotodegradação sob exposição da lâmpada UV foi utilizado o reator UV

(*Heraeus Noblelight*). Este reator é constituído por uma lâmpada UV (TQ 150), um tubo de imersão, um tubo de refrigeração e um recipiente. A lâmpada UV é uma lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão, com um espectro de emissão de UV acima da gama de 190 nm e com uma potência de 150 W. Os tubos de imersão e de refrigeração são fabricados em vidro de quartzo. A lâmpada UV e os tubos estão acoplados internamente formando um único tubo: o tubo de refrigeração envolve o tubo de imersão que, por sua vez, protege a lâmpada UV. O recipiente tem capacidade máxima de 0,8 L (com o tubo inserido) e é composto por três aberturas: uma central e duas laterais. Na abertura central é inserido o tubo com a lâmpada UV e, apenas uma abertura lateral é utilizada para se proceder à extração das amostras durante os ensaios. O recipiente é colocado em cima de um agitador magnético que se encontra em funcionamento durante o ensaio. A **Figura 7** esquematiza as componentes do reator UV descritas, indicando as suas principais dimensões.



**Figura 7** - Esquema representativo das componentes do reator UV.

As componentes do reator UV encontram-se inseridas no interior de uma estrutura retangular (40x45x80 cm) espelhada internamente (caixa de proteção UV) que permanece fechada durante o tempo de exposição das soluções à lâmpada UV. No exterior do reator

UV encontram-se o sistema de refrigeração, que mantém a temperatura da lâmpada UV constante (aproximadamente 18° C) e o dispositivo que aciona a lâmpada UV (**Figura 8**).



**Figura 8** - Ilustração das componentes do sistema do reator UV, do sistema de refrigeração e o dispositivo que aciona a lâmpada UV.

Nos ensaios de fotodegradação sob radiação solar utilizou-se como reator garrafas incolores de poliéster à semelhança de trabalhos realizados anteriormente (Andrade, 2011). Estes reatores têm 1,5 L de capacidade máxima e foram colocados na vertical, sendo agitadas manualmente a cada 10 minutos de modo a não permitir a acumulação de  $\text{TiO}_2$  no fundo do reator.

Não foi possível a construção de um defletor que permitisse um maior aproveitamento da energia solar incidente. Tal situação foi tida em consideração no cálculo da área útil exposta à radiação solar usado na determinação da quantidade de energia solar acumulada ( $Q_{450-950,n}$ ).

Ambos os reatores utilizados caracterizam-se por serem reatores estáticos, não havendo recirculação do caudal.

A **Tabela 16** sintetiza os restantes equipamentos utilizados para realização e controlo dos ensaios de fotodegradação de OTC. As medições da absorvância, de pH, do cloro total e livre e de intensidade da energia solar incidente foram realizadas no decorrer dos ensaios laboratoriais, para caracterizar e controlar as soluções testadas. Importa referir que todos os equipamentos foram utilizados de acordo com as instruções do fabricante.

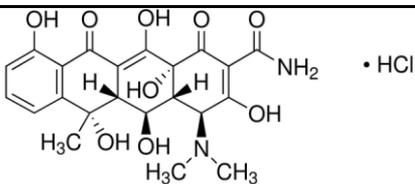
**Tabela 16** - Equipamento diverso utilizado na realização e controlo dos ensaios de degradação de OTC.

<p><b>Espectrofotómetro UV-visível</b> <i>Unicam serie UV2</i></p>	<p><b>Medidor de pH</b> <i>Crison – micropH 2000</i></p>
 <p>Utilizado para leitura da absorvância nos comprimentos de onda <math>\lambda=190</math> a 500 nm.</p>	 <p>Utilizado para medição de pH.</p>
<p><b>Fotómetro de Bancada MultiParâmetros</b> <i>HI 83224-02</i></p>	<p><b>Radiómetro</b> <i>OHM – HD 9021</i></p>
 <p>Utilizado para medição de cloro total e livre (mg/L).</p>	 <p>Utilizado para medição da intensidade de energia solar incidente (<math>W/m^2</math>).</p>

### 3.3.2. Reagentes utilizados

Como simulador do antibiótico oxitetraciclina (OTC) foi utilizado cloridrato de oxitetraciclina adquirido na Sigma-Aldrich (CAS #2058-46-0). Este composto tem um grau de pureza de 95%, cor amarela e forma cristalina. Na **Tabela 17** apresentam-se as restantes características químicas do referido composto.

**Tabela 17** - Características químicas do cloridrato de oxitetraciclina.

Peso molecular (g/mol)	Fórmula química	Estrutura molecular
496,89	$C_{22}H_{24}N_2O_9 \cdot HCl$	

O dióxido de titânio ( $TiO_2$ ) utilizado como catalisador foi o Degussa P-25 (80% de anátase e 20% de rutilo). Os reagentes para medição do cloro total (HI 93711-01) e do cloro livre (HI 93701-01) foram obtidos na Hanna Instruments. Também foi utilizado um *kit* de reagentes para análise rápida da quantidade de ferro (Aquaquant®, E. Merck Darmstadt Germany) e hidróxido de sódio para correção do valor de pH de uma solução.

### 3.3.3. Determinação das curvas de calibração

A relação entre absorvância (capacidade de absorção de radiação) e concentração de OTC foi obtida através de curvas de calibração. Para o traçado da curva de calibração foram realizadas leituras da absorvância para cinco diferentes concentrações de OTC, previamente designadas de  $C_1$  a  $C_5$  por ordem decrescente do valor da concentração.

A concentração  $C_1$  corresponde à solução-mãe obtida pela dissolução de 20 mg de OTC em 1 L de água destilada. As restantes concentrações ( $C_2$  a  $C_5$ ) foram obtidas através da diluição de  $C_1$  num volume específico ( $V_i$ ). A concentração correspondente ao  $V_i$  a retirar da solução-mãe foi determinada através da equação (9).

$$C_i \times V_i = C_f \times V_f \quad (9)$$

Em que,

$C_i$  - Concentração da solução-mãe;

$V_i$  - Volume específico a retirar da solução-mãe;

$C_f$  - Concentração da diluição;

$V_f$  - Volume total da diluição ( $V = 100$  mL).

As diluições foram realizadas em balões volumétricos de 100 mL ( $V_f$ ) e os volumes específicos adotados foram de 75, 50, 25 e de 12,5 mL, dando origem às concentrações apresentadas na **Tabela 18**.

**Tabela 18** - Valores das concentrações de OTC utilizadas na curva de calibração.

$C_x$	$V_i$ (L)	$C_f$ (mg/L)
$C_1$	-	20
$C_2$	0,075	15
$C_3$	0,05	10
$C_4$	0,025	5
$C_5$	0,0125	2,5

De modo a verificar o comportamento e a estabilidade das diferentes concentrações de OTC, a leitura da absorvância foi efetuada em função de vários comprimentos de onda, compreendidos entre os 190 e 500 nm, e do tempo (0, 3 e 6 horas). Importa referir que todas as concentrações ( $C_x$ ) foram conservadas em frascos de vidro de cor âmbar durante aqueles intervalos de tempo.

A curva de calibração final foi obtida através de uma regressão linear, que resultou do intervalo de variação dos valores da absorvância lidos para cada concentração naqueles intervalos de tempo, em função dos comprimentos de onda onde se registaram picos de degradação.

### **3.3.4. Ensaio de fotodegradação da OTC**

Os ensaios de degradação da OTC realizados no reator UV decorreram no Laboratório do Departamento de Engenharia Têxtil. Por sua vez, os ensaios de degradação da OTC expostos à radiação solar decorreram no Laboratório de Hidráulica do Departamento de Engenharia Civil (Latitude: N 41° 27'07,60'' e Longitude: 8°O 17' 31, 93''). Nos ensaios de exposição à radiação solar, os reatores utilizados foram colocadas na parte exterior do laboratório (varanda) onde a incidência da luz solar é máxima no período da tarde. Ambos os laboratórios estão localizados no Campus de Azurém da Universidade do Minho, em Guimarães.

### 3.3.4.1. Cenários de análise

Os ensaios foram realizados de modo a analisar a influência da concentração de  $\text{TiO}_2$  suspenso, do tipo de radiação (lâmpada UV e solar) e de diferentes soluções aquosas (água destilada e de abastecimento) na degradação da OTC.

Todos os ensaios foram efetuados para uma concentração inicial de OTC de 20 mg/L, valor este igual ao utilizado em estudos anteriores semelhantes (Pereira *et al.*, 2013a; Pereira *et al.*, 2011).

Relativamente à concentração  $\text{TiO}_2$ , estudos anteriores indiciam que, geralmente, a degradação da OTC é tanto mais rápida quanto maior for a concentração do catalisador (Pereira *et al.*, 2011). Por esta razão, foram adotadas concentrações de  $\text{TiO}_2$  iguais a 50 mg/L e 25 mg/L, de modo avaliar o contributo das diferentes concentrações deste catalisador na eficiência de degradação da OTC.

O composto OTC apresenta três valores característicos de pKa (3,22; 7,46; e 8,94) e a sua estabilidade fotolítica e hidrolítica em água destilada é fortemente influenciada pelo valor do pH inicial da solução (Loftin *et al.*, 2008; Doi & Stoskopf, 2000). Pereira *et al.*, concluíram que pH iniciais básicos contribuía para uma remoção mais rápida (10 min) da OTC do que pH ácidos (45 min). Porém, constataram que os valores de pH iniciais básicos eram prejudiciais na mineralização do composto. Apesar de estudarem a influência do pH na remoção e mineralização da OTC, não conseguiram estabelecer um pH “otimizado” para ambas as situações (Pereira *et al.*, 2011). No âmbito desta dissertação não foi possível o estudo da mineralização da OTC, por restrições de ordem laboratorial e técnica. Como a diferença na velocidade de remoção da OTC não foi considerável, quer se use pH ácidos ou básicos, optou-se por prosseguir com o estudo utilizando o pH inicial e não estudar diretamente a influência do pH na degradação da OTC.

A decisão de utilizar diferentes solventes – água destilada e água de abastecimento (torneira do laboratório) – visou aproximar as condições de ensaio, com este último solvente, às verificadas na realidade com os EH. O tempo de exposição definido para os

ensaios sob radiação da lâmpada UV e radiação solar foi de 60 e 210 minutos, respetivamente.

A **Tabela 19** resume as condições de realização de cada um dos ensaios em função do valor das variáveis cuja influência no processo de fotodegradação da OTC se pretendeu analisar.

**Tabela 19** - Caracterização das condições dos ensaios realizados (cenários).

Ensaio	[OTC] (mg/L)	[TiO <sub>2</sub> ] (mg/L)	pH	Reator UV	Radiação Solar	Tipo de água	Tempo (min)
E1	20	50	Inicial	-	-	Destilada	60
E2	20	25	Inicial	✓	-	Destilada	60
E3	20	50	Inicial	✓	-	Abastecimento	60
E4	20	50	Corrigido	✓	-	Destilada corrigida	60
E5	20	25	Inicial	✓	-	Abastecimento	60
E6	20	50	Inicial	-	✓	Abastecimento	210
E7	20	25	Inicial	-	✓	Abastecimento	210
E8	20	50	Inicial	-	✓	Destilada	210
E9	20	25	Inicial	-	✓	Destilada	210
E10	20	-	Inicial	✓	-	Destilada	60
E11	20	-	Inicial	-	✓	Destilada	210
E12	20	-	Inicial	-	✓	Abastecimento	210
E13	20	-	Inicial	✓	-	Abastecimento	60
E14	20	50	Inicial	-	-	Destilada	60

### 3.3.4.2. Cinéticas de fotodegradação

A maioria dos estudos efetuados sobre foto-oxidação com TiO<sub>2</sub> permitiram constatar que a cinética subjacente à degradação de poluentes pode ser representada pela equação (10) que é um modelo proposto por Langmuir-Hinshelwood (Rao *et al.*, 2003; Xu & Langford, 2001).

$$r_0 = -\frac{dC}{dt} = \frac{k \times K \times C_0}{1 + K \times C_0} \quad (10)$$

Em que,

$r_0$  - Taxa inicial de foto-oxidação (mg/L<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup>);

$C_0$  - Concentração inicial (mg/L);

k - Constante da velocidade de reação ( $\text{mg/L}^{-1} \text{min}^{-1}$ );

K - Coeficiente de adsorção de matéria (L/mg).

Uma vez que a maioria dos fármacos estão presentes nos meios hídricos em concentrações vestigiais, geralmente abaixo de  $1 \mu\text{g/L}$  ( $K \times C_0 \ll 1$ ), a concentração final do fármaco pode ser descrita, de modo satisfatório, por uma cinética de decaimento de primeira ordem, traduzida pela equação (11) (Chong *et al.*, 2010).

$$C_t = C_0 \times e^{-K_{aap} \times t} \quad (11)$$

Onde,

$K_{aap}$  - Constante de velocidade aparente de reação ( $k \times K$ ) ( $\text{min.}^{-1}$ ).

Esta constante de velocidade é muitas vezes determinada por observação das mudanças de concentração do composto em função do tempo, durante os ensaios (Tungudomwongsa *et al.*, 2006; Doll & Frimmel, 2005a)

Deste modo, a taxa inicial de foto-oxidação é dada pela equação (12), obtida a partir da equação (10), considerando uma reduzida quantidade do composto farmacêutico (OTC) (Gaya & Abdulla, 2008).

$$r_0 = K_{aap} \times C_0 \quad (12)$$

### 3.3.4.3. Quantidade de energia acumulada

Com o auxílio de um radiómetro registou-se a intensidade média de radiação ( $\text{W/m}^2$ ), nos mesmos instantes em que foram extraídas as amostras, isto é, a cada 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180 e 210 minutos. Os dados obtidos da intensidade da radiação instantânea ( $\text{W/m}^2$ ), foram utilizados no cálculo da quantidade de energia solar (450-950 nm) acumulada ( $Q_{450-950n}$ ) incidente em qualquer ponto da superfície do reator fotocatalítico (garrafas de poliéster) num intervalo de tempo  $\Delta t$  e por unidade de volume, cujo valor pode ser obtido através da equação (13).

$$Q_{450-950_n} = Q_{450-950_{n-1}} + \Delta t_n \times \overline{450-950} \times \frac{A_r}{V_t}; \quad \Delta t_n = t_n - t_{n-1} \quad (13)$$

Em que,

$Q_{450-950_{n-1}}$  - Quantidade de energia solar (450-950 nm) acumulado no tempo n-1 (J/L);

$\Delta t_n$  - Intervalo de tempo que contempla a recolha da amostra  $\chi$  (s);

$\overline{450-950}$  - Radiação solar (450-950 nm) média medida durante o intervalo de tempo  $\Delta t_n$  (W/m<sup>2</sup>);

$A_r$  - Área do reator fotocatalítico (m<sup>2</sup>);

$V_t$  - Volume total do efluente (L).

A análise do rácio  $C/C_0$  em função  $Q_{450-950_n}$  permitiu definir qual a energia solar (450-950 nm) acumulada necessária à máxima degradação da OTC possível para cada ensaio de exposição à radiação solar objeto de estudo (E6 ao E9, E11 e E12).

#### 3.3.4.4. Eficiência de remoção

A análise da eficiência de remoção da OTC, com e sem o contributo do TiO<sub>2</sub> suspenso, baseou-se nos valores obtidos da absorvância ao longo do tempo, que por sua vez foram correlacionados, através de curvas de calibração, com as correspondentes concentrações do composto nos diferentes instantes de extrações das amostras.

A eficiência de remoção da OTC foi determinada de acordo com a equação (14). Os resultados obtidos serão apresentados e analisados no capítulo seguinte.

$$E_{remoção} (\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (14)$$

Onde,

$C_i$  - Concentração inicial (mg/L);

$C_f$  - Concentração final (mg/L).

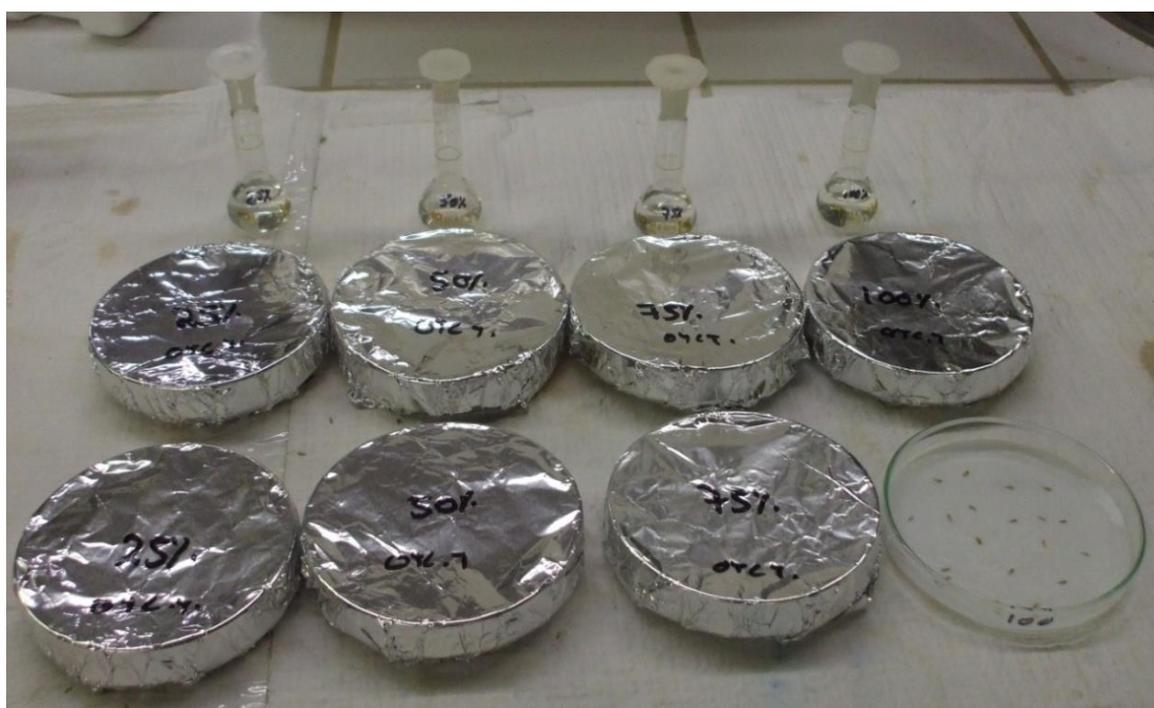
### 3.3.5. Ensaio de toxicidade: fármaco e subprodutos da sua oxidação

De modo a avaliar a toxicidade quer do fármaco (OTC) quer dos subprodutos da sua oxidação, utilizou-se um teste de toxicidade simples, não normalizado mas padronizado pela organização internacional *WaterTox Network* (Ronco *et al.*, 2002). Este teste de toxicidade consiste num bioensaio com utilização de sementes de alface (*Lactuca Sativa*).

Para cada ensaio de toxicidade foram colocadas vinte sementes em quatro placas de Petri sobre um papel de filtro *Whatman n°1*, sendo de seguida embebidas em 2 mL de cada uma das várias diluições preparadas (25, 50, 75 e 100%). Posto isto, cada placa de Petri foi revestida com papel de alumínio devidamente identificada e incubada no escuro durante 72 h (**Figura 9**).

Os testes de toxicidade foram realizados para a concentração de OTC inicial (20 mg/L) diluída em água destilada e em água de abastecimento, para cada uma das soluções das amostras iniciais e finais dos ensaios E1, E2, E6, E7, E8 e E9.

Para cada bioensaio foram realizadas duas réplicas de cada diluição com o intuito de diminuir eventuais erros de medição. Nos ensaios E6, E7, E8 e E9 apenas foram efetuadas as diluições mais representativas de 50% e 100%.



**Figura 9** - Ilustração do procedimento de preparação do bioensaio.

Após o período de incubação foi realizada a medição das radículas de modo a calcular a percentagem de inibição, através da equação (15), para as diluições de cada ensaio toxicológico.

$$\% \text{ inibição} = \frac{\text{CMC} - \text{CMD}}{\text{CMC}} \times 100 \quad (15)$$

Em que,

% inibição - Percentagem de inibição;

CMC - Comprimento médio de controlo (água destilada) (cm);

CMD - Comprimento médio da diluição X (cm).



**Figura 10** - Germinação das sementes *Lactuca Sativa* após 72 h de incubação.

O parâmetro  $DI_{50}$  corresponde à dose de OTC que causa inibição sobre 50% dos organismos em teste. Este parâmetro pode ser calculado com base no gráfico “percentagem de inibição vs. concentração das diluições das soluções” antes e após os ensaios de fotodegradação da OTC.

## **CAPÍTULO 4**

---

### **Apresentação e Análise de Resultados**

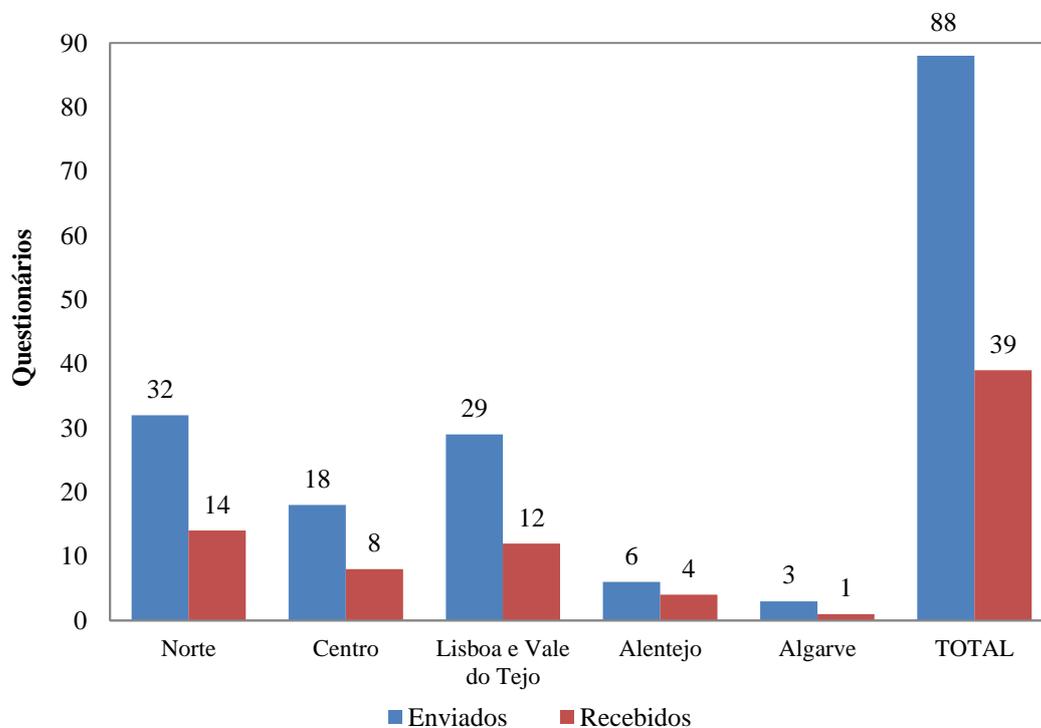


## 4. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DE RESULTADOS

### 4.1. Resultados dos inquéritos

#### 4.1.1. Dimensão da amostra

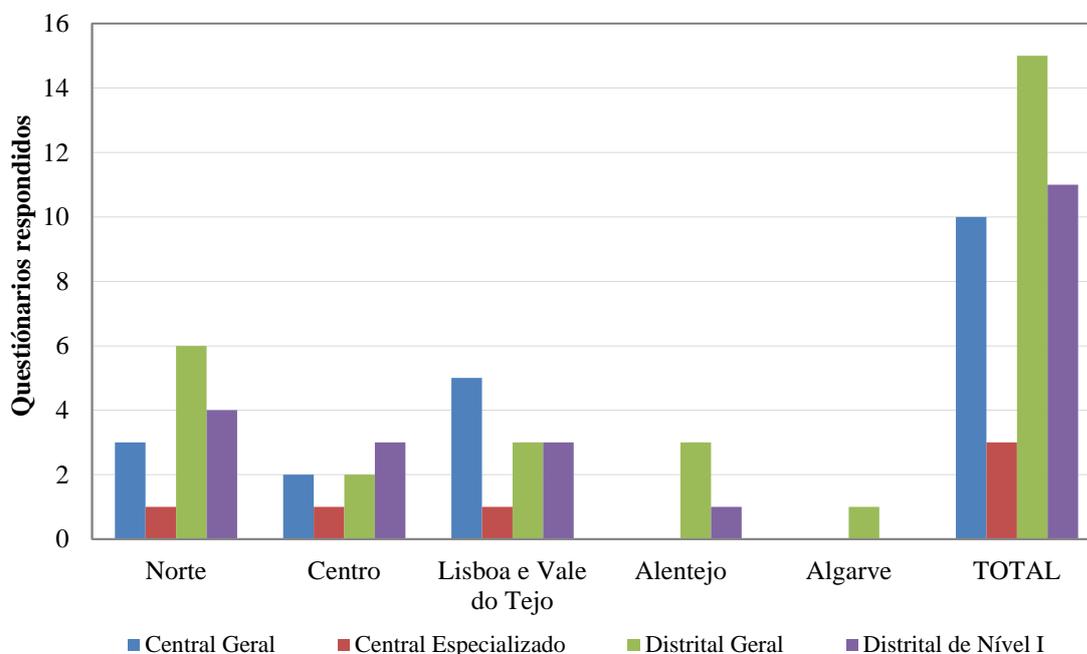
Tal como ilustra a **Figura 11**, das oitenta e oito UH inquiridas apenas trinta e nove responderam ao pedido solicitado, representando 44,3% do universo de amostragem. Os pedidos recebidos variaram de acordo com a distribuição geográfica das ARS. As UH pertencentes à região Norte contribuíram com 35,9% de respostas, seguido de Lisboa e Vale do Tejo com 30,7%, do Centro com 20,5%, do Alentejo com 10,3% e do Algarve com 2,6%.



**Figura 11** - Número de questionários enviados e recebidos.

Importa referir que três hospitais da região Centro e um da região de Lisboa e Vale do Tejo recusaram colaborar no preenchimento do questionário. Ainda assim, a percentagem de hospitais que não respondeu (51%) foi superior à percentagem dos hospitais que respondeu negativamente (5%). Este número pode ser interpretado como um comportamento de autopreservação, já que é do conhecimento informal que são poucos os estabelecimentos de saúde que se dispõem a responder a questionários com este conteúdo.

A **Figura 12** indica o número total de questionários respondidos de acordo com o tipo/modalidade do hospital. Verifica-se que a maior adesão surgiu por parte dos hospitais *Distritais Gerais* (38%). Os hospitais *Distritais Nível I*, *Centrais Gerais* e *Centrais Especializados* colaboraram com 28%, 26% e 8% no preenchimento do questionário, respetivamente.



**Figura 12** - Questionários respondidos por tipo/modalidade do hospital.

#### 4.1.2. Estimativa dos consumos de água e de medicamentos

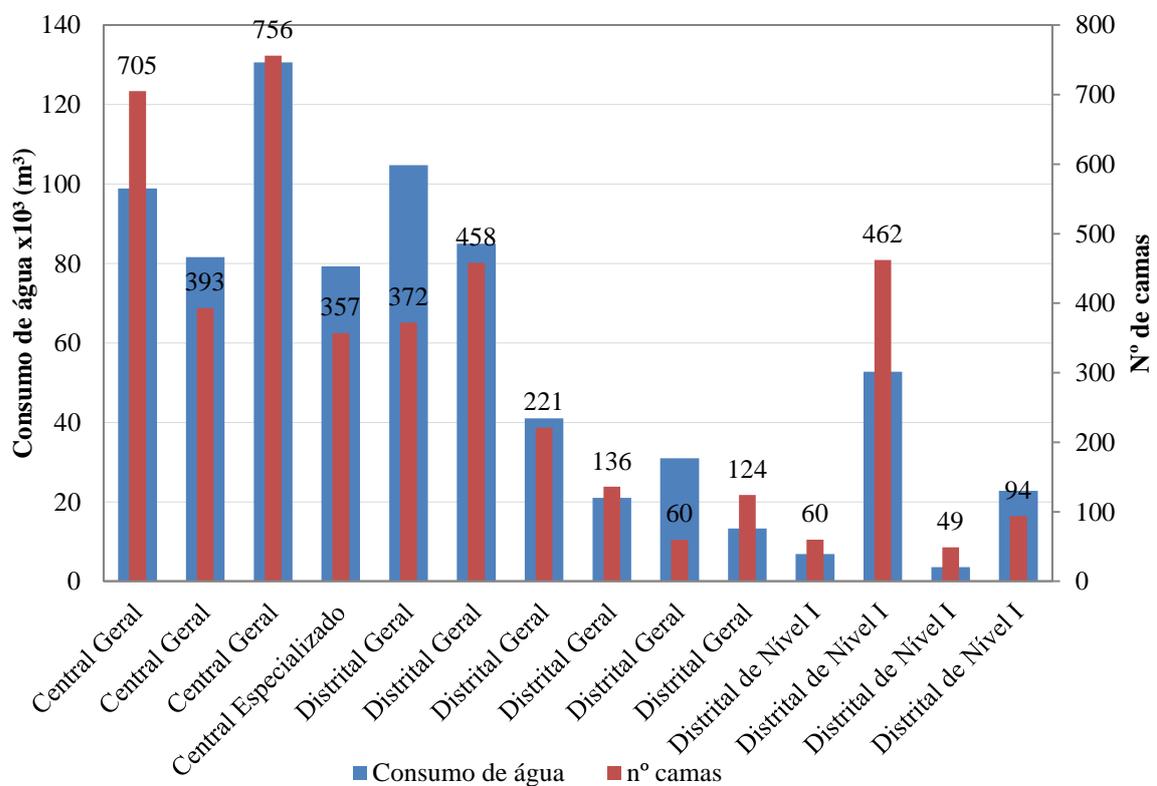
As questões 7, 7.1 e 8, 8.1 permitiram recolher dados relativos ao consumo de água e à despesa total anual com medicamentos, respetivamente. Recorda-se que estas questões foram dirigidas apenas aos hospitais da região Norte.

A **Figura 13** indica o consumo médio de água no ano 2012, como também o número de camas existentes de acordo com a tipologia dos hospitais. O consumo médio anual de água foi de 103681 m<sup>3</sup> para hospitais *Centrais Gerais*, 49342 m<sup>3</sup> para os *Distritais Gerais*, 79270 m<sup>3</sup> para o *Central Especializado* e 21491 m<sup>3</sup> para os *Distritais de Nível I*.

É possível verificar que os consumos têm tendência a ser mais elevados quanto maior for o número de camas. No entanto, este padrão não pode ser generalizado, dado que em

alguns dos casos não há uma relação evidente, como comprovaram estudos anteriores (Verlicchi *et al.*, 2010a).

Outros fatores como a taxa de ocupação e serviços/valências existentes nas UH também influenciam o consumo de água. A taxa de ocupação nos hospitais da região Norte, no ano 2012, ficou compreendida entre os 80-90 %. Por outro lado, os hospitais *Centrais Gerais* e os *Distritais Gerais* caracterizam-se por possuir um maior número de serviços/valências, o que pode justificar o maior consumo de água nos hospitais deste tipo.



**Figura 13** - Consumo de água e número de camas por tipo/modalidade do hospital.

As questões 8 e 8.1 relativas à despesa com o consumo de medicamentos foram as que menos suscitaram resposta. As despesas totais anuais de encargos com medicamentos foram maiores nos hospitais *Centrais* e *Distritais Gerais* do que nos *Centrais Especializados* e *Distritais de Nível I*.

As três UH que responderam à questão 8.1, relativamente à despesa anual detalhada de medicamentos, destacaram os antibióticos como os mais consumidos das classes terapêuticas mencionadas. Importa acrescentar que nenhum daqueles hospitais respondeu

à questão do consumo de medicamentos por quantidade (t), mas apenas aos consumos relacionados com a despesa (€).

Contactado o INFARMED sobre esta situação, foi comunicado que também não dispunham de uma base de dados com informações relativas à quantidade de medicamentos consumidos (t) por UH. Esta situação inviabilizou a estimativa da carga anual poluente de cada hospital.

### 4.1.3. Características conceptuais das redes de drenagem

As redes de drenagem têm como finalidade recolher e assegurar o transporte das águas residuais para um destino final adequado. Os sistemas de drenagem podem ser constituídos por redes unitárias ou separativas.

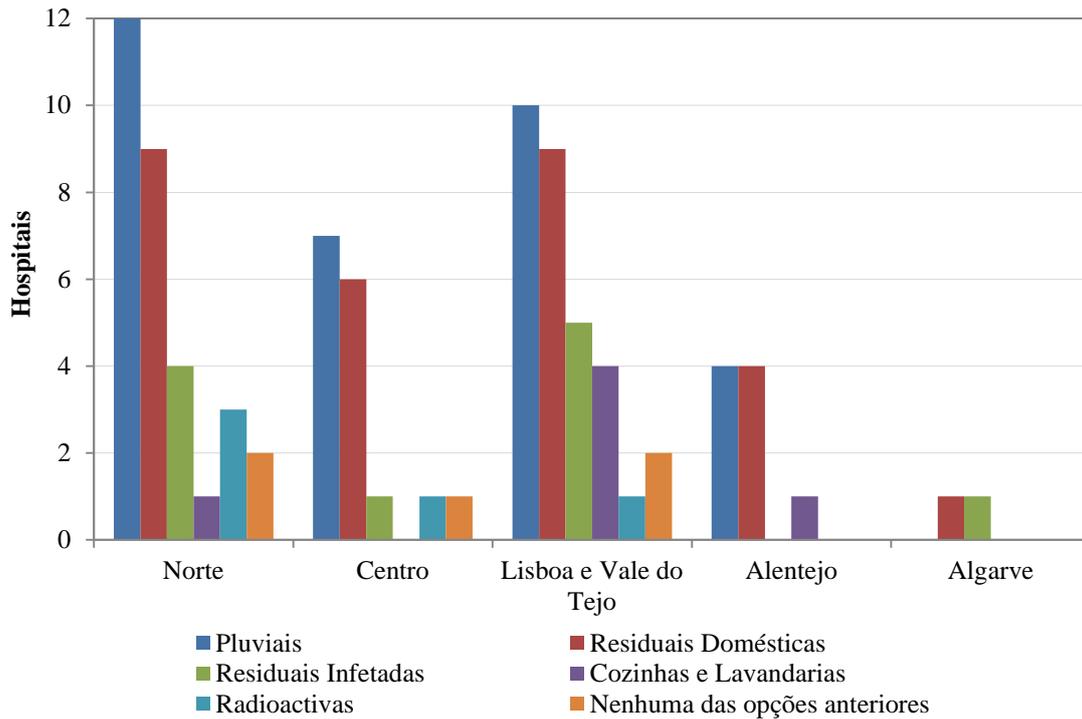
Em meio hospitalar, a implementação de sistemas de drenagem com redes separativas, isto é, sistemas de drenagem formados por redes de coletores distintas, permite a não mistura dos vários tipos água residual hospitalar – doméstica (sanitária), infetadas, radioativas – otimizando o custo-benefício do seu tratamento a jusante. Deste modo, a questão 9 apurou quantos hospitais dispõem de redes separativas e de que tipo são.

A **Figura 14** evidencia que dos trinta e nove hospitais envolvidos na resposta à questão 9, apenas cinco hospitais (13%) não possuem nenhuma das opções mencionadas, pelo que se pressupõe que nestas UH a recolha de águas residuais é feita por uma rede de drenagem unitária.

As redes de drenagem separativas de águas pluviais são as mais frequentes, correspondendo a 85% das UH da amostra.

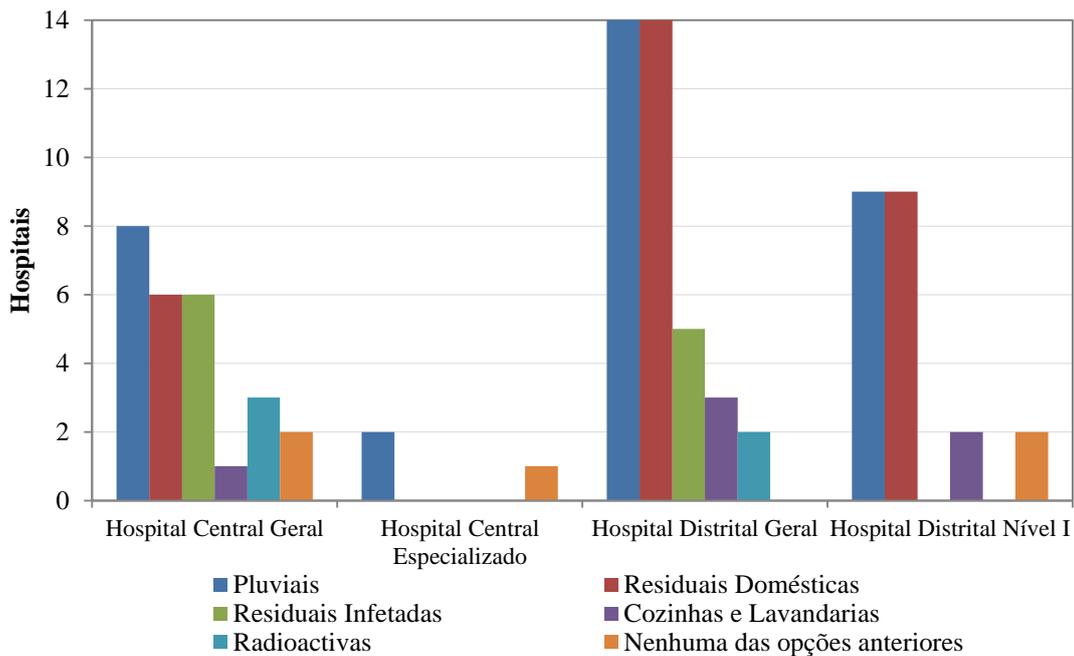
As redes separativas de águas residuais do tipo doméstica, infetada e radioativa foram projetadas em 74%, 28% e 13% UH da amostra, respetivamente.

A rede separativa das águas residuais provenientes das cozinhas e lavandarias estão presentes em 15% das UH.



**Figura 14** - Tipos de redes de drenagem separativas presentes nas UH.

Por outro lado, a **Figura 15** mostra que os hospitais *Centrais* e *Distritais Gerais* são os que apresentam maior variação nos tipos de redes separativas estudadas, sendo igualmente evidente que as redes separativas de águas pluviais e residuais domésticas são as mais usuais.



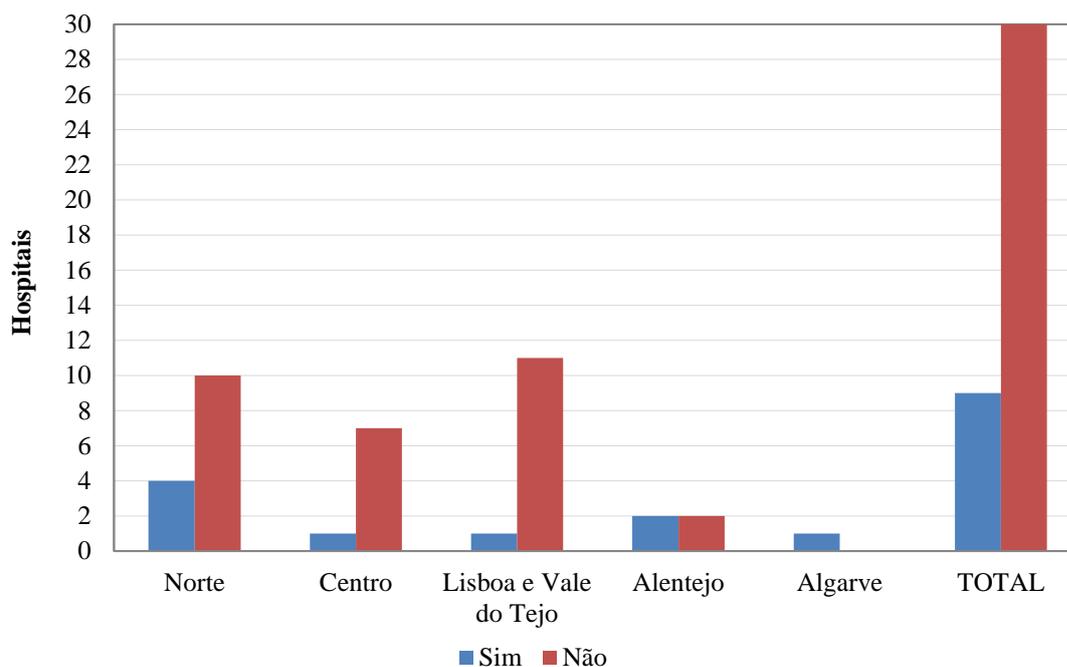
**Figura 15** - Tipos de redes de drenagem separativas por tipo/modalidade do hospital.

Analisando, individualmente, o número e tipo de redes separativas existentes em cada hospital, constatou-se que a maioria (46%) tem pelo menos dois tipos de redes separativas (águas pluviais e residuais domésticas), sendo esta a situação mais comum nos hospitais das regiões Norte e Centro. Só 23% dos hospitais contêm três tipos de redes (águas pluviais, residuais domésticas e residuais infetadas), ocorrendo com maior frequência nos hospitais da região de Lisboa e Vale do Tejo. Apenas 8% dos hospitais têm rede separativa para as águas pluviais. Os hospitais com quatro (5%) e cinco (5%) tipos de redes separativas correspondem à situação menos comum. Os restantes 13% correspondem aos hospitais que não têm nenhum tipo de rede separativa instalado.

Relacionando esta informação com o ano de entrada em funcionamento das UH, verificou-se que os hospitais de construção mais recente incluem as redes separativas de águas radioativas e, principalmente, as de águas residuais infetadas, o que por si só, revela um maior conhecimento e sensibilidade em relação aos perigos associados à descarga de águas residuais hospitalares.

### 4.1.4. Medição de caudal e controlo de qualidade do efluente

A prática de medição de caudal é realizada por nove hospitais, o que equivale a 23% da amostra (**Figura 16**). O mesmo número de hospitais tem registos diários, mensais ou anuais disponíveis dos caudais descarregados.

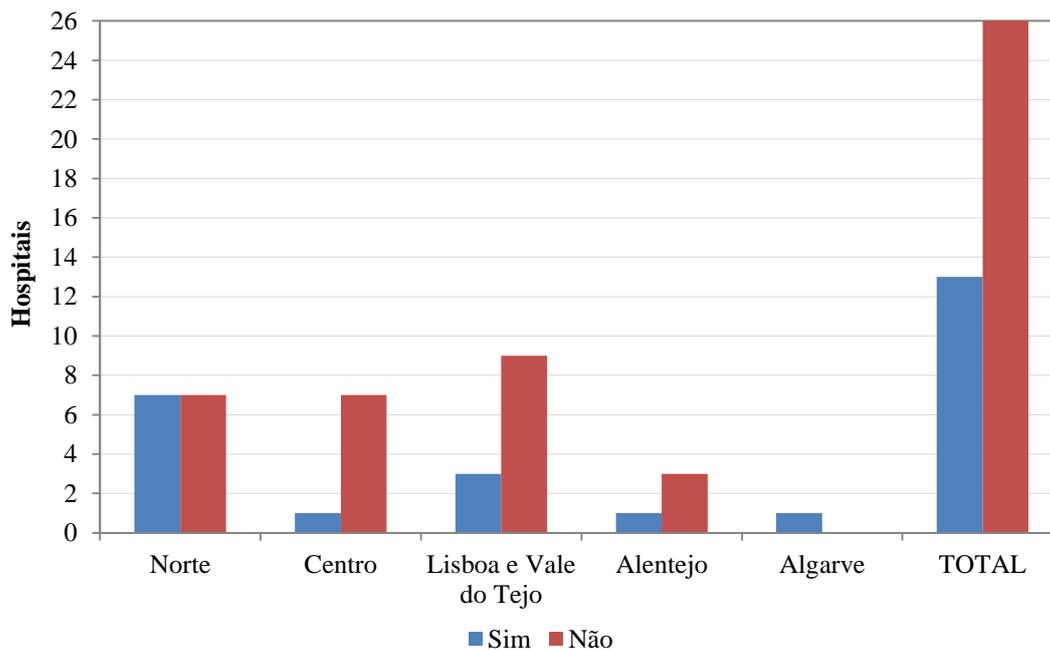


**Figura 16** - Medição dos caudais descarregados.

Na região Norte a medição do caudal é feita por dois hospitais *Centrais Gerais* e por dois *Distritais Gerais*. Na região Centro apenas um hospital *Distrital de Nível I* refere executar essa prática, enquanto nas restantes regiões só os hospitais *Distritais Gerais* dispõem de medidores de caudal. Os valores anuais descarregados variam entre 2300 m<sup>3</sup> e 92499 m<sup>3</sup>, dependendo do consumo de água, número de camas, taxa de ocupação e valências da UH.

Foram contactadas duas entidades gestoras de águas residuais da região Norte, a fim de questionar como é taxada a tarifa referente à descarga de águas residuais hospitalares na rede pública. Num caso, foi referido que a tarifa de drenagem de águas residuais é indexada ao consumo de água, sendo faturada mensalmente a um preço fixo estabelecido pela entidade, por cada metro cúbico de água consumida, para o respetivo ano (sujeito a variação). No outro caso, foi dito que a entidade gestora cobra mensalmente uma tarifa de utilização com uma componente variável em função do caudal de água consumida e da carga poluente (CBO<sub>5</sub> e SST), segundo uma fórmula de cálculo específica. Se esta prática for extensível à generalidade das entidades gestoras, percebe-se o porquê da maioria das UH não conterem medidores de caudais, uma vez que a tarifa cobrada é estabelecida em função da água consumida e não da água efetivamente descarregada na rede pública de drenagem de águas residuais.

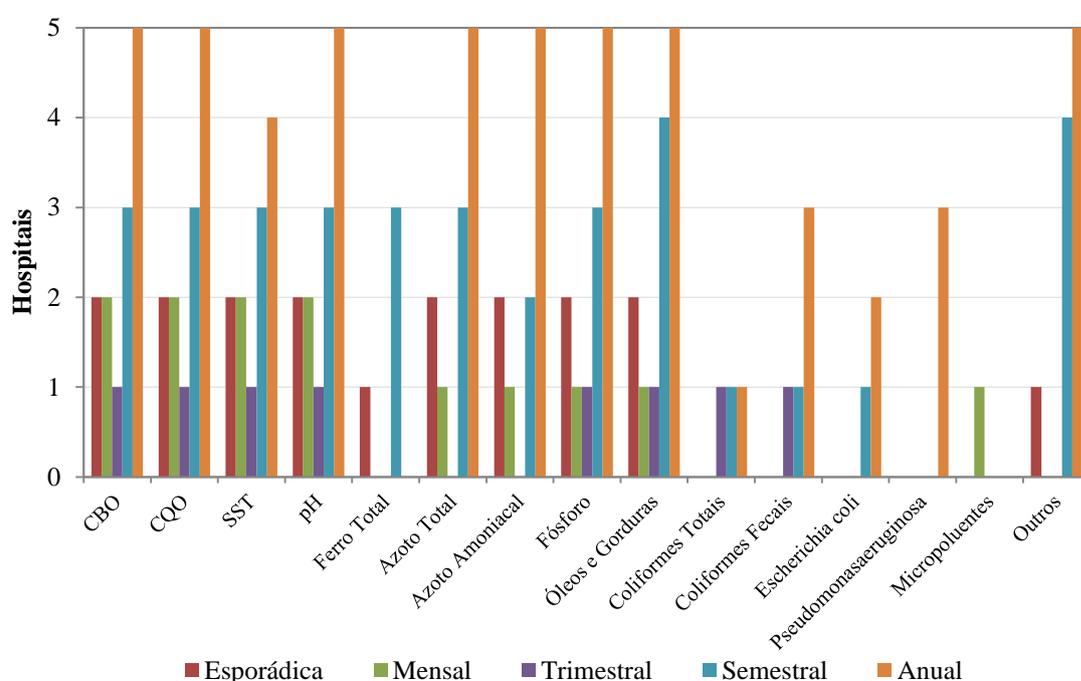
No que diz respeito ao controlo de qualidade do EH, somente treze UH (33%) realizam análises aos seus efluentes (**Figura 17**).



**Figura 17** - Número de hospitais que realizam análises ao efluente.

Na região Norte, as análises aos efluentes são realizadas em três hospitais do tipo *Central Geral*, dois *Distritais Gerais* e dois *Distritais de Nível I*; na do Centro, por um hospital *Central Geral*; na região de Lisboa e Vale do Tejo por hospitais centrais, dois do tipo *Geral* e um *Especializado*; e por fim, nas regiões Alentejo e Algarve apenas por hospitais *Distritais Gerais*.

É de salientar que a periodicidade com que são realizadas as análises aos efluentes varia em função do parâmetro de qualidade em causa, e nem sempre o mesmo parâmetro é analisado com a mesma periodicidade nos efluentes das treze UH. A **Figura 18** apresenta a periodicidade das análises realizadas em função dos diversos parâmetros de qualidade monitorizados nos efluentes das treze UH.



**Figura 18** - Periodicidade das análises realizadas aos diversos parâmetros de qualidade monitorizados.

De uma forma geral, observa-se que os parâmetros CBO<sub>5</sub>, CQO, pH e óleos e gorduras são os mais frequentemente monitorizados (100%). No entanto, é de evidenciar que existe um hospital, na região Norte, que realiza análises com periodicidade mensal a micropoluentes. Em comunicado, pode-se apurar que este hospital está a participar num projeto pioneiro cujo objetivo é estudar e desenvolver novas tecnologias de tratamento de micropoluentes em águas residuais hospitalares, daí a realização de análises a este parâmetro.

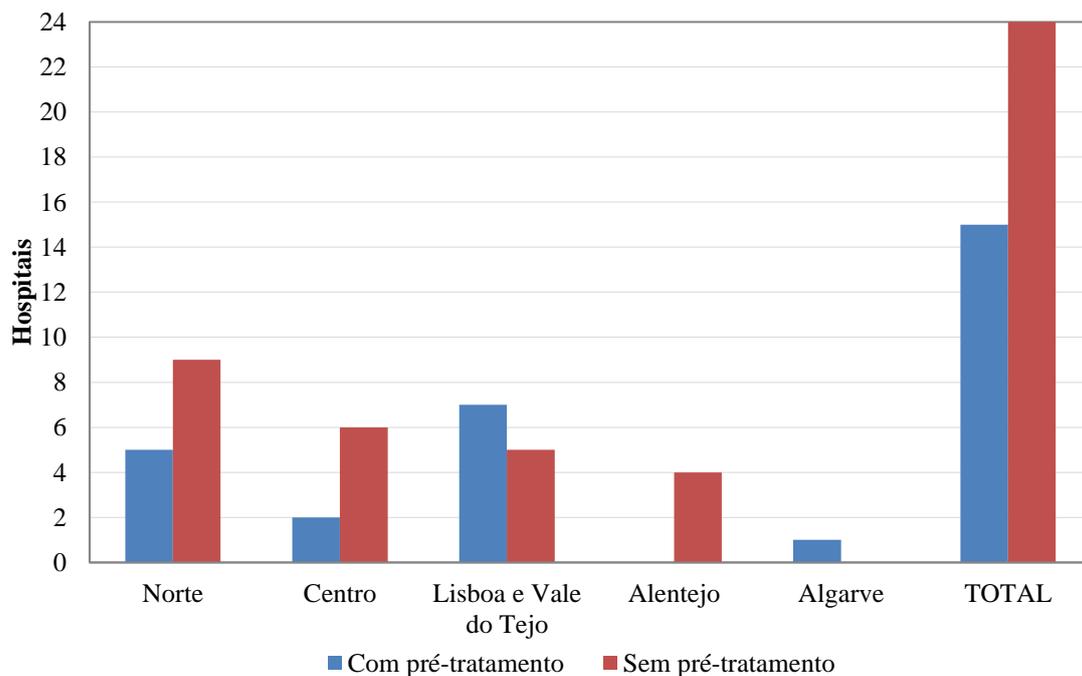
Excetuando os casos onde a periodicidade das análises é esporádica, constata-se que este procedimento é realizado muito devido às especificações estabelecidas na licença de descarga, sendo da responsabilidade do hospital o cumprimento da qualidade do efluente lançado na rede pública de drenagem de águas residuais – maioria dos parâmetros físico-químicos com VLE estabelecidos no Decreto-Lei 236/98.

#### 4.1.5. Pré-tratamento e descarga de efluentes

As respostas à questão 12 permitiram avaliar sob que regime é descarregado o EH, isto é, se a descarga é do tipo direta ou indireta, e para onde é descarregada - rede pública de drenagem de água residual ou para um meio hídrico recetor.

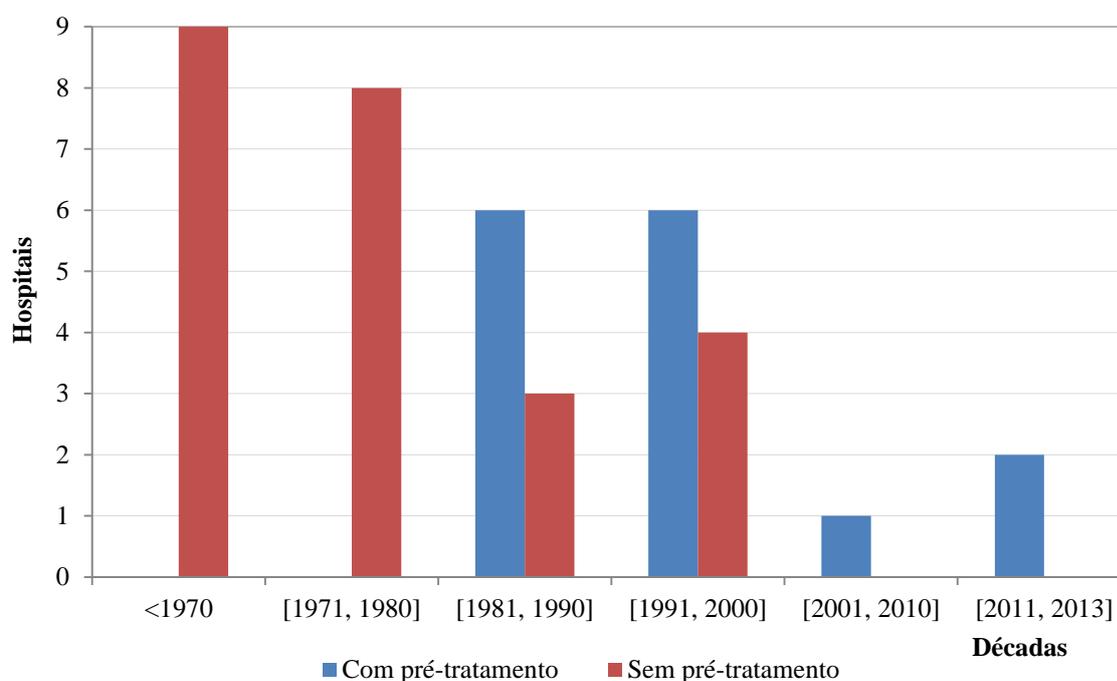
A descarga do efluente é feita para o coletor público em todos os hospitais da amostra analisada. Porém, apenas quinze hospitais frisaram dispor de um sistema de pré-tratamento, o que corresponde a 38% da amostra.

A **Figura 19** indica o número de hospitais com e sem pré-tratamento de efluentes, distribuídos pelas diferentes ARS. É possível verificar que 33%, 13%, 47% e 7% das UH realizam pré-tratamento e pertencem às regiões Norte, Centro, Lisboa e Vale do Tejo e Algarve, respetivamente. Nenhum hospital da região do Alentejo mencionou possuir sistema de pré-tratamento.



**Figura 19** - Hospitais com e sem sistemas de pré-tratamento de efluentes.

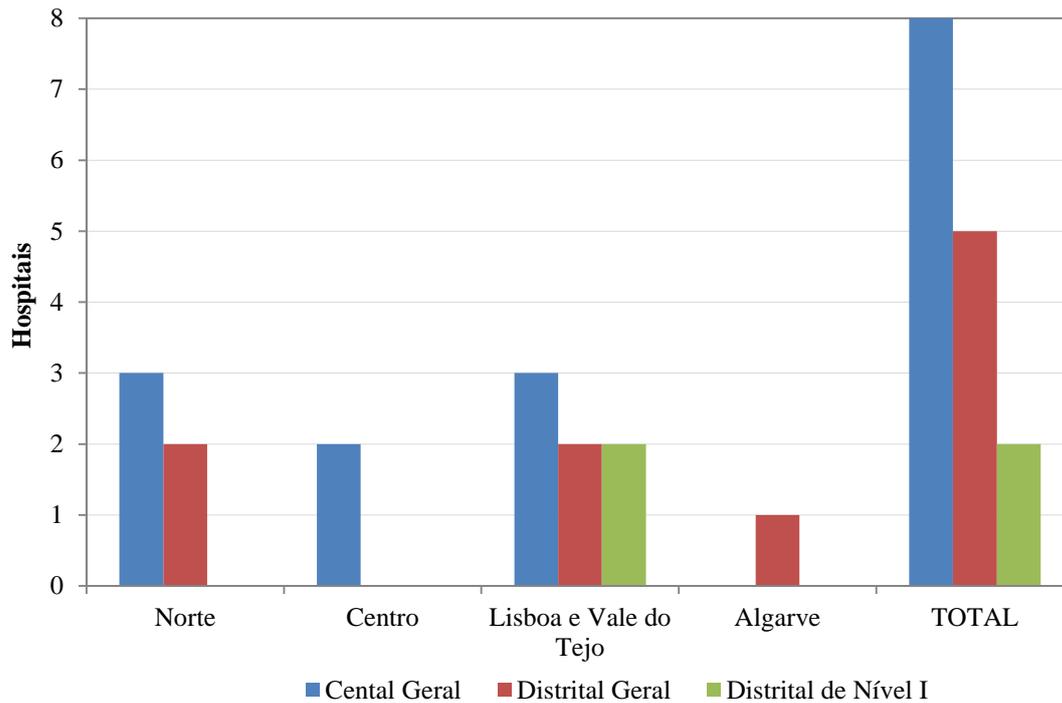
De acordo com a **Figura 20**, as UH que entraram em funcionamento antes da década de oitenta não realizam qualquer pré-tratamento aos seus efluentes. Os anos compreendidos entre 1980 e 2000 correspondem a um período de transição, onde se verifica a existência de doze e sete UH com e sem pré-tratamento, respetivamente. Os hospitais inaugurados a partir do ano 2000 têm um sistema de pré-tratamento implementado.



**Figura 20** - Hospitais com e sem sistemas de pré-tratamento em função da década de entrada em funcionamento.

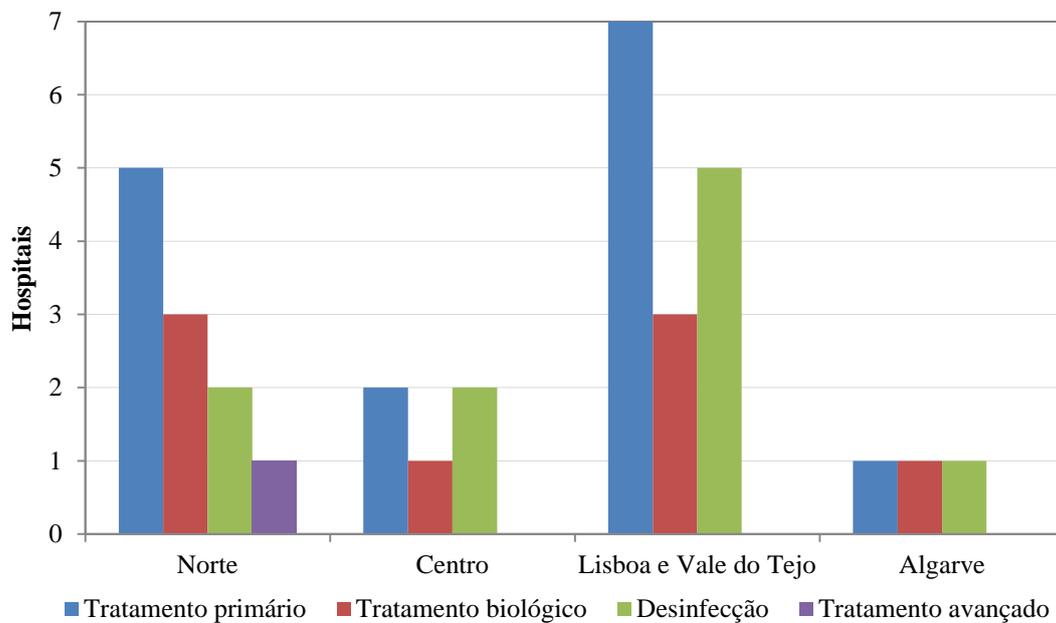
É importante referir que os sistemas de pré-tratamento existentes foram concebidos aquando da sua construção, salvo para quatro UH, inauguradas nos anos 80. Nestas UH o atual sistema de pré-tratamento resultou de uma ampliação/adaptação do sistema inicial, tendo sido executada na última década. Ainda é de frisar que todos os hospitais referiram ter os seus sistemas de pré-tratamento operacionais.

Tendo em conta o tipo/modalidade do hospital verificou-se que oito hospitais *Centrais Gerais* (53%), cinco *Distritais Gerais* (33%) e dois *Distritais de Nível I* (13%) realizam pré-tratamento (**Figura 21**).



**Figura 21** - Tipologia dos hospitais com sistemas de pré-tratamento de efluentes.

Pela consulta da **Figura 22**, é possível verificar que 100% dos hospitais possuem tratamento primário, 53% tratamento biológico, 67% desinfecção<sup>1</sup> (com hipoclorito de sódio ou cloro gasoso) e 7% tratamento avançado.



**Figura 22** - Níveis de tratamento aplicados nos efluentes das UH.

<sup>1</sup> Termo utilizado no sentido lato, não sendo possível garantir se a adição daqueles produtos desinfetantes promovem a total eliminação de microrganismos patogénicos.

Tendo em conta os resultados obtidos foram definidos quatro níveis de tratamento: *primário avançado*, *secundário*, *terciário* e *avançado*, com o objetivo de caracterizar os sistemas de pré-tratamento existentes nos hospitais portugueses. O nível de tratamento *primário avançado* inclui tratamento primário e desinfecção, sendo verificado em oito UH; o nível de tratamento *secundário* refere-se ao tratamento primário e biológico, ocorrendo em três UH; o nível de tratamento *terciário* acrescenta desinfecção ao nível de tratamento *secundário* e verifica-se em três UH; apenas uma UH possui o nível de tratamento *avançado*.

Este último hospital é do tipo *Distrital Geral* localizado na região Norte e, como referido anteriormente, tem instalado uma ETAR piloto que visa estudar e desenvolver novas técnicas para remoção de produtos farmacêuticos em águas residuais hospitalares. A ideia subjacente a este tratamento é aproveitar a vasta capacidade metabólica que as comunidades microbiológicas oferecem e conjugá-las com processos de oxidação avançada. Para tal, estão a ser testadas opções de tratamento que envolvem quatro órgãos, três para tratamento biológico (reator anaeróbio, filtro percolador para tratamento aeróbio e fotobiorreatores para desenvolvimento de microalgas) e um para oxidação com ozono.

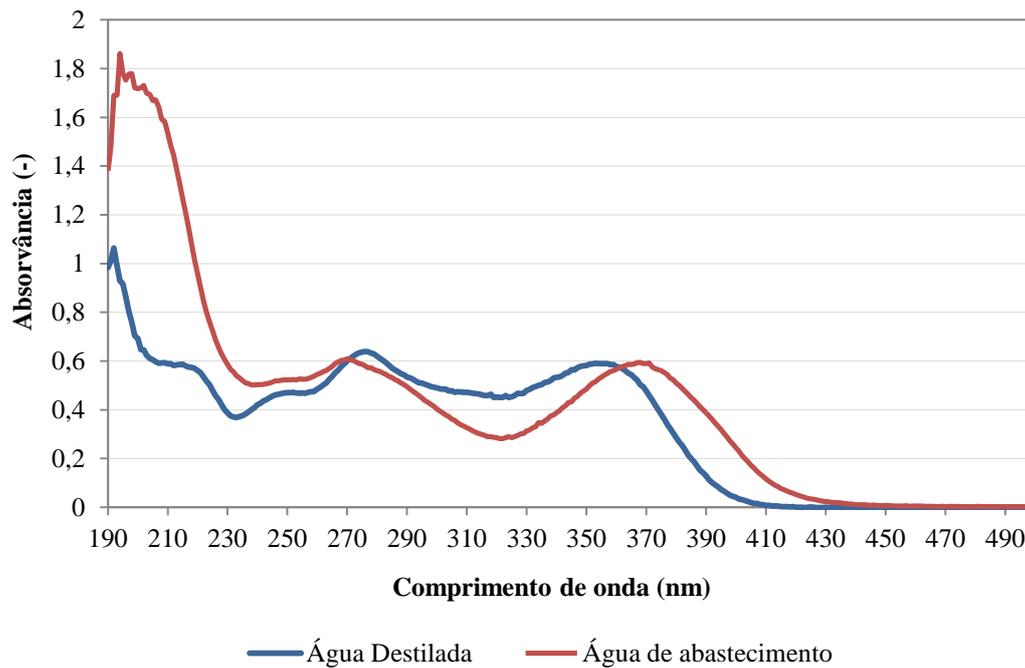
## 4.2. Resultados dos ensaios laboratoriais

### 4.2.1. Espectro de absorção da OTC e curva de calibração

Testes espectrofotométricos preliminares permitiram estudar o comportamento da OTC em diferentes soluções aquosas ao longo do espectro de absorção.

A **Figura 23** exhibe o varrimento efetuado nas soluções de OTC, numa faixa compreendida entre os 190 e 500 nm, onde é possível verificar a deteção de dois picos bem definidos em diferentes comprimentos de onda e em cada solvente utilizado.

Constata-se também que a solução preparada com água de abastecimento regista valores iniciais de absorvância mais elevados, sendo o seu decaimento inicial mais pronunciado, comparativamente com a solução preparada com água destilada. A razão que pode justificar esta diferença no decaimento inicial da OTC irá ser apresentada nos subcapítulos seguintes.



**Figura 23** - Espectro de absorção da OTC para duas soluções aquosas distintas.

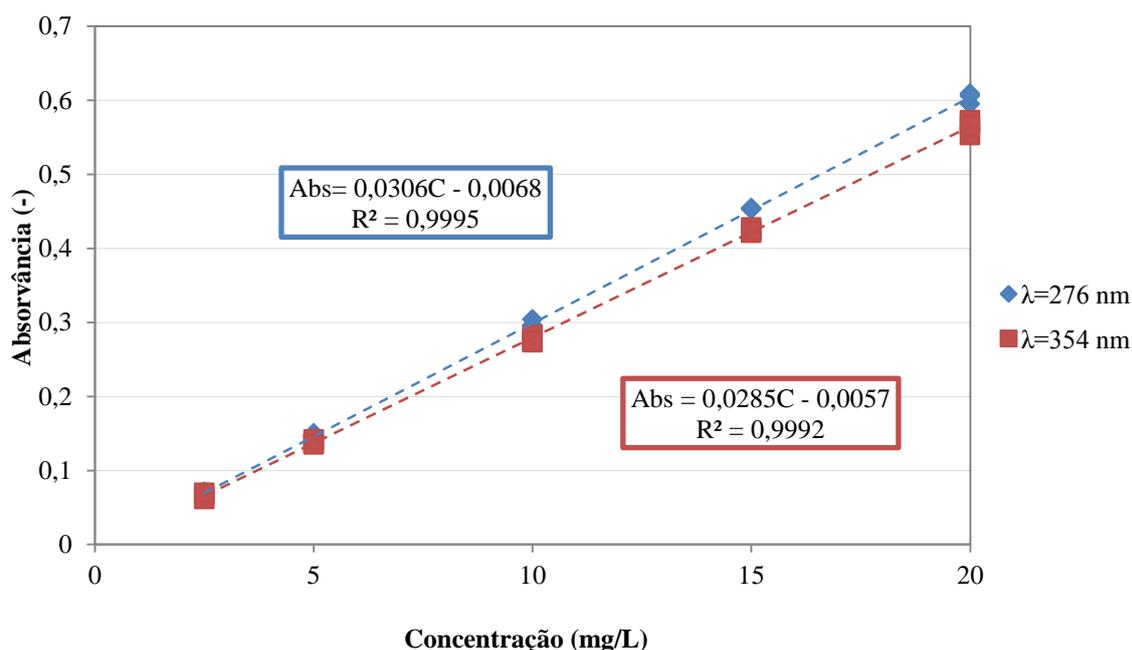
Para os ensaios cujas soluções de OTC foram preparadas com água destilada, o primeiro pico de degradação encontra-se compreendido entre os 275-277 nm, enquanto o segundo pico abrange os 353-356 nm. Estes valores de comprimento de onda estão de acordo com estudos publicados anteriormente (Pereira *et al.*, 2013a). Já as soluções de OTC preparadas com água de abastecimento incluem comprimentos de onda na ordem dos 269-272 nm e 364-368 nm, para o primeiro e segundo picos de degradação, respetivamente.

Como explicitado no capítulo 3.3.3. as curvas de calibração resultaram da leitura da absorvância para cada concentração de OTC, em função do comprimento de onda e do tempo (0, 3 e 6 horas). As curvas de calibração foram definidas para os comprimentos de onda de 276 e 354 nm, correspondentes ao primeiro e segundo picos de fotodegradação observados.

As curvas de calibração traçadas em cada instante não sofreram nenhuma variação ao longo do tempo, sendo até coincidentes para baixas concentrações. Esta situação permitiu constatar que a OTC é um composto temporalmente estável, não sendo necessário realizar nenhum estudo complementar para a obtenção da curva de calibração.

A **Figura 24** mostra que no intervalo de concentrações de OTC entre 0 e 20 mg/L foi possível obter, para cada comprimento de onda, equações que traduzem os dados experimentais observados com uma correlação muito próxima de 1.

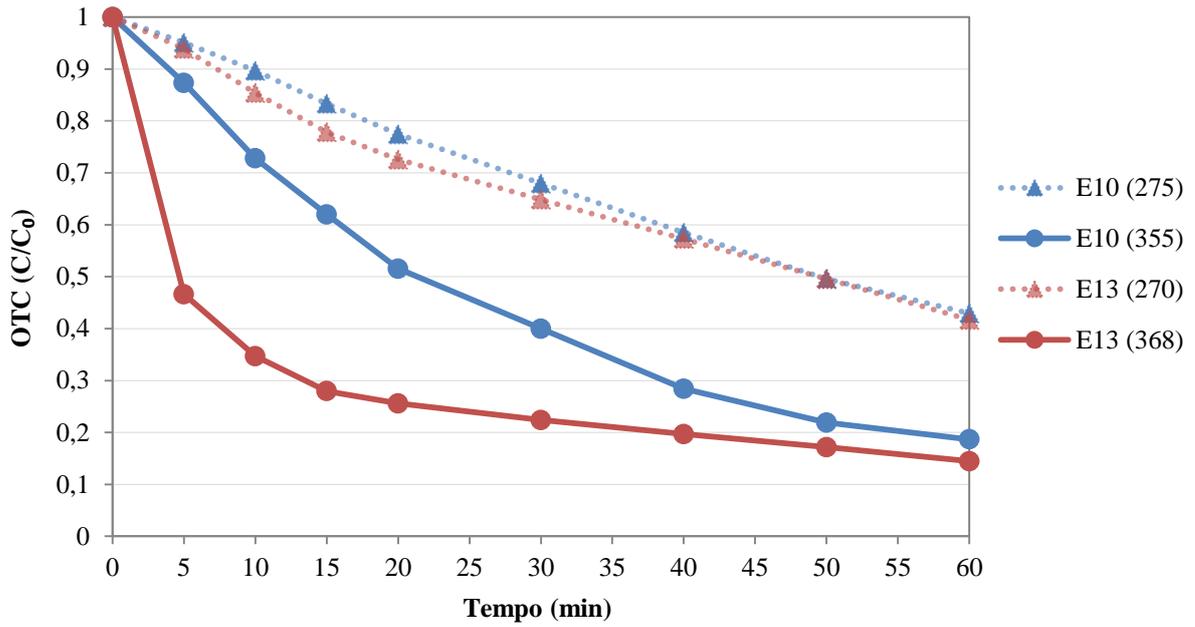
Estas curvas de calibração foram utilizadas, por simplificação, para o cálculo das concentrações de OTC em todos os ensaios realizados (E1 a E13), a partir dos valores de absorvância.



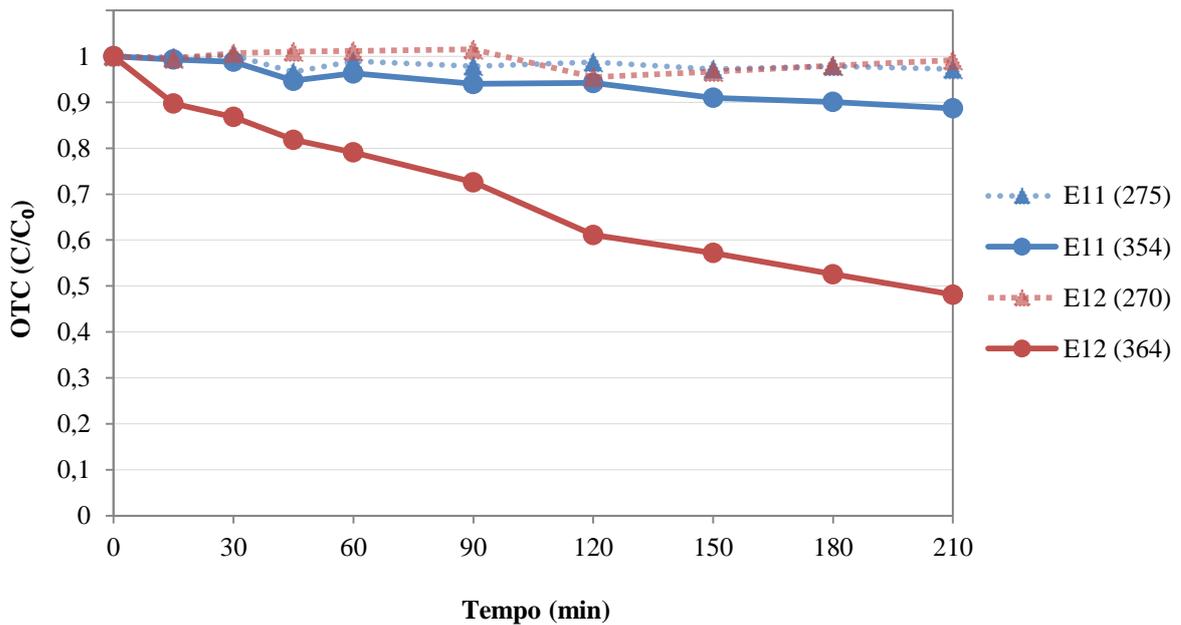
**Figura 24** - Curvas de calibração em função do comprimento de onda.

#### 4.2.2. Degradação da OTC por fotólise

As **Figura 25** e **26** mostram a evolução temporal do rácio  $C/C_0$ , para os ensaios de degradação da OTC realizados por exposição às radiações da lâmpada UV (E10 e E13) e solar (E11 e E12), sem o contributo catalítico das partículas de  $TiO_2$ . Na legenda dessas figuras estão identificadas entre parêntesis o valor do comprimento de onda registado para o primeiro e segundo picos de degradação de cada ensaio.



**Figura 25** - Perfil de remoção de  $[OTC]_0=20$  mg/L sob radiação da lâmpada UV.



**Figura 26** - Perfil de remoção de  $[OTC]_0=20$  mg/L sob radiação solar.

De uma forma geral, constata-se que a degradação de OTC é maior no segundo pico de degradação do que no primeiro, pelo que a análise dos resultados irá incidir apenas no segundo pico detetado, que corresponde ao maior comprimento onda registado. Os ensaios de exposição à radiação da lâmpada UV foram mais eficazes na degradação de

OTC do que os ensaios de exposição à radiação solar. As concentrações finais de OTC nos ensaios E10 e E13 foram cerca de um terço das concentrações finais obtidas nos ensaios E11 e E12. Deste modo, as eficiências de remoção foram mais significativas nos ensaios E10 (81%) e E13 (85%) do que nos ensaios E11 (11%) e E12 (51%) (**Tabela 20**).

**Tabela 20** - Caracterização da degradação de OTC nos ensaios de fotólise.

Designação	E10	E11	E12	E13
$\lambda$ (nm)	355	354	364	368
pH <sub>inicial</sub>	4,30	4,41	7,01	7,33
Abs <sub>inicial</sub> (-)	0,584	0,433	0,584	0,594
Abs <sub>final</sub> (-)	0,109	0,384	0,281	0,086
C <sub>inicial</sub> (mg/L)	20,69	15,39	20,69	21,04
C <sub>final</sub> (mg/L)	4,02	13,67	10,06	3,22
K <sub>aap</sub> (min <sup>-1</sup> )	0,030	0,001	0,004	0,040
R <sup>2</sup>	0,992	0,931	0,982	0,321
r <sub>0</sub> (mg/L <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0,62	0,01	0,08	0,84
E <sub>remoção</sub> (%)	81	11	51	85

É ainda de salientar a diferença nos perfis de remoção de OTC nas soluções preparada com água destilada (E10 e E11) e de abastecimento (E12 e E13). Os ensaios E12 e E13 atingiram rácios C/C<sub>0</sub> mais baixos do que os ensaios E10 e E11. A velocidade de degradação e o valor do pH das soluções foram maiores nos ensaios E12 e E13 do que nos ensaios E10 e E11 (**Tabela 20**).

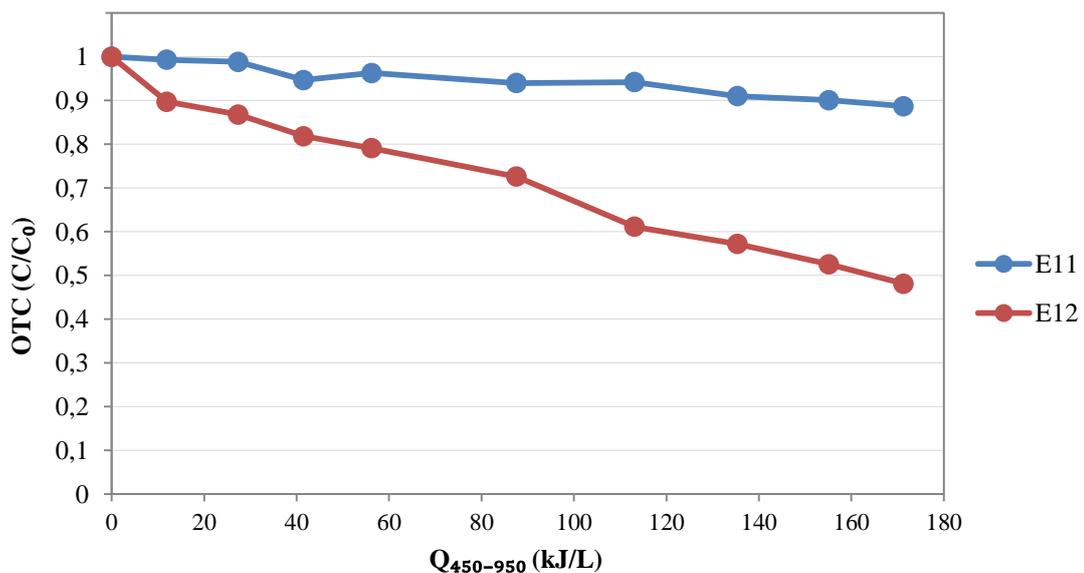
Testes auxiliares de controlo de parâmetros de qualidade da água avaliaram a presença de ferro, cloro total e cloro livre na água de abastecimento, tendo-se obtido valores na ordem dos 0,08-0,1 mg/L, 0,16 mg/L e 0,13 mg/L, respetivamente. A elevada concentração de ferro numa amostra de água de abastecimento, pode ser justificada pela idade e material das tubagens da rede predial de abastecimento de água.

A presença de ferro poderá explicar a maior velocidade de degradação da OTC dos ensaios E12 e E13. A **Figura 27** mostra a diferença de cor das soluções preparadas com água destilada (E11) e de abastecimento (E12), sendo a sua cor amarela indiciadora de uma presença significativa de ferro.



**Figura 27** - Aspeto das soluções de  $[OTC]_0=20$  mg/L preparadas com água de abastecimento (E12) e com água destilada (E11).

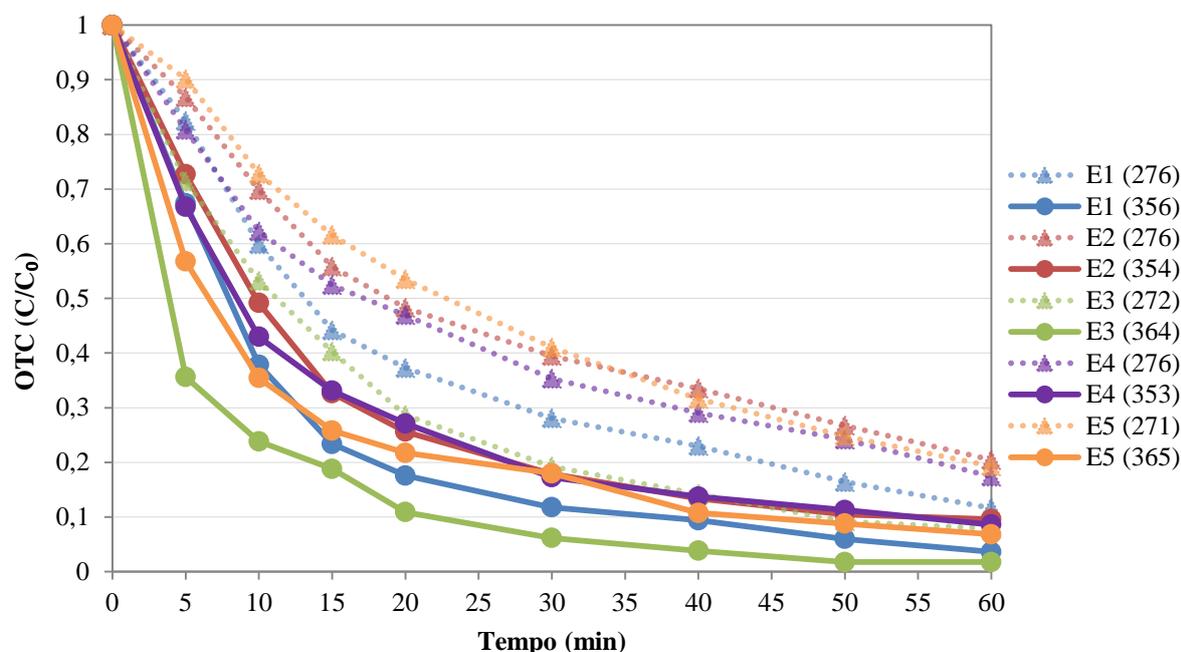
A **Figura 28** representa a evolução do rácio  $C/C_0$  em função da quantidade de energia solar (450-950 nm) acumulada, por litro de água, nos ensaios E11 ( $\lambda=354$  nm) e E12 ( $\lambda=364$  nm). Estes ensaios foram realizados em paralelo, registando intensidades de energia solar médias compreendidas entre 230 e 704 W/m<sup>2</sup>. Pelo facto de não ter sido construído um defletor, considerou-se que os raios solares incidiram apenas na parte frontal e superior do reator. Não se verificou degradação de OTC para além do limite de 171 kJ/L, sendo esta a quantidade de energia total acumulada que degradou 11% e 51% de OTC, nos ensaios E11 e E12, respetivamente.



**Figura 28** - Perfil de evolução do rácio  $C/C_0$  em função da quantidade energia solar (450-950 nm) acumulada por litro de água - fotólise.

### 4.2.3. Degradação da OTC por fotocatalise com $\text{TiO}_2$ suspenso

A **Figura 29** regista a evolução da degradação de OTC ao longo do tempo para os ensaios de fotocatalise expostos à radiação da lâmpada UV (E1 a E5). Recorda-se que na legenda dessa figura, e na das que se seguem, está identificado entre parênteses o valor do comprimento de onda registado no primeiro e segundo picos de degradação.



**Figura 29** - Perfil de remoção de OTC por fotocatalise sob radiação da lâmpada UV.

É possível verificar, de novo, que a degradação de OTC é mais significativa para os segundos comprimentos de onda registados, pelo que se pode concluir que é no segundo pico que ocorre a máxima absorção do composto. Por esta razão, a análise do gráfico irá ser focada apenas para os segundos comprimentos de onda de cada ensaio.

Na fase inicial ocorre um decaimento considerável no valor do rácio  $C/C_0$  de OTC. A velocidade de reação do ensaio E1 foi superior à do E2, uma vez que a concentração de  $\text{TiO}_2$  encontra-se numa relação de 2:1, justificando, assim, a sua maior capacidade para catalisar e degradar a OTC. A mesma situação ocorre na solução do ensaio E3 relativamente à do E5. Porém, o decaimento do rácio  $C/C_0$  é mais acentuado nestes ensaios (E3 e E5), nos primeiros dez minutos de reação, do que nos referidos anteriormente (E1 e E2).

O ensaio E4 foi realizado com o intuito de verificar se o comportamento da velocidade inicial de degradação da OTC era influenciado pelo pH da solução ou pela composição da água de abastecimento. Como se pode observar na **Figura 29**, o decaimento inicial do rácio  $C/C_0$  de OTC no ensaio E4 tende para a situação verificada nas curvas de degradação dos ensaios E1 e E2 e não para as dos ensaios E3 e E5.

Apesar do valor do pH no ensaio E4 estar mais próximo do valor do pH das soluções dos ensaios E3 e E5 (**Tabela 21**), este comportamento veio confirmar que a desigualdade no decaimento inicial deve-se, principalmente, aos diferentes solventes utilizados na preparação das soluções – água destilada (E1 e E2) e água de abastecimento (E3 e E5).

Os testes auxiliares de controlo de parâmetros de qualidade da água detetaram a presença de ferro na ordem de 0,08-0,1 mg/L. As concentrações de cloro total e de cloro livre foram iguais a 0,25 mg/L e 0,15 mg/L, respetivamente, para uma amostra de água de abastecimento recolhida no período da tarde (14:00h).

A reação instantânea do ferro com a OTC pode explicar os decaimentos iniciais mais bruscos observados nos ensaios E3 e E5. No entanto, é necessário referir que os resultados apresentados sendo preliminares, carecem que outros estudos avaliem convenientemente a influência do pH e a presença de ferro no comportamento das soluções preparadas com água de abastecimento.

É ainda de mencionar que o ensaio E14 foi realizado com o objetivo de verificar qual o contributo do coeficiente de adsorção ( $K$ ) na velocidade de degradação da OTC. Ao realizar este ensaio confirmou-se que, na falta de radiação para ativar o  $TiO_2$ , não houve degradação de OTC, pelo que a velocidade aparente de reação ( $K_{app}$ ) de todas as soluções tende para a constante da velocidade de reação ( $k$ ), sendo o coeficiente de adsorção ( $K$ ) negligenciável ( $K \ll k$ ).

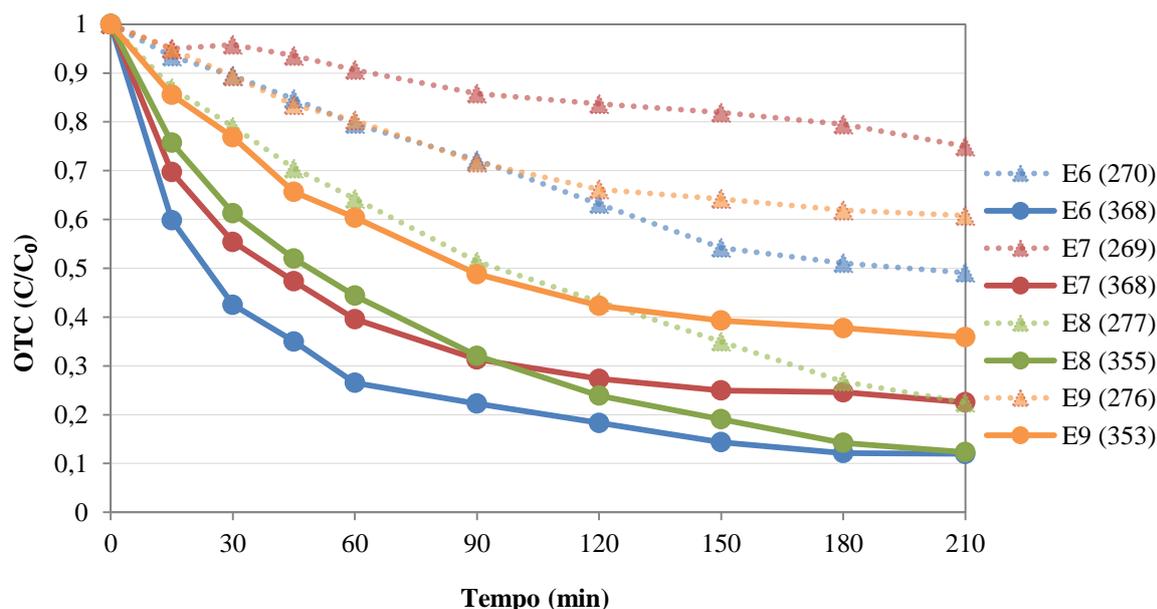
Ao fim de 60 minutos de reação, a eficiência de remoção foi de 96% para os ensaios E1 e E3, 92% para o ensaio E5 e 90% para os ensaios E2 e E4. É importante acrescentar que ao fim de 30 minutos de reação todos os ensaios tinham atingido mais de 80% de

remoção de OTC. A **Tabela 21** resume todos os dados que caracterizam a degradação de OTC verificada nos ensaios supracitados.

**Tabela 21** - Caracterização da degradação de OTC nos ensaios de fotocatalise sob radiação da lâmpada UV.

Designação	E1	E2	E3	E4	E5
$\lambda$ (nm)	356	354	364	353	365
pH <sub>inicial</sub>	4,89	4,35	6,64	5,81	6,62
Abs <sub>inicial</sub> (-)	0,552	0,582	0,34	0,568	0,511
Abs <sub>final</sub> (-)	0,020	0,056	0,008	0,049	0,035
C <sub>inicial</sub> (mg/L)	19,57	20,62	12,13	20,13	18,13
C <sub>final</sub> (mg/L)	0,86	2,16	0,48	1,92	1,43
K <sub>aap</sub> (min <sup>-1</sup> )	0,061	0,047	0,078	0,047	0,052
R <sup>2</sup>	0,899	0,866	0,816	0,862	0,807
r <sub>0</sub> (mg/L <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	1,19	0,97	0,95	0,95	0,94
E <sub>remoção</sub> (%)	96	90	96	90	92

A **Figura 30** refere-se ao perfil de remoção de OTC longo do tempo para os ensaios de fotocatalise expostos à radiação solar (E6 a E9). Note-se que as soluções iniciais dos ensaios E6 e E7, E8 e E9 são réplicas das soluções iniciais dos ensaios E3 e E5, E1 e E2, respetivamente. A degradação da OTC é maior no segundo comprimento de onda do que no primeiro, sendo esta diferença mais clara do que nas soluções dos ensaios de fotocatalise sob radiação da lâmpada UV, apresentados anteriormente.



**Figura 30** - Perfil de remoção de OTC por fotocatalise sob radiação solar.

A velocidade de degradação foi igualmente superior nos ensaios com maior concentração de  $\text{TiO}_2$ , isto é, nos ensaios E6 e E8 comparativamente aos ensaios E7 e E9. Durante a primeira hora de contacto ( $t=60$  min) o decaimento do valor do rácio  $C/C_0$  foi mais acentuado para as soluções dos ensaios E6 e E7 do que para as dos ensaios E8 e E9, por aqueles serem preparadas com água de abastecimento, à semelhança do que aconteceu nas soluções dos ensaios E3 e E5.

Ao analisar a presença de cloro total e livre na água de abastecimento utilizada para preparação das soluções dos ensaios E6 e E7, mediram-se concentrações na ordem dos 0,12 e 0,07 mg/L, respetivamente. Estas amostras foram recolhidas no período da manhã (9:00h), o que pode justificar os valores mais baixos obtidos comparativamente com os registados para os ensaios E3 e E5. A quantidade de ferro manteve-se na ordem dos 0,08-0,1 mg/L.

A **Figura 31** ilustra, claramente, a diferença no aspeto das soluções preparadas com água de abastecimento das preparadas com água destilada. É possível verificar que as soluções usadas nos ensaios E6 e E7 apresentam uma cor mais amarela do que dos ensaios E8 e E9. Para além da diferença na cor originada pela presença de ferro, também é notória a presença das partículas  $\text{TiO}_2$ , uma vez que estas soluções se mostram mais esbranquiçadas do que as soluções usadas nos ensaios de fotólise E11 e E12 (**Figura 27**).



**Figura 31** - Aspeto das soluções preparadas com água destilada (E9 e E8) e com água de abastecimento (E7 e E6).

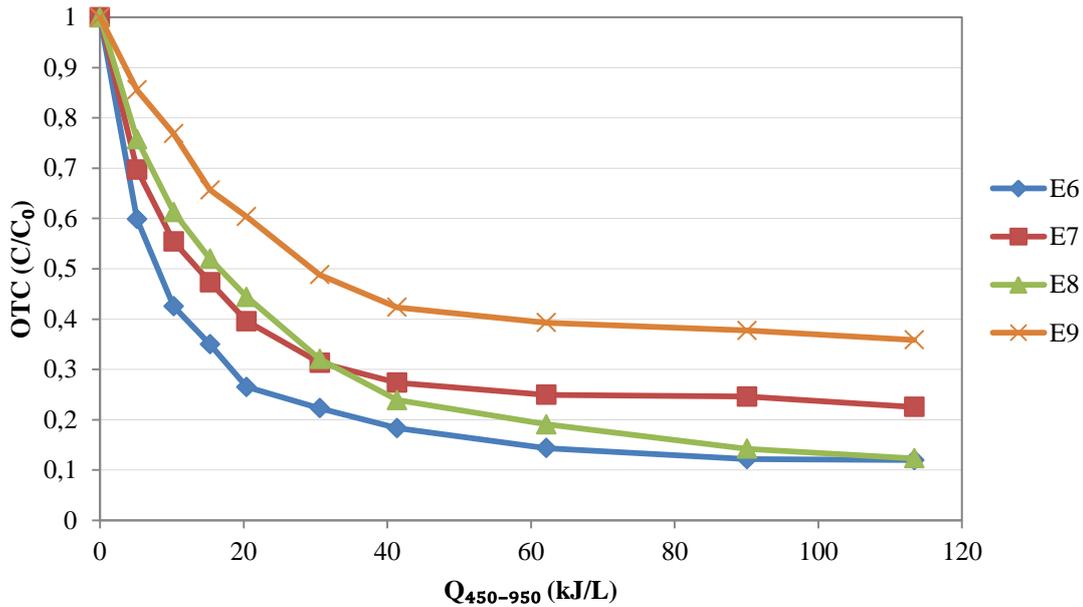
Após três horas e meia de reação ( $t=210$  min) as concentrações finais de OTC nos ensaios E7 (4,80 mg/L) e E9 (7,6 mg/L) apresentaram valores mais díspares do que os obtidos nos ensaios E8 e E6, que tenderam para o mesmo valor (2,48 mg/L) (**Tabela 22**). Estas concentrações correspondem a eficiências de remoção na ordem dos 87% para os ensaios E8 e E6, 77% para o ensaio E7 e 64% para o ensaio E9. É de salientar que as eficiências de remoção registadas após duas horas e meia de ensaio ( $t=150$  min) foram, em média, 5% menores em relação às remoções finais ( $t=210$  min).

**Tabela 22** - Caracterização da degradação de OTC ao longo do tempo por fotocatalise sob radiação solar.

<b>Designação</b>	<b>E6</b>	<b>E7</b>	<b>E8</b>	<b>E9</b>
$\lambda$ (nm)	368	368	355	353
$\text{pH}_{\text{inicial}}$	6,97	6,98	4,87	4,74
$\text{Abs}_{\text{inicial}}$ (-)	0,543	0,581	0,527	0,588
$\text{Abs}_{\text{final}}$ (-)	0,065	0,131	0,065	0,211
$C_{\text{inicial}}$ (mg/L)	19,25	20,59	18,69	20,83
$C_{\text{final}}$ (mg/L)	2,48	4,80	2,48	7,60
$K_{\text{aap}}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,013	0,009	0,011	0,006
$R^2$	0,697	0,648	0,964	0,859
$r_0$ ( $\text{mg/L}^{-1}\text{min}^{-1}$ )	0,25	0,19	0,21	0,12
$E_{\text{remoção}}$ (%)	87	77	87	64

O facto de os reatores solares estarem dependentes de uma agitação manual não contínua pode ter contribuído para um menor contacto entre as partículas de  $\text{TiO}_2$  e a OTC, justificando a ligeira diminuição das eficiências de remoção dos ensaios E6, E7, E8 e E9 em relação às eficiências observadas e já referidas para os ensaios E1 a E5.

A **Figura 32** representa a evolução do rácio  $C/C_0$  em função da quantidade de energia solar (450-950 nm) acumulada por litro de água, nos ensaios E6 ( $\lambda=368$  nm), E7 ( $\lambda=368$  nm), E8 ( $\lambda=355$  nm) e E9 ( $\lambda=353$  nm). Estes ensaios foram realizados em paralelo, pelo que a quantidade de energia acumulada nos intervalos de tempo considerados foram iguais para todos estes ensaios. A intensidade de radiação medida no radiómetro ficou compreendida entre 198 e 590  $\text{W/m}^2$ . Não se verificou degradação de OTC adicional para além do limite de 113  $\text{kJ/L}$ , sendo esta a quantidade de energia total acumulada nos ensaios de fotocatalise.



**Figura 32** - Perfil de evolução do rácio  $C/C_0$  em função da quantidade energia solar (450-950 nm) acumulada por litro de água – fotocatalise heterogénea com  $TiO_2$ .

#### 4.2.4. Determinação de indicadores de toxicidade

A **Tabela 23** sintetiza as percentagens de inibição calculadas para as diluições D25, D50, D75 e D100 antes e após o tratamento por fotocatalise com  $TiO_2$  suspenso efetuada para as soluções dos ensaios E1, E2, E6, E7, E8 e E9. Nesta tabela também se encontram as percentagens de inibição para duas soluções de  $[OTC]_0=20$  mg/L preparadas com água destilada e de abastecimento, que serão designadas por amostras brancas.

No **Anexo III** são apresentadas as tabelas de registo das medições das radículas de sementes que permitiram o cálculo da percentagem de inibição.

Na generalidade dos ensaios de toxicidade realizados, a percentagem de inibição aumenta com a concentração das soluções e verifica-se que o tratamento com  $TiO_2$  suspenso proporciona uma redução substancial na inibição, pois as percentagens de inibição antes do tratamento ( $t=0$  min) são superiores às percentagens após o tratamento ( $t=60$  ou  $210$  min).

**Tabela 23** - Percentagem de inibição registadas antes e após a foto-oxidação com TiO<sub>2</sub> suspenso.

Ensaio	D25		D50		D75		D100	
	C (mg/L)	Inib. (%)	C (mg/L)	Inib. (%)	C (mg/L)	Inib. (%)	C (mg/L)	Inib. (%)
OTC Destilada	5,00	11	10,00	35	15,00	35	20,00	44
OTC Abastecimento	5,00	26	10,00	29	15,00	37	20,00	45
E1 (t=0 min)	4,89	18	9,79	29	14,68	37	19,57	42
E1 (t=60 min)	0,22	1	0,43	8	0,61	10	0,86	15
E2 (t=0 min)	5,16	22	10,31	29	15,47	45	20,62	49
E2 (t=60 min)	0,54	7	1,08	-4	1,62	11	2,16	12
E6 (t=0 min)	-	-	9,63	43	-	-	19,25	52
E6 (t=210 min)	-	-	1,24	-3	-	-	2,48	-2
E7 (t=0 min)	-	-	10,30	47	-	-	20,59	58
E7 (t=210 min)	-	-	2,40	-1	-	-	4,80	1
E8 (t=0 min)	-	-	9,35	27	-	-	18,69	40
E8 (t=210 min)	-	-	1,24	-2	-	-	2,48	-8
E9 (t=0 min)	-	-	10,42	29	-	-	20,83	49
E9 (t=210 min)	-	-	3,80	4	-	-	7,60	22

A **Tabela 23** permite verificar que as percentagens máximas de inibição observadas para as amostras brancas foram da ordem dos 45% para as diferentes soluções aquosas consideradas, não apresentando grande discrepância, pelo que os diferentes solventes utilizados não têm uma influência significativa na inibição do crescimento das sementes.

No entanto, importa referir que as percentagens de inibição foram calculadas com base no controlo do crescimento das sementes numa amostra de controlo-padrão que utilizou apenas água destilada, não sendo possível garantir que as percentagens de inibição permanecessem semelhantes caso as amostras brancas fossem comparadas com uma amostra padrão que utilizasse água de abastecimento.

As percentagens de inibição calculadas nos ensaios E1 e E2 foram de 42% e 49% antes do tratamento e de 15% e 12% após tratamento, respetivamente.

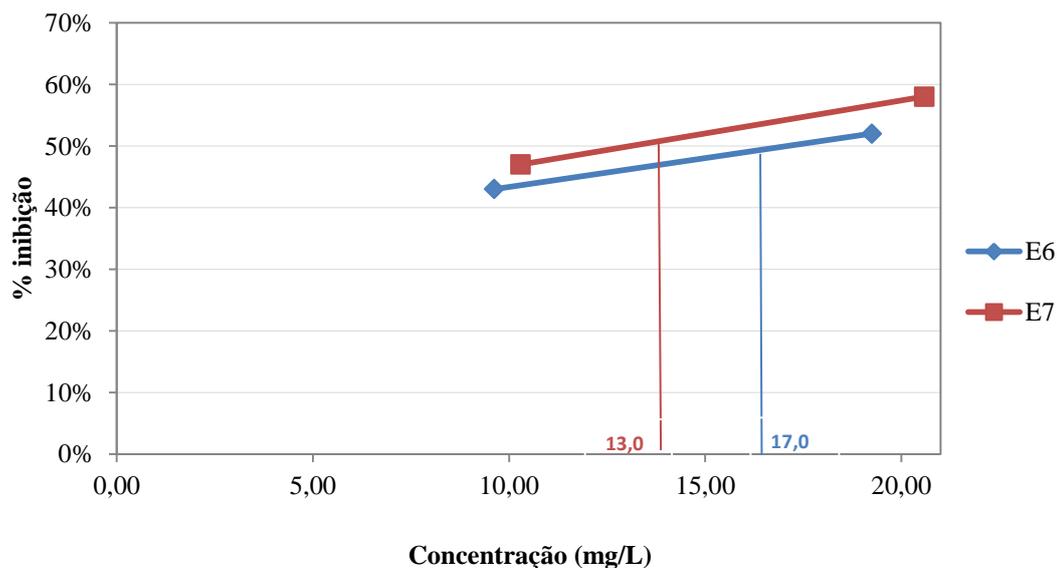
Para os ensaios de E6 a E9 apenas foram calculados as percentagens de inibição das diluições D50 e D100. Nos ensaios E6 e E8 foram registados estímulos no crescimento das sementes em ambas as diluições e após tratamento. O ensaio E8 foi o único cuja

percentagem de inibição não aumentou, com a concentração das soluções, para a amostra recolhida aos 210 min.

Os ensaios de degradação sob exposição à radiação solar (E6, E7 e E8) registaram percentagem de inibição mais baixas do que os ensaios de degradação sob radiação de lâmpada UV (E1 e E2). Esta diferença pode estar relacionada com a diferença no tempo de exposição (duração) dos ensaios de degradação.

Os ensaios E2 e E9 registaram, no instante inicial, percentagens de inibição de 49%, o que quer dizer que as respetivas concentrações de 20,62 mg/L e 20,83 mg/L são concentrações passíveis de causarem inibição a, aproximadamente, 50% dos organismos em teste. Já os ensaios E6 e E7, no instante inicial, atingiram percentagem de inibição de 52% e 58%, respetivamente, sendo necessária a determinação do parâmetro  $DI_{50}$ , que traduz a concentração que causa a inibição do crescimento a 50% das sementes para os ensaios E6 (17 mg/L) e E7 (13 mg/L) (**Figura 33**).

Porém, tendo em conta os resultados obtidos nos ensaios toxicológicos pode concluir-se que a fotocatalise heterogénea com  $TiO_2$  suspenso não induz o aparecimento de subprodutos tóxicos para estes organismos-teste (inibição sempre inferior a 22%) e, conseqüentemente, na água tratada por este processo de oxidação avançada.



**Figura 33** - Determinação do parâmetro  $DI_{50}$  dos ensaios E6 e E7, no instante inicial.



## **CAPÍTULO 5**

---

### **Conclusões e Desenvolvimentos Futuros**



## 5. CONCLUSÕES E DESENVOLVIMENTOS FUTUROS

### 5.1. Conclusões

A presença de concentrações significativas de micropoluentes em efluentes hospitalares constitui um alerta para a necessidade de se regulamentar e aprofundar a sua monitorização periódica, de modo a permitir uma avaliação mais fundamentada do impacto causado por esses compostos no funcionamento das ETAR, nomeadamente na eficiência dos tratamentos biológicos, bem como do seu potencial comportamento refratário, no sentido de mitigar os potenciais riscos associados à sua presença nos ecossistemas (terrestres e aquáticos).

Em relação aos trabalhos de investigação sobre efluentes hospitalares, constata-se que só muito recentemente, os artigos publicados incluem a componente ecotoxicológica e estabelecem listas de substâncias prioritárias, com potencial risco ecotoxicológico, o que revela uma preocupação crescente com os perigos associados à descarga de efluentes hospitalares. É ainda de salientar que existem mais dados na literatura sobre a presença de micropoluentes em efluentes urbanos do que em efluentes hospitalares, pelo facto de, muitas vezes, ser difícil obter permissão para a recolha de amostras (monitorização) de água residual no interior das Unidades Hospitalares (UH).

Vários estudos têm vindo a comprovar que as ETAR urbanas não estão geralmente preparadas para remover a grande maioria dos micropoluentes habitualmente detetados em efluentes hospitalares, uma vez que o tratamento biológico convencional, mesmo complementado com desinfecção, revela-se ineficaz, devido às diferenças de comportamento das diferentes substâncias durante os processos de tratamento.

Neste sentido, urge consolidar o desenvolvimento das novas tecnologias emergentes, de modo a reduzir a quantidade de micropoluentes descarregados no meio ambiente. Os processos de oxidação avançada surgem como uma alternativa promissora, alguns dos quais de baixo custo, podendo ser aplicados em sistemas de pré-tratamento ou, idealmente, combinados com o tratamento biológico existente nas ETAR urbanas.

Em Portugal, os estudos sobre efluentes hospitalares são ainda incipientes e a gestão destes efluentes é geralmente feita com base nas recomendações constantes de documentos, planos e/ou ações promovidas pela Direção-Geral das Instalações e Equipamentos da Saúde, do Ministério da Saúde.

Das oitenta e oito unidades hospitalares portuguesas inquiridas neste trabalho de investigação, "apenas" trinta e nove colaboraram através do preenchimento do questionário proposto e disponibilizado via *internet*.

A maioria dos Conselhos de Administração dos hospitais não foi recetiva ao preenchimento do questionário, ou por o entenderem inoportuno para os interesses e/ou imagem da instituição, ou por não considerarem a gestão dos efluentes hospitalares um assunto prioritário.

A análise dos resultados obtidos nos questionários permitiu verificar que as políticas de gestão ambiental nos hospitais, bem como os procedimentos habituais no controlo da qualidade e tratamento dos seus efluentes, variam de forma significativa de acordo com a tipologia destes.

De uma maneira geral, os hospitais com menos de dez anos têm implementado uma nova conceção no projeto das infraestruturas hidráulicas, através da construção de redes de drenagem separativas que distinguem os vários tipos de água residual produzida nos hospitais (domésticas, infetadas, radioativas).

Relativamente à análise dos efluentes produzidos, constatou-se que esta é uma prática realizada pela minoria das UH que responderam ao questionário, pois apenas 33% dessas UH realiza análises de controlo aos efluentes, embora com periodicidades e a parâmetros distintos. Por outro lado, apenas 38% das UH respondentes dispõe de sistemas de pré-tratamento de efluentes, não tendo, no entanto, sido possível obter e validar dados que permitissem estimar a eficiência dos tratamentos aplicados.

Apraz registar e salientar a existência um hospital português que acolheu a realização de um estudo pioneiro permitindo a instalação de uma ETAR piloto, visando o

desenvolvimento e validação de novas tecnologias de tratamento de micropoluentes emergentes presentes em águas residuais hospitalares.

Os ensaios laboratoriais realizados, relativos à degradação do antibiótico oxitetraciclina (OTC), permitiu verificar que a OTC apresenta dois picos em diferentes comprimentos de onda, da radiação UV visível, e que a sua degradação, dependente das diferentes condições de ensaio, sendo sempre mais elevada no segundo pico (353-356 nm e/ou 364-368 nm).

Os ensaios de fotocatalise mostraram-se mais eficazes na remoção desse antibiótico do que os ensaios de fotólise, o que confirma o elevado poder catalisante das partículas de  $\text{TiO}_2$ , já descrito e reconhecido na bibliografia científica.

Por outro lado, as soluções dos ensaios expostos à radiação da lâmpada UV atingiram eficiências de remoção mais elevadas do que as dos ensaios expostos diretamente à radiação solar. Esta constatação pode ter sido agravada pelo facto de as soluções expostas à radiação solar (de intensidade não controlável) terem sido sujeitas a uma agitação manual não contínua (ao contrário das do reator UV), o que poderá ter contribuído para um menor contacto entre a OTC e as partículas de  $\text{TiO}_2$ .

A melhor eficiência de remoção de OTC foi de 96%, obtida para os ensaios de fotocatalise (com uma concentração inicial de  $\text{TiO}_2$  de 50 mg/L) expostos à radiação da lâmpada UV e para um tempo de reação de 60 minutos.

Nos ensaios de fotocatalise sob radiação solar (E6 a E9), a quantidade de energia solar acumulada (na banda dos 450-900 nm ( $Q_{450-950_n}$ )) necessária para remover, em média, cerca de 80% da OTC inicial, foi de 113 kJ/L. Já nos ensaios de fotólise (E11 e E12), a quantidade de energia solar acumulada foi de 171 kJ/L e apenas removeu, em média, cerca de 30% da OTC.

O efeito da utilização de diferentes concentrações de  $\text{TiO}_2$  (50 mg/L e 25 mg/L) foi mais significativo nas soluções dos ensaios de exposição à radiação solar (melhor degradação nas soluções com 50 mg/L) do que nas soluções ensaiadas no reator UV.

Na presença de ferro e na fase inicial, as cinéticas de decaimento de todas as soluções preparadas com água de abastecimento apresentaram taxas de reação superiores às das soluções preparadas com água destilada. Além disso, naquelas soluções também se obtiveram eficiências de remoção ligeiramente superiores, independentemente da fonte de radiação e da concentração de  $\text{TiO}_2$ .

Os resultados dos ensaios de toxicidade efetuados indicam que a utilização da fotocatalise heterogénea com  $\text{TiO}_2$  suspenso não induz o aparecimento de subprodutos tóxicos na água, uma vez que as sementes de alface *Lactuca Sativa* submetidas à ação de água tratada (oxidada) registaram sempre percentagens de inibição inferiores a 22%.

### 5.2. Desenvolvimentos futuros

Com base no estado da arte deste domínio científico, no conhecimento da atual situação portuguesa relativa ao pré-tratamento de efluentes hospitalares (EH) e nos ensaios laboratoriais de fotodegradação realizados no âmbito deste trabalho de investigação, entende-se pertinente a sugestão de algumas propostas consideradas relevantes e que poderão conduzir a futuros trabalhos de investigação, nomeadamente:

- Regularizar, a monitorização periódica dos efluentes hospitalares em todas as UH, a fim de estabelecer, a nível nacional, uma lista de produtos farmacêuticos prioritários;
- Elaboração de propostas com requisitos/normas de descarga de efluentes hospitalares na rede pública de drenagem de águas residuais, baseadas numa avaliação de risco ecotoxicológico, com vista a apoiar a tomada de decisão na gestão das ETAR urbanas;
- Desenvolver tecnologias de remoção de micropoluentes emergentes que permitam a sua eficaz aplicação quer em sistemas de pré-tratamento de EH, quer em novas ETAR urbanas, ou na requalificação das já existentes;
- Utilizar a técnica de cromatografia líquida de alta performance (HPLC), ou método analítico equivalente, como alternativa à espectrometria UV-visível para

determinação mais rigorosa e extensiva das concentrações de antibióticos e outros micropoluentes, durante os ensaios de degradação desses compostos;

- Estudar a influência do pH na degradação de OTC e analisar o efeito da presença (controlada) de ferro como um coadjuvante da catálise na degradação de outros micropoluentes emergentes;
- Avaliar as potencialidades de outros catalisadores (e.g. óxido de zinco (ZnO)), em alternativa ao  $\text{TiO}_2$ , que pode induzir eventuais efeitos nocivos na saúde humana, de modo a comparar as respetivas eficiências de remoção de antibióticos por fotocatalise heterogénea (FH);
- Estudar a eficiência da FH com  $\text{TiO}_2$  sob diferentes condições hidrodinâmicas, avaliando a influência da velocidade de escoamento e do tempo de retenção hidráulico nos processos de oxidação de micropoluentes emergentes;
- Complementar e diversificar os ensaios toxicológicos realizados, utilizando organismos-teste (algas, dáfrias, peixes) pertencentes a diferentes níveis tróficos, com sensibilidades distintas, de modo a garantir uma avaliação toxicológica mais conclusiva.



## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

---



**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

Abellán, M. N., Bayarri, B., Giménez, J., Costa, J., (2007). Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in aqueous suspension of TiO<sub>2</sub>. *Appl. Catal. B: Environ.*, 74 (3-4), 233–41.

Adams, W. J., Rowland, C. D., (2003). *Handbook of Ecotoxicology*. Hoffman, D. J., Rattner B. A., Burton Jr., G. A., Cairns Jr., J., 2.<sup>a</sup> ed. Lewis Publishers: Boca Raton.

Andrade, R. M., (2011). Comparação da eficiência de processos avançados de oxidação na remoção de matéria orgânica em água para consumo humano. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil, Universidade do Minho, Azúrem (Portugal).

Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta, R., (1999). Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, 53 (1), 51-59.

Ayers, R. S., Westcot, D. W., (1999). A qualidade da água na agricultura. Campina Grande UFPB: Estudos FAO Irrigação e Drenagem, 29, 218.

Bahmemann, D., (2004). Photocatalytic water treatment: solar energy applications. *Solar Energy*, 77(5), 445-459.

Baquero, F., Martinez, J. L., Cantón, R., (2008). Antibiotics and antibiotic resistance in water environments. *Current Opinion in Biotechnology*, 19 (3), 260-265.

Barceló, D., (2003). Emerging pollutants in water analysis. *TrAC, Trends Anal. Chem.*, 22 (10), xiv-xvi.

Baun, A., Kloft, L., Bjerg, P. L., Nyholm, N., (1999). Toxicity testing of organic chemicals in groundwater polluted with land fill leached. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 18 (9), 2046-2053.

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 largest industrial city of Korea. *Sci. Total Environ.*, 409 (20), 4351-4360.

Beier, S., Cramer, C., Mauer, C., Köster, S., Schröder, H. F., Pinnekamp, J., (2012). MBR technology: a promising approach for the (pre-)treatment of hospital wastewater. *Water Science and Technology*, 65 (9), 1648-1653.

Benotti, M. J., Trenholm, R. A., Vanderford, B. J., Holady, J. C., Stanford, B. D., Snyder, S. A., (2009). Pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in U.S. drinking water. *Environ. Sci. Technol.*, 43 (3), 597-603.

Blockwell, S., Bromly, M., Chapman, J., Coleman, H., Costanzo, S., Gardner, T., *et al.*, (2007). The Black Mountain Declaration on endocrine disrupting chemicals in Australian Waters. pp.2.

- Bögi, C., Schwaiger, J., Ferling, H., Mallow, U., Steineck, C., Sinowatz, F., *et al.*, (2003). Endocrine effects of environmental pollution on *Xenopus laevis* and *Rana temporaria*. *Environmental Research*, 93 (2), 195-201.
- Boillot, C., Bazin, C., Tissot-Guerraz, F., Droguet, J., Perraud, M., Cetre, J. C., *et al.*, (2008). Daily physicochemical, microbiological and ecotoxicological fluctuations of a hospital effluent according to technical and care activities. *Sci. Total Environ.*, 403 (1-3), 113-129.
- Boxall, A. B., (2004). The environmental side effects of medication. *EMBO Rep.*, 5 (12), 1110–1116.
- Brown, K. D., Kulis, J., Thomson, B., Chapman, T. H., Mawhinney, D. B., (2006). Occurrence of antibiotics in hospital, residential, and dairy effluent, municipal wastewater, and the Rio Grande in New Mexico. *Science of the Total Environment*, 366 (2-3), 772–783.
- Calamari, D., Zuccato, E., Castiglioni, S., Bagnati, R., Fanelli, R., (2003). Strategic survey of therapeutic drugs in the rivers Po and Lambro in Northern Italy. *Environ. Sci. Technol.*, 37 (7), 1241–1248.
- Caliman, F. A., Gavrilescu, M., (2009). Pharmaceuticals, Personal Care Products and Endocrine Disrupting Agents in the Environment – A Review. *CLEAN–Soil, Air, Water*, 37 (4-5), 277-303.
- Calza, P., Sakkas, V. A., Medana, C., Baiocchi, C., Dimou, A., Pelizzetti, E., *et al.*, (2006). Photocatalytic degradation study of diclofenac over aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions. *Appl. Catal. B: Environ.*, 67, 197–205.
- CCLIN, P. N. (1999). Élimination des effluents liquides des établissements hospitaliers – Recommandations. Institut Biomédical des Cordeliers, Paris, 74.
- Chatzitakis, A., Berberidou, C., Paspaltsis, I., Kyriakou, G., Sklaviadis, T., Poullos, I., (2008). Photocatalytic degradation and drug activity reduction of chloramphenicol. *Water Res.*, 42 (1-2), 386–394.
- Chen, C. C., Lu, C. S., Chung, Y. C., Jan, J. L., (2007). UV light induced photodegradation of malachite green on TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *J. Hazardous Mater.*, 141(3), 520-528.
- Chen, H., Li, X., Zhu, S., (2012). Occurrence and distribution of selected pharmaceuticals and personal care products in aquatic environments: a comparative study of regions in China with different urbanization levels. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 19 (6), 2381-2389.
- Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W., Saint, C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water Reserach*, 44 (10), 2997-3027.

Clara, M., Kreuzinger, N., Strenn, B., Gans, O., Martinez, E., Kroiss, H., (2005a). The solids retention time – a suitable design parameter to evaluate the capacity of wastewater treatment plants to remove micropollutants. *Water Res.*, 39 (1), 97–106.

Clara, M., Strenn, B., Gans, O., Martinez, E., Kreuzinger, N., Kroiss, H., (2005b). Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plant. *Water Res.*, 39 (19), 4797–4807.

Costa, C. R., Olivi, P., (2008). A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. *Quim. Nova*, 31 (7), 1820-1830.

CREEC, (2011). Consortium for Research and Education on Emerging Contaminants. Acedido a 13 de junho de 2013, em: <http://www.creec.net/>.

Daigger, G. T., Rittmann, B. E., Adham, S., Andreottola, G., (2005). Are membrane bioreactors ready for widespread applications?. *Environ. Sci. Technol.*, 39 (19), 399A–406A.

Dantas, R., Contreras, S., Sans, C., Esplugas, S., (2008). Sulfamethoxazole abatement by means of ozonation. *J. Hazard. Mater.*, 150 (3), 790–794.

Deegan, A. M., Shaik, B., Nolan, K., Urell, K., Oelgemöller, M., Tobin, J., *et al.*, (2011). Treatment options for wastewater effluents from pharmaceutical companies. *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 8 (3), 649-666.

Deloffre-Bonnamour, N., (1995). Les rejets des établissements de santé: des effluents liquides aux déchets solides. Mémoire de Maîtrise, Université Claude Bernard-Lyon1, Institut Universitaire Professionnalisé, Génie de l'Environnement–Ecodéveloppement, Lyo, 75.

DGS, (Julho 2012). Centros de Saúde e Unidades Hospitalares. Recursos e Produção. Estatísticas 2010. Direção Geral de Saúde, Lisboa, 121.

Diwan, V., Tamhankar, A. J., Khandal, R. K., Sen, S., Aggarwal, M., Marothi, Y., *et al.*, (2010). Antibiotics and antibiotic-resistant bacteria in waters associated with a hospital in Ujjain, India. *BMC Public Health*, 10, 414.

Doi, A. M., Stoskopf, M. K., (2000). The kinetics of oxytetracycline degradation in deionized water under varying temperature, pH, light, substrate, and organic matter. *J. Aquat. Anim. Health*, 12, 246–253.

Doll, T. E., Frimmel, F. H., (2005a). Photocatalytic degradation of carbamazepine, clofibric acid and iomeprol with P25 and Hombikat UV100 in the presence of natural organic matter (NOM) and other organic water constituents. *Water Res.*, 39 (2-3), 403–411.

Doll, T., Frimmel, F., (2005b). Cross-flow microfiltration with periodical back-washing for photocatalytic degradation of pharmaceutical and diagnostic residues—evaluation of the long-term stability of the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>. *Water Res.*, 39 (5), 847-854.

Feitosa-Felizzola, J., Chiron, S., (2009). Occurrence and distribution of selected antibiotics in a small Mediterranean stream (Arc River, Southern France). *J. Hydrol.*, 364 (1-2), 50-57.

Ferdig, M., Kaleta, A., Buchberger, W., (2005). Improved liquid chromatographic determination of nine currently used (fluoro)quinolones with fluorescence and mass spectrometric detection for environmental samples. *J. Sep. Sci.*, 28 (13), 1448–1456.

Gaya, U. I., Abdulla, A. H., (2008). Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9 (1), 1-12.

González, O., Sans, C., Esplugas, S., (2007). Sulfamethoxazole abatement by photo-Fenton toxicity, inhibition and biodegradability assessment of intermediates. *J. Hazard. Mater.*, 146 (3), 459–464.

Hollender, J., Zimmermann, S. G., Koepke, S., Krauss, M., McArdell, C. S., Ort, C., *et al.*, (2009). Elimination of organic micropollutants in a municipal wastewater treatment plant upgraded with a full-scale post-ozonation followed by sand filtration. *Environ. Sci. Technol.*, 43 (20), 7862-7869.

Homem, V., (2011). Tecnologias alternativas de remoção de antibióticos de águas contaminadas. Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto (Portugal).

Jacobsen, A., Halling-Sørensen, B., Ingerslev, F., Hansen, S. H., (2004). Simultaneous extraction of tetracycline, macrolide and sulphonamide antibiotics from agricultural soils using pressurised liquid extraction, followed by solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* , 1038 (1-2), 157-170.

James, R. C., Roberts, S. M., Williams, P. L., (2000). *Principles of Toxicology: Environmental and Industrial Applications*. (2.<sup>a</sup> ed. John Wiley & Sons). Williams, P. L.; James, R. C.; Roberts, S. M., New York.

Jean, J., Perrodin, Y., Pivot, C., Trepo, D., Perraud, M., Droguet, J., *et al.*, (2012). Identification and prioritization of bioaccumulable pharmaceutical substances discharged in hospital effluents. *J. Environ. Manage.*, 103, 113-121.

Joss, A., Keller, E., Alder, A., Göbel, A., McArdell, C., Ternes, T., *et al.*, (2005). Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment. *Water Res.*, 39 (14), 3139–3152.

- Jurado, A., Vázquez-Suñé, E., Carrera, J., Alda, M. L., Pujades, E., Barceló, D. (2012). Emerging organic contaminants in groundwater in Spain: A review of sources, recent occurrence and fate in a European context. *Sci. Total Environ.*, 440, 82-94.
- Kaniou, S., Pitarakis, K., Barlagianni, I., Poullos, I., (2005). Photocatalytic oxidation of sulfamethazine. *Chemosphere*, 60 (3), 372–380.
- Kendall, R. J., Anderson, T. A., Baker, R. J., Bens, C. M., Carr, J. A., Chiodo, L. A., *et al.*, (2001). *Casarett and Doull's Toxicology – The Basic Science of Poisons* (6.<sup>a</sup> ed.). McGraw Hill. New York.
- Klavarioti, M., Mantzavinos, D., Kassinos, D., (2009). Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environ. Int.*, 35 (2), 402-417.
- Knier, J. L., Lopes, E. W., (2005). Testes exotoxicológicos: métodos, técnicas e aplicações. *FATMA/GTZ*, 289.
- Kosma, C. I., Lambropoulou, D. A., Albanis, T. A., (2010). Occurrence and removal of PPCPs in municipal and hospital wastewaters in Greece. *J. Hazard. Mater.*, 179 (1-3), 804-817.
- Kovalova, L., Siegrist, H., Singer, H., Wittmer, A., McArdell, C. S., (2012). Hospital wastewater treatment by membrane bioreactor: performance and efficiency for organic micropollutant elimination. *Environ. Sci. Technol.*, 46 (3), 1536–1545.
- Kreuzinger, K., Clara, M., Strenn, B., Kroiss, H., (2004). Relevance of the sludge retention time (SRT) as design criteria for wastewater treatment plants for the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals from wastewater. *Water Sci. Technol.*, 50 (5), 149–156.
- Kumar, K., Gupta, S., Baidoo, S., Chander, Y., Rosen, C., (2005). Antibiotic uptake by plants from soil fertilized with animal manure. *J. Environ. Qual.*, 34 (6), 2082-2085.
- Kümmerer, K., (2011). 3.04 - Emerging Contaminants. *Treatise on Water Science, 3 Aquatic Chemistry and Biology*, 69–87.
- Kümmerer, K., (2009). Antibiotics in the aquatic environment - a review - part II. *Chemosphere*, 75 (4), 435-441.
- Kümmerer, K., (2004). Resistance in the environment. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 54, 311-320.
- Kümmerer, K., (2001). Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources - a review. *Chemosphere*, 45 (6), 957-969.

Kümmerer, K., Helmers, E., Hubner, P., Mascart, G., Milandri, M., Reinthaler, F., *et al.*, (1999). European hospitals as a source for platinum in the environment in comparison with other sources. *Sci. Total Environ.*, 225 (1-2), 155-165.

Laak, T., Aa, M., Houtman, C., Stoks, P., Wezel, A., (2010). Relating environmental concentrations of pharmaceuticals to consumption: A mass balance approach for the river Rhine. *Environ. Int.*, 36 (5), 403-409.

Le corre, K. S., Ort, C., Kateley, D., Allen, B., Escher, B. I., Keller, J., (2012). Consumption-based approach for assessing the contribution of hospitals towards the load of pharmaceutical residues in municipal wastewater. *Environ. Int.*, 45, 99-111.

Le-Minh, N., Khan, S. J., Drewes, J. E., Stuetz, R. M., (2010). Fate of antibiotics during municipal water recycling treatment processes. *Water Res.*, 44 (15), 4295–4323.

Lin, A. Y., Wang, X. H., Lin, C. F., (2010). Impact of wastewaters and hospital effluents on the occurrence of controlled substances in surface waters. *Chemosphere*, 81 (5), 562-570.

Lin, A., Tsai, Y.-T., (2009). Occurrence of pharmaceuticals in Taiwan's surface water: Impact of waste streams from hospitals and pharmaceutical production facilities. *Sci. Tot. Environ.* , 407 (12), 3793-3802.

Lissemore, L., Hao, C., Yang, P., Sibley, P. K., Mabury, S., *et al.*, (2006). An exposure assessment for selected pharmaceuticals within a watershed in Southern Ontario. *Chemosphere*, 64 (5), 717-729.

Locatelli, M., Sodr e, F., Jarfim, W., (2011). Determination of antibiotics in Brazilian surface waters using liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 60 (3), 385-393.

Loftin, K. A., Adams, C. D., Meyer, M. T., Surampalli, R., (2008). Effects of ionic strength, temperature, and pH on degradation of selected antibiotics. *J. Environ. Qual.*, 37 (2), 378–386.

Machado, E. L., Kist, L. T., Schmidt, R., Hoeltz, J. M., Dalberto, D., Alcayaga, E. L., (2007). Secondary hospital wastewater detoxification and disinfection by advanced oxidation processes. *Environ. Technol.*, 28 (10), 1135-1143.

Madureira, T. V., Barreiro, J. C., Rocha, M. J., Rocha, E., Cass, Q. B., Tiritan, M. E., (2010). Spatiotemporal distribution of pharmaceuticals in the Douro River estuary (Portugal). *Sci. Total Environ.*, 408 (22), 5513–5520.

Magalhães, D., Filho, A., (2008). A ecotoxicologia como ferramenta no biomonitoramento de sistemas aquáticos. *Oecol. Bras.*, 12 (3), 355-381.

- Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M. I., Blanco, J., Gernjak, W., (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. *Catalysis Today*, 147 (1), 1-59.
- Melo, S., Trovó, A., Bautitz, I., Nogueira, R., (2008). Degradation of residual pharmaceuticals by advanced oxidation processes. *Quim. Nova*, 32 (1), 188-197.
- Mohee, R., (2005). Medical wastes characterisation in healthcare institutions in Mauritius. *Waste Manage.*, 25 (6), 575–581.
- Molinari, R., Pirillo, F., Loddo, V., Palmisano, L., (2006). Heterogeneous photocatalytic degradation of pharmaceuticals in water by using polycrystalline TiO<sub>2</sub> and a nanofiltration membrane reactor. *Catal. Today*, 118 (1-2), 205–213.
- Monteiro, S., Boxall, A., (2010). Occurrence and fate of human pharmaceuticals in the environment. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 202, 53-154.
- Narvaez, J. F., Jiménez, C., (2012). Pharmaceutical products in the environment: sources, effects and risks. *Vitae*, 19 (1), 93-108.
- Nassif, S., Vieira, I., Fernandes, G., (1998). Fatores externos ambientais que influenciam na germinação de sementes. Escola Superior de Agricultura Luís de Queiroz (ESALQ), Universidade de São Paulo, 104.
- Norman Network., (2011). Network of reference laboratories for monitoring of emerging environmental pollutants. Acedido a 13 junho de 2013, em: [http://www.normannetwork.net/index\\_php.php](http://www.normannetwork.net/index_php.php).
- Noronha, V., Bartolomeu, F., Diegues, P., (2004). Operação e Manutenção das Instalações de Tratamento de Águas Residuais Hospitalares - Utilização de Produtos Líquidos em Unidades Hospitalares - Critérios de Rejeição e Tratamento. Direcção-Geral de Saúde & Ministério da Saúde.
- Novak, P. J., Arnold, W. A., Blazer, V. S., Halden, R. U., Klaper, R. D., Kolpin, D. W., *et al.*, (2011). On the need for a National (U.S.) research program to elucidate the potential risks to human health and the environment posed by contaminants of emerging concern. *Environ. Sci. Technol.*, 45 (9), 3829-3830.
- Oppenheimer, J., Stephenson, R., Burbano, A., Liu, L., (2007). Characterizing the passage of personal care products through wastewater treatment processes. *Water Environ. Res.*, 79 (13), 2564–2577.
- Paíga, P., Santos, L., Amorim, C., Araújo, A., Montenegro, M. C., Pena, A., *et al.*, (2013). Pilot monitoring study of ibuprofen in surface waters of north of Portugal. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 20 (4), 2410-2420.
- Pauwels, B., Verstraete, W., (2006). The treatment of hospital wastewater: an appraisal. *J. Water Health*, 4, 405–416.

- Pena, A., Paulo, M., Silva, L., Seifrtová, M., Lino, C., Solich, P., (2010). Tetracycline antibiotics in hospital and municipal wastewaters: a pilot study in Portugal. *Anal. Bional. Chem.*, 396 (8), 2929-2936.
- Pereira, J. H., Reis, A. C., Queirós, D., Nunes, O. C., Borges, M. T., Vilar, V. J., *et al.*, (2013a). Insights into solar TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic oxidation of two antibiotics employed in aquatic animal production, oxolinic acid and oxytetracycline. *Sci. Total Environ.*, 463-464, 274-283.
- Pereira, J., Reis, A., Nunes, O., Borges, M., Vilar, V., Boaventura, R., (2013b). Assessment of solar driven TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalysis efficiency on amoxicillin degradation. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 543, 356.
- Pereira, J. H., Vilar, V. J., Borges, M. T., González, O., Esplugas, S., Boaventura, R. A., (2011). Photocatalytic degradation of oxytetracycline using TiO<sub>2</sub> under natural and simulated solar radiation. *Solar Energy*, 85, 2732-2740.
- Pérez, S., Barceló, D., (2007). Application of advanced MS techniques to analysis and identification of human and microbial metabolites of pharmaceuticals in the aquatic environment. *TrAC Trends Anal. Chemistry*, 26 (6), 494–514.
- Pérez-Estrada, L. A., Maldonado, M. I., Gernjak, W., Agüera, A., Fernández-Alba, A. R., Ballesteros, M. M., *et al.*, (2005). Decomposition of diclofenac by solar driven photocatalysis at pilot plant scale. *Catal. Today*, 101 (3-4), 219–226.
- Poyatos, J., Muñio, M., Almecija, M., Torres, J., Hontoria, E., Osorio, F., (2010). Advanced oxidation processes for wastewater treatment: state of the art. *Water Air Soil Pollut.*, 205, 187-204.
- Radjenović, J., Petrović, M., Barceló, D., (2009). Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment. *Water Res.*, 43 (3), 831–841.
- Rao, N., Dubey, A., Mohanty, S., Khare, P., Jain, R., Kaul, S., (2003). Photocatalytic degradation of 2-chlorophenol: a study of kinetics, intermediates and biodegradability. *J. Hazard. Mater.*, 101 (3), 301-314.
- Reif, R., Suárez, S., Omil, F., Lema, J. L., (2008). Fate of pharmaceuticals and cosmetic ingredients during the operation of a MBR treating sewage. *Desalination*, 221 (1-3), 511–517.
- Reyes, C., Fernández, J., Freer, J., Mondaca, M., Zaror, C., Malato, S., *et al.*, (2006). Degradation and inactivation of tetracycline by TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *J. Photochemistry and Photobiology A.*, 184, 141-146.
- Ribeiro, C., Tiritan, M. E., Rocha, E., Rocha, M. J., (2009a). Seasonal and Spatial Distribution of Several Endocrine-Disrupting Compounds in the Douro River Estuary, Portugal. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 56 (1), 1-11.

- Ribeiro, C., Pardal, M. A., Martinho, F., Margalho, R., Tiritan, M. E., Rocha, E., *et al.*, (2009b). Distribution of endocrine disruptors in the Mondego River estuary, Portugal. *Environ. Monit. Assess.*, 149 (1-4), 183–193.
- Ribeiro, C., Pardal, M. A., Tiritan, M. E., Rocha, E., Margalho, R. M., Rocha, M. J., (2009c). Spatial distribution and quantification of endocrine-disrupting chemicals in Sado River estuary, Portugal. *Environ. Monit. Assess.*, 159 (1-4), 415-427.
- Richardson, B. J., Lam, P. K., Martin, M., (2005). Emerging chemicals of concern: Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in Asia, with particular reference to Southern China. *Mar. Pollut. Bull.*, 50 (9), 913-920.
- Rizzo, L. (2011). Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment. *Water Research*, 45 (15), 4311-4340.
- Rocha, M. J., Cruzeiro, C., Rocha, E., (2013). Quantification of 17 endocrine disruptor compounds and their spatial and seasonal distribution in the Iberian Ave River and its coastline. *Toxicological & Environment Chemistry*, 95 (3), 386-399.
- Rocha, M. J., Ribeiro, M., Ribeiro, C., Couto, C., Cruzeiro, C., Rocha, E., (2011). Endocrine disruptors in the Leça River and nearby Porto Coast (NW Portugal): presence of estrogenic compounds and hypoxic conditions. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 94 (2), 262-274.
- Ronco, A., Baéz, M. C., Granados, Y. P., (2004). *Ensayos Toxicológicos y Métodos de Evaluación de Calidad de Aguas. Estandarización, Intercalibración, Resultados y Aplicaciones* (Ottawa ed.). Centro Internacional de Investigacion para el Desarrollo: Gabriela Castillo Morales, 189.
- Ronco, A., Gagnom, P., Diaz-Baez, M. C., Arkhipchuk, V., Castillo, G., Castillo, L. E., *et al.*, (2002). Overview of results from the WaterTox intercalibration and environmental testing phase II program: Part 1, statistical analysis of blind sample testing. *Environ. Toxicol.*, 17(3), 232-240.
- Salgado, R., Noronha, J., Oehmen, A., Carvalho, G., Reis, M., (2010). Analysis of 65 pharmaceuticals and personal care products in 5 wastewater treatment plants in Portugal using a simplified analytical methodology. *Water Sci. Technol.*, 62 (12), 2862-2871.
- Santos, H. M., Paíga, P., Araújo, A. N., Pena, A., Delerue-Matos, C., Montenegro, M. C., (2013). Development of a simple analytical method for the simultaneous determination of paracetamol, paracetamol-glucuronide and p-aminophenol in river water. *J. Chromatogr. B Analyt. Technol. Biomed. Life Sci.*, 930, 75-81.
- Santos, L. H., Araújo, A. N., Fachini, A., Pena, A., Delerue-Matos, C., Montenegro, M. C., (2010). Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. *J. Hazard. Mater*, 175 (1-3), 45–95.

Santos, L. H., Gros, M., Rodriguez-Mozaz, S., Delerue-Matos, C., Pena, A., Barceló, D., *et al.*, (2013). Contribution of hospital effluents to the load of pharmaceuticals in urban wastewaters: Identification of ecologically relevant pharmaceuticals. *Sci. Total Environ.*, 461-462, 302-316.

Santos, M. H., Pedras, M., Sanches, N., Diegues, P., Noronha, V., Augusto, V., (2005). Recomendações Genéricas para a Gestão das Águas Residuais Hospitalares. Ministério da Saúde. Caderno da DGIES nº5.

Schafer, A. I., Nghiem, L. D., Waite, T. D., (2003). Removal of the natural hormone estrone from solution using nanofiltration and reverse osmosis. *Environ. Sci. Technol.*, 37, 182-188.

Schuster, A., Hädrich, C., Kümmerer, K., (2008). Flows of active pharmaceutical ingredients originating from health care practices on a local, regional and nationwide level in Germany – is hospital effluent treatment an effective approach for risk reduction?. *Water Air Soil Pollut.*, 8, 457-471.

Silva, S., (2012). Técnicas de oxidação avançada no tratamento de água para consumo humano. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil, Universidade do Minho, Guimarães, (Portugal).

Snyder, S. A., Adham, S., Redding, A. M., Cannon, F., DeCarolis, J., Oppenheimer, J., *et al.*, (2006). Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination*, 202 (1-3), 156–181.

Tamtam, F., Mercier, F., Le Bot, B., Eurin, J., Tuc Dinh, Q., Clément, M., *et al.*, (2008). Occurrence and fate of antibiotics in the Seine River in various hydrological conditions. *Sci. Tot. Environ.*, 393 (1), 84-95.

Ternes, A. T., Joss, A., (2006). Human pharmaceuticals, hormones and fragrances. The challenges of micropollutants in urban water management. IWA publishing, London, UK, 1-13.

Ternes, T. A., Meisenheimer, M., McDowell, D., Sacher, F., Brauch, H.-J., Haist-Gulde, B., *et al.*, (2002). Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment. *Environ. Sci. Technol.*, 36 (17), 3855-3863.

Thomaidis, N. S., Asimakopoulos, A. G., Bletsou, A. A., (2012). Emerging contaminants: A tutorial mini-review. *Global NEST Journal*, 14 (1), 72-79.

Tungudomwongsa, H., Leckie, J., Mill, T., (2006). Photocatalytic oxidation of emerging contaminants: kinetics and pathways for photocatalytic oxidation of pharmaceutical compounds. *J. Adv. Oxidation Tech.*, 9 (1), 59–64(6).

UE, (2000). Directive of the European parliament and of the council 2000/60/EC establishing a framework for community action in the field of water policy. PE-CONS 3639/1/00, Rev 1.

UK-J, (2011). UK-Japan joint research on endocrine disruptors. Acedido a 14 junho de 2013, em: <http://www.uk-j.org>.

US EPA, (2001). ORD Strategic Plan. Acedido a 28 junho 2013, em: <http://www.epa.gov/osp/strtrplan/documents/final.htm>.

US Geological Surve, (2011). US-GS Toxic substances hydrology programme. Acedido a 17 de junho de 2013, em: <http://toxics.usgs.gov/regional/emc/>.

Van De Steene, J. C., Lambert, W. E., (2008). Validation of a solid-phase extraction and liquid chromatography – electrospray tandem mass spectrometric method for the determination of nine basic pharmaceuticals in wastewater and surface water samples. *J. Chromatogr. A.*, 1182 (2), 153-160.

Verlicchi, P., Al Aukidy, M., Galletti, A., Petrovic, M., Barceló, D., (2012a). Hospital effluent: investigation of the concentrations and distribution of pharmaceuticals and environmental risk assessment. *Sci. Total Environ.*, 430, 109-118.

Verlicchi, P., Al Aukidy, M., Zambello, E., (2012b). Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment—A review. *Sci. Total Environ.*, 429, 123-155.

Verlicchi, P., Al Aukidy, M., Galletti, A., Petrovic, M., Barceló, D., (2010a). Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment options. *Journal of Hydrology*, 289 (3-4), 416-428.

Verlicchi, P., Galletti, A., Masotti, L., (2010b). Management of hospital wastewaters: the case of the effluent of a large hospital situated in a small town. *Water Sci. Technol.*, 61(10), 2507–2519.

Watkinson, A. J., Murby, E. J., Kolpin, D. W., Costanzo, S. D., (2009). The occurrence of antibiotics in an urban watershed: From wastewater to drinking water. *Sci. Total Environ.*, 407 (8), 2711–2723.

Watkinson, A. J., Murby, E. J., Costanzo, S. D., (2007). Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: Implications for environmental discharge and wastewater recycling. *Water Research*, 41 (18), 4164–4176.

Xu, W. H., Zhang, G., Zou, S. C., Li, X. D., Liu, Y. C., (2007). Determination of selected antibiotics in the Victoria Harbour and the Pearl River, South China using high-performance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Environ. Pollut.*, 145 (3), 672-679.

Xu, Y., Langford, C., (2001). UV- or visible-light-Induced degradation of X3B on TiO<sub>2</sub> nanoparticles: the influence of adsorption. *Langmuir*, 17 (3), 897–902.

## Referências Bibliográficas

---

Yoon, Y., Ryu, J., Oh, J., Choi, B. G., Snyder, S. A., (2010). Occurrence of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals, and personal care products in the Han River (Seoul, South Korea). *Sci Total Environ.*, 408 (3), 636-643.

Ziylan, A., Ince, N. H., (2011). The occurrence and fate of anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in sewage and fresh water: treatability by conventional and non-conventional processes. *J. Hazard. Mater.*, 187 (1-3), 24-36.

# **ANEXOS**

---



## ANEXO I - Questionário enviado às UH da região Norte

### QUESTIONÁRIO

#### ÁGUAS RESIDUAIS HOSPITALARES

Este instrumento metodológico enquadra-se no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia Civil, do perfil de Hidráulica e Ambiente, da Universidade do Minho. O presente inquérito por questionário tem como objetivo recolher informações relacionadas com a produção, drenagem e tratamento de águas residuais geradas em unidades hospitalares, a fim de desenvolver os trabalhos conducentes à correspondente dissertação de mestrado.

O inquérito é composto por um conjunto de questões diretas de resposta curta e de escolha múltipla. As questões assinaladas com um asterisco (\*) são de resposta obrigatória. É de toda a conveniência que responda ao maior número possível de questões.

Todas as informações recolhidas são estritamente confidenciais e anónimas. O tempo previsto de resposta é de sensivelmente 15 minutos.

Desde já agradeço a colaboração e disponibilidade no seu preenchimento.

**\*1 – Indique a qual administração regional de saúde pertence a unidade hospitalar.**

- Norte
- Centro
- Lisboa e Vale do Tejo
- Alentejo
- Algarve

**\*2 – Indique qual o tipo/modalidade do hospital.**

- Hospital Central Geral
- Hospital Central Especializado
- Hospital Distrital Geral
- Hospital Distrital de Nível I

**3 – Indique quais os serviços e valências existentes no hospital.**

- Internamento
- Unidade de internamento de doentes infecto-contagiosos
- Maternidade/Serviço de partos
- Consultas externas
- Intervenções cirúrgicas
- Serviço de urgência
- Atos complementares de diagnóstico
- Atos complementares de terapêutica
- Sessões de tratamento/Hospital de Dia
- Unidade de Cuidados Intensivos
- Integração na rede nacional/ Regional de cuidados continuados integrados

**\*4 - Indique o ano ou década de entrada em funcionamento da unidade hospitalar.**

(Nota: Preferencialmente deve indicar o ano de abertura ao público. Utilize o campo “Década” apenas quando não tiver certeza do ano em questão.)

Ano: \_\_\_\_\_

Década: \_\_\_\_\_

**\*5 - Indique a lotação/número total de camas existentes.**

Lotação: \_\_\_\_\_

**\*6 - Indique a taxa de ocupação global anual de pacientes (%), mencionando o ano a que se refere.**

Taxa de ocupação (%): \_\_\_\_\_

Ano: \_\_\_\_\_

**\*7 - Indique o volume médio anual de água consumida (m<sup>3</sup>), mencionando o ano a que se refere.**

Consumo anual de água (m<sup>3</sup>): \_\_\_\_\_

Ano: \_\_\_\_\_

**7.1. – Caso a rede de abastecimento de água para consumo tenha origem num sistema público, indique qual a entidade gestora responsável pela prestação daquele serviço.**

--

**\*8 – Indique a despesa total anual de encargos com medicamentos (€), referindo o ano correspondente.**

Despesa (€): \_\_\_\_\_

Ano: \_\_\_\_\_

**8.1 – Indique, caso disponha de informação detalhada, os consumos médios anuais das seguintes classes de compostos, em kilograma (Kg) e/ou em euros (€), referindo o ano de consumo correspondente.**

Compostos	Consumo (Kg)	Consumo (€)	Ano referente
Antibióticos			
Analgésicos			
Anti-inflamatórios			
Anticonvulsionantes			
Hormonas			
Outros			
Desinfetantes/antissépticos			

**\*9 - Indique qual(ais) o(s) tipo(s) de rede(s) predial(is) de água(s) residual(is) hospitalar(es).**

(Nota: Entende-se como "rede separativa" os sistemas de drenagem constituídos por redes de coletores distintas, destinadas à recolha de um tipo de águas residual hospitalar.)

- Rede separativa de águas pluviais
- Rede separativa de águas residuais domésticas
- Rede separativa de águas residuais infetadas
- Rede separativa de águas residuais radioativas
- Rede separativa de águas provenientes das cozinhas e lavandarias
- Nenhuma das opções anteriores
- Sem conhecimento

**\*10 - Existe algum medidor de caudal instalado, para controlo da água produzida?**

- Sim
- Não
- Sem conhecimento

**\* 10.1 – Têm registos disponíveis (diários/mensais ou anuais) dos caudais descarregados?**

- Sim
- Não
- Sem conhecimento

**10.1.1 – Se respondeu SIM à pergunta anterior, indique um dos seguintes valores relativos aos caudais de água residual hospitalar descarregada.**

Valor médio mensal (m<sup>3</sup>): \_\_\_\_\_

Valor médio anual (m<sup>3</sup>): \_\_\_\_\_

**\*11 - Existem registos de boletins de análise dos efluentes produzidos?**

- Sim
- Não
- Sem conhecimento

11.1 – Se respondeu SIM à pergunta anterior, indique os parâmetros monitorizados, assinalando a respetiva periodicidade.

Parâmetro	Periodicidade						
	Nula	Esporádica	Diária	Mensal	Trimestral	Semestral	Anual
Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO)	<input type="checkbox"/>						
Carência Química de Oxigénio (CQO)	<input type="checkbox"/>						
Sólidos Suspensos Totais (SST)	<input type="checkbox"/>						
pH	<input type="checkbox"/>						
Ferro total	<input type="checkbox"/>						
Azoto total	<input type="checkbox"/>						
Azoto Amoniacal	<input type="checkbox"/>						
Fósforo	<input type="checkbox"/>						
Óleos e gorduras	<input type="checkbox"/>						
Coliformes totais	<input type="checkbox"/>						
Coliformes fecais	<input type="checkbox"/>						
Escherichia coli	<input type="checkbox"/>						
Pseudomonas aeruginosa	<input type="checkbox"/>						
Legionella pneumophila	<input type="checkbox"/>						
Micropoluentes (ibuprofeno; diclofenaco; paracetamol; etc.)	<input type="checkbox"/>						
Outros	<input type="checkbox"/>						

**\* 12 - Relativamente à água residual produzida, qual o destino da sua descarga final?**

(Nota: Entende-se como “tratamento prévio” um conjunto de operações/processos que promovam a descontaminação de águas residuais hospitalares infetadas.)

- Diretamente para o coletor público **com** tratamento prévio e encaminhamento para a ETAR municipal
- Diretamente para o coletor público **sem** tratamento prévio e encaminhamento para a ETAR municipal
- Diretamente para a linha de água existente **com** tratamento
- Diretamente para a linha de água existente **sem** tratamento
- Sem conhecimento

Caso tenha respondido alguma opção que **não contemple tratamento** este questionário termina aqui.

**\*13 - O sistema de tratamento existente foi concebido/ instalado aquando da construção da unidade hospitalar?**

- Sim
- Não
- Sem conhecimento

**\*14 – Desde a entrada em funcionamento da unidade hospitalar, o sistema atual de tratamento já foi objeto de alguma ampliação/adaptação? Se sim, indique há quanto tempo.**

- Menos de 3 anos
- Entre 4 e 6 anos
- Entre 7 e 9 anos
- Mais de 10 anos
- Sem conhecimento

**\*15 - O sistema de tratamento existente encontra-se operacional?**

- Sim
- Não
- Sem conhecimento

**\*16 - Indique qual(ais) a(s) etapa(s) de tratamento existentes.**

- Obras de entrada (Ex.: gradagem, trituração, tamisação)
- Tratamento primário (Ex.: sedimentação)
- Tratamento secundário (Ex.: lamas ativadas; leitos percoladores)
- Desinfecção. **Indique quais os produtos desinfetantes:** \_\_\_\_\_
- Outros. **Indique quais:** \_\_\_\_\_
- Sem conhecimento



## ANEXO II - Lista das unidades hospitalares inquiridas

Região	Designação do Centro Hospitalar/ Unidade Local de Saúde	Nome do estabelecimento de saúde
Norte	Centro Hospitalar do Médio Ave	Unidade Hospitalar de Famalicão
		Unidade Hospitalar de Santo Tirso
	Centro Hospitalar Póvoa de Varzim/Vila do Conde	Unidade Hospitalar da Póvoa de Varzim
		Unidade Hospitalar de Vila do Conde
	Centro Hospitalar de Tâmega e Sousa	Hospital de Amarante
		Hospital Padre Américo, Vale do Sousa
	Centro Hospitalar de Trás os Montes e Alto Douro	Hospital Dom Luiz I - Peso da Régua
		Hospital São Pedro de Vila Real
		Unidade Hospitalar de Chaves
	Centro Hospitalar de Vila Nova de Gaia/Espinho	Unidade Hospitalar de Lamego
		Unidade I - Hospital Eduardo Santos Silva
		Unidade II - Hospital Distrital Vila Nova de Gaia
	Centro Hospitalar do Alto Ave	Unidade III - Hospital Nossa da Ajuda - Espinho
		Unidade Hospitalar de Fafe
	Centro Hospitalar do Porto	Unidade Hospitalar de Guimarães
		Hospital Geral de Santo António
	Centro Hospitalar Entre Douro e Vouga	Hospital Joaquim Urbano
		Hospital São Sebastião, EPE
	Centro Hospitalar São João	Hospital Distrital São João da Madeira
Hospital São Miguel - Oliveira de Azeméis		
Unidade Local de Saúde de Matosinhos, EPE	Hospital Nossa Senhora da Conceição de Valongo	
	Hospital São João	
Unidade Local de Saúde do Alto Minho	Hospital Pedro Hispano	
	Hospital Conde de Bertiandos - Ponte de Lima	
Unidade Local de Saúde do Nordeste	Hospital Santa Luzia de Viana do Castelo	
	Unidade Hospitalar de Bragança	
-	Unidade Hospitalar de Macedo de Cavaleiros	
-	Unidade Hospitalar de Mirandela	
-	Hospital de Braga	
-	Hospital de Magalhães Lemos EPE	
-	Hospital Santa Maria Maior, EPE – Barcelos	
-	Instituto Português Oncologia do Porto Francisco Gentil, EPE	
Centro	Centro Hospitalar do Baixo Vouga EPE	Hospital Distrital de Águeda
		Hospital Infante D. Pedro
		Hospital Visconde de Salreu
Centro Hospitalar Cova da Beira EPE	Hospital do Fundão	
	Hospital Pêro da Covilhã	

Região	Designação do Centro Hospitalar/ Unidade Local de Saúde	Nome do estabelecimento de saúde
Centro	Centro Hospitalar de Leiria-Pombal EPE	Hospital de Santo André – Leiria Hospital Distrital Pombal
	Centro Hospitalar de Tondela-Viseu EPE	Hospital Cândido de Figueiredo – Tondela Hospital São Teotónio, EPE – Viseu
	Centro Hospitalar e Universitário de Coimbra	Hospitais da Universidade de Coimbra Hospital Geral Hospital Pediátrico de Coimbra
	Unidade Local de Saúde da Guarda	Hospital Nossa Senhora da Assunção - Seia Hospital Sousa Martins – Guarda
	Unidade Local de Saúde de Castelo Branco	Hospital Amato Lusitano
	-	Hospital Arcebispo João Crisóstomo – Cantanhede
	-	Hospital Distrital Figueira da Foz, EPE
	-	Instituto Português Oncologia de Coimbra Francisco Gentil, EPE
	Centro Hospitalar Barreiro Montijo	Hospital Distrital do Montijo Hospital Nossa Senhora do Rosário
	Centro Hospitalar de Lisboa Central	Hospital Curry Cabral Hospital São José Hospital Dona Estefânia Hospital Santa Marta Hospital Santo António dos Capuchos
Centro Hospitalar de Lisboa Norte	Hospital Pulido Valente Hospital Santa Maria	
Lisboa e Vale do Tejo	Centro Hospitalar de Lisboa Ocidental	Hospital Egas Moniz Hospital Santa Cruz Hospital São Francisco Xavier
	Centro Hospitalar de Setúbal	Hospital Ortopédico Sant'Iago do Outão Hospital São Bernardo
	Centro Hospitalar do Oeste	Hospital Distrital Torres Vedras Hospital Bernardino Lopes de Oliveira – Alcobaça Hospital Distrital Caldas da Rainha Hospital Dr. José Maria Antunes Júnior – Torres Vedras Hospital São Pedro Gonçalves Telmo – Peniche Hospital Termal Rainha D. Leonor
	Centro Hospitalar Médio Tejo	Hospital Dr. Manoel Constâncio – Abrantes Hospital Nossa Senhora da Graça – Tomar Hospital Rainha Santa Isabel - Torres Novas
	-	Hospital Beatriz Ângelo
	-	Hospital de Santarém, EPE

<b>Região</b>	<b>Designação do Centro Hospitalar/ Unidade Local de Saúde</b>	<b>Nome do estabelecimento de saúde</b>
Lisboa e Vale do Tejo	-	Hospital de Vila Franca de Xira
	-	Hospital Professor Doutor Fernando Fonseca, EPE
	-	HPP Hospital de Cascais Dr. José de Almeida
	-	Instituto Português Oncologia de Lisboa Francisco Gentil, EPE
Alentejo	Unidade Local de Saúde do Baixo Alentejo	Hospital José Joaquim Fernandes – Beja Hospital São Paulo – Serpa
	Unidade Local de Saúde do Litoral Alentejano	Hospital Litoral Alentejano
	Unidade Local de Saúde do Norte Alentejano	Hospital Dr. José Maria Grande – Portalegre Hospital Santa Luzia de Elvas
	-	Hospital Espírito Santo, EPE – Évora
Algarve	Centro Hospitalar do Algarve	Hospital de Faro Unidade Hospitalar de Lagos Unidade Hospitalar de Portimão



### ANEXO III - Tabelas de registo das medições das radículas de sementes para cálculo da percentagem de inibição

Ensaio	OTC Destilada				OTC Abastecimento				Amostra de Controlo
	t=0 min				t=0 min				
	D25	D50	D75	D100	D25	D50	D75	D100	
<b>1ª Réplica</b>	3,5	1	3,2	2,4	2,6	3,6	2,7	2,8	<b>4,6</b>
	3,4	2,9	2,8	2,2	3,1	3,1	3,4	2,6	<b>4,2</b>
	3,6	2,6	2,9	2,4	3,7	2,8	3	2,4	<b>3,2</b>
	3,6	2,6	2,7	2,5	3,6	3,1	2,7	2,4	<b>4,1</b>
	3,3	2,1	3,2	2,3	3,6	3,1	2,7	1,9	<b>4,1</b>
	3,6	2,2	2,5	2,5	3,6	3	2,8	2,1	<b>3,6</b>
	4	2,8	1,8	2,2	2,3	3	3,1	2,4	<b>3,5</b>
	3,8	2,2	2,6	2,5	3,1	1,8	2,9	2,5	<b>3,4</b>
	3,1	3	2,8	2,3	2,7	2,6	2,7	2,5	<b>4,9</b>
	4,2	2,6	2,5	2,3	2,5	2,7	2,8	2,9	<b>3</b>
	3,2	2,5	2,7	1,9	3,1	3,4	2,5	2,2	<b>3,5</b>
	3,2	3	2,6	2,4	3,2	2,9	2,6	2,7	<b>4,3</b>
	1,5	2,1	2,7	2,3	1,9	2,5	2,5	2,1	<b>3,4</b>
	3,8	2,7	2,6	2,2	2,7	3,4	2,3	2,3	<b>3,1</b>
	3,4	2,8	2,9	2,5	2,4	3,5	2,4	2,1	<b>4,2</b>
	1,6	2,3	3,1	2,3	2,3	3,1	2,2	2,2	<b>3,2</b>
	3,6	2,9	2,6	2,3	3,2	2,6	2,5	1,9	<b>3,7</b>
	3,8	3	2,3	2,1	2,7	2,8	3,2	2,3	<b>4,1</b>
	4,2	2,2	2	2,2	1,5	2,3	2,3	2	<b>3,8</b>
	2,6	3,1	2,9	2,2	1,2	1,5	2,6	0	<b>3,2</b>
<b>2ª Réplica</b>	2,5	1,7	0,5	2,1	2,7	3	3	2,2	<b>3,6</b>
	3	2,4	2,2	2,3	3,7	3	2,5	2,2	<b>4,8</b>
	4,4	2,9	2,6	2,6	3,7	3,1	2,3	2,3	<b>4,5</b>
	4,5	3,4	2,8	2,2	3,1	2,7	2,8	2,6	<b>5,3</b>
	4,3	2,6	3,2	2	3,5	3,2	3	2,2	<b>5,1</b>
	3,6	3,2	2,5	1,8	4,1	2,9	2,3	2,3	<b>5,4</b>
	4,5	2,5	2,8	2,4	4	3	2,6	2,7	<b>3,6</b>
	4	3,1	2,7	2,2	3	2,4	2,9	2	<b>4,3</b>
	3,5	2,4	2,7	2,2	3,2	3,25	2,4	2,5	<b>5</b>
	3,8	3,3	2,5	1,8	3,8	3,6	2,2	2,3	<b>3,8</b>
	4	2,8	3	2,2	3	2,7	2,4	2,5	<b>4,9</b>
	4,2	3,4	2,1	2,5	3,8	2,8	3,1	1,9	<b>5,8</b>
	3,2	2,5	2,6	2,2	2,8	3	2,4	2,4	<b>2,7</b>
	4,2	3,1	2,4	1,9	3,2	2,7	2,6	2	<b>4,2</b>
	4,2	3,1	3	2,4	2,6	3,5	2,1	1,7	<b>5</b>
	3,5	3,1	3	2,1	3,5	3	2,3	2,2	<b>3,5</b>
	3,9	2,7	2,7	2	3	3	2,1	2,1	<b>3,8</b>
	4	2,9	3,2	2,4	2,8	2,3	2	2,2	<b>3,6</b>
	4,2	2,5	1,9	2,5	2,1	2,5	2,3	1,7	<b>3,8</b>
	4	1,5	2,4	2,5	2,6	2,9	1,3	2	<b>3,7</b>
<b>Média</b>	3,6	2,6	2,6	2,3	3,0	2,88	2,56	2,2	<b>4,04</b>
<b>% Inibi.</b>	<b>11%</b>	<b>35%</b>	<b>35%</b>	<b>44%</b>	<b>26%</b>	<b>29%</b>	<b>37%</b>	<b>45%</b>	

Anexo III

Ensaio	E1								E2							
	t=0 min				t=60 min				t=0 min				t=60 min			
Diluições	D25	D50	D75	D100	D25	D50	D75	D100	D25	D50	D75	D100	D25	D50	D75	D100
1ª Réplica	2,9	2,8	0,5	2,9	3,1	4,2	3	3,4	3,5	1	2,1	0,5	4	4	4,3	1,1
	2,8	2,8	2	2,5	4,2	4,1	3,4	3,3	3,3	1,7	2	2,3	4	4	4,2	4,2
	3,1	3,1	1,5	2,3	3,9	3,9	3,3	3,8	3,5	3	2,3	2,4	2,5	4,9	3,4	3,7
	4,4	2,9	3,3	2,6	3,2	3,5	4,1	3,5	2,9	2,3	2,5	2,5	6	4,5	4,2	4
	3,1	2,5	2,9	2,7	4,1	3,8	4,2	4	3,4	3,9	2	2,5	4,3	4,2	4,2	3,6
	3,3	3,1	2,2	3	2,6	4,3	3,5	3,4	4	2,8	2	1,2	2,4	3,9	4,2	3,2
	2,9	3,2	3	2,8	4,5	3,8	4,2	4,3	3,5	2,5	2	1,8	2,4	3,4	4,2	3,3
	3,5	3	2,6	2,7	3,6	4,2	3,3	3,6	3,6	2,9	2	2,3	3,9	4	2,6	4
	3,6	2,8	2,2	2,9	4	3,6	3,6	4,2	4,1	2,9	2,2	1,7	4,5	4	4	4
	3,4	3,1	3	2,1	4,6	3,4	2,7	3,3	3,6	2,5	2,3	1,9	4	4,9	4,2	3,7
	3	2,7	2,9	2,8	3,1	3,7	4,2	3	3,3	3,3	1,6	1,4	4,3	4,3	3,5	4
	3,1	3,3	3	2,7	4,5	4,4	4	1,5	3,2	2,6	2,6	2,1	3,9	4,5	4,2	4
	2,5	3,1	1,5	2,8	4,8	4,2	3,5	3,5	2,9	2,1	2,3	2,6	1,8	4,5	3,5	2,9
	2,4	2,7	3,4	2,8	3,6	3,5	3,9	4,1	2,7	2,5	2,7	2,5	3,8	4,2	4,1	4,1
	3,1	2,8	2,8	2,6	3,2	4	4	4,2	2,3	2,4	2,5	2,5	4,2	4	3,6	4
	2,7	3,5	2,7	2,6	4,1	3,4	3,5	3,3	3,6	2,4	2,2	2,1	4,9	4,2	4,5	3,1
	2,6	3,3	2,5	2,2	4	3,8	3,1	3,3	3	2,3	2,2	2,3	4,5	4,6	4,1	4,7
	2,7	3,2	2,5	2,8	4,4	3,1	3,3	3,35	1,9	2,5	2,1	2,5	4,1	4,7	4	3,3
3,8	3	2,6	2,7	4,1	2,5	3,7	3,2	3,2	2,8	2,9	2,3	4,2	4,2	3,8	4	
3,5	2,5	2	1,8	4,3	3,6	2,5	3,6	2,6	2,8	0	0	3,7	3,7	0	3,9	
2ª Réplica	3	0,8	2,6	0,5	3,5	3,6	1	2,2	3,4	3,5	2,2	2,1	4,3	4,2	4	1,8
	3,9	3	3	1	4,5	3,8	3,9	3,7	3,2	3,8	2,3	2,1	4,8	4,2	3,7	3,5
	3,6	2,6	2,7	1,2	4	3,1	4,4	3,9	3	2,8	1,9	2,3	4,3	3,5	4,2	3,1
	3,7	2,3	3	2,5	4,4	3,5	4,7	3,9	3,7	3,3	2	2,5	2,2	4,3	3	3
	3,4	3,4	2,6	2,1	3,3	2,1	2,6	3,9	2,6	2,8	2,5	2,3	4,5	3,7	3,2	4,5
	4	3,1	2,4	1,1	1,8	3,5	4,2	3,6	3,4	3,1	2,4	2,3	4,2	4,1	4	3,5
	3,2	3	2,6	2,3	3,6	3,4	4,8	3,6	2,8	3,2	2,2	2,3	3,9	4,2	3,5	3,5
	3,3	2,8	2,7	2,2	3	4,2	3,2	2,1	3,4	3	2,5	2,1	3,5	4	3,6	3,9
	4,1	2,9	2,5	0,8	4,4	4	3,9	2,8	3,5	3,3	2,4	2,1	4,3	5	3,4	3,3
	4	3	2,2	2,4	3,9	4,5	4,5	4,6	2	3,1	2,5	2,6	4,3	4,5	4,3	4,2
	3,5	3	2,5	1,5	4,7	3,2	3,5	4,4	2,4	2,7	2,2	2,3	2,8	4,5	3,8	3,3
	3,4	2,6	3	2,6	4,9	3,8	4,5	4,2	2,9	3,5	1,5	2,2	2,2	4,6	3,7	4,4
	3,7	2,5	2,4	2,3	3,7	4	4,2	2,4	2,6	2,8	2,3	2,2	3,2	4,3	1,8	3
	3	2,4	2,8	2,1	4,7	4,4	3	2,5	2,8	3,2	2,8	2,3	2,6	4,3	4,3	4,2
	3,5	3,1	2,1	2,5	4,4	3,1	3,5	4,3	2,6	3,2	1,7	2,2	4,6	3,7	3,8	3,3
	2,7	2,9	2,3	2,6	4,9	3,5	4	2,7	4	3,1	2,8	1,9	3,9	4,7	3,4	3,2
	3,4	3	2,8	2,7	3,7	4,5	3,8	4	3,5	3,5	2,1	2,4	3,1	3,5	4,3	3,7
	3,3	3,2	3,5	2,6	4,8	3,8	4,5	2,9	2,8	3	2,7	2,5	3,9	3,9	3,1	3,6
3,5	2,7	3	3,1	4,8	3,6	4,1	3	3,1	2,8	2,3	2,1	3,2	3,7	4,3	3,6	
3,2	3	2,3	2,6	5	3,2	1,8	2,1	3,4	3,8	2,4	0	3,3	4,2	0	3	
<b>Média</b>	3,3	2,9	2,6	2,4	4,0	3,5	3,6	3,4	3,1	2,9	2,2	2,1	3,8	4,2	3,6	3,6
<b>% Inibi.</b>	18%	29%	37%	42%	1%	8%	10%	15%	22%	29%	45%	49%	7%	-4%	11%	12%

Ensaio	E6				E7				E8				E9			
	t=0 min		t=210 min		t=0 min		t=210 min		t=0 min		t=210 min		t=0 min		t=210 min	
Diluições	D50	D100	D50	D100												
1ª Réplica	2,2	2	5	4,3	2,3	1,8	4,8	3,1	2,8	2,9	4	5	1	0,5	4,2	1,2
	2,1	1,8	5,3	4,5	1,9	1,8	5	3,5	2,8	2,5	5	4,9	1,7	2,3	4,5	4,2
	2,2	2	4,9	4,6	2,1	1,8	4,4	5	3,1	2,3	5,5	5,3	3	2,4	5,1	2
	2,3	1,9	5,2	3,5	2	1,9	3,5	5,2	2,9	2,6	5,1	5,4	2,3	2,5	5,4	4,7
	2,5	1,7	3,9	5,1	2,2	1,8	4,1	3,8	2,5	2,7	4,6	5,3	3,9	2,5	3,5	2,6
	2,2	1,7	3,3	4,6	2,2	1,8	4	5,5	3,1	3	5,5	4,1	2,8	1,2	4,7	4,2
	2	2,1	4,7	3,9	2,6	1,9	4	5	3,2	2,8	3,5	3,5	2,5	1,8	4,2	4,7
	2	2	4,7	4,6	2	1,4	3,3	4,4	3	2,7	5,6	5	2,9	2,3	4,7	4,5
	1,8	1,6	4,1	3,2	2,4	2	4,2	0,5	2,9	2,9	3,2	4,7	2,9	1,7	5,1	3,1
	2	1,9	4,2	4	2,2	1,7	3,3	4,6	3,1	2,1	5,2	5,1	2,5	1,9	4,6	2,8
	2,1	1,7	4,6	5,1	2,3	1,6	4,5	3,7	2,7	2,8	4,1	5,1	3,3	1,4	3,9	4
	1,7	1,9	4,5	3,1	2,2	1,5	5,5	4,3	3,3	2,7	5	4,5	2,6	2,1	5,3	2,5
	2	2	3,4	3,1	2,3	1,4	5	4,2	3,1	2,8	4,9	4,7	2,1	2,6	5,5	2,9
	2,2	2	4,2	4,3	1,8	1,6	4,9	4	2,9	2,8	3,1	5,2	2,5	2,5	4,1	3
	2	1,5	5,4	3,2	1,7	2	2,7	4,5	2,8	2,6	4,5	4,4	2,4	2,5	3,3	2,6
	2	2,4	3,1	5	2,3	1,8	3,1	4,7	3,5	2,6	3,2	4	2,4	2,1	4,9	0
	2	2	5,8	3,9	2,1	1,8	3,5	4,2	3,3	2,2	4,7	5	2,3	2,3	4,5	0
	1,9	2,1	5	3,2	2,1	1,6	4,5	4,1	3,2	2,8	1,8	4,1	2,5	2,5	4,8	0
1	2,1	3,7	2,7	1,9	1,5	5	4,2	3	2,7	3,6	3,3	2,8	2,3	4,6	0	
2,9	1,8	5,3	3,6	2,6	1,2	4	0	2,5	1,8	0,9	4,1	2,8	0	4,5	0	
2ª Réplica	2,3	2	0,5	4,5	2,5	2	3,5	0,6	1,5	0,5	4	5,1	3,5	2,1	3,9	3,7
	2	2,2	2,6	5,2	2,4	1,8	1,6	3,9	3,1	1	4,1	4,6	3,8	2,1	2,7	4,1
	3	1,8	3,6	4,6	2,1	1,8	3,6	4,1	2,6	1,2	5,9	4,8	2,8	2,3	2,3	3,6
	2,5	1,7	4,1	5,1	2,2	2	4,5	6,1	2,8	2,5	4,4	2,6	3,3	2,5	3,5	3,4
	2,1	2	4,3	4,2	2,7	1,7	4,3	5	3,4	2,1	5	2,9	2,8	2,3	3,9	4,3
	2,8	1,7	5	4,2	2,9	2	3,5	5,4	2,9	1,1	4,8	4,6	3,1	2,6	3,6	3,8
	2,9	1,6	3,6	3,7	1,9	1,7	5	3,4	3	2,3	4,7	4,3	2,7	2,3	3,3	3,9
	2,1	1,9	5,2	3,6	2,2	1	4	5,2	2,8	2,2	5,3	4,3	3	2,1	3,5	4,5
	2,5	2,1	4,6	4,6	2,5	1,6	4,6	5,6	2,9	2,8	1	4	3,3	2,1	3,1	4,1
	2,1	1,7	3,5	2,4	1,7	1,4	3,1	3,9	3	2,4	3,6	3,6	3,1	2,3	3,7	3,8
	2,5	2	2,5	4,6	2,1	2,2	5	4,4	3,1	3	4,2	3,4	3,2	2,3	2,5	3,9
	3	1,7	4,1	4,5	1,7	1,9	4,6	4,3	2,6	2,6	4,6	5,6	3,5	2,2	2,8	3,3
	2,6	1,8	4,5	5,2	2	1,9	5,4	3	2,7	2,3	3,9	4,9	2,8	2,2	4,1	4,3
	3	2,3	4,8	4,6	2,3	1	3,6	2,7	2,7	2,1	5,6	3,3	3,2	2,3	2,8	4,1
	2,6	2,1	3,6	3,5	1,9	1,8	4	3,7	3,1	2,5	4,1	4,1	3,2	2,2	3,7	3,6
	3,1	1,8	3,4	4	1,2	2,3	4,8	4,3	2,9	2,6	3	4,3	3,1	1,9	2,7	3,9
	2,4	1,5	4	4,5	1,6	1,7	4,9	3,2	3,2	2,7	4,4	2,5	3,5	2,4	1,9	4,7
	2	3	4,9	3,7	1,9	1,8	3,5	5,6	3,2	2,6	4,3	3,8	3	2,5	2,5	3,4
2,4	2,1	3,5	3,9	2,4	1,1	3,4	3,8	2,7	3,1	5,1	4,4	2,8	2,1	2,7	3	
2,5	1,6	3,3	5	2,2	1,5	3,3	2,5	3,2	2,6	0	4,8	3,8	0	4,2	4,2	
<b>Média</b>	2,2	1,9	4,1	4,1	2,2	1,8	4,1	4,0	2,9	2,4	4,1	4,4	2,9	2,1	3,9	3,2
<b>% Inibi.</b>	43%	52%	-3%	-2%	47%	58%	-1%	1%	27%	40%	-2%	-8%	29%	49%	4%	22%