



IAREN - Centro de Investigação de Poluentes Emergentes

Projecto NORTE-07-0162-FEDER-000022
Co-financiado pelo QREN – ON.2, O Novo Norte

Relatório Intercalar - 4º semestre (inclui considerações finais)

“Sistema de Apoio a Infra-estruturas Científicas e Tecnológicas: Infra-estruturas Tecnológicas – Infra-estruturas físicas e equipamentos” Aviso SAIECT - IETIEFE/1/2009



1. Objectivos

Este relatório intercalar tem por objectivo resumir os resultados obtidos no 4º semestre, e último, de execução do projecto IAREN – Centro de Investigação de Poluentes Emergentes, com a referência NORTE-07-0162-FEDER-000022, constituindo um dos indicadores de realização física. O período abrangido pelas atividades aqui descritas, decorre de Outubro de 2011 a Março de 2012. Em alguns aspectos serão igualmente apresentadas considerações finais sobre os resultados obtidos

2. Âmbito

Durante o período considerado foram desenvolvidas actividades de investigação nas tarefas mencionadas abaixo. Foram ainda levadas a cabo actividades de divulgação, quer através da realização de Visitas de Estudo ao IAREN, quer de um Workshop de publicitação dos resultados obtidos. Pode dizer-se que se tratou de um semestre de grande produtividade e de grande variedade de realizações, que incluíram ainda a aquisição de novos equipamentos, publicação de notas de imprensa em revistas e um contributo para o melhoramento dos Planos de Gestão de Região Hidrográfica, em fase de consulta pública.

Tarefa 1 – Desenvolvimento de métodos para a análise de compostos farmacêuticos em águas

Neste momento, o método analítico para a determinação de fármacos encontra-se perfeitamente rotinado e abrange 38 compostos, tendo sido aplicado em diversas campanhas de monitorização. No seguimento desta tarefa está a ser desenvolvido um método para a determinação de estrogéneos (hormonas naturais) e anticoncepcionais sintéticos, bem como um método para determinação de ácidos haloacéticos, ambos considerados poluentes emergentes. Em virtude da revisão da legislação europeia, a perspectiva de uma obrigatoriedade de monitorização destes compostos nas águas superficiais e de consumo humano, respectivamente, motivou o investimento nestas determinações.

Tarefa 2 – Sistemas analíticos miniaturizados

Perspectiva-se como de grande interesse a aplicação da DLLME (Dispersive Liquid-liquid Microextraction) na determinação de resíduos de fármacos em sedimentos, no

entanto este trabalho não foi previsto neste projecto e arrancará numa fase posterior.

Tarefa 3 – Monitorização ambiental de poluentes emergentes

Neste momento o programa de monitorização de resíduos de produtos farmacêuticos e outros poluentes emergentes em águas superficiais dos rios Leça e Douro conta já com 7 amostragens realizadas com uma periodicidade aproximadamente trimestral. Destas, 4 amostragens foram particularmente abrangentes tendo sido complementadas com a análise de pesticidas e produtos de degradação, metais, aniões e parâmetros indicadores e maioritários. No período a que se reporta este relatório deu-se continuidade ao plano de amostragem com a realização de 2 colheitas (Dezembro de 2011 e Março de 2012).

Tarefa 4 - Produção de ensaios imunoenzimáticos (ELISA) para pesquisa rápida de marcadores da contaminação das águas com poluentes emergentes.

O imunoensaio desenvolvido sensível à cafeína foi utilizado na análise de águas dos rios Leça e Douro sendo os resultados obtidos correlacionados com os dos restantes poluentes emergentes (nomeadamente a carbamazepina).

Tarefa 5 – Estudos de ecotoxicidade, degradação e oxidação avançada

Neste último semestre do projecto deu-se continuidade aos ensaios experimentais no âmbito dos processos avançados de oxidação, acompanhando o estudo das cinéticas de degradação de diversos poluentes emergentes, em particular compostos farmacêuticos, presentes em efluentes de ETAR municipais, com testes de biodegradabilidade – Ensaio de Zahn-Wellens. Mais ainda, foram também realizados estudos na tentativa de elucidar o mecanismo de degradação do fármaco Lorazepam, pelo processo de tratamento oxidativo já descrito. Este composto é bastante refractário aos processos de tratamento convencionais, sendo recorrentemente encontrado em efluentes tratados de ETAR municipais.

Paralelamente a este trabalho, avaliou-se a cinética e eficiência de degradação de pesticidas em águas residuais provenientes da lavagem/reciclagem de embalagens de formulações de produtos fitofarmacêuticos rejeitadas através de um processo misto de oxidação biológica/fotocatálise/oxidação biológica.

No período considerado neste relatório efetivou-se a aquisição do Sistema de preparação de amostras "on-line" e do equipamento UPLC-QTOF que decorreu de um processo de contratação pública extenso. Adquiriram-se ainda os equipamentos de Irradiação solar simulada e de Preparação de amostras "off-line" através de um processo

de Ajuste Directo com consulta a 3 fornecedores. Neste período solicitou-se ainda à Autoridade de Gestão do ON2 um prolongamento do prazo de conclusão do projecto para dar aplicação aos equipamentos entretanto adquiridos e uma reprogramação financeira que contemplasse a aquisição de equipamento de Amostragem que foi identificada como uma lacuna neste projecto. De facto, com o decorrer do tempo e depois de terem sido feitas várias campanhas de amostragem, fomos confrontados com a necessidade de aquisição de equipamentos de amostragem apropriados, que permitissem a colheita de amostras representativas, de modo a justificar o nível de sofisticação das técnicas analíticas avançadas implementadas com co-financiamento do QREN, isto é, para termos a certeza da fiabilidade dos resultados num processo que se diz global: desde a amostragem ao resultado final.

As actividades de divulgação realizadas durante este semestre incluíram:

- Apresentações Orais em Conferências e Workshops Nacionais (2).
- Visitas de Estudo ao IAREN numa iniciativa integrada neste projecto CIPE e nas comemorações do Ano Internacional da Química 2011 (7 escolas, cerca de 200 alunos)
- Organização de um Workshop abordando a temática dos Poluentes Emergentes no meio Aquático, com abrangência nacional
- Distribuição de um panfleto de divulgação dos resultados obtidos no projecto e simultaneamente com uma vertente de sensibilização ambiental
- Publicação de um artigo de cariz informativo na revista: Parques e Vida Selvagem, editada pelo Parque Biológico de Gaia, o qual se insere na zona de estudo deste projecto. Publicação de um artigo sobre o CIPE na revista da Ordem dos Farmacêuticos

Mencionam-se abaixo, os trabalhos que sustentam este relatório e onde se podem encontrar dados mais detalhados.

M.A. Sousa, C. Gonçalves, Vítor J.P. Vilar, Rui A.R. Boaventura, M.F. Alpendurada, “*Processos Avançados de Oxidação na Eliminação de Fármacos em Águas Residuais*” Workshop: Poluentes Emergentes no Meio Aquático: Análise, Níveis de Contaminação e Preocupações Ambientais” 10 de Fevereiro de 2012, Alfândega do Porto **(Comunicação Oral)**

C. Gonçalves, M.A. Sousa, S. Machado, A. Machado, A. Guimarães, M.F. Alpendurada “*Monitorização de poluentes emergentes nos rios Leça e Douro*” Workshop: Poluentes Emergentes no Meio Aquático: Análise, Níveis de Contaminação e Preocupações Ambientais” 10 de Fevereiro de 2012, Alfândega do Porto **(Comunicação Oral)**

Vítor J.P. Vilar, Maria F.C. Moreira, Felipe R.A. dos Santos, Ana C.C. Ferreira, Cláudio L. Silva, Lucinda M.S.R. Matos, M.A. Sousa, C. Gonçalves, M.F. Alpendurada, Rui A.R. Boaventura. “*Application of combined biological and solar-driven AOPs processes to the treatment of wastewaters resulting from phytopharmaceutical plastic containers washing*” VII Congreso “La investigación ante la Sociedad del Conocimiento”. Sostenibilidad y Medioambiente”, Alcoy, Espanha, 09-11 de Novembro de 2011. **(Poster)**

M.A. Sousa, C. Gonçalves, Vítor J.P. Vilar, Rui A.R. Boaventura and M.F. Alpendurada. “*Efeitos dos efluentes domésticos tratados e rios tributários no pool de resíduos farmacêuticos do Rio Douro – Processos de mitigação*”. Submetido para publicação na revista Recursos Hídricos, Outubro de 2011 **(Artigo científico)**

M. C. Prieto-Blanco, M.F. Alpendurada, P. López-Mahía, S. Muniategui-Lorenzo, D. Prada Rodríguez, S. Machado, C. Gonçalves, “*Improving methodological aspects of the analysis of five regulated haloacetic acids in water samples by solid-phase extraction, ion pair liquid chromatography and electrospray tandem mass spectrometry*” Aceite para publicação na revista Talanta, Fevereiro de 2012 **(Artigo científico)**

C. Gonçalves, M.A. Sousa, M. F. Alpendurada, “*Analysis of acidic, basic and neutral pharmaceuticals in river waters: clean-up by 1^o,2^o amino anion exchange and enrichment using an hydrophilic adsorbent*” Aceite para publicação na revista IJEAC **(Artigo científico)**

M.A. Sousa, C. Gonçalves, João H.O.S. Pereira, Vítor J.P. Vilar, Rui A.R. Boaventura and M.F. Alpendurada. “*Photolytic and TiO₂-Assisted Photocatalytic Oxidation of the Anxiolytic Drug Lorazepam (Lorenin® pills) under Artificial UV Light and Natural Sunlight: A Comparative and Comprehensive Study*”. Submetido para publicação na revista Solar Energy, Março de 2012 **(Artigo científico)**

Francisca C. Moreira, Vítor J. P. Vilar, Ana C. C. Ferreira, Felipe R.A. dos Santos, Márcia Dezotti, M.A. Sousa, C. Gonçalves, Rui A. R. Boaventura, M.F. Alpendurada, Application of a Biological Pre-Treatment and Advanced Oxidation Processes to a Wastewater Resulting from Phytopharmaceutical Plastic Containers Washing. Submetido para publicação na revista Water Research, Fevereiro de 2012 **(Artigo científico)**

M.A. Sousa, C. Gonçalves, Vítor J.P. Vilar, Rui A.R. Boaventura and M.F. Alpendurada. “*Suspended TiO₂-Assisted Photocatalytic Degradation of Emerging Contaminants in a Municipal WWTP Effluent using a Solar Pilot Plant with CPCs*”. Aceite para publicação no Chemical Engineering Journal, Março de 2012. **(Artigo científico)**

3. Workshop sobre Poluentes Emergentes no Meio Aquático

No dia 10 de Fevereiro de 2012 realizou-se no Centro de Congressos da Alfândega

do Porto o workshop intitulado “Poluentes Emergentes no Meio Aquático: Análise, Níveis de Contaminação e Preocupações Ambientais”. Tratou-se de uma iniciativa do IAREN integrada neste projecto CIPE-Centro de Investigação de Poluentes Emergentes, e que teve como objectivo fomentar a discussão sobre os poluentes emergentes no meio aquático, entre os investigadores nacionais de vários quadrantes e divulgar os resultados obtidos neste projecto à comunidade científica nacional. Simultaneamente, constituiu uma oportunidade para aproveitar o conhecimento e experiência transmitido pelos especialistas estrangeiros para comparar com as metodologias e resultados obtidos pela nossa equipa neste projecto. Este aspecto é muito importante dada a necessidade da sua incorporação nos Planos de Gestão de Região Hidrográfica, em consulta pública até 03 de Abril. Os objectivos específicos do Workshop foram os seguintes:

- apresentar o estado da arte relativamente à análise dos Poluentes Emergentes no meio aquático
- fornecer dados de monitorização nas Águas Naturais a nível nacional e internacional
- propor metodologias de Tratamento Avançado com vista à redução da descarga de Poluentes Emergentes

O Workshop dirigiu-se a todos os agentes envolvidos na Salvaguarda da Contaminação Ambiental: Investigadores em Química Ambiental, Ecotoxicologia, Sistemas de Tratamento de Águas e Águas Residuais, bem como as Autoridades de Gestão dos Recursos Hídricos, Órgãos Reguladores, Autoridades de Saúde, Pessoal de laboratórios, Estudantes de química, farmácia, ciências do ambiente e o Público em geral. O workshop contou com uma Comissão de Honra composta por representantes das entidades de topo implicadas no assunto em discussão: Comissão de Coordenação e Desenvolvimento Regional, Administração da Região Hidrográfica do Norte, Instituto da Água, Administração Regional de Saúde do Norte e o IAREN.

O programa científico foi composto, no painel da manhã, por 3 investigadores dos mais destacados a nível europeu: Prof. Damià Barceló (CSIC e ICRA, Barcelona), Dra. Valéria Dulio (INERIS e NORMAN, França) e Prof. Jana Hajslova (ICT, Praga). O painel da tarde foi constituído por investigadores portugueses, como é o caso da Prof. Angelina Pena (Fac. Farmácia, Univ. de Coimbra), Prof. Célia Manaia (ESB UCP), elementos do IAREN, bem como pela Dra Maria das Dores Martins (Águas do Noroeste) que apresentou um estudo de caso, decorrente de uma parceria entre as Águas

do Noroeste e o IAREN, para desenvolvimento de um estudo no Rio Cávado, dirigido aos poluentes emergentes.

O workshop teve um grande impacto e muito boa aceitação. Estiveram presentes 96 participantes vindos de todo o País- Continental e Insular (Açores)-, provenientes de universidades, centros de investigação, empresas no ramo da água e Instituições oficiais. Não pôde deixar de ser notada a presença massiva de estudantes de pós-graduação das Universidades de Aveiro e do Minho. Esta participação tão expressiva, que lotou complemente a sala do evento, ter-se-á ficado a dever ao prestígio dos oradores convidados, bem como à atualidade do assunto em debate, que vem sendo explorado pelo IAREN desde 2008 e que culminou na realização deste projecto. Cumpriu-se, assim, o objectivo de realizar 2 workshops no decurso do projecto.

4. Monitorização de poluentes emergentes nos rios Leça e Douro

Ao longo dos 2 anos de execução do projecto realizaram-se 7 campanhas de colheita de amostras de águas nos rios Leça (14 pontos de amostragem) e Douro (12 pontos de amostragem) segundo uma periodicidade aproximadamente trimestral (ver Figuras 1 e 2). Um dos objectivos foi determinar as principais fontes de poluição com poluentes emergentes, nomeadamente fármacos, pelos que os pontos de colheita foram criteriosamente escolhidos antes de depois de potenciais fontes de poluição, incluindo para tal as ribeiras do rio Leça. Os resultados apresentados neste relatório dizem respeito a 6 colheitas (entre Maio de 2010 e Dezembro de 2011, uma vez que a última (Abril de 2012) está ainda em análise e tem um cariz qualitativo mais aprofundado. Os resultados obtidos permitirão ainda identificar os poluentes mais prevalentes, suas concentrações e variação espacial e temporal.

Convém referir, que os Poluentes Emergentes são definidos como poluentes não incluídos, actualmente, nos programas de monitorização em curso na União Europeia mas que poderão vir a sê-lo no futuro dependendo dos resultados da investigação relativamente a sua ecotoxicidade, efeitos na saúde humana e níveis de concentração nos compartimentos ambientais. Na verdade alguns compostos que se consideravam emergentes há alguns anos atrás fazem já parte da directiva das Normas de Qualidade Ambiental (Directiva 2008/105/CE), é o caso dos organometais ou dos PBDE. Neste momento foram já anunciados os compostos que farão parte da nova lista de substâncias