

CAMILA CAROLINE ZENI SILVA

POLUENTES ALVO DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE
EM ÁGUAS RESIDUAIS URBANAS TRATADAS
E NO MEIO RECETOR
- O CENÁRIO DE PORTUGAL NA ÚLTIMA DÉCADA



INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA

2023

CAMILA CAROLINE ZENI SILVA

POLUENTES ALVO DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE
EM ÁGUAS RESIDUAIS URBANAS TRATADAS
E NO MEIO RECETOR
- O CENÁRIO DE PORTUGAL NA ÚLTIMA DÉCADA

Mestrado em Ciclo Urbano da Água

Trabalho efetuado sob orientação de:

Dra. Anabela Rebelo

Agência Portuguesa do Ambiente

Prof. Dra. Manuela Moreira da Silva -

Instituto Superior de Engenharia da

Universidade do Algarve



INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA

2023

POLUENTES ALVO DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE
EM ÁGUAS RESIDUAIS URBANAS TRATADAS E NO MEIO RECETOR
- O CENÁRIO DE PORTUGAL NA ÚLTIMA DÉCADA

Declaração de Autoria de Trabalho

“Declaro ser a autora deste trabalho, que é original e inédito. Autores e trabalhos consultados estão devidamente citados no texto e constam da listagem de referências incluída.”

Camila Caroline Zeni Silva

Copyright © Camila Caroline Zeni Silva

“A Universidade do Algarve reserva para si o direito, em conformidade com o disposto no Código do Direito de Autor e dos Direitos Conexos, de arquivar, reproduzir e publicar a obra, independentemente do meio utilizado, bem como de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição para fins meramente educacionais ou de investigação e não comerciais, conquanto seja dado o devido crédito ao autor e editor respetivos.”

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu esforço e aos meus antepassados que me permitiram chegar até aqui me dando força, coragem e discernimento.

Aos meus pais Walter e Inês pelos ensinamentos, amor e dedicação em todas as fases da minha vida.

Às minhas irmãs Carla e Cassandra e ao meu cunhado Renzo que me apoiam e suportam todos os meus projetos.

Aos meus sobrinhos Enzo Gabriel, Arthur e Isabella por me inspirarem na busca de melhorar como ser humano.

Ao meu parceiro de todos os momentos Henrik Kofoed por me apoiar e me lembrar que tudo é possível quando temos um objetivo.

Às minhas orientadoras Professora Doutora Manuela Moreira da Silva e Doutora Anabela Rebelo por serem minhas referências na área profissional, pelo estímulo, apoio, disponibilidade, suporte e paciência durante esse percurso.

Agradeço à Agência Portuguesa do Ambiente através da Eng. Maria Felisbina Quadrado, pelos dados disponibilizados, essenciais para o desenvolvimento deste estudo.

Aos meus colegas do Mestrado em Ciclo Urbano da Água pelo companheirismo durante este processo de busca do conhecimento. Em especial as amigas que nasceram neste caminho: Suelen Araújo, Eliska Cuhrová, Luana Carvalho e María Andrés.

RESUMO

A evolução demográfica do planeta e os atuais padrões de consumo, exigem uma gestão eficiente e sustentável dos recursos naturais, e em particular da água, de forma a não se comprometerem as necessidades das gerações futuras. A evolução tecnológica das últimas décadas colocou no mercado produtos que se veio a perceber serem nefastos para o ambiente e para a saúde pública. À medida que se desenvolveram novas valências analíticas, algumas dessas substâncias começaram a ser quantificadas e foram-se aprofundando estudos sobre os danos que causavam em diversos organismos, incluindo nos humanos. Surgiram assim os Poluentes de Preocupação Emergente (PPE), que se têm vindo a quantificar em diversos tipos de água, nomeadamente em efluentes urbanos tratados e em águas superficiais. No cenário de seca que Portugal tem vindo a atravessar, mais acentuado nos últimos anos, o uso de Água para Reutilização (ApR) pode constituir uma origem alternativa importante, para suprir algumas necessidades hídricas (sobretudo) não potáveis, sendo considerada uma prioridade no atual Plano de Eficiência Hídrica. Neste estudo, utilizaram-se dados disponíveis no Sistema Nacional de Informação de Recursos Hídricos (SNIRH) e outros fornecidos pela APA, para se avaliar a presença de três PPE (nonilfenóis, ftalato e diclofenac) de 2010 a 2021 em massas de água nas 8 Regiões Hidrográficas (RH) de Portugal Continental, assim como em efluentes tratados pelas Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR) urbanas com mais de 100 000 p.e. das diferentes RH. Verificou-se que os nonilfenóis e ftalato existem frequentemente nos efluentes tratados, e que estão em concentrações mais elevadas nas massas de água das RH onde a pressão antrópica (urbanística, agrícola e industrial) é mais acentuada. O diclofenac quantificou-se em concentrações mais elevadas no Rio Tejo e nas Ribeiras do Oeste, seguindo-se no Rio Douro, coincidindo com os maiores aglomerados populacionais do país. Não houve um padrão definido de evolução temporal dos PPE nos meios recetores. Por outro lado, este estudo mostrou que, a eliminação dos PPE nos efluentes urbanos tratados é necessária, uma vez que a descarga direta destes efluentes nas águas superficiais, podem constituir uma ameaça aos ecossistemas aquáticos e a limitação ao aumento do uso de ApR.

Palavras-chave: *ciclo urbano da água; nonilfenóis; ftalato; diclofenac; água para reutilização.*

ABSTRACT

The planet's demographic evolution and current consumption patterns require an efficient and sustainable management of natural resources, and in particular water, so as not to compromise the needs of future generations. Technological developments in recent decades have introduced products on the market that have come to be perceived as harmful to the environment and public health. As new analytical skills were developed, some of these substances began to be quantified and studies were deepened on the damage they caused in different organisms, including humans. Thus emerged the Pollutants of Emerging Concern (PEC), which have been quantified in various types of water, namely in treated urban effluents and in surface water. In the drought scenario that Portugal has been going through, more severe in recent years, the water reuse can constitute an important alternative source, to supply some (mainly) non-potable water needs, being considered a priority in the current Water Efficiency Plan.

In this study, we used data available from the National Water Resources Information System (SNIRH) and provided by the APA to assess the presence of nonylphenols, phthalate and diclofenac from 2010 to 2021 in water bodies in the 8 Hydrographic Regions (HR) of Continental Portugal, as well as in effluents treated by urban Waste Water Treatment Plant (WWTP)s with more than 100,000 e.p. of the different HR. It was found that nonylphenols and phthalates frequently exist in treated effluents, and that they are in higher concentrations in the water bodies of RH where anthropic pressure (urban, agricultural, and industrial) is more pronounced. Diclofenac was quantified in higher concentrations in the Tagus River and Ribeiras do Oeste, followed by the Douro River, coinciding with the largest population centers in the country. There was no defined pattern of evolution over time for PEC in water bodies. On the other hand, this study showed that the elimination of PPE in treated urban effluents is necessary, since the direct discharge of these effluents into the surface waters can constitute a threat to aquatic ecosystems and a limitation to the rise of water reuse.

Key words: urban water cycle; nonylphenol; phthalate; diclofenac; water reuse.

ÍNDICE

I. INTRODUÇÃO	1
<i>I.1. Enquadramento</i>	<i>1</i>
<i>I.2. Pressão atual sobre os recursos hídricos naturais</i>	<i>2</i>
<i>I.3. Alterações climáticas em especial no Mediterrâneo.....</i>	<i>6</i>
<i>I.4. Gestão e enquadramento legal dos recursos hídricos</i>	<i>8</i>
<i>I.5. Água para reutilização (ApR) como origem alternativa</i>	<i>13</i>
<i>I.6. Enquadramento legal da ApR.....</i>	<i>14</i>
<i>I.7. Poluentes de preocupação emergente.....</i>	<i>17</i>
<i>I.7.1.Nonilfenóis.....</i>	<i>20</i>
<i>I.7.2.Ftalatos</i>	<i>21</i>
<i>I.7.3.Diclofenac</i>	<i>22</i>
<i>I.8. Tratamento de águas residuais urbanas em Portugal.....</i>	<i>25</i>
<i>I.9. Objetivos.....</i>	<i>27</i>
<i>I.9.1.Objetivos específicos.....</i>	<i>27</i>
II. METODOLOGIA	27
<i>II.1. Recolha de informação e período em análise.....</i>	<i>27</i>
<i>II.2. Análise e tratamento de dados.....</i>	<i>28</i>
III. ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	30
<i>III.1.Caracterização das Regiões Hidrográficas.....</i>	<i>30</i>
<i>III.2.Presença de PPE no meio recetor.....</i>	<i>32</i>
<i>III.3.Quantificação de PPE nos efluentes tratados das ETAR nas diferentes RH.....</i>	<i>35</i>
<i>III.4.Presença de PPE e Uso de ApR</i>	<i>40</i>
IV. CONSIDERAÇÕES FINAIS	43
V. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	45

LISTA DE SIGLAS E ACRÓNIMOS

APA - Agência Portuguesa do Ambiente

ApR – Água para Reutilização

APRH – Associação Portuguesa dos Recursos Hídricos

DARU – Diretiva das Águas Residuais Urbanas

DBP - Dibutil ftalato

DCF-Diclofenac

DEHP- di-2-etil-hexil ftalato

DQA- Diretiva-Quadro da água

EEA – European Environment Agency

EFSA – European Food Safety Authority (Autoridade Europeia para a Segurança dos Alimentos)

ERSAR – Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos

ETAR – Estação de Tratamento de Águas Residuais

INE- Instituto Nacional de Estatística

IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change

IUCN – Union for Conservation of Nature

MAOTDR – Ministério do Ambiente, do Ordenamento e do Desenvolvimento Regional

NP – Nonilfenol

NPE – Nonilfenol etoxilado

NQA – Normas de Qualidade Ambiental

ODS - Objetivos do Desenvolvimento Sustentável

PFAS - substâncias perfluoroalquiladas

PGRH- Planos de Gestão de Região Hidrográfica

PPE - Poluentes alvo de Preocupação Emergente

PVC – Policloreto de vinil

REACH - Registration, Evaluation, Authorization, and restriction of chemicals

RH- Região hidrográfica

SNIRH - Sistema Nacional de Informação de Recursos Hídricos

TDI - Doses diárias toleráveis

UN – United Nations (ONU - Nações Unidas)

UNESCO- United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization

WISE- Water Information System for Europe

LISTA DE FIGURAS

Figura I.1 - Avaliação da produção global de águas residuais domésticas e industriais para o ano de referência de 2015 (Adaptado de Jones et al.,2021).	4
Figura I.2 - Distribuição da reutilização global de águas residuais domésticas e industriais para o ano de referência de 2015 (Adaptado de Jones et al.,2021).	4
Figura I.3 - Objetivos de Desenvolvimento Sustentável – Agenda 2030 (ONU,2015).....	5
Figura I.4 - Esquema conceptual do sistema de classificação no âmbito da Diretiva-Quadro da Água/Lei da Água (https://www.apambiente.pt/dqa/assets/crit%C3%A9rios-classifica%C3%A7%C3%A3o-rios-e-albufeiras.pdf)	9
Figura I.5 - Regiões Hidrográficas de Portugal Continental. (https://azinhahalgarve.wordpress.com/2008/12/04/a-regiao-hidrografica/).....	10
Figura I.6 - Classificação intercalar do Estado Ecológico das Massas de Água Superficiais em Portugal continental entre o 2º e o 3º ciclo de avaliação (adaptado de APA, 2019).	12
Figura I.7 - Tipos de tratamento das ETAR em Portugal continental (APA, 2021).....	26
Figura I.8 - Banco de dados do SNIRH, disponível em https://snirh.apambiente.pt/index.php?idMain=2&idItem=1	26
Figura III.1 - Número de vezes que os diversos PPE foram quantificados (concentrações > LQ) nos meios recetores das diversas RH, entre 2010 e 2021.	32
Figura III.2 - Carga anual de nonilfenóis nas ETAR estudadas nas diversas RH.....	37
Figura III.3 Carga anual de ftalato nas ETAR estudadas nas diversas RH.	38

LISTA DE TABELAS

Tabela I.1 – Poluentes de Preocupação Emergente (PPE) incluídos neste estudo.	20
Tabela I.2 - Poluentes de Preocupação Emergente (PPE) estudados no âmbito deste trabalho e respetivas origens, ocorrências ambientais e interações.	24
Tabela III.1 - Caracterização das RH e relação com os diferentes PPE estudados (APA,2021).....	31
Tabela III.2 - Concentrações mínimas, médias e máximas dos três PPE quantificados entre 2010 e 2021 nos principais meios recetores (rios, ribeiras e ecossistema de transição) das oito RH de Portugal Continental (SNIRH, 2022). Os valores a negrito correspondem às concentrações mais elevadas...	34

I. INTRODUÇÃO

I.1. Enquadramento

Num momento em que a gestão sustentável da água corresponde a um grande desafio social, devido ao aumento da procura para diversos usos e à diminuição crescente da sua disponibilidade nos recursos hídricos naturais, a utilização de águas residuais urbanas tratadas tem sido vista como uma alternativa da maior relevância, sobretudo para usos não potáveis. Desde 2015, mais de 50 % da população mundial vive nas cidades (IDM, 2015) onde também se concentram edifícios e infraestruturas, sendo, portanto, locais particularmente vulneráveis. Nunca houve tanta procura de água em meio urbano e tanta diversidade de usos, sendo cada vez mais relevante a sua gestão sustentável. Esta sustentabilidade do ciclo urbano da água, deve ser suportada pelo seu uso eficiente e pela integração de diversas origens, tradicionais e alternativas, de forma dinâmica ao longo do tempo e consoante a realidade geográfica e socioeconómica (Rebelo et.al, 2020).

Nas origens alternativas, a reutilização de água é atualmente uma grande prioridade no espaço europeu e nomeadamente em Portugal, onde se tem vindo a investir esforços, em termos políticos e científico-tecnológicos, para responder ao aumento da procura e garantir que a sua qualidade se ajusta aos diversos usos, de forma segura para o ambiente e saúde pública (Rebelo et.al, 2020).

A legislação que define as regras para a produção e utilização de água para reutilização (ApR) obtida a partir do tratamento de águas residuais bem como para a sua utilização, entrou em vigor em Portugal através do Decreto-Lei nº 119/2019, de 21 de agosto. Entretanto, até ao momento, reutiliza-se apenas 2 % da água residual tratada e é objetivo do Ministério do Ambiente que em 2025 se passe para 10 % e em 2030 se atinja os 20 % (APA, 2021).

A eventual presença de Poluentes alvo de Preocupação Emergente (PPE) é um aspeto que pode condicionar o uso das ApR e para o qual ainda existem poucos estudos. Os PPE são um problema à escala global e têm uma presença cada vez mais frequente nos ecossistemas aquáticos e em águas residuais tratadas (Llamas-Dios *et al.*, 2021; Ranjan & Shankar, 2022). Os PPE são substâncias resultantes da utilização de diversos produtos, incluindo alguns de uso doméstico, como fármacos e produtos de higiene pessoal, mas também pesticidas, detergentes, retardantes de chama, etc., cuja presença pode constituir

um risco ambiental e de saúde pública, imediato e a longo ou médio prazos (Tang *et al.*,2019). Estudos anteriores demonstram que estes poluentes atingem o ambiente principalmente através da descarga de Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR) de origens domésticas, hospitalares e industriais, e de escorrências da agricultura e da pecuária (Gonçalves *et al.*,2013). A existência de pouca informação sobre a interação entre os diversos PPE e dos seus impactos toxicológicos no ambiente e nos organismos vivos, representa uma dificuldade que carece de ser ultrapassada. A interação entre alguns destes poluentes ocorre a velocidades superiores à sua própria deteção, dificultando a sua quantificação no meio natural e a perceção das suas consequências diretas nos ecossistemas aquáticos (Naidu *et al.*,2016).

Considerando a relevância da presença destas substâncias no meio hídrico, e em particular no ciclo urbano da água, este estudo analisou os dados disponíveis para Portugal na última década, de três PPE, nomeadamente Diclofenac, Nonilfenol e Ftalatos, em águas residuais, com o intuito de se verificar a eventual existência de regiões particularmente críticas, e as respetivas origens desses poluentes.

A identificação dos PPE (entre os aqui estudados) mais relevantes na realidade portuguesa e das respetivas origens, pode funcionar como um instrumento de auxílio para a adoção de medidas mitigadoras com vista a permitir o seu controle e a produção mais segura de água para reutilização.

I.2. Pressão atual sobre os recursos hídricos naturais

Nas últimas décadas a disponibilidade dos recursos hídricos encontra-se em constante declínio, devido a um aumento considerável da procura para os diversos usos humanos e aos efeitos das alterações climáticas. De acordo com as Nações Unidas, a escassez de água está a aumentar, à escala global afetando todos os continentes e ameaçando o funcionamento dos ecossistemas naturais e, portanto, a sobrevivência da humanidade. Em 2030, cerca de 60 % da população mundial viverá com escassez de água (UN, 2021). Esta escassez da água está sobretudo associada à evolução demográfica e aos elevados consumos *per capita*, incluindo os consumos diretos e indiretos (alimentação, vestuário, etc.), bem como às alterações climáticas, incluindo a diminuição da precipitação média e o aumento da temperatura atmosférica média. Para além disso, as inúmeras atividades

humanas no planeta, representam descarga de numerosos tipos de poluentes, causadoras de graves impactos negativos nos ecossistemas aquáticos, ameaçando os habitats e biodiversidade do planeta (EEA, 2017; El-Zeiny *et al.*, 2017; Gao *et al.*, 2020).

As atividades antrópicas alteram o funcionamento dos ecossistemas naturais que suportam as sociedades, nomeadamente extraíndo quantidades significativas de água, que deixa de estar disponível para os habitats e para os diversos organismos vivos (Humphrey & Gudmundsson, 2019). O número crescente de pessoas, e os elevados padrões de consumo, têm contribuído para uma pressão cada vez mais elevada sobre os recursos naturais. Para além disso, essas atividades e geram a emissão de diversos tipos de poluentes, que ameaçam a natureza e a humanidade. Por exemplo, dados recentes, indicam que à escala global, a exposição da população à poluição aquática química e microbiológica, terá gerado mais de 7 milhões de mortes precoces em 2020 (UN-Water, 2021).

Este incremento do consumo de água gera um volume crescente de efluentes, sendo que cerca de 2,4 mil milhões de pessoas ainda vivem sem sistemas de saneamento adequados (Water and Sanitation - UN, 2022). Estudos realizados por (Qadir *et al.*, 2020) indicam que, globalmente são produzidos aproximadamente 380 mil milhões de m³ de águas residuais por ano, correspondendo, por exemplo, a um volume cinco vezes maior do que o que passa anualmente pelas Cataratas do Niágara. Diversas estimativas também apontam para que em relação à atual produção global de águas residuais, haverá um aumento de 24% até 2030, e de 51% até 2050 (UN, 2021).

A falta de saneamento destaca-se neste cenário, pois continua a ser uma das principais causas de poluição dos recursos hídricos, da destabilização do equilíbrio ecológico dos ecossistemas aquáticos, e do aparecimento de doenças veiculadas pela água, sobretudo em regiões mais carenciadas onde também faltam infraestruturas e outros recursos para o tratamento adequado da água para consumo humano. Conforme alguns estudos realizados por (Jones *et al.* 2021), através de uma análise sobre produção (Figura I.1), drenagem, tratamento e reutilização de efluentes tratados domésticos e industriais, constatou-se a existência de diferenças substanciais nas diversas realidades de acordo com a região geográfica e o nível de desenvolvimento económico.

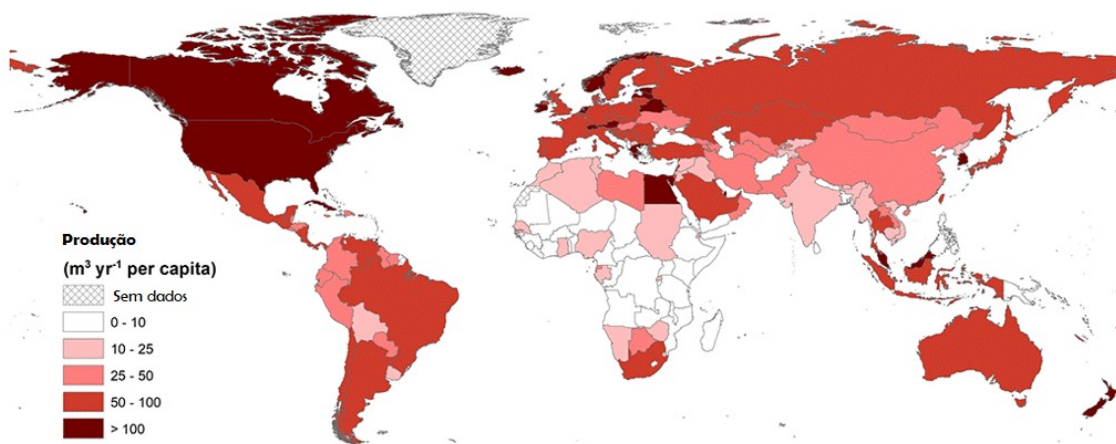


Figura I.1 - Avaliação da produção global de águas residuais domésticas e industriais para o ano de referência de 2015 (Adaptado de Jones et al.,2021).

De acordo com este mesmo estudo, (Jones *et al.*, 2021), verificou-se que, cerca de 16% da população mundial, a viver em países economicamente desenvolvidos, produz 41% das águas residuais totais e que a reutilização de águas residuais tratadas é relevante, em regiões como o Médio Oriente, Norte da África, Austrália e na Europa Ocidental, dentre outras. Contudo, a reutilização de águas residuais tratadas corresponde apenas a 5,7% da população global (Figura I.2). Vale ressaltar, que a figura abaixo apresenta valores estimados e que as incertezas associadas às observações de águas residuais não são consideradas, apesar de provavelmente serem substanciais. Isso explica a diferença do valor percentual apontado por Jones *et al.*,2015 para Portugal (reutilização maior que 25%) em comparação com os valores apresentados pelos órgãos oficiais portugueses (reutilização menor que 10%). No entanto, Jones *et al.*,2015 representa a primeira tentativa de analisar simultaneamente a produção, coleta, tratamento e reutilização de águas residuais para todos os países do mundo.

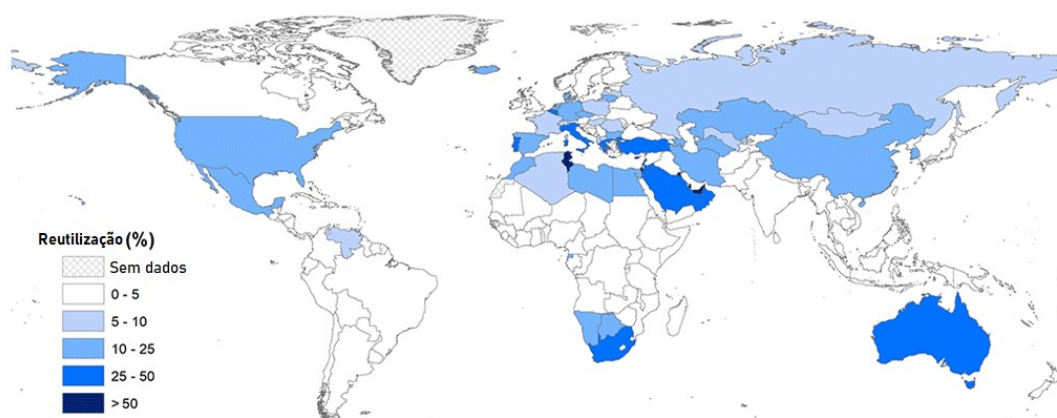


Figura I.2 - Distribuição da reutilização global de águas residuais domésticas e industriais para o ano de referência de 2015 (Adaptado de Jones et al.,2021).

Na Agenda 2030 definida pelas Nações Unidas em 2015, entre os 17 Objetivos do Desenvolvimento Sustentável (ODS), a água é uma prioridade transversal, estando as questões diretamente relacionadas com água para consumo humano e saneamento identificadas no ODS 6 – Água Potável e Saneamento (**Figura I.3**). De uma forma geral até 2030, pretende-se alcançar o acesso universal e equitativo à água potável, segura para todos, acautelando os aspetos da poluição e da preservação dos ecossistemas naturais, e promovendo ações de saneamento e de tratamento das águas residuais ajustadas a cada realidade. Faz parte deste ODS, a redução para metade da proporção de águas residuais não tratadas e o aumento substancial da reutilização de água, a nível global. Também se pretende aumentar significativamente a eficiência no uso da água, implementar a gestão integrada dos recursos hídricos, ampliar a cooperação internacional e o apoio à capacitação para os países em desenvolvimento em atividades e programas relacionados com a água e o saneamento, incluindo a captação de água, a dessalinização, a eficiência no uso da água, o tratamento de efluentes, a reciclagem e tecnologias de reutilização (Organização das Nações Unidas, 2022).



Figura I.3 - Objetivos de Desenvolvimento Sustentável – Agenda 2030 (ONU, 2015).

Nota-se a importância da adoção de medidas de mitigação dos impactos ambientais como os objetivos propostos pela Agenda 2030 ao observar-se que, para além dos riscos para a humanidade, devido aos altos índices de poluição, a biodiversidade está em declínio acentuado. Designadamente, de acordo com a Lista Vermelha de Espécies Ameaçadas da União Internacional para a Conservação da Natureza (Red List of Threatened Species,

2022), muitas espécies nativas de peixes de água doce estão em risco de extinção, assim como um terço das espécies de anfíbios (Foden *et al.*,2009), pelo que urge o controlo das emissões antrópicas de poluentes, em particular os que apresentam um potencial maior de toxicidade, persistência e bioacumulação (Daginnus *et al.*,2011).

I.3. Alterações climáticas em especial no Mediterrâneo

De acordo a Agência Europeia do Ambiente, as alterações climáticas são já uma realidade inquestionável e repetidamente vivenciada, nomeadamente através do aumento das temperaturas atmosféricas médias, das mudanças nos padrões de pluviosidade, do derretimento dos glaciares, e da subida do nível médio da água do mar (EAA, 2017). Os acontecimentos extremos relacionados com o clima, que resultam em fenómenos cada vez mais frequentes e intensos de inundações e de secas, são observáveis em muitas regiões do planeta, como é o caso do Mediterrâneo. Nesta região em específico, os ecossistemas aquáticos têm vindo a sofrer sérias alterações, com destruição de habitats e perda de biodiversidade, e afetando a qualidade das águas naturais, o que representa um fator muito limitante para o desenvolvimento económico. Na bacia do Mediterrâneo independentemente do nível de desenvolvimento, os diferentes países dependem da disponibilidade de água para as suas economias, mas fazem uso de ferramentas tecnológicas muito distintas para suprir essas necessidades hídricas. Há, portanto, uma grande assimetria de realidades socioeconómicas, contudo, a região apresenta uma tendência comum para o crescimento populacional, e os padrões crescentes de consumo de água, nomeadamente para a agricultura de regadio, para a indústria e para as diversas atividades turísticas (Cudennec *et al.*,2007; Harmanny *et al.*,2019; Rocha *et al.*,2020).

Os maiores aumentos de temperatura da Europa registam-se no sul do continente, no verão, onde se situa Portugal, e na região ártica no inverno, da mesma forma que a diminuição da precipitação média se observa no sul da Europa e o seu aumento no Norte. Além das alterações dos padrões da temperatura média atmosférica e da precipitação média, também estão previstos aumentos da intensidade e da frequência das ondas de calor, bem como das inundações (IPCC, 2021), que globalmente vão alterar a propagação de algumas doenças infecciosas, cardiorrespiratórias e do foro alérgico, com graves prejuízos para a saúde humana (Girard *et al.*, 2020; European Environment Agency, 2019; Paavola, 2017).

Prevê-se que nas diferentes regiões do continente europeu, os impactes e as vulnerabilidades dos ecossistemas naturais, dos sectores económicos, e da saúde e bem-estar sejam diferentes. Mesmo que os esforços globais com vista à redução das emissões de gases com efeito de estufa sejam eficazes, algumas alterações climáticas já são inevitáveis, sendo necessárias ações de adaptação aos seus impactes (European Environment Agency, 2017).

Segundo o (Copernicus Climate Change Service, 2022), o ano de 2019 na Europa foi o mais quente alguma vez observado, desde que há registos, com um aumento da temperatura média atmosférica de 1,24 °C. Os períodos de secas ocorridos nestas duas últimas décadas, alertam-nos para a importância da adoção de instrumentos e disposições que preparem as sociedades para ocorrências destes fenómenos que são cada vez mais frequentes.

As situações de escassez de água, isto é, os momentos em que a procura de água para os diversos usos humanos excede a quantidade de água disponível, serão cada vez mais sentidas e frequentes e, portanto, ou se arranjam origens alternativas ou a pressão humana será demasiado elevada e excederá a bio capacidade do planeta (Liu *et al.*, 2018; Zubaidi *et al.*, 2020; Saleem *et al.*, 2022).

Assim, para além da pressão humana, as alterações climáticas constituem uma pressão adicional sobre os ecossistemas, levando muitas espécies vegetais e animais a deslocar-se em direção a norte, ou para locais de maior altitude, com impactes em setores como agricultura, a silvicultura, a produção de energia, o turismo e as infraestruturas em geral. Na realidade nacional, segundo a Agência Portuguesa do Ambiente no Relatório do Estado do Ambiente (APA, 2020), por exemplo na região do Algarve, a precipitação tem vindo a diminuir ao longo dos últimos anos, nomeadamente desde 2000, observando-se uma irregular distribuição de precipitação ao longo dos meses do período considerado húmido (outubro a abril), concentrando sua ocorrência em um ou dois meses que nem sempre eram tipicamente os mais chuvosos (dezembro e janeiro). Essa irregularidade pode ser prejudicial para a economia e pode levar a uma adaptação dos ecossistemas, com por exemplo, alteração dos períodos de floração em algumas espécies de plantas e de desova em alguns animais. O armazenamento de águas superficiais nos últimos cinco anos hidrológicos, oscilou entre 60 % a 80 % (APA, 2021).

Considerando o aumento que se tem verificado dos consumos de água, e que a precipitação ocorrida não tem sido suficiente para gerar caudais nos cursos de água, que

permitam atingir o nível pleno de armazenamento das albufeiras existentes, é de extrema necessidade a realização ao longo dos anos, de uma gestão das disponibilidades hídricas de forma mais rigorosa e articulada entre os diferentes usos, sem colocar em causa o estado das massas de água, em consonância com os objetivos da Diretiva-Quadro da água (Diretiva 2000/60/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de outubro de 2000).

I.4. Gestão e enquadramento legal dos recursos hídricos

Em Portugal, a proteção dos recursos hídricos disponíveis é feita através do controlo da sua utilização, com legislação específica. A chamada Lei da Água transpõe para o direito nacional a Diretiva Quadro da Água (DQA) - Diretiva 2000/60/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de outubro de 2000, e é estabelecida pela Lei n.º 58/2005 alterada pelos Decreto-Lei n.º 245/2009, Decreto-Lei n.º 60/2012, e Decreto-Lei n.º 130/2012, Decreto-Lei n.º 11/2023 e pelas Lei n.º 42/2016, Lei n.º 44/2017, Lei n.º 17/2014 (APA, 2021).

Para além da Lei da Água, que define os usos privados dos recursos hídricos sujeitos a licenciamento, o Decreto-Lei n.º 226-A/2007 estabelece o Regime de Utilização dos Recursos Hídricos.

Nos objetivos da Lei da Água, estão incluídos a proteção e melhoria do estado das massa de água superficiais e subterrâneas, e a garantia de se assegurar o fornecimento de água de origem superficial e subterrânea de boa qualidade, e em quantidade suficiente para uma utilização sustentável, equilibrada e equitativa.

A unidade de gestão utilizada para a avaliação do estado das águas superficiais naturais é a massa de água, que envolve a classificação do seu estado químico e ecológico. No estado químico, considera-se a presença e a concentração na água de uma lista de substâncias poluentes e a sua avaliação, considerando-se a existência de um *Bom Estado químico* da massa de água quando as concentrações dos diversos poluentes não ultrapassam as normas de qualidade ambiental. Para a avaliação do estado ecológico, avaliam-se elementos biológicos, bem como parâmetros químicos e físico-químicos, como por exemplo os nutrientes, bem como componentes hidromorfológicos (condições morfológicas, regime hidrológico e conectividade ribeirinha) através da Classificação das massas de água, (APA 2019 a).

De acordo com DQA, no que se refere às águas superficiais, os Estados Membros devem realizar a classificação do Estado das suas massas de água, em função do pior dos dois Estados, Ecológico ou Químico. Para ser classificada com *Bom Estado* pela DQA, a massa de água precisa de atingir pelo menos o *Bom Estado* Ecológico e o *Bom Estado* Químico em simultâneo. A DQA estabelece que o Bom Estado seja determinado pelo princípio *one out - all out*, ou seja, basta a falha de um parâmetro para que o respetivo estado falhe. A Lei-Quadro da água estabelece objetivos para massa de água, as quais integram ecossistemas. Assim, a classificação da massa de água, para o estado ecológico é dada pelo elemento ecológico com pior classificação, nomeadamente o mais afetado pela atividade humana (Maotdr, 2009). A Figura I.4 representa o esquema para classificação do estado das massas de água.

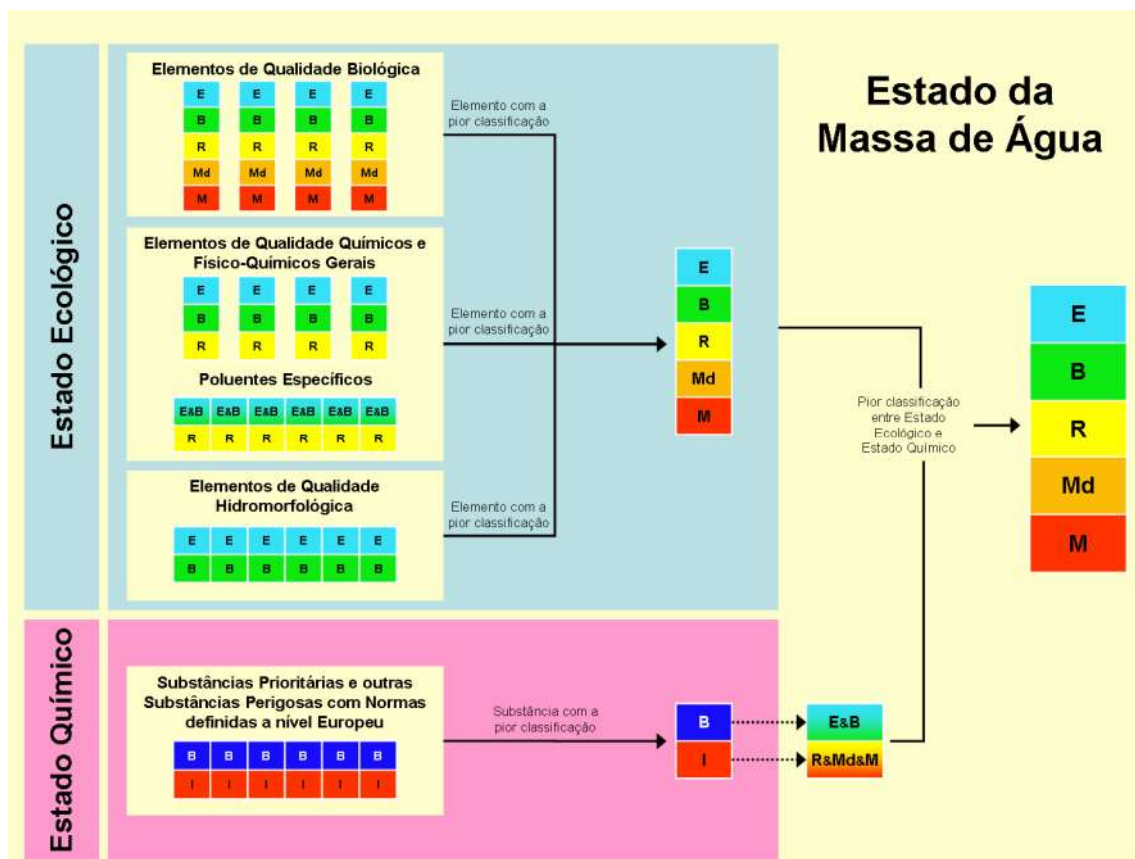


Figura I.4- Esquema conceptual do sistema de classificação no âmbito da Diretiva-Quadro da Água/Lei da Água (MAOTDR,2019)

No espaço europeu definiu-se como unidade para gestão das bacias hidrográficas a região hidrográfica, que se considera como a área territorial composta por uma ou mais bacias

hidrográficas contíguas e pelas águas subterrâneas e costeiras que lhes estão associadas. Em Portugal essa definição está no artigo 3.º da Lei da Água, sendo que se considera que o continente tem 8 regiões hidrográficas (RH) distribuídas de Norte a Sul (Figura I.5), às quais se acrescentam as dos arquipélagos dos Açores (RH 9) e da Madeira (RH 10).

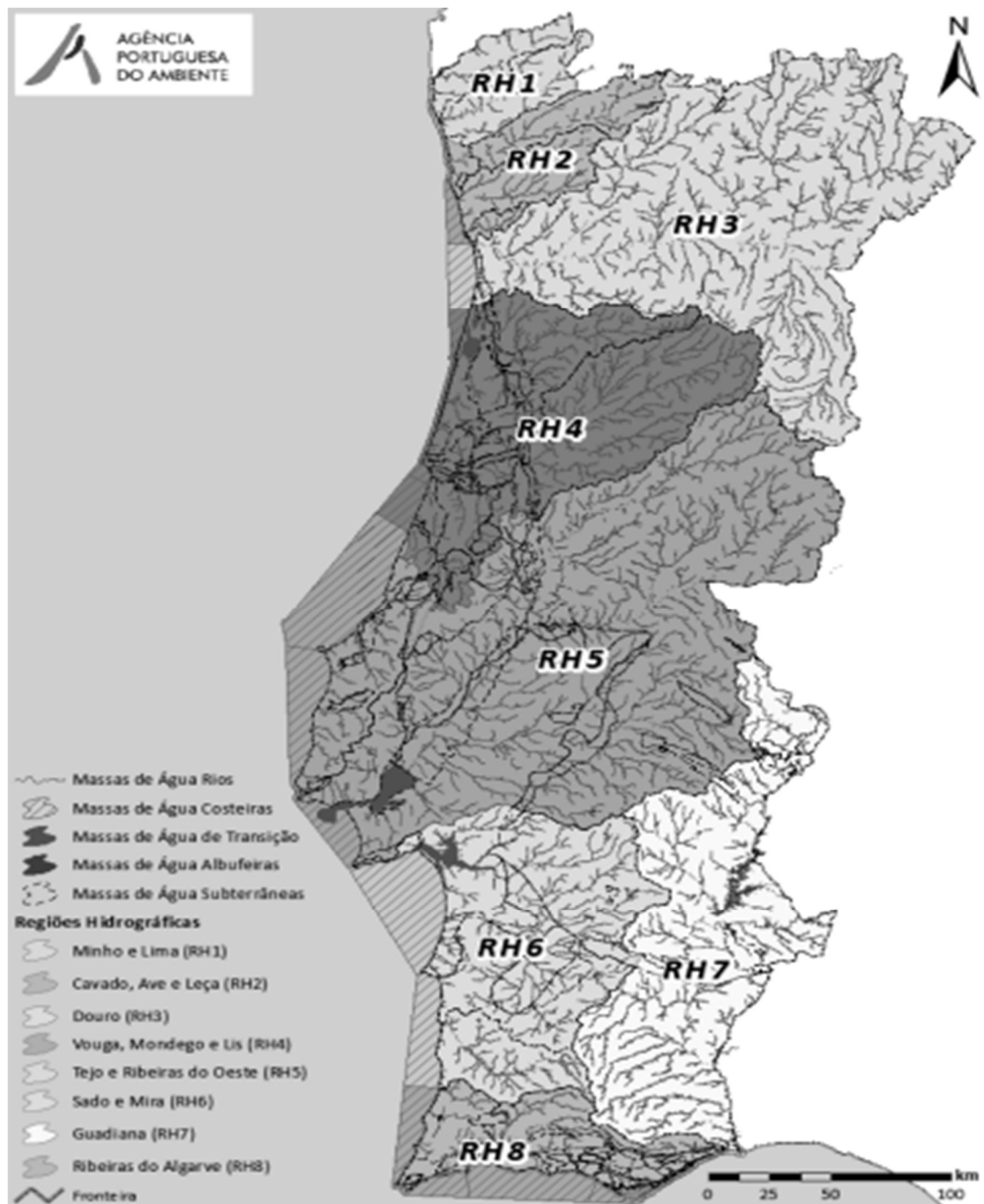


Figura I.5 - Regiões Hidrográficas de Portugal Continental.
(<https://dre.pt/dre/detalhe/decreto-lei/117-2015-67541744>)

Para Portugal continental esta definição consta no Decreto-Lei n.º 117/2015, de 23 de junho que altera o Decreto-Lei n.º 347/2007, de 19 de outubro da seguinte forma:

- RH 1 Minho e Lima;
- RH 2 Cavado, Ave e Leça;
- RH 3 Douro;
- RH 4 Vouga, Mondego e Lis;
- RH 5 Tejo e Ribeiras do Oeste;
- RH 6 Sado e Mira;
- RH 7 Guadiana;
- RH 8 Ribeiras do Algarve.

No sentido de cumprir as medidas referidas na Lei da Água, a APA define os Planos de Gestão de Região Hidrográfica (PGRH) para permitir proteger, gerir e potenciar a valorização ambiental, social e económica das águas das diferentes RH (APA, 2019).

A definição de cada PGRH passa por diversas fases, sendo que todas elas envolvem a consulta e envolvimento do público, nomeadamente:

1ª – partindo da avaliação das massas de água, da classificação do seu estado e do seu potencial, é feita uma revisão da caracterização das diversas RH;

2ª - acompanhamento dos principais problemas e respetivas medidas para sua resolução, confirmando em simultâneo com a monitorização em curso;

3ª – relativamente às medidas de melhoria nos planos em curso, perceber como devem ser revistas e ajustadas ao estado mais atual das massas de água;

4ª – incluída a contribuição do público em geral e tendo por base os objetivos ambientais estabelecidos é elaborada a versão final dos PGRH.

Posteriormente, os PGRH são reportados para a Comissão Europeia que em parceria com a Agência Europeia do Ambiente os disponibilizam publicamente através da plataforma Water Information System for Europe (WISE).

Posteriormente, os PGRH são reportados para a Comissão Europeia que em parceria com a Agência Europeia do Ambiente os disponibilizam publicamente através da plataforma Water Information System for Europe (WISE).

O primeiro ciclo de planeamento ocorreu de 2010 a 2015, o segundo de 2016 a 2021, e neste momento está em curso o 3º ciclo de planeamento até 2027.

Assim, a avaliação das massas de água em Portugal é uma componente fundamental dos PGRH, e realiza-se através da sua monitorização, tendo por base redes de medição, bases

de dados e modelos matemáticos. Como seria de esperar, tem-se vindo a constatar que fatores como a crise económica, a seca e a intensificação da agricultura se refletem na avaliação das massas de água, nomeadamente no seu estado ecológico (Figura I.6). Portanto, é clara a necessidade e a importância da monitorização das massas de água e da utilização dos PGRH como instrumentos para se alcançar o desenvolvimento sustentável das diversas RH.

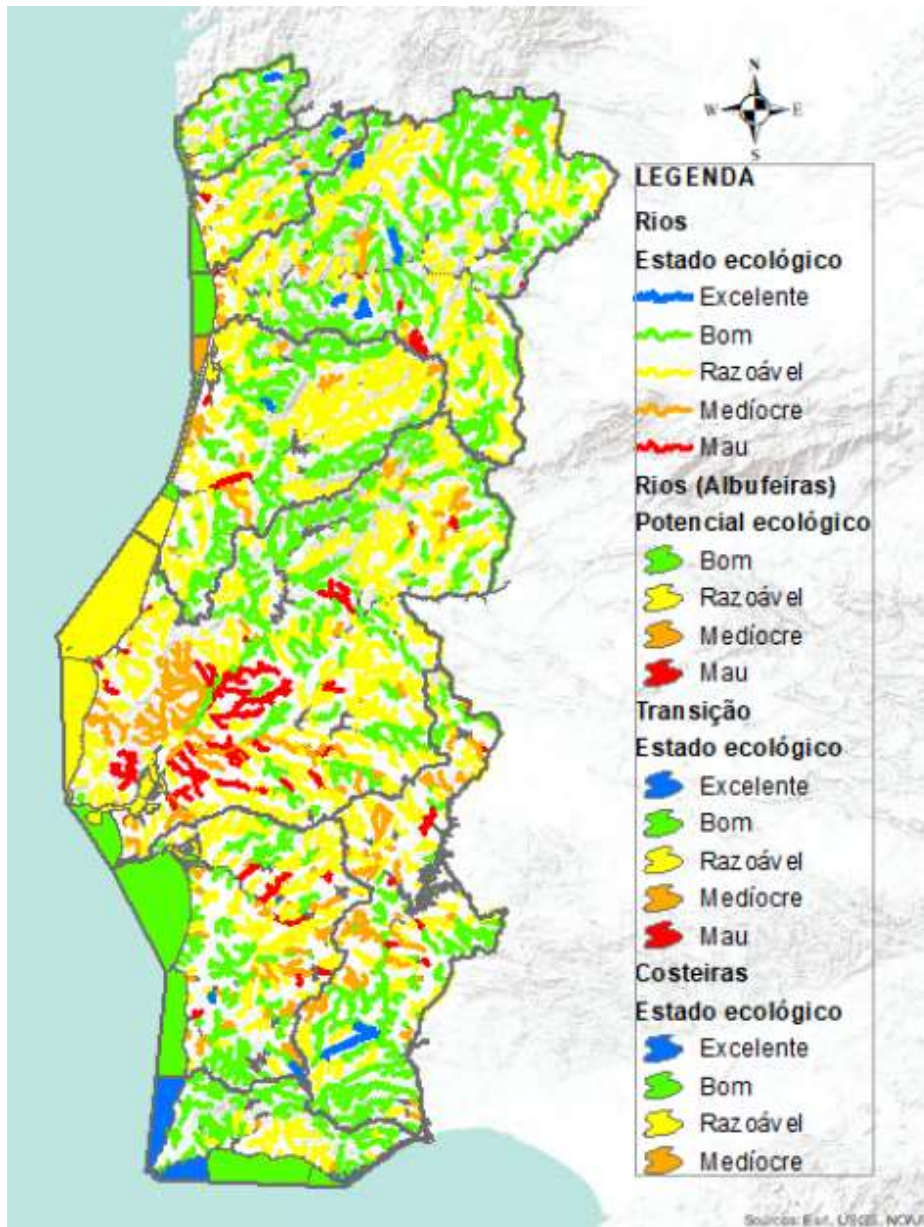


Figura I.6 - Classificação intercalar do Estado Ecológico das Massas de Água Superficiais em Portugal continental entre o 2º e o 3º ciclo de avaliação (adaptado de APA, 2019).

A análise dos fatores relacionados com a qualidade das massas de água, nomeadamente a alteração da biodiversidade e a caracterização das populações das diversas espécies classificadas, bem com as características físico-químicas do meio, servem de ferramentas para a perceção da forma como as atividades antrópicas, promovem modificações, nomeadamente no regime de caudais, que afeta a concentração de nutrientes e de poluentes, e o transporte de sedimentos até à costa. Desta forma, é fundamental a integração de parâmetros físico-químicos e bióticos, incluindo aspetos ecológicos e hidrológicos, para se chegar à melhor estratégia de gestão, definindo os usos sustentáveis da água, sem exceder a capacidade de carga dos ecossistemas (Zalewski *et al.*, 1997; Moses *et al.*, 2013; Li *et al.*, 2018; Alexakis, 2021).

I.5. Água para reutilização (ApR) como origem alternativa

A prática de reutilização da água é provavelmente tão antiga quanto as próprias cidades. Segundo (Angelakis *et al.*, 2018), as águas residuais domésticas foram utilizadas na rega por várias civilizações desde o início da Idade do Bronze (de 3200 a 1100 aC), incluindo em cidades do Egito, Mesopotâmia e em Creta. Posteriormente, de 1000 aC a 330 dC, há referências da utilização de águas residuais para rega e fertilização de culturas, pelas civilizações Grega e Romana, nas cidades de Atenas e Roma. Ao longo da história da humanidade, o termo “reutilização” tem sido utilizado para referir o uso de águas residuais brutas ou parcialmente tratadas em vários usos e principalmente na rega agrícola.

Nas últimas décadas capitalizou-se conhecimento científico e promoveu-se investimento no desenvolvimento tecnológico para a implementação de infraestruturas, que permitiram a construção de sistemas de saneamento e de estações de tratamento de águas residuais (ETAR), permitindo que os efluentes urbanos sejam devidamente tratados e posteriormente devolvidos ao meio. Num cenário de escassez de água e tendo controlo da qualidade dos efluentes tratados, a utilização de águas com origem em águas residuais começou a ser ponderada, sobretudo para usos não potáveis, tendo o interesse político por esta questão vindo a aumentar.

Atualmente, diversos países como Israel, Chipre, Singapura, Espanha, Estados Unidos, etc., consideram a reutilização de água como uma origem importante e integram-na

principalmente no setor agrícola, de forma a garantir a expansão da agricultura de regadio como resposta à necessidade crescente da procura de alimento (Ait-Mouheb *et al.*, 2020). A nível europeu, o Relatório de Reutilização de Águas Urbanas (Rebelo, 2018) reforça a importância da utilização de águas residuais tratadas como ferramenta local para se cumprirem os objetivos da DQA e para se contribuir para uma gestão mais eficiente dos recursos, sobretudo para a adaptação aos efeitos das alterações climáticas, e em particular à escassez de água cada vez mais frequente e acentuada. Nesse sentido em 2020 foi publicado o Regulamento (UE) 2020/741 do Parlamento e do Conselho Europeu de 25 de maio de 2020, relativo aos requisitos mínimos da água para reutilização (ApR) produzida a partir do tratamento de águas residuais urbanas, para diversos usos não potáveis, incluindo para rega agrícola, o qual será diretamente aplicável a todos os Estados-membro a partir de junho de 2023 (UE 2020/741). Portugal antecipou-se, promovendo o desenvolvimento do Decreto-Lei n.º 119/2019, de 21 de agosto que define o regime jurídico para produção de água para reutilização, obtida a partir do tratamento de águas residuais com diversas origens, assim como da sua utilização para usos diversos. O Regulamento 2020/741/CE, de 25 de maio, define os requisitos mínimos para a reutilização de água na rega agrícola, produzida a partir de águas residuais urbanas tratadas (Diário da República, 2019; European Commission, 2020; Parlamento Europeu, 2020).

A produção de ApR, a partir de águas residuais urbanas tratadas constitui uma oportunidade para se diminuir a captação de água dos recursos hídricos naturais bem como, para se diminuir a descarga de efluentes tratados, frequentemente com teores de nutrientes (fósforo e azoto) passíveis de gerarem episódios de eutrofização em determinados meios recetores. Os atuais processos de tratamento de muitas ETAR urbanas, permitem que as ApR possam significar o suprimento de grande parte das necessidades de água não potável, mesmo em ambiente urbano, onde podem servir para lavagens de espaços, contentores e viaturas, bocas de incêndio e rega de espaços verdes (Moreira da Silva *et al.*, 2022).

I.6. Enquadramento legal da ApR

O Plano Regional de Eficiência Hídrica da Região do Algarve recomenda a utilização de ApR para usos não potáveis, nomeadamente para a rega agrícola e usos urbanos externos,

podendo fazer toda a diferença para se manterem algumas das atividades socioeconómicas na região do Algarve, sobretudo em cenários de escassez cada vez mais frequentes (Dias *et al.*, 2019).

Além de estar consolidado o quadro legal relativo à utilização de ApR, através da publicação do Decreto-Lei nº 119/2019, de 21 de agosto, e da Portaria nº 266/2019, de 26 de agosto e Regulamento (UE) 2020/741, verificam-se na região diversos fatores que realçam o elevado potencial desta origem alternativa de água. Entre os mais relevantes, destaca-se a localização dos principais centros produtores de ApR, as ETAR urbanas que estão próximas dos grandes consumidores de água, nomeadamente de campos de golfe, de áreas agrícolas e mesmo de alguns centros urbanos, e a coincidência entre período de maior produção de águas residuais devido à época alta do turismo no Algarve e a época de maiores necessidades hídricas, principalmente para rega. Por outro lado, o nível de tratamento instalado nas ETAR é na maioria secundário e em alguns casos superior, o que possibilita cumprir requisitos de qualidade para um grande número de usos não potáveis. Apesar disso, a utilização de ApR na região ainda tem reduzida expressão, correspondendo em 2019 apenas a cerca de 1,5 hm³, isto excluindo os volumes de ApR utilizados no suporte dos ecossistemas naturais (Dias *et al.*, 2019). No contexto da legislação portuguesa, a utilização interna nas instalações das ETAR de águas residuais tratadas não é contabilizada nos volumes anteriormente referidos.

De um modo geral, classificam-se as ETAR urbanas segundo 4 níveis de prioridade/potencial em termos de produção de ApR (Dias *et al.*, 2019):

Prioridade 1: ETAR com elevado potencial devido à dimensão, proximidade de potenciais utilizadores de ApR relevantes, que possuem níveis de tratamento secundário e com reutilização existente (ou compromissos);

Prioridade 2: ETAR com elevado potencial (equivalente a prioridade 1) que apresentam maiores problemas de salinidade por intrusão de água salgada nas redes em baixa. Maiores dificuldades na utilização de ApR para rega, mas compatível com outros usos urbanos não potáveis;

Prioridade 3: ETAR de menores dimensões, com reduzido potencial de reutilização;

Prioridade 4: ETAR muito pequenas, sem potencial de reutilização.

O cumprimento dos requisitos legais de utilização das ApR para além de permitir garantir uma gestão mais eficiente de água, aumentando a disponibilidade dos recursos hídricos da região de acordo com os tipos de uso, vai contribuir para a gestão de poluentes nos

efluentes permitindo ajustar a qualidade e a disponibilidade de água para diferentes propósitos, conforme o Guia para reutilização de água – usos não potáveis (APA, 2019 b). Este documento enquadra e define os procedimentos envolvidos no licenciamento da produção e utilização das ApR, incluindo orientações e medidas de gestão de risco da ApR, constituindo assim uma ferramenta complementar ao Regime Jurídico de produção e utilização de ApR (Decreto-Lei n.º 119/2019, de 21 de agosto). A promoção do uso de ApR surge assim numa abordagem *fit-for-purpose*, suportada sempre por uma avaliação de risco, de forma a acautelarmos a proteção ambiental e a saúde pública (Rebelo et al., 2020).

Conforme já se referiu anteriormente a DQA determina o alcance do bom estado químico para as águas superficiais, o qual compreende o cumprimento da qualidade do meio recetor, nomeadamente, em termos de um conjunto de substâncias designadas como substâncias prioritárias. A lista dessas substâncias foi publicada em duas diretivas, vulgarmente designadas de Diretivas-filhas, nomeadamente a Diretiva 2008/105/CE alterada pela Diretiva 2013/39/UE, as quais definem a normas de qualidade ambiental no domínio da política da água, e têm como objetivo estabelecer as normas relativas à presença de certas substâncias ou grupos de substâncias, que representam risco significativo para o meio aquático ou através deste para a saúde humana e ambiental entre as quais se encontram duas das substâncias consideradas neste estudo nomeadamente o Ftalato de di (2-etil-hexilo) (DEHP) e os Nonilfenóis. A terceira substância considerada no âmbito deste estudo, o Diclofenac, encontra-se na lista de vigilância (*watch list*) que tem como objetivo, definir a monitorização de compostos com potencial de perigosidade no continente europeu. As Normas de Qualidade Ambientais (NQA) determinam assim os limiares para o bom estado químico, tendo em conta a preservação do ambiente aquático. Entre as substâncias prioritárias foi identificado conforme a Diretiva 2013/39/EU um grupo denominado de substâncias perigosas prioritárias, que são substâncias que apresentam um risco acrescido em relação às substâncias prioritárias, dentre os quais encontram-se classificados o Ftalato de di (2-etil-hexilo) (DEHP) e os Nonilfenóis, para as quais os Estados Membros são obrigados a definir medidas com vista à cessação ou eliminação progressiva das suas descargas, emissões ou perdas, dentro de um cronograma adequado não superior a 20 anos (Rubirola *et al.*, 2019).

Neste contexto, a primeira lista de substâncias prioritárias foi publicada na Diretiva 2008/105/CE, de 16 de dezembro, e alvo de revisão publicada na Diretiva 2013/39/UE,

de 12 de agosto de 2013. Estas diretivas foram transpostas para os Decreto-Lei n.º 103/2010, de 24 de setembro, e Decreto-Lei n.º 218/2015, de 7 de outubro, estabelecendo novas substâncias e atualizando algumas NQA. Foram definidos um conjunto de poluentes sintéticos e não sintéticos, i.e., um conjunto de outras substâncias identificadas como significativas para as massas de água, designadas como poluentes específicos. Esta lista de poluentes e respetivas NQA são publicadas nos respetivos Planos de Gestão de Região Hidrográfica e a sua avaliação é tida em conta para a determinação do estado ecológico (APA, 2021b).

Por outro lado, na proposta para revisão da Diretiva das águas residuais urbanas (EC, 2022), foi proposto que para ETAR com população equivalente de 100 000 ou superior, devem obrigatoriamente ser dotadas de tratamento de nível quaternário, e incluir a remoção de pelo menos seis micropoluentes de uma lista apresentada na proposta. Entre estes poluentes está o diclofenac, que é uma das substâncias incluídas no presente estudo. Reforça-se assim, o interesse de promover mecanismos de controle e eliminação destas substâncias, pelo potencial de risco para a saúde humana e para a proteção do ambiente, e numa perspetiva de se aumentar a segurança da utilização das ApR, sempre numa lógica de qualidade ajustada ao respetivo uso.

I.7. Poluentes de preocupação emergente

No domínio da poluição aquática, devido à evolução de algumas técnicas analíticas, tem “emergido” na comunidade científica internacional especial preocupação com os efeitos causados por diversos compostos farmacêuticos, bisfenóis, ftalatos e parabenos, entre outros, que têm sido cada vez mais frequentemente quantificados nos diversos meios recetores. Por constituírem uma preocupação relativamente recente para a comunidade científica e entidades gestoras, designam-se de Poluentes de Preocupação Emergente (PPE).

Os PPE são substâncias químicas, normalmente compostos orgânicos, que de um modo geral não são monitorizadas de forma constante no meio hídrico, e que podem criar efeitos adversos nos ecossistemas aquáticos e na saúde humana, dados que alguns destes poluentes podem ser substâncias persistentes, tóxicas, passíveis de bioacumulação e com potencial para perturbação endócrina. A crescente presença dos PPE nas águas e as limitações de remoção nas ETAR convencionais tornam estas substâncias numa preocupação ambiental de nível global (Diório *et al.*, 2021).

As ocorrências ambientais e as respectivas origens, destes poluentes que podem surgir na água, solo, sedimentos e biota, estão amplamente documentadas em países europeus e nos Estados Unidos (Eljarrat & Barceló, 2003; Nguyen *et al.*, 2019; Picó & Barceló, 2019). Mas apesar do crescente número de estudos relacionados com PPE, continua a existir uma diferença marcante entre a quantidade de substâncias produzidas e a capacidade de as monitorizar, controlar e compreender a totalidade das transformações e impactes que estas mesmas substâncias geram sobre os recursos hídricos e seus ecossistemas.

As ETAR urbanas, são uma das principais fontes de PPE com origem no uso doméstico, considerando-se particularmente relevantes, as que tratam mais de 100 000 habitantes equivalente. A preocupação com a deteção e remoção de PPE, especialmente em efluentes urbanos, é um grande desafio visto que, apesar de se estarem a desenvolver numerosos estudos, a sua total remoção/degradação ainda não é uma realidade, devido aos tipos de tratamentos disponíveis na maioria das ETAR, o que se reflete nos dados que são quantificados em aquíferos confinados, águas superficiais, e até em água para consumo humano (Sousa *et al.*, 2012). Os efluentes urbanos (insuficientemente) tratados podem constituir risco de contaminação para as águas superficiais, para os solos, e para culturas agrícolas no caso da reutilização de água para rega (Bedoya-Ríos *et al.*, 2017). A remoção deste tipo de poluentes é complexa e geralmente não é possível com tratamentos biológicos convencionais. Por outro lado, os tratamentos avançados (nomeadamente a oxidação avançada), podem levar à formação de metabolitos e subprodutos mais complexos e ainda com maior toxicidade (Teodosiu *et al.*, 2018). O atual estado da arte ainda não permite concluir sobre o efetivo risco de muitas destas substâncias para os meios recetores, mas apenas para algumas já classificadas como prioritárias, como é o caso dos ftalatos e dos nonilfenóis.

Estudos anteriores (Balabanič *et al.*, 2012) apontam para a recomendação do uso de biorreatores de membrana, visto que apresentam como vantagem notável, a elevada qualidade do efluente tratado, para se atingir concentrações extremamente baixas de PPE nos efluentes tratados sem recurso a tratamentos químicos. Outros tratamentos que incluem adsorção por diferentes matrizes sólidas, complementados com sistemas de membranas e seguidos de tratamentos biológicos e processos de oxidação avançada, também têm sido recomendados (Rodríguez-Narvaez *et al.*, 2017). Na viabilidade da aplicação destas tecnologias, deve ter-se sempre atentar para a possibilidade do

aparecimento de subprodutos tóxicos durante a oxidação e desinfecção decorrentes do contato com a matéria orgânica, assim como, os elevados custos de implementação e manutenção. A análise financeira destas soluções tecnológicas, torna-as frequentemente inviáveis. Por outro lado, no caso da utilização de processos físicos há que considerar o destino final da fração concentrada, que conterà cargas significativas de contaminantes, e que carece de ser devidamente ponderada para não haver transferência de toxicidade de um local para outro.

Inúmeros estudos sobre a ocorrência, comportamento das origens, impactos e riscos dos PPE no ambiente têm sido realizados. Visto que, mesmo em concentrações inferiores aos limites permitidos, estas substâncias podem causar efeitos adversos aos ecossistemas. De acordo com (Murugadas *et al.*,2019), a disponibilidade de dados abrangentes sobre a toxicidade e bioacumulação destas substâncias continua a ser um desafio para os investigadores, devido às suas muito diversas características, e à complexidade do seu transporte na água, no solo e no ar. Os PPE podem ser encontrados na água em concentrações variadas, na ordem de ng/L até g/L, e alguns dos seus efeitos nos organismos vivos estão associados a complexos efeitos toxicológicos, de desregulação endócrina, toxicidade aguda e crónica, e resistência a antibióticos. Segundo (Rigoletto *et al.*,2022), os PPE podem ser classificados em pelo menos três categorias: a primeira consiste em compostos recém-introduzidos no ambiente, ou seja, compostos industriais que foram desenvolvidos recentemente; a segunda categoria inclui compostos que já foram introduzidos no ambiente há mais tempo, mas que no entanto, só foram detetados recentemente; a terceira, consiste em compostos que são conhecidos e medidos há algum tempo e que já são reconhecidos como potencialmente causadores de efeitos adversos nos ecossistemas e/ou nos humanos. Entre estas três categorias encontram-se fármacos, solventes e corantes que se podem encontrar nas ETAR e que são de difícil remoção (Peña-Guzmán *et al.*, 2019).

O presente estudo envolve três PPE, pertencentes aos nonilfenóis e aos ftalatos, e o diclofenac, de acordo com o que se descreve na (Tabela I.1).

Tabela I.1 – Poluentes de Preocupação Emergente (PPE) incluídos neste estudo.

PPE	Diclofenac	Nonilfenol	Ftalato (DEHP)
Nome IUPAC	2-(2-[(2,6-diclorofenil) amino fenil) acetato de sódio	4-(2,6-Dimethylheptan-4-yl) phenol	Bis(2-ethylhexyl) phthalate (BEHP)
Nº CAS	15307-79-6	84852-15-3	117-81-7
Fórmula Molecular	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₂ NNaO ₂	C ₉ H ₁₉ C ₆ H ₄ (OCH ₂ CH ₂) _{9,5}	C ₂₄ H ₃₈ O ₄
Regulação	Lista de Vigilância - Artigo 8 B, da Diretiva 2013/39/EU	Diretiva 2013/39/EU-Anexo I	Diretiva 2013/39/EU-Anexo I
NQA: Concentração Média anual	Não aplicável	0,3 [µg/l]	1,3 [µg/l]

I.7.1. Nonilfenóis

Os nonilfenóis (NP) têm sido amplamente utilizados como intermediários na produção de tensoativos não iônicos, do tipo Nonilfenol etoxilado (NPE). Estes tensoativos são utilizados como detergentes e emulsionantes solúveis em óleo, lubrificantes, aditivos de óleos e antioxidantes para o fabrico de borracha. O NP ocorre no ambiente principalmente como resultado da degradação metabólica de NPE e etoxilatos de alquilfenol (APE) relacionados. Os APE são surfactantes que são usados em detergentes domésticos e industriais, como agentes humidificantes e desengordurantes, além de serem componentes de biocidas, plásticos e tintas. Estando proibidos na Europa há vários anos por serem considerados compostos xenobióticos tóxicos, os nonilfenóis são classificados como desreguladores endócrinos com capacidade para interferir nos sistemas hormonais de inúmeros tipos de organismos. Os etoxilatos de nonilfenol são encontrados nas ETAR em quantidades substanciais, onde são bio degradados em vários subprodutos, incluindo o nonilfenol (Mao *et al.*, 2012). Devido às características físico-químicas, como a sua baixa solubilidade e a alta hidrofobicidade, os nonilfenóis têm capacidade de se acumular e persistir em ambientes com muita matéria orgânica, tipicamente lamas de ETAR e sedimentos fluviais ou marinhos. A sua ocorrência no ambiente está relacionada diretamente com atividades antrópicas, como tratamento de águas residuais, aterros sanitários e utilização de lamas de ETAR e podem ser encontrados frequentemente em matrizes de efluentes, água e sedimentos de rios, solo e águas subterrâneas. Os impactos do nonilfenol no ambiente incluem a feminização de organismos aquáticos, diminuição da fertilidade masculina e a sobrevivência de juvenis, em concentrações baixas, por ex. 8,2 µg/L (Soares *et al.*, 2008). Devido aos efeitos nocivos dos produtos de degradação

dos etoxilatos de nonilfenol no ambiente, o uso e a produção de tais compostos foram proibidos nos países da UE, mas também são já rigorosamente monitorizados em outros países, como o Canadá e o Japão. Embora tenha sido demonstrado que a concentração de nonilfenol no ambiente tem vindo a diminuir, este tem sido quantificado, por ex. 4,1 µg/l nas águas dos rios e 1 mg/kg em sedimentos (Miklec *et al.*, 2022).

Enquanto na União Europeia, a Diretiva 2013/39/UE que alterou a Diretiva 2008/105/CE define a concentração máxima admissível de 2,0 µg/L em águas de superfície interiores e outras águas de superfície e média anual de 0,3 µg/L, quando se identifica risco potencial para o meio aquático devido a uma exposição aguda baseando-se nas concentrações emitidas ou estimadas, utilizam-se os valores definidos acima para definir os planos de monitorização com o objetivo de assegurar a segurança dos ecossistemas aquáticos, nos EUA a Environmental Protection Agency (2006) considera como critérios de qualidade da água para vida aquática, concentração de nonilfenóis em água doce causadora de efeitos de toxicidade aguda 28 µg/L e de efeitos de toxicidade crónica 6,6 µg/L, e em água salgada de toxicidade aguda 7,0 µg/L e de toxicidade crónica 1,7 µg/L. Contrariamente, de um modo generalizado, nos países em desenvolvimento, como China e Índia, nenhum cronograma tem sido definido para se diminuir o uso de nonilfenóis, sendo que a produção de NPE nesses países, está a aumentar de ano para ano (Mao *et al.*, 2012).

I.7.2. Ftalatos

Os ftalatos são ésteres de ácido ftálico obtidos sinteticamente por reações químicas com diferentes álcoois. Estas moléculas possuem diferentes propriedades físico-químicas e podem ser classificadas em compostos de baixa e de alta massa molecular, dependendo dos álcoois empregados (Souza *et al.*, 2014). Os ftalatos de alta massa molecular, como di-isononil ftalato e di-isodecil ftalato, correspondem a 80% dos ftalatos que são utilizados na Europa, e nem sempre são tóxicos para a saúde humana. Os mesmos estão incluídos no Regulamento que determina o Registo, Avaliação, Autorização e Restrição de Produtos Químicos (REACH, 2022). Por outro lado, os compostos com baixa massa molecular como o dibutil ftalato (DBP) e o di-2-etil-hexil ftalato (DEHP) são classificados como perigosos (Ventrice *et al.*, 2013).

Sendo utilizados como plastificantes em produtos industriais e de consumo, como tintas, resinas de policloreto de vinil (PVC), embalagens de alimentos, lubrificantes, adesivos, têxteis, cosméticos, produtos farmacêuticos e dispositivos médicos, os ftalatos estão presentes no ambiente desde a 1930. O uso generalizado de agentes de ligação não químicos, permite que os ftalatos sejam facilmente libertados para o ambiente (Kim *et al.*, 2020). Estudos realizados por Lee *et al.*, (2020) apontam para a existência frequente de contaminação do ar, sedimentos, biota, água e solo por ftalatos. Também Rocha e Mendes (2019) demonstraram que a exposição aos ftalatos provoca alterações em termos de reprodução, neurotoxicidade, carcinogenicidade, déficit de atenção, asma e autismo através de estudos toxicológicos e epidemiológicos.

A Autoridade Europeia para a Segurança dos Alimentos (EFSA), através de diversos pareceres realizados por especialistas sobre aditivos alimentares, aromatizantes e materiais em contacto com os alimentos, determinou as doses diárias toleráveis (TDI) para determinados ftalatos e estimou que a exposição humana através da dieta está dentro dos valores de TDI, estabelecidos entre 0,03 e 0,2 mg/kg de peso corporal (Wittassek & Angerer, 2008).

Segundo (Clara *et al.*, 2010) os ftalatos podem afetar a reprodução em diversos grupos de animais, prejudicar o desenvolvimento de crustáceos e anfíbios, e induzir mutações genéticas. Estudos realizados por Oehlmann *et al.*, (2009) identificaram moluscos, crustáceos e anfíbios, como sendo especialmente sensíveis à presença de ftalatos com efeitos biológicos a ocorrerem com exposições ambientais em baixas concentrações (ng/L a µg/L).

Neste estudo, no que se refere aos ftalatos, será considerado o di-2-etil-hexil ftalato (DEHP) visto que é uma substância listada no grupo de substâncias identificadas como perigosa prioritária na Diretiva 2013/39/EU, que altera a Diretiva 2008/105/CE. A utilização do DEHP é determinada pela 2019/2606 (RSP) - Resolução do Parlamento Europeu, de 27 de março de 2019, sobre o projeto de decisão de execução da Comissão que concede uma autorização parcial para determinadas utilizações de DEHP) ao abrigo do Regulamento (CE) n.º 1907/2006 do Parlamento Europeu e do Conselho.

I.7.3. Diclofenac

O diclofenac (DCF) é um fármaco anti-inflamatório prevalente usado em todo o mundo. Estudos realizados nas últimas décadas confirmaram a presença deste composto em

vários compartimentos ambientais. A sua ocorrência é frequente em ambientes de água doce e tem potencial toxicidade para vários organismos, já demonstrada, nomeadamente para algumas espécies de peixes e mexilhões. Para algumas concentrações baixas detetadas, não apresenta efeitos tóxicos para os organismos vivos, embora a exposição crónica possa levar a efeitos graves num maior espaço de tempo. Estudos apontam a remoção deste PPE entre 30 e 70%, através de alguns sistemas de tratamento convencionais de águas residuais (Lonappan *et al.*, 2016). Este fármaco tem potencial de interação com outros poluentes inorgânicos no ambiente, principalmente em estações de tratamento de águas residuais, como metais, poluentes orgânicos e até mesmo com metabólitos do próprio DCF, podendo levar à criação de outros poluentes emergentes.

O primeiro caso amplamente publicado deste PPE causando grandes danos ecológicos, foi o colapso repentino de uma população de abutres devido ao consumo de carcaças contendo resíduos de DCF (Zhang *et al.* 2011).

A presença deste contaminante tem recebido atenção mundial após alguns incidentes consecutivos, na primeira década do Século XX, em ambiente aquático, particularmente em ambiente de água doce e a consequentes eventos de toxicidade. Os resíduos de diclofenac são encontrados em todo o mundo no solo e na água, incluindo água potável (Zhang *et al.* 2011; Elshikh *et al.*, 2022). Embora este composto seja removido por processos naturais, como a fotodegradação, os metabólitos ainda permanecem no ambiente como potencialmente tóxicos. O diclofenac no ambiente é detetado em concentrações mais baixas (ng/L a µg/L), sendo que, a partir dos dados ecotoxicológicos disponíveis, é evidente que mesmo essas concentrações mais baixas, podem causar efeitos tóxicos agudos em diversos organismos, como os mexilhões. Tem sido demonstrado que a exposição prolongada a concentrações mais baixas, pode levar a efeitos toxicológicos crónicos. Não existem muitas informações sobre o destino do diclofenac no solo, mas sabe-se que em solos com grande quantidade de matéria orgânica, o diclofenac é adsorvido e apresenta resistência à degradação aeróbica/anaeróbica, podendo ser lixiviado para os aquíferos (Sathishkumar *et al.*, 2020). Recentemente, Hu *et al.*, (2019) classificaram o diclofenac como uma substância de primordial importância entre 100 produtos farmacêuticos definidos para monitorização de risco ecológico para o ambiente aquático na China, como já ocorre nos países europeus. Outros autores também apontam o diclofenac entre as substâncias farmacêuticas encontradas de forma mais frequente nas

águas superficiais e com concentrações mais altas que outras substâncias (Bonnefille *et al.*, 2018).

Na revisão de estudos realizada por Gorito *et al.*, (2017), o diclofenac foi apresentado como uma das substâncias mais frequente em estudos de remoção em ETAR através da utilização de biorremediação. Tendo apresentado remoção superior a 96%. Apesar da eficácia desta técnica na remoção à escala laboratorial, são necessários mais estudos e à escala real, para garantir a segurança na utilização do efluente tratado.

O Diclofenac é um fármaco que não está sujeito a receita médica e apresenta um preço acessível, sendo consumido de forma extensiva. É excretado pela urina e por isso as ETAR são a via da sua entrada no meio ambiente.

A Tabela I.2 resume a origem, a ocorrência e a possível interação dos três PPE sobre os quais este estudo incidiu.

Tabela I.2 - Poluentes de Preocupação Emergente (PPE) estudados no âmbito deste trabalho e respetivas origens, ocorrências ambientais e interações.

PPE	Origens	Ocorrência e interação
<p>Nonilfenóis Compostos orgânicos da grande família dos alquilfenóis. São produtos de síntese industrial formados durante o processo de alquilação de fenóis.</p>	<p>Detergentes e emulsificantes solúveis em óleo, lubrificantes, aditivos de óleo e antioxidantes para o fabrico de borracha, detergentes domésticos e industriais, humidificantes e desengordurantes, componentes de biocidas, plásticos e tintas</p>	<p>Têm capacidade de se acumular e persistir em ambientes caracterizados por altos teores orgânicos. A sua ocorrência no ambiente está relacionada diretamente com atividades antrópicas, como tratamento de águas residuais, aterros sanitários e reciclagem de lamas de ETAR, podendo ser encontrados em efluentes, águas superficiais, sedimentos de rios, solos e águas subterrâneas</p>
<p>Ftalatos Grupo de compostos químicos derivados do ácido ftálico.</p>	<p>Tintas, resinas de policloreto de vinilo (PVC), embalagens de alimentos, lubrificantes, adesivos, têxteis, cosméticos, produtos farmacêuticos e dispositivos médicos</p>	<p>Podem existir no ar atmosférico contaminado, sedimentos, biota, águas e solos.</p>
<p>Diclofenac Anti-inflamatório não-esteróide com ação sobretudo analgésica e anti-inflamatória com pouca ação antipirética.</p>	<p>Fármaco anti-inflamatório prevalente e usado em todo o mundo.</p>	<p>Os resíduos de diclofenac são encontrados na superfície do solo e na água, incluindo água potável. Tem potencial de interação com outros poluentes inorgânicos como metais, mas também com poluentes orgânicos, podendo levar à formação de outros PPE.</p>

I.8. Tratamento de águas residuais urbanas em Portugal

Em Portugal, as águas residuais urbanas são constituídas por águas residuais domésticas, isto é, pelos efluentes originados pelas diversas atividades domésticas e pelo metabolismo humano, ou pela mistura destas com águas residuais industriais e/ou com águas pluviais (Montes *et al.*,2016). As águas residuais urbanas, no que diz respeito à drenagem, tratamento e descarga, são regulamentadas pelo DL 152/97, de 19 de junho e demais alterações, que transpõe para o normativo nacional a Diretiva 91/271/CEE, vulgarmente conhecida por Diretiva das Águas Residuais Urbanas (DARU,2008), que estabelece os critérios para tratamento das descargas de águas residuais de áreas urbanas, e que tem em consideração, entre outros fatores, o equivalente populacional (e.p.) (ERSAR,2016). O valor unitário de 1 e.p. equivale à carga orgânica biodegradável com uma carência bioquímica de oxigénio ao fim de cinco dias (CBO₅, a 20 °C) de 60 g de O₂ por dia. O cálculo baseia-se na carga média semanal máxima recebida na ETAR durante um ano, excluindo situações excecionais, tais como as causadas por chuvas intensas (Decreto-Lei n°152/97).

De acordo com a DARU, são exigidos os seguintes tratamentos para as águas residuais urbanas: para descargas de ETAR inferiores a 2000 e.p. em estuários e em águas doces, ou descargas de ETAR com e.p. inferior a 10 000 em áreas costeiras deve-se realizar o tratamento primário; para todas as demais descargas, o tratamento secundário é obrigatório. Em zonas sensíveis, devem ser realizados tratamentos mais avançados que o secundário.

Nos diversos tipos de tratamentos em ETAR, entende-se por tratamento preliminar, a remoção por gradagem e desarenação de sólidos grosseiros e decantação, como tratamento primário a remoção de sólidos de dimensões menores por sedimentação. O tratamento secundário, corresponde à remoção de matéria orgânica através de processos biológicos e físico-químicos, incluindo a decantação por coagulação-floculação. O tratamento terciário complementa as etapas anteriores através da remoção de nutrientes (fósforo e/ou azoto) com o objetivo de minimizar o risco de eutrofização do meio recetor. Em tratamentos mais avançados são realizadas a remoção de poluentes dissolvidos que se encontram em concentrações residuais, e de microrganismos através da desinfecção. (APA,2021a).

A Figura I.7, representa a distribuição dos diversos tipos de tratamento das ETAR urbanas em Portugal continental em 2018, segundo o PGRH 3.º ciclo (APA, 2021b).

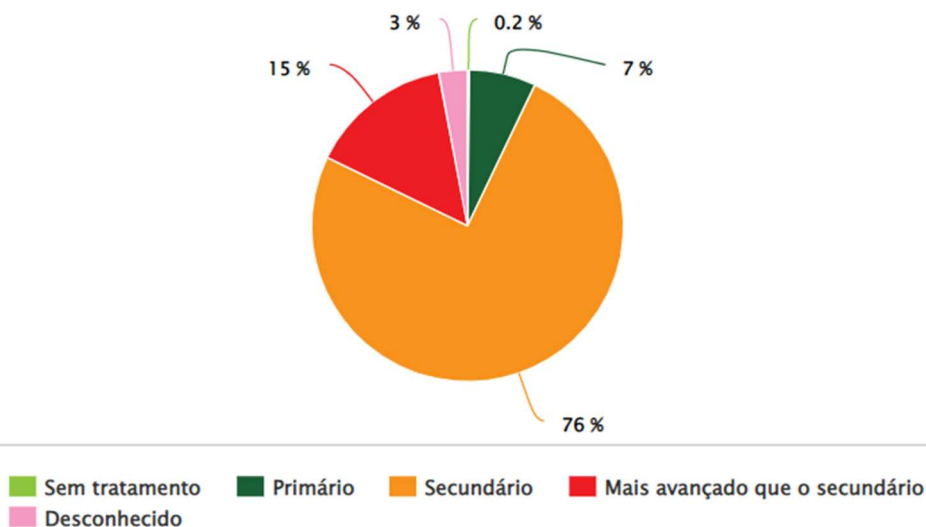


Figura I.7 - Tipos de tratamento das ETAR em Portugal continental (APA, 2021b).

Em Portugal, o Sistema Nacional de Informação dos Recursos Hídricos (SNIRH) inclui uma base de dados validados, hidrometeorológicos, de qualidade da água, ecológicos e ambientais, com informação recolhida pelas redes de monitorização da APA e de outras entidades, permitindo a sua divulgação pública, nomeadamente relativa às massas de água subterrâneas e superficiais, costeiras e de transição (Figura I.8). A disponibilização pública dos dados, permite que estudos como este se possam realizar.

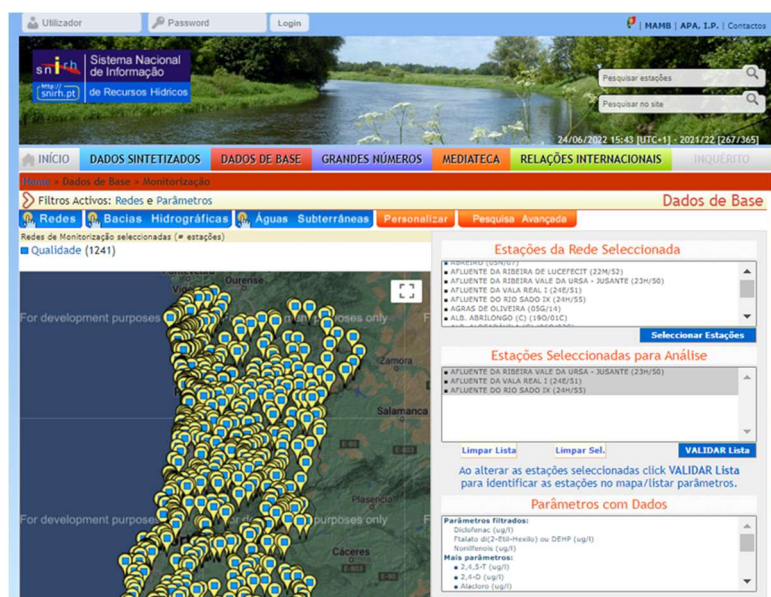


Figura I.8 - Banco de dados do SNIRH, disponível em <https://snirh.apambiente.pt/index.php?idMain=2&idItem=1>

I.9. Objetivos

Este estudo teve como **objetivo geral** analisar a presença/quantificação de dois PPE (nonilfenóis e DEHP) nas águas residuais urbanas tratadas em Portugal de 2010 a 2019 por ETARS com dimensão superior a 10 000 e.p., e de três PPE (nonilfenóis, DEHP e diclofenac) em diferentes rios das diversas RH do país entre 2010 e 2021. Para as águas residuais urbanas tratadas, os dados de diclofenac não foram considerados devido a quantidade de dados não ser suficiente no período estudado.

I.9.1. Objetivos específicos

1. Recolha e análise de dados relativos à presença de PPE nos efluentes tratados das ETAR em estudo e em meios recetores das diversas RH de Portugal continental;
2. Discussão dos resultados obtidos para os PPE em cada região hidrográfica, considerando as características das principais atividades humanas e socioeconómica local;
3. Identificação de tendências que revelem a dominância geográfica de algum dos PPE estudados, a sua evolução ao longo do tempo, ou de outros aspetos relevantes para o ambiente e saúde pública;
4. Proposta de medidas para se diminuir os riscos associados à presença dos PPE alvo deste estudo com vista a melhorar a segurança na produção e uso de ApR.

II. METODOLOGIA

II.1. Recolha de informação e período em análise

Procedeu-se a uma pesquisa bibliográfica sobre as temáticas relevantes para este estudo, e em particular sobre poluentes de preocupação emergentes, recorrendo-se a motores de pesquisa como o Scholar Google e o Science Direct. Foram também consultados bancos públicos de dados internacionais, nomeadamente das Nações Unidas, UNESCO, UNEP, e de dados nacionais, nomeadamente do Instituto Nacional de Estatística (INE), APA, etc.

A presença dos PPE, nonilfenóis e DEHP, nas águas residuais urbanas tratadas em Portugal na última década (2010 a 2019) em ETARS com dimensão superior a 10 000 e.p., foi estudada através da análise de dados disponibilizados pela APA. Os dados de nonilfenóis, (DEHP) e diclofenac, quantificados nos diferentes meios recetores (rios, ribeiras e Ria Formosa) das RH do país entre 2010 e 2021, foram recolhidos no SNIRH.

Foram escolhidos estes PPE, por refletirem os padrões de consumo das populações e o tipo de pressão antrópica, bem como a sua importância em termos de impacto no ambiente e na saúde pública, já anteriormente referidos.

O período de estudo foi definido pela existência de uma quantidade suficiente de dados disponíveis, mas também para permitir avaliar algumas alterações que tenham ocorrido na última década em Portugal, no que diz respeito ao grande avanço tecnológico e a mudanças consideráveis em termos de padrões de consumo da população. Nomeadamente em termos de crescentes hábitos de consumo generalizado e de medicamentos em particular, bem como à massificação das compras *on-line*, com crescente utilização de embalagens plásticas. As mudanças sociais influenciam diretamente a relação entre o homem e o ambiente. O incremento do consumismo tem como consequência o aumento da poluição, que se poderá refletir no aumento do aparecimento destes PPE no meio ambiente e do risco para a saúde pública.

A caracterização socioeconómica das diversas RH foi realizada através dos dados do INE, considerando-se algumas variáveis, nomeadamente área (km²), população, emprego e Valor Acrescentado Bruto (APA-PGRH, 2021).

Portanto, todas as informações utilizadas neste estudo são de domínio público e estão disponíveis através de relatórios e de dados oficiais.

O período de recolha dos dados do SNIRH ocorreu entre abril e junho de 2022. Os Planos de Gestão das Regiões Hidrográficas foram utilizados como referência para entendimento das particularidades de cada RH.

II.2. Análise e tratamento de dados

Na recolha de dados disponíveis no SINRH selecionou-se sequencialmente:

Redes – Qualidade - Bacias Hidrográficas – Parâmetros - Nonilfenóis (µg/L) - DEHP (µg/L) - Diclofenac (µg/L).

Nos dados recolhidos no SNIRH, consideraram-se presentes nos diversos meios recetores das RH, os PPE quantificados em concentrações superiores aos respetivos Limites de Quantificação (LQ). Nomeadamente, para Nonilfenóis LQ = 0,050 µg/L, para ftalato (DEHP) LQ = 1,00 µg/L, e para Diclofenac LQ = 0,050 µg/L.

Os dados selecionados foram transportados para Excel, e os valores dos três PPE foram separados por RH e por meio recetor, registados e considerados quando superiores aos respetivos LQ. Considerou-se a informação dos diferentes PPE entre janeiro de 2010 e dezembro de 2021.

A análise estatística descritiva e inferencial foi realizada utilizando-se o SPSS v28 (IBM, 2021). Sempre que não se verificaram os pressupostos necessários para aplicação dos testes paramétricos, recorreu-se a testes não paramétricos. Assim, para se efetuar a comparação entre dois grupos, foi usado o teste de Mann-Whitney (Nachar, 2008), para comparar três ou mais grupos, foi usado o teste de Kruskal-Wallis (McKight *et al.*, 2010). No que respeita à análise das comparações post-hoc, foi usado o teste post-hoc de Dunn-Bonferroni (Dunn *et al.*, 2023). Finalmente, para analisar a evolução temporal de algumas variáveis, recorreu-se à regressão linear. Em todas as análises, foi considerado o nível de significância de 5%. Para interpretação dos resultados, considerou-se as seguintes variáveis: O valor de p calculado está relacionado com o nível de significância definido em 0,05. Quando o valor de p for maior, a hipótese nula é mantida, caso contrário, é rejeitada. A variável H representa a estatística para o teste de Kruskal-Wallis. Sob a hipótese nula, a distribuição η^2 se aproxima da distribuição de H. A aproximação é razoavelmente precisa quando nenhum grupo tem menos de cinco observações. Como o teste de Kruskal-Wallis é um teste não paramétrico, os dados usados não precisam ser distribuídos normalmente, ao contrário da análise de variância. O único requisito é que os dados sejam de escala ordinal (Mehotcheva, 2008). Para o teste Mann-Whitney U, compara-se diferenças entre dois grupos independentes quando a variável dependente é ordinal ou contínua, mas não normalmente distribuída. Para valores de Z, classifica-se a média de um grupo comparando com a média de classificação geral para determinar uma estatística de teste chamada de pontuação z. Se os grupos estiverem distribuídos uniformemente, o z-score estará mais próximo de 0.

III. ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

III.1. Caracterização das Regiões Hidrográficas

Na caracterização socioeconómica das RH (APA, 2021b) consideraram-se as principais atividades económicas, o tipo de tratamento das respetivas ETAR urbanas, tentando-se verificar se estas poderiam constituir origens para os PPE contemplados neste estudo e quantificados nos diversos meios recetores, de acordo com o descrito na Tabela III.1.

A partir da compilação desta informação, tentou-se relacionar as atividades económicas das RH, no que se diz respeito às principais atividades passíveis de emitirem os três PPE estudados, com o tipo de tratamento (primário, secundário e/ou mais avançado) das ETAR urbanas em cada RH, e como consequência a possível descarga dos PPE estudados.

Tabela III.1 - Caracterização das RH e relação com os diferentes PPE estudados (APA,2021).

RH de Portugal Continental	Principais Atividades Económicas da RH	ETAR Urbanas Tipos de Tratamento	PPE Quantificados na RH
RH1 Minho e Lima	Indústria têxtil, produção de artigos de borracha, de materiais plásticos e de produtos metálicos, e indústria extrativa.	Tratamento secundário: 82,9 %	Nonilfenóis e DPEH
RH2 Cavado, Ave e Leça	Indústria têxtil, de pasta de papel e papel, refinarias, indústria química, produção de artigos de borracha e de materiais plásticos, indústria metalúrgica, e de tratamento e revestimento de metais.	Tratamento secundário: 79 %	<i>Diclofenac</i> , Nonilfenóis e DPEH
RH3 Douro	Pecuária, indústria alimentar e vitivinícola.	Tratamento secundário: 93 %	<i>Diclofenac</i> e DPEH
RH4 Vouga, Mondego e Lis	Atividades agrícolas incluindo de subsistência e intensivas, indústria química e indústria extrativa.	Tratamento secundário: 71,1 %	<i>Diclofenac</i> , Nonilfenóis e DPEH
RH5 Tejo e Ribeiros do Oeste	Indústria da transformação de matérias-primas para alimentação humana e animal, minérios, produção e transformação de metais, indústria química, matadouros, e tratamento de superfície de materiais, objetos e outros produtos que utilizam solventes orgânicos.	Tratamento secundário: 79,4 %	<i>Diclofenac</i> , Nonilfenóis e DPEH
RH6 Sado e Mira	Produção de energia, tratamento e valorização de resíduos, Indústria cimenteira, indústria alimentar e vitivinícola, matadouros e preparação de produtos de carne e de conservação de hortofrutícolas, explorações aquícolas, explorações de quartzo, caulino, ferro e manganês.	Tratamento secundário: 54 % Tratamento primário: 33,5 %	Nonilfenóis e DPEH
RH7 Guadiana	Pesca, agricultura, produção animal, indústria agroalimentar e vitivinícola, indústria extrativa.	Tratamento secundário: 45 % Tratamento primário: 38 %	<i>Diclofenac</i> , Nonilfenóis e DPEH
RH8 Ribeiros do Algarve	Turismo, gastronomia, golfe, atividades aeroportuárias, indústria cimenteira, explorações de pedra e ferro e produção de telha. Produção de citrinos, alfarroba e outros frutos. Minas de sal-gema. Pesca, aquacultura, e produção de sal marinho.	Tratamento secundário ou mais avançado: 92,2 %	Nonilfenóis e DPEH

III.2. Presença de PPE no meio recetor

Os PPE alvo deste estudo foram quantificados no meio recetor (principais ecossistemas aquáticos) das diversas RH, com planos de monitorização distintos, de acordo com a (Figura III.1) que a seguir se apresenta. Foram coletados no SNIRH um total de 4547 dados de análises dos três PPE dentre os quais, 231 dados apresentaram valores superiores aos limites de quantificação e os mesmos são apresentados na figura abaixo.

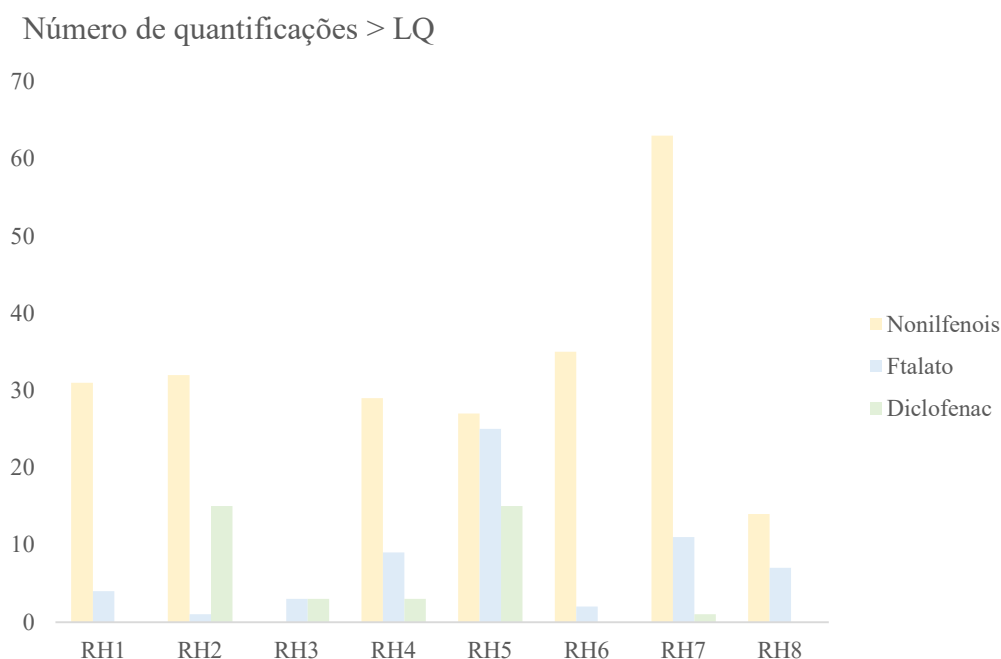


Figura III.1- Número de vezes que os diversos PPE foram quantificados (concentrações > LQ) nos meios recetores das diversas RH, entre 2010 e 2021.

Os três PPE foram monitorizados no meio recetor de forma heterogénea, provavelmente por diversos tipos de motivos, sendo que o esforço analítico nos meios recetores das diversas RH foi diferente.

Os nonilfenóis foram os PPE quantificados (>LQ) mais vezes, com uma campanha analítica generalizada em 2010 a todas as RH, e repetida em 2013 na RH 2 (no Rios Ave e Cávado) e na RH 5 (no Rio Tejo), por serem consideradas as mais críticas.

O ftalato foi quantificado (>LQ) em todas as RH em 2020 e repetida a quantificação em 2021 nas RH 4 (Rios Mondego e Lis), RH 5 (Rio Tejo), e RH 7 (Rio Guadiana).

A quantificação de diclofenac foi efetuada um menor número de vezes nos meios recetores. Na RH 2 (Rio Ave) anualmente em 2013, 2014 e 2015, na RH 3 no Rio Douro duas vezes em 2013 e uma vez 2015, na RH 4 em 2014 uma vez no Rio Mondego e em 2015 uma vez no Rio Lis e outra no Rio Vouga. Na RH 5, em 2019 no Rio Tejo quantificou-se diclofenac nove vezes e uma vez nas Ribeiras do Oeste, já em 2020 quantificou-se cinco vezes no Rio Tejo. Na RH 7, no Rio Guadiana quantificou-se (>LQ) diclofenac apenas uma vez, em 2015.

A Tabela III.2, que se segue apresenta as concentrações ($\mu\text{g/L}$) mínimos (Mín), médias (Méd), e máximas (Máx), dos três PPE quantificados nos diversos ecossistemas aquáticos das oito RH de Portugal Continental, de todas as quantificações efetuadas, superiores aos Limites de Quantificação ao longo do período considerado neste estudo.

A RH do país com concentrações mais elevadas de nonilfenóis e ftalato foi a RH 4, correspondente à região Centro, apesar de nesta região existir uma pressão considerável em termos de indústria química e extrativa e em simultânea grande pressão agrícola, e alguma pressão urbana, é esta última a que eventualmente mais contribui para a disseminação destes poluentes. Apesar do uso de nonilfenóis se encontrar proibido na Europa, ainda é utilizado em países, como por exemplo da Ásia, que os utilizam e que exportam os seus produtos para a Europa. Desta forma os nonilfenóis continuam a estar presentes nos efluentes urbanos, sendo que as ETAR desta região apresentam na sua maioria (71,1 %) apenas tratamento secundário

Tabela III.2 - Concentrações mínimas, médias e máximas dos três PPE quantificados entre 2010 e 2021 nos principais meios recetores (rios, ribeiras e ecossistema de transição) das oito RH de Portugal Continental (SNIRH, 2022). Os valores a negrito correspondem às concentrações mais elevadas.

RH	Ecossistema aquático	<i>Poluentes de Preocupação Emergente (µg/L)</i>								
		Nonilfenóis			DEHP			Diclofenac		
		Mín	Méd	Máx	Mín	Méd	Máx	Mín	Méd	Máx
RH1	Minho	0,22	0,51	0,98	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Lima	0,25	1,39	9,95	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
RH2	Ave	0,22	0,37	0,65	0,00	0,00	0,00	0,29	0,37	0,44
	Cávado/Rib. Costeiras	0,10	0,10	0,10	0,00	0,00	0,00	0,59	0,66	0,73
RH3	Douro	--	--	--	1,00	2,00	4,00	0,73	0,79	0,85
RH4	Mondego	0,21	0,74	1,70	1,00	4,13	12,50	0,06	0,06	0,06
	Lis/Rib. Costeiras	0,12	2,93	10,48	2,00	2,00	2,00	0,39	0,39	0,39
	Vouga/Rib. Costeiras	0,12	0,37	1,98	0,00	0,00	0,00	0,28	0,28	0,28
RH5	Tejo	0,91	0,91	0,91	1,00	2,09	5,00	0,07	0,98	4,05
	Rib. do Oeste	0,23	0,50	1,23	1,00	1,50	4,00	1,20	1,20	1,20
	Rib. do Alentejo	0,60	1,61	3,89	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
RH6	Sado	0,20	0,41	1,18	1,00	1,00	1,00	0,00	0,00	0,00
	Mira	0,10	0,10	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
RH7	Guadiana	0,10	0,59	1,89	1,00	2,14	4,00	0,54	0,54	0,54
RH8	Arade	0,43	0,45	0,47	11,00	11,00	11,00	--	--	--
	Ria Formosa	0,25	0,83	2,46	0,00	0,00	0,00	--	--	--
	Rib. do Algarve	0,25	0,83	2,46	1,00	2,50	5,00	--	--	--

A RH 5 que correspondente à zona da grande Lisboa, portanto com forte pressão antrópica em termos industriais, mas sobretudo urbanizacionais, é a que apresenta as concentrações mais elevadas de diclofenac.

O Diclofenac aparece em concentrações mais elevadas nas massa de água que funcionam como meios recetores dos maiores centros populacionais de Portugal Continental (Tabela 4), nomeadamente, por ordem decrescente de concentrações: Tejo > Ribeiras do Oeste > Douro > Cávado > Guadiana > Ave > Lis/Rib. Costeiras > Vouga/Rib. Costeiras. Este fármaco é um anti-inflamatório e analgésico de uso corrente na população portuguesa, que atinge as ETAR urbanas e que de acordo com os resultados apresentados na (Figura III.1) não é devidamente removido, permanecendo nos efluentes tratados descarregados no meio, onde se pode causar perturbações no funcionamento ecológico, nomeadamente opor ser um disruptor endócrino para diversas espécies.

III.3. Quantificação de PPE nos efluentes tratados das ETAR nas diferenes RH

Em termos de nonilfenóis, as ETAR das RH 2, 3 e 5 apresentam descargas na mesma ordem de grandeza, não havendo um padrão definido de tendência por ETAR ou ao longo do tempo Figura III.2.

De acordo com os resultados obtidos pela aplicação do teste de Kruskal-Wallis ($H(7)=23,29$; $p=0,002$; $\eta^2 =0,23$), existem diferenças estatisticamente significativas dos valores de Nonilfenóis das várias ETAR da RH2. Para além disso, de acordo com os resultados obtidos pela aplicação dos testes de comparações múltiplas, essas diferenças estatisticamente significativas existem das ETAR Barcelos e Agra ($p=0,032$), Barcelos e Matosinhos ($p=0,007$) e entre Ave e Matosinhos ($p=0,032$). De acordo com os resultados obtidos pela aplicação do teste de Kruskal-Wallis ($H(4)=14,84$; $p=0,005$; $\eta^2 =0,20$), existem diferenças estatisticamente significativas dos valores de Nonilfenóis das várias ETAR da RH3. Para além disso, de acordo com os resultados obtidos pela aplicação dos testes de comparações múltiplas, essas diferenças estatisticamente significativas existem das ETAR Chaves e Freixo ($p=0,018$) e entre Chaves e Espinho ($p=0,012$). De acordo com os resultados obtidos pela aplicação do teste de Kruskal-Wallis ($H(9)=20,15$; $p=0,017$; $\eta^2 =0,14$), existem diferenças estatisticamente significativas dos valores de Nonilfenóis das várias ETAR da RH5.

De acordo com a (Figura III.2), a RH 4 apresenta valores de descargas de nonilfenóis elevados na ETAR de Cacia com um máximo em 2011, de 107 kg. Também em 2011 a RH 6 apresenta uma descarga pela ETAR de Ribeira de Moínhos excepcionalmente elevada, cerca de 1200 kg. Na RH 8, as ETAR da Guia e de Vilamoura apresentam descargas elevadas de nonilfenóis, respetivamente de 100 kg em 2016 e 59 kg em 2017.

De acordo com os resultados obtidos pela aplicação do teste de Kruskal-Wallis ($H(3) = 8,19; p = 0,042; \eta^2 = 0,14$), existem diferenças estatisticamente significativas dos valores de Nonilfenóis das várias ETAR da RH4. Para além disso, de acordo com os resultados obtidos pela aplicação dos testes de comparações múltiplas, essas diferenças estatisticamente significativas existem das ETAR Coimbra e Cacia ($p = 0,042$). De acordo com os resultados obtidos pela aplicação do teste de Kruskal-Wallis ($H(9) = 20,15; p = 0,017; \eta^2 = 0,14$), existem diferenças estatisticamente significativas dos valores de Nonilfenóis das várias ETAR da RH5.

De acordo com os resultados obtidos pela aplicação do teste de Mann-Whitney ($Z = 1,58; p = 0,123$), não existem diferenças estatisticamente significativas dos valores de Nonilfenóis das várias ETAR da RH6. De acordo com os resultados obtidos pela aplicação do teste de Kruskal-Wallis ($H(7) = 5,98; p = 0,543$), não existem diferenças estatisticamente significativas dos valores de Nonilfenóis das várias ETAR da RH8.

A Figura III.3 evidencia o ftalato presente nos efluentes tratados nas ETAR > 100 000 p.e. nas diversas RH em que há dados disponíveis.

Nonilfenóis (kg)

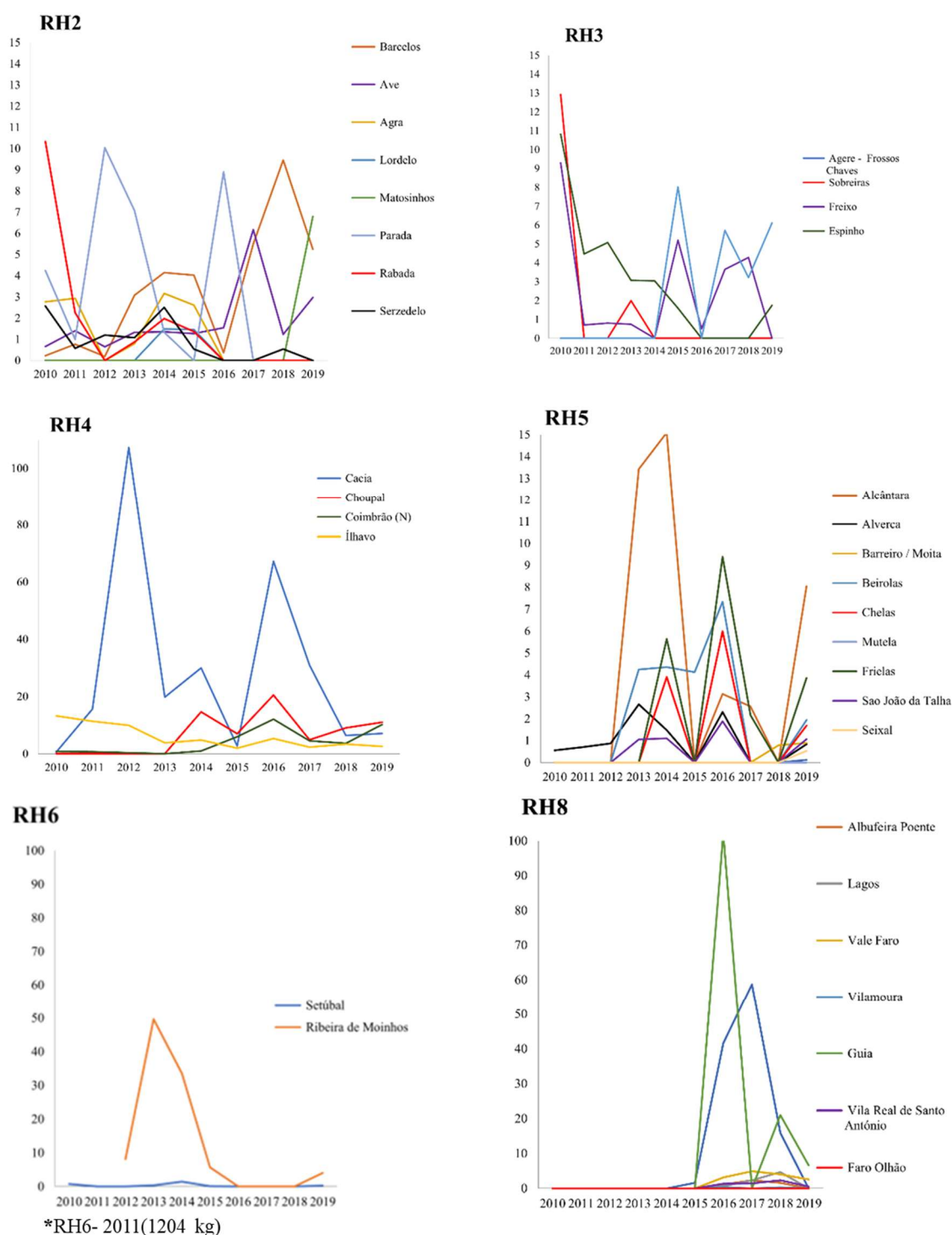


Figura III.2 - Descarga anual de nonilfenóis (kg) nas ETAR estudadas nas diversas RH.

Ftalato (kg)

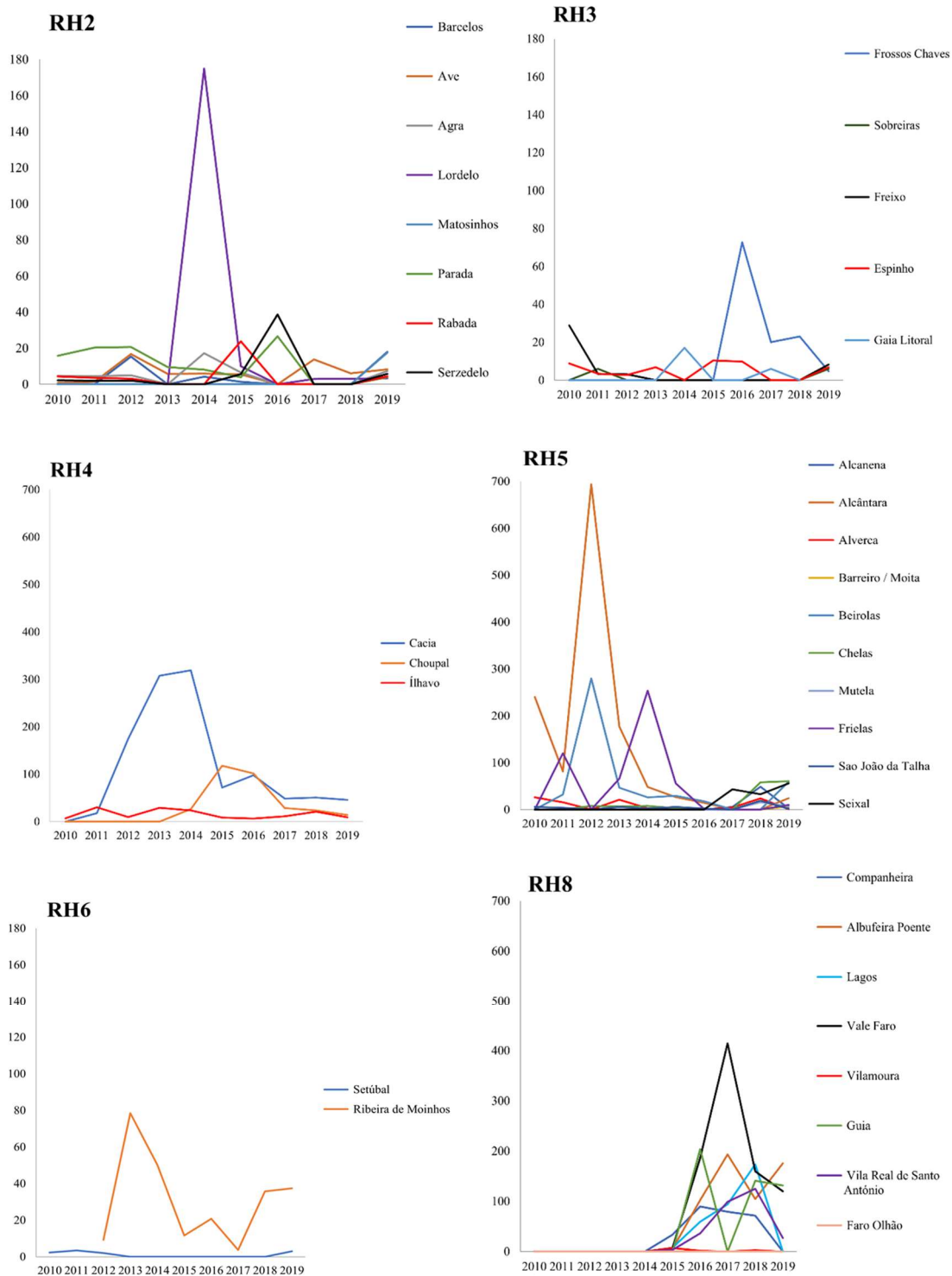


Figura III.3 - Descarga anual de ftalato nas ETAR estudadas nas diversas RH.

A análise da Figura III.3 mostra que relativamente ao ftalato as ETAR das RH 2 e 3 apresentaram descargas na mesma ordem de grandeza, sendo respetivamente, o valor mais elevado para a ETAR de Lordelo em 2014 (175 kg) e para a ETAR de Frosso Chaves em 2016 (73 kg). A RH 6 também apresenta descargas de ftalato na mesma ordem de grandeza, sendo a ETAR que mais contribui é a de Ribeira de Moinho, que em 2011 teve uma descarga de aprox. 6000 kg, em 2013 de 78 kg, e em 2014 de 50 kg.

De acordo com os resultados obtidos pela aplicação do teste de Kruskal-Wallis ($H(7)=17,61$; $p=0,014$; $\eta^2 =0,15$), existem diferenças estatisticamente significativas dos valores de Ftalatos das várias ETAR da RH2. Para além disso, de acordo com os resultados obtidos pela aplicação dos testes de comparações múltiplas, essas diferenças apenas existem das ETAR Matosinhos e Parada. De acordo com os resultados obtidos pela aplicação do teste de Kruskal-Wallis ($H(4)=5,91$; $p=0,206$), não existem diferenças estatisticamente significativas dos valores de Ftalatos das várias ETAR da RH3. De acordo com os resultados obtidos pela aplicação do teste de Mann-Whitney ($Z=1,58$; $p=0,001$; $r=0,73$), existem diferenças estatisticamente significativas dos valores de Ftalatos das duas ETAR da RH6.

Noutra ordem de grandeza em termos de descargas de ftalato, estão as ETAR das RH 4, 5 e 8. Na RH 4 a ETAR de Cacia é a mais relevante, tendo descarregado em 2013, 308 kg de ftalato e em 2014, 319 kg. Na RH 5 as ETAR que mais contribuem para a descarga de ftalato são, por ordem decrescente, a de Alcântara, que em 2012 descarregou 694 kg, a de Beirolas que em 2012 descarregou 280 kg, e a de Frielas que em 2014 descarregou 254 kg. Na RH 8, correspondente à região do Algarve, os valores de descarga mais elevados verificaram-se nas ETAR de Vale Faro em 2017 (418 kg), de Albufeira Poente em 2017 (193 kg), e de Lagos em 2018 (160 kg).

De acordo com os resultados obtidos pela aplicação do teste de Kruskal-Wallis ($H(3)=20,04$; $p<0,001$; $\eta^2 =0,47$), existem diferenças estatisticamente significativas dos valores de Ftalatos das várias ETAR da RH4. Para além disso, de acordo com os resultados obtidos pela aplicação dos testes de comparações múltiplas, essas diferenças apenas existem das ETAR Coimbra e Cacia. De acordo com os resultados obtidos pela aplicação do teste de Kruskal-Wallis ($H(9)=27,82$; $p=0,001$; $\eta^2 =0,22$), existem diferenças estatisticamente significativas dos valores de Ftalatos das várias ETAR da RH5. Para além disso, de acordo com os resultados obtidos pela aplicação dos testes de

comparações múltiplas, essas diferenças apenas existem das ETAR Alcântara e Barreiro/Moita ($p=0,06$) e das ETAR Alcântara e Mutela ($p=0,28$). De acordo com os resultados obtidos pela aplicação do teste de Kruskal-Wallis ($H(7)=7,58$; $p=0,371$), não existem diferenças estatisticamente significativas dos valores de Ftalatos das várias ETAR da RH8.

III.4. Presença de PPE e Uso de ApR

Estes resultados demonstram que os PPE estudados permanecem nos efluentes tratados por ETAR urbanas das diversas RH, relacionando-se com as respetivas atividades humanas e socioeconómicas locais.

Para se remover os PPE durante o tratamento dos efluentes urbanos existem várias possibilidades. Algumas já testadas apenas à escala laboratorial, e que podem passar por processos de biodegradação, fotocatalise, coagulação-floculação, cloração, ou oxidação avançada. Normalmente, estes processos envolvem grandes consumos energéticos, são de baixa eficácia e levam à formação de subprodutos tóxicos (Xu *et al.*, 2021).

Para se retirar da água os PPE também é possível utilizarem-se processos de adsorção por materiais porosos (carbonáceos, zeólitos e siliciosos), que são mais económicos e eficientes do que os processo de degradação (Sánchez *et al.*, 2023). No entanto, apesar dessas vantagens, nos processos de adsorção procede-se à transferência dos PPE da água para o material adsorvente, carecendo este posteriormente de ser devidamente encaminhado para deposição num local seguro, sob pena de constituir uma fonte poluidora. No caso dos nonilfenóis, a degradação durante o tratamento das águas residuais em ETAR, ocorre principalmente através de processos biológicos (biodegradação) e de fotodegradação, sendo esta considerada a mais relevante (Masry *et al.*, 2021; Noro & Yabuki, 2021), e que ocorre devido a reações oxidativas entre os nonilfenóis e várias substâncias reativas, que surgem quando a matéria orgânica dissolvida na água absorve a luz. Como resultado desta absorção da luz pela matéria orgânica dissolvida, formam-se várias substâncias reativas como o anião superóxido (O_2^-), o radical peróxido (ROO), o radical hidróxilo (HO), entre outras, que reagem com os nonilfenóis promovendo a sua degradação progressiva (Xu, *et al.*, 2021). Também podem ser utilizados processos de adsorção com carvão mineral ou biocarvão para a remoção de nonilfenóis, como comprovam estudos anteriores (Lou *et al.*, 2019) que combinaram biodegradação com adsorção, utilizando bactérias (*Pseudomonas*, *Achromobacter*, *Ochrobactrum* e

Stenotrophomonas) realizados apenas à escala laboratorial, mas que demonstraram bons resultados para a degradação dos nonilfenóis em água

Assim sendo, a gestão da presença de PPE é de facto um grande desafio nos dias de hoje, e a opção ideal seria a diminuição do consumo de produtos e a redução da utilização de serviços por parte da sociedade, que libertem ou utilizem substâncias consideradas PPE. Ter também em consideração que, com a importação de produtos de países onde PPE como os nonilfenóis ainda são utilizados pela indústria, por exemplo de vestuário, volta a introduzi-los nas nossas rotinas diárias e a fazê-los chegar aos nossos efluentes urbanos, e por consequência às nossas massas de água.

Reduzir a emissão de PPE é uma medida extremamente complexa e passaria por uma alteração profunda nos hábitos comportamentais e dos padrões de consumo dos cidadãos e das comunidades. Nas últimas décadas, a evolução demográfica e sócio-económica, massificaram o uso deste tipo de substâncias, e ainda não existe uma resposta tecnológica adequada e eficaz, para um grupo tão diverso de compostos, que carecem de ser removidos, para não contactarem com o ambiente sob pena de destruírem habitats e progressivamente eliminarem a biodiversidade do planeta, incluindo os humanos que se encontram no topo da cadeia trófica.

Para além do mais, devem estar a chegar ao meio recetor mais substâncias do que aquelas que neste momento se conseguem quantificar, por limitações em termos tecnológicas dos equipamentos existentes ou dos métodos implementados (APA, 2021).

No atual contexto de seca generalizada que Portugal enfrenta, com períodos de escassez de água cada vez mais frequentes e prolongados a gestão da água para os diversos usos humanos e para suportar as outras formas de vida na Terra é um desafio premente e que pode passar pela reutilização de água para alguns usos, sobretudo não potáveis (Moreira da Silva, 2023). O uso de ApR é uma realidade incontestável e carece de ser cada vez mais explorado, tendo por base o princípio de *fit for purpose*, isto é, com base numa análise de risco termos garantias de que a ApR não traz problemas ambientais ou de saúde pública (APA, 2019). Estudos realizados na região do Algarve (Moreira da Silva *et al.*, 2022) demonstraram a viabilidade da utilização da ApR como alternativa de rega num pomar de citrinos. A utilização de água residual tratada na área estudada apresentou benefícios ambientais, nomeadamente na diminuição da extração de águas subterrâneas e na diminuição da descarga de efluentes tratados com concentrações de azoto e fósforo passíveis de potenciar fenómenos de eutrofização. Por outro lado, também revelaram que

o uso desta ApR permite diminuir as emissões de carbono por kg de laranja produzida, por diminuir os consumos energéticos no transporte da água para rega, e por reduzir a quantidade de fertilizantes de síntese azotados que carecem de ser aplicados. Desta forma, também os custos de produção serão menores, com as devidas vantagens financeiras para os produtores. No entanto estes estudos carecem de ser complementados, porque não contemplam a quantificação de algumas substâncias que poderão estar presentes nos efluentes tratados, nomeadamente de PPE. Por outro lado, à medida que a ciência vai apontando caminhos a seguir, mais investimentos devem ser realizados para se melhorar a remoção destas substâncias durante os processos de tratamento nas ETAR. Outros trabalhos em espaços verdes urbanos (Monteiro, 2021) fazem referência à acumulação no solo de contaminantes químicos (sódio, boro, etc.) e microbiológicos presentes na ApR com que são regados, nomeadamente organismos patogénicos e produtos farmacológicos. Contudo, os resultados referidos são muito variáveis consoante o tipo de solo e as características da ApR, sendo necessária uma avaliação do risco cuidada e a implementação de medidas de gestão e de mitigação dos riscos adequadas às condições locais. O uso mais generalizado de ApR vai implicar novos desafios financeiros, relacionados com custos de transporte (necessidade de condutas para ligar a cultura à ETAR) e custos de tratamento, sendo que o grau de tratamento do efluente deve ser superior ao secundário e acautelar os requisitos de qualidade ajustados ao respetivo uso. Para além disso, será necessária a capacitação de profissionais para utilizar as ApR, e ainda devem acautelar-se alguns custos administrativos (Monteiro, 2021).

De um modo geral, para o sucesso do uso das ApR é fundamental o planeamento das infraestruturas considerando a proximidade à ETAR, a fiabilidade do respetivo tratamento do efluente, trabalhar a comunicação para a aceitação pública, e fazer a devida análise económico-financeira (Leverenz & Asano, 2011).

Apesar das atuais dificuldades para a utilização da ApR, é importante salientar que, acautelada a devida análise de risco, esta origem alternativa de água será da maior relevância para as sociedades dos próximos anos. Cada situação carece de ser devidamente analisada, atendendo à oferta à procura de água.

No Guia para a Reutilização de Água - Usos Não Potáveis da APA (APA,2019b), é descrita a metodologia a seguir (cumprindo a legislação atualmente em vigor), para garantir que a água residual desde que tratada a um nível compatível com os respetivos

usos, não constitua um risco para a saúde, pública e humana, e/ou ambiente, podendo ser reutilizada múltiplas vezes para esse mesmo fim.

Cumprindo todos estes pressupostos, o uso da ApR permitirá não só a proteção dos ecossistemas aquáticos, mas também, manter a rega de alguns espaços verdes urbanos e assim os respetivos serviços ecossistémicos para as comunidades, e uma produção mais sustentável de (alguns) alimentos, de forma mais lucrativa e contribuindo para a redução das emissões de carbono (Moreira da Silva *et al.*, 2022).

IV. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente estudo permitiu uma análise da presença de três PPE, nonilfenóis, ftalato e diclofenac nos principais meios recetores das 8 RH de Portugal Continental entre 2010 e 2021, evidenciando a necessidade de se investir esforços para se aumentar o número de pontos de amostragem e a frequência de monitorização. Mesmo assim, com os dados analisados demonstram que em RH com elevada pressão antrópica (urbanística, agrícola e industrial), ocorrem as concentrações mais elevadas de nonilfenóis e ftalato nos efluentes tratados de algumas ETAR (Figuras III.2 e III.3), e que estes PPE atingem o meio recetor (Tabela III.2). Estatisticamente não se verificou um padrão definido na evolução temporal dos PPE quantificados nos diversos meios recetores, nem da sua descarga pelas diversas ETAR de cada RH. Atividades urbanas tão banais como, a lavagem de vestuário massivamente importado de países que ainda usam nonilfenóis, ou o consumo generalizado de produtos embalados em materiais plásticos (com DPEH), continuam a ser uma origem permanente e difícil de se eliminar.

O diclofenac aparece em concentrações mais elevadas no Rio Tejo e nas Ribeiras do Oeste (RH 5) coincidindo com o maior aglomerado populacional do país. Apesar de não existirem dados nos efluentes tratados, este facto estará relacionado com o uso generalizado deste fármaco, que sendo excretado chega às ETAR da RH 5, e por não ser devidamente removido atinge o meio recetor.

Apesar dos enormes esforços desenvolvidos em termos de sistemas de saneamento e tratamento de águas residuais nas últimas décadas em Portugal, é ainda necessário um esforço de investimento numa estratégia integrada, que permite reduzir as emissões destes PPE e por outro lado, que aposte em soluções complementares para a sua remoção durante

o tratamento dos efluentes. Será de se apostar em tecnologias diversas e complementares, nomeadamente em soluções baseadas na Natureza, utilizando-se biorremediação, incluindo com bactérias e/ou de plantas, que através dos seus mecanismos fisiológicos potenciam a degradação dos PPE e a respetiva remoção do meio aquático (Bala *et al.*,2022)

Atendendo à grande prioridade para se aumentar o uso de ApR dada a ocorrência de episódios de secas cada vez mais frequentes, deve ser verificada a provável presença de PPE em alguns efluentes urbanos tratados, que pelas atividades humanas existentes nas diferentes regiões poderão estar presentes, de forma a garantir-se o controlo desse risco.

De realçar que, pelo número reduzido de dados, existem lacunas significativas que não permitem um diagnóstico devidamente suportado. Neste contexto, não podemos ignorar os esforços das entidades envolvidas na gestão dos recursos hídricos, nomeadamente da APA, e a frequente escassez de recursos humanos e financeiros que enfrentam e que carecem de ser reforçados.

Finalmente, este trabalho constituiu uma análise preliminar dos dados disponibilizados diretamente pela APA e no SNIRH, que precisa de ser continuada ao longo do tempo, mas que demonstra: a importância que os PPE têm pela sua presença nos recursos hídricos das diversas RH Portuguesas; pela necessidade de se melhorar a sua remoção nas ETAR urbanas > 100 000 p.e.; e por poderem constituir um constrangimento para alguns usos de ApR, dificultando o cumprimento da meta para reutilização de água definida no Plano de Eficiência Hídrica.

V. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adaptação às alterações climáticas — Agência Europeia do Ambiente. (2022). Disponível em: <https://www.eea.europa.eu/pt/themes/adaptacao-as-alteracoes-climaticas/intro>
- Agência Portuguesa do Ambiente (2019a) – Classificação das massas de água – Avaliação intercalar 2014-2017. Disponível em: https://apambiente.pt/sites/default/files/_Agua/DRH/MonitorizacaoAvaliacao/Esta doMassasAgua/Relatorio_Estado_MA_2019.pdf
- Agência Portuguesa do Ambiente (2019b). Machado, J., Quadrado, F., Rebelo, A., Franco, A. Guia para a reutilização de água – usos não potáveis. Disponível em: https://apambiente.pt/sites/default/files/_Agua/DRH/Licenciamento/Apr/APA_Guia_Reutilizacao_v1.pdf
- Agência Portuguesa do Ambiente (2019c). Planos de Gestão de Região Hidrográfica de Portugal Continental (PGRH). Disponível em: <https://apambiente.pt/index.php/agua/3o-ciclo-de-planeamento-2022-2027>
- Agência Portuguesa do Ambiente (2020) - Relatório do Estado do Ambiente Portugal 2020/2021. Disponível em: <https://sniambgeoviewer.apambiente.pt/GeoDocs/geoportaldocs/rea/REA2020/REA2020.pdf>
- Agência Portuguesa do Ambiente (2021a) – Estratégia Nacional de Adaptação às Alterações Climáticas 2020. Disponível em: <https://apambiente.pt/clima/enquadramento>
- Agência Portuguesa do Ambiente (2021b). Planos de Gestão de Região Hidrográfica de Portugal Continental (PGRH). Disponível em: <https://apambiente.pt/index.php/agua/3o-ciclo-de-planeamento-2022-2027>
- Ait-Mouheb, N., Mayaux, P.-L., Mateo-Sagasta, J., Hartani, T., & Molle, B. (2020). Water reuse: A resource for Mediterranean agriculture. *Water Resources in the Mediterranean Region*, 107–136. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818086-0.00005-4>
- Alexakis, D. E. (2021). Water quality indices: Current and future trends in evaluating contamination of groundwater resources. *Water*, 13(4), 401.
- Angelakis, A. N., Asano, T., Bahri, A., Jimenez, B. E., & Tchobanoglous, G. (2018). Water reuse: From ancient to modern times and the future. *Frontiers in Environmental Science*, 6(MAY), 26. Disponível em: <https://doi.org/10.3389/FENV.2018.00026/BIBTEX>
- Associação Portuguesa dos Recursos Hídricos, APRH (2021). Disponível em: <https://www.aprh.pt/publicacoes/artigos/utilizacao-de-apr-na-agricultura-2/>
- Bala, S., Garg, D., Thirumalesh, B. V., Sharma, M., Sridhar, K., Inbaraj, B. S., & Tripathi, M. (2022). Recent strategies for bioremediation of emerging pollutants: a review for a green and sustainable environment. *Toxics*, 10(8), 484.
- Balabanič, D., Hermosilla, D., Merayo, N., Klemenčič, A. K., & Blanco, Á. (2012). Comparison of different wastewater treatments for removal of selected endocrine

disruptors from paper mill wastewaters.
[Http://Dx.Doi.Org/10.1080/10934529.2012.672301](http://dx.doi.org/10.1080/10934529.2012.672301), 47(10), 1350–1363.

- Bedoya-Ríos, D. F., Lara-Borrero, J. A., Duque-Pardo, V., Madera-Parra, C. A., Jimenez, E. M., & Toro, A. F. (2017). Study of the occurrence and ecosystem danger of selected endocrine disruptors in the urban water cycle of the city of Bogotá, Colombia. [Https://Doi.Org/10.1080/10934529.2017.1401372](https://doi.org/10.1080/10934529.2017.1401372), 53(4), 317–325.
- Bonnefille, B., Gomez, E., Courant, F., Escande, A., & Fenet, H. (2018). Diclofenac in the marine environment: a review of its occurrence and effects. *Marine pollution bulletin*, 131, 496-506.
- Cipriani-Avila, I., Molinero, J., Cabrera, M., Medina-Villamizar, E. J., Capparelli, M. V., Jara-Negrete, E., ... & Mogollón, N. G. (2023). Occurrence of emerging contaminants in surface water bodies of a coastal province in Ecuador and possible influence of tourism decline caused by COVID-19 lockdown. *Science of The Total Environment*, 161340.
- Clara, M., Windhofer, G., Hartl, W., Braun, K., Simon, M., Gans, O., Scheffknecht, C., & Chovanec, A. (2010). Occurrence of phthalates in surface runoff, untreated and treated wastewater and fate during wastewater treatment. *Chemosphere*, 78(9), 1078–1084. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2009.12.052>
- Copernicus – Climate Change Services (2022). Disponível em: <https://climate.copernicus.eu/>
- Cudennec, C., Leduc, C., & Koutsoyiannis, D. (2007). Dryland hydrology in Mediterranean regions-a review. *Hydrological Sciences Journal/Journal Des Sciences Hydrologiques*, 52(6), 1077–1087. Disponível em: <https://doi.org/10.1623/hysj.52.6.1077>
- Daginnus, K., Gottardo, S., Payá-Pérez, A., Whitehouse, P., Wilkinson, H., & Zaldívar, J. M. (2011). A model-based prioritisation exercise for the European Water Framework Directive. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 8(2), 435-455.
- Decreto-Lei n.º 103/2010 - Diário da República n.º 187/2010, Série I de 2010-09-24| DRE. Disponível em: <https://dre.pt/dre/legislacao-consolidada/decreto-lei/2010-70686155>
- Decreto-Lei n.º 117/2015 - Diário da República n.º 120/2015, Série I de 2015-06-23, páginas 4385 – 4389. Disponível em: <https://dre.pt/dre/detalhe/decreto-lei/117-2015-67541744>
- Decreto-Lei n.º 119/2019 - Diário da República n.º 159/2019, Série I de 2019-08-21, páginas 21 - 4 Disponível em: <https://dre.pt/dre/detalhe/decreto-lei/119-2019-124097549>
- Decreto-Lei n.º 152/97, de 19 de junho -Diário da República n.º 139/1997, Série I-A de 1997-06-19, páginas 2959 – 2967. Disponível em: <https://dre.pt/dre/detalhe/decreto-lei/152-1997-365343>
- Decreto-Lei n.º 348/98, de 9 de novembro -Diário da República n.º 259, I Série A de 9-11-1998. Disponível em: <https://files.dre.pt/1s/1998/11/259a00/59825983.pdf>

- Dias, L. F., Aparício, B., C Veiga-Pires, C., & Santos, F. D. (2019). Plano intermunicipal de adaptação às alterações climáticas do Algarve, CI-AMAL (PIAAC-AMAL).
- Diório, A., Díaz-Angulo, J., Castellanos, R. M., Gomes, A. I., Bergamasco, R., Vieira, M. F., Dezotti, M., Mueses, M. A., Machuca-Martinez, F., & Vilar, V. J. P. (2021). A tubular ceramic membrane coated with TiO₂-P25 for radial addition of H₂O₂ towards AMX removal from synthetic solutions and secondary urban wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*, 1–10. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/S11356-021-14297-4/FIGURES/3>
- Diretiva 2008/105/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 16 de Dezembro de 2008 relativa a normas de qualidade ambiental no domínio da política da água, que altera e subsequentemente revoga as Directivas 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE e 86/280/CEE do Conselho, e que altera a Directiva 2000/60/CE Disponível em: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:02008L0105-20130913&from=PT>
- Diretiva 2013/39/UE do Parlamento Europeu e do Conselho de 12 de agosto de 2013 - Substâncias prioritárias no domínio da política da água . Disponível em: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32013L0039&from=bg>
- Diretiva das Águas Residuais Urbanas (DARU). Regulamento (ce) n.o 1137/2008 do parlamento europeu e do conselho de 22 de Outubro de 2008– Tratamento de águas residuais urbanas.
- Dulio, V., van Bavel, B., Brorström-Lundén, E., Harmsen, J., Hollender, J., Schlabach, M., Slobodnik, J., Thomas, K., & Koschorreck, J. (2018). Emerging pollutants in the EU: 10 years of NORMAN in support of environmental policies and regulations. *Environmental Sciences Europe*, 30(1), 1–13. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/S12302-018-0135-3/FIGURES/2>
- Dunn, R. A., Fry, L. A., Sekiguchi, Y., Benjamin, C. L., Manning, C. N., Huggins, R. A., ... & Casa, D. J. (2023). The Effects of Heat Acclimatization, Heat Acclimation, and Intermittent Heat Training on Maximal Oxygen Uptake. In *International Journal of Exercise Science: Conference Proceedings* (Vol. 2, No. 15, p. 16).
- E. Eljarrat, D. Barceló, Priority lists for persistent organic pollutants and emerging contaminants based on their relative toxic potency in environmental samples, *Ecohydrology & Hydrobiology*, Volume 13, Issue 2, 2013, Pages 113-134, ISSN 1642-3593.
- EEA Report No 1/2017 -Climate change impacts and vulnerabilities 2016- (2017) Published 25 Jan 2017- ISBN: 978-92-9213-835-6
- Elshikh Mohamed S., Dina S. Hussein, Fatimah S. Al-khattaf, Rabab Ahmed Rasheed El-Naggar, Khalid S. Almaary (2022). Diclofenac removal from the wastewater using activated sludge and analysis of multidrug resistant bacteria from the sludge, *Environmental Research*, Volume 208, 2022, 112723, ISSN 0013-9351, Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.112723>.
- El-Zeiny, A., & El-Kafrawy, S. (2017). Assessment of water pollution induced by human activities in Burullus Lake using Landsat 8 operational land imager and GIS. *The Egyptian Journal of Remote Sensing and Space Science*, 20, S49-S56.
- ERSAR (2016) - Relatório anual dos serviços de águas e resíduos em Portugal -2016 V2. Controlo da qualidade da água para consumo humano. Disponível em:

https://www.ersar.pt/pt/site-comunicacao/site-noticias/Documents/RASARP2016_Volume_2.pdf

- European Commission – Proposal for a DIRECTIVE OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL concerning urban wastewater treatment (recast) Brussels, 26.10.2022 COM(2022) 541 final 2022/0345 (COD), Disponível em : https://environment.ec.europa.eu/publications/proposal-revised-urban-wastewater-treatment-directive_en
- Fliedner, Lohmann, N., Rüdél, H., Teubner, D., Wellnitz, J., & Koschorreck, J. (2016). Current levels and trends of selected EU Water Framework Directive priority substances in freshwater fish from the German environmental specimen bank. *Environmental Pollution*, 216, 866–876. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2016.06.060>
- Foden, W. B., Mace, G. M., Vié, J. C., Angulo, A., Butchart, S. H., DeVantier, L., ... & Turak, E. (2009). Species susceptibility to climate change impacts. *Wildlife in a changing world—an analysis of the 2008 IUCN Red List of threatened species*, 77.
- Gao, Y., Zhou, F., Ciais, P., Miao, C., Yang, T., Jia, Y., ... & Yu, G. (2020). Human activities aggravate nitrogen-deposition pollution to inland water over China. *National Science Review*, 7(2), 430-440. Disponível em: <https://doi.org/10.1093/nsr/nwz073>
- Geissen, V., Mol, H., Klumpp, E., Umlauf, G., Nadal, M., van der Ploeg, M., ... & Ritsema, C. J. (2015). Emerging pollutants in the environment: a challenge for water resource management. *International soil and water conservation research*, 3(1), 57-65.
- Gonçalves, C. O., Augusta Sousa, M. D., & de Fátima PSPM Alpendurada, M. (2013). *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* Analysis of acidic, basic, and neutral pharmaceuticals in river waters: clean-up by 1°, 2° amino anion exchange and enrichment using an hydrophilic adsorbent. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/03067319.2012.702272>
- Gorito, A. M., Ribeiro, A. R., Almeida, C. M. R., & Silva, A. M. (2017). A review on the application of constructed wetlands for the removal of priority substances and contaminants of emerging concern listed in recently launched EU legislation. *Environmental Pollution*, 227, 428-443.
- Harmanny, K. S., & Malek, Ž. (2019). Adaptations in irrigated agriculture in the Mediterranean region: an overview and spatial analysis of implemented strategies. *Regional environmental change*, 19, 1401-1416.
- Helmecke, M., Fries, E., & Schulte, C. (n.d.). Regulating water reuse for agricultural irrigation: risks related to organic micro-contaminants. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/s12302-019-0283-0>
- Hossain, M. and Patra, P. (2020) Water pollution index – A new integrated approach to rank water quality. *Ecological Indicators*. Vol. 117, 106668.
- Hu, Z., Cai, X., Wang, Z., Li, S., Wang, Z., & Xie, X. (2019). Construction of carbon-doped supramolecule-based g-C₃N₄/TiO₂ composites for removal of diclofenac and carbamazepine: A comparative study of operating parameters, mechanisms, degradation pathways. *Journal of Hazardous Materials*, 380, 120812. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2019.120812>

- Humphrey, V., & Gudmundsson, L. (2019). GRACE-REC: A reconstruction of climate-driven water storage changes over the last century. *Earth System Science Data*, 11(3). Disponível em: <https://doi.org/10.5194/essd-11-1153-2019>
- IBM (2021). Data and AI. What's new in IBM SPSS Statistics 28. Disponível em: <https://www.ibm.com/downloads/cas/DKA95AXM>
- INE (2022) – Instituto nacional de estatística. Base de Dados Estatísticos - Portal do INE. Disponível em: https://www.ine.pt/xportal/xmain?xpgid=ine_main&xpid=INE
- IOM (2015). International Organization for Migration. World Migration Report. Disponível em: [https://publications.iom.int/books/world-migration-report-2015-migrants-and-cities-new-partnerships-manage-mobility\(1\)](https://publications.iom.int/books/world-migration-report-2015-migrants-and-cities-new-partnerships-manage-mobility(1))
- IUCN Red List of Threatened Species. (2022). Disponível em: <https://www.iucnredlist.org/>
- John C. Radcliffe, Declan Page, Water reuse and recycling in Australia — history, current situation and future perspectives, *Water Cycle*, Volume 1, 2020, Pages 19-40, ISSN 2666-4453, Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wateyc.2020.05.005>.
- Jones, E. R., van Vliet, M. T. H., Qadir, M., & Bierkens, M. F. P. (2021). Country-level and gridded estimates of wastewater production, collection, treatment and reuse. *Earth System Science Data*, 13(2), 237–254. Disponível em: <https://doi.org/10.5194/ESSD-13-237-2021>
- Kim, S., Lee, Y. S., & Moon, H. B. (2020). Occurrence, distribution, and sources of phthalates and non-phthalate plasticizers in sediment from semi-enclosed bays of Korea. *Marine Pollution Bulletin*, 151, 110824. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.MARPOLBUL.2019.110824>
- Lee, Y. S., Lim, J. E., Lee, S., & Moon, H. B. (2020). Phthalates and non-phthalate plasticizers in sediment from Korean coastal waters: Occurrence, spatial distribution, and ecological risks. *Marine Pollution Bulletin*, 154, 111119. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.MARPOLBUL.2020.111119>
- Leverenz, H. L., & Asano, T. (2011). Wastewater Reclamation and Reuse System. *Treatise on Water Science*, 4, 63–71. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53199-5.00076-2>
- Li, T., Sun, G., Yang, C., Liang, K., Ma, S., & Huang, L. (2018). Using self-organizing map for coastal water quality classification: Towards a better understanding of patterns and processes. *Science of the Total Environment*, 628, 1446-1459.
- Liu, L., & Jensen, M. B. (2018). Green infrastructure for sustainable urban water management: Practices of five forerunner cities. *Cities*, 74, 126-133. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cities.2017.11.013>
- Llamas-Dios, M. I., Vadillo, I., Jiménez-Gavilán, P., Candela, L., & Corada-Fernández, C. (2021). Assessment of a wide array of contaminants of emerging concern in a Mediterranean water basin (Guadalhorce river, Spain): Motivations for an improvement of water management and pollutants surveillance. *Science of The Total Environment*, 788, 147822.
- Lonappan, L., Brar, S. K., Das, R. K., Verma, M., & Surampalli, R. Y. (2016). Diclofenac and its transformation products: Environmental occurrence and toxicity - A review.

Environment International, 96, 127–138. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/J.ENVINT.2016.09.014>

- Lou Liping, Qian Huang, Yiling Lou, Jingrang Lu, Baolan Hu, Qi Lin (2019). Adsorption and degradation in the removal of nonylphenol from water by cells immobilized on biochar, *Chemosphere*, Volume 228, 2019, Pages 676-684, ISSN 0045-6535.
- Mao, Z., Zheng, X. F., Zhang, Y. Q., Tao, X. X., Li, Y., & Wang, W. (2012). Occurrence and Biodegradation of Nonylphenol in the Environment. *International Journal of Molecular Sciences* 2012, Vol. 13, Pages 491-505, 13(1), 491–505. Disponível em:
<https://doi.org/10.3390/IJMS13010491>
- MAOTDR (2019) -Ministério do ambiente, do ordenamento do território e do desenvolvimento regional. Critérios para Classificação do Estados das Massas de Água superficiais – Rios e Albufeiras. Disponível em:
<https://www.apambiente.pt/dqa/assets/crit%0c3%0a9rios-classifica%0c3%0a7%0c3%0a3o-rios-e-albufeiras.pdf>
- Masry, M., Rossignol, S., Gardette, J. L., Therias, S., Bussi re, P. O., & Wong-Wah-Chung, P. (2021). Characteristics, fate, and impact of marine plastic debris exposed to sunlight: A review. *Marine Pollution Bulletin*, 171, 112701.
- McKight, P. E., & Najab, J. (2010). Kruskal-Wallis Test. *The Corsini Encyclopedia of Psychology*, 1, 1-10.
- Mehotcheva, T. H. (2008). The Kruskal–Wallis Test. In *Seminar in Methodology & Statistics*: <http://www.let.rug.nl/nerbonne/teach/rema-stats-methseminar/presentations/Mehotcheva-2008-Kruskal-Wallis.pdf>.
- Miklec, K., Toth, S., Loborec, J., & Gr ci , I. (2022). Micropollutants in surface waters and groundwater in Europe. *Hrvatske vode*, 30(120), 95-106
- Monteiro, L., Pissarra, P., & Mendes, P (2021). Rega de espaços verdes urbanos com água para reutiliza o: o que esperar? *Recursos Hídricos*, 42(1). Disponível em:
https://www.aprh.pt/rh/pdf/v42n1_cti-3.pdf
- Montes ,H; Santos, M; Barreiros, A; Albuquerque, A;(2016). Tratamento de águas residuais -Oper es e Processos de Tratamento Físico e Químico. ERSAR-Entidade Reguladora dos Serviços de  guas e Resíduos.
- Moreira da Silva (2023). Usos da água para os humanos versus natureza – Conflito ou pacto de sobrevivência? *Revista Apda - Gestão de conflitos no uso da  gua*, (27)14-20. Disponível em: <https://www.apda.pt/pt/pagina/87/revista-apda/>
- Moreira da Silva, M.; Resende, F.C.; Freitas, B.; Aníbal, J.; Martins, A.; Duarte, (2022)A. Urban Wastewater Reuse for Citrus Irrigation in Algarve, Portugal—Environmental Benefits and Carbon Fluxes. *Sustainability* 2022, 14, 10715. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/su141710715>
- Murugadas, A., Zeeshan, M., & Akbarsha, M. A. (2019). Futuristic approach to alternative model organisms: hydra stakes its claim. In *Alternatives to Animal Testing: Proceedings of Asian Congress 2016* (pp. 110-123). Springer Singapore.
- Murugadas, A., Zeeshan, M., Thamaraiselvi, K., Ghaskadbi, S., & Akbarsha, M. A. (2016). Hydra as a model organism to decipher the toxic effects of copper oxide nanorod: Eco-toxicogenomics approach. *Scientific Reports* 2016 6:1, 6(1), 1–14. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/srep29663>

- Nachar, N. (2008). The Mann-Whitney U: A test for assessing whether two independent samples come from the same distribution. *Tutorials in quantitative Methods for Psychology*, 4(1), 13-20.
- Naidu, R., Arias Espana, V. A., Liu, Y., & Jit, J. (2016). Emerging contaminants in the environment: Risk-based analysis for better management. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.068>
- Ndeketea, A., & Dundu, M. (2022). Alternative water sources as a pragmatic approach to improving water security. *Resources, Conservation & Recycling Advances*, 13, 200071. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.RCRADV.2022.200071>
- Ng, B., Quinete, N., Maldonado, S., Lugo, K., Purrinos, J., Briceño, H., & Gardinali, P. (2021). Understanding the occurrence and distribution of emerging pollutants and endocrine disruptors in sensitive coastal South Florida Ecosystems. *Science of The Total Environment*, 757, 143720. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2020.143720>
- Nguyen, T. X., Nguyen, B. T., Tran, H. T. T., Le, T. T., Trinh, T. T., Trinh, T. T., ... & Vo, H. D. T. (2019). The interactive effect of the season and estuary position on the concentration of persistent organic pollutants in water and sediment from the Cua Dai estuary in Vietnam. *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 10756-10766. Disponível em: [Disponível em: https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/HTML/?uri=LEGISSUM:l28180](https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/HTML/?uri=LEGISSUM:l28180)
- Noro, K., & Yabuki, Y. (2021). Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on polyethylene microplastics. *Marine Pollution Bulletin*, 169, 112561.
- Oehlmann, J., Schulte-Oehlmann, U., Kloas, W., Jagnytsch, O., Lutz, I., Kusk, K. O., Wollenberger, L., Santos, E. M., Paull, G. C., VanLook, K. J. W., & Tyler, C. R. (2009). A critical analysis of the biological impacts of plasticizers on wildlife. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological Sciences*, 364(1526), 2047–2062. Disponível em: <https://doi.org/10.1098/RSTB.2008.0242>
- Organização das Nações Unidas (2022). - Objetivos de Desenvolvimento Sustentável. Disponível em: <https://unric.org/pt/objetivos-de-desenvolvimento-sustentavel/>
- Paavola, J. (2017). Health impacts of climate change and health and social inequalities in the UK. *Environmental Health*, 16(1), 61-68. Disponível em: <https://ehjournal.biomedcentral.com/articles/10.1186/s12940-017-0328-z>
- Peña-Guzmán, C., Ulloa-Sánchez, S., Mora, K., Helena-Bustos, R., Lopez-Barrera, E., Alvarez, J., & Rodriguez-Pinzón, M. (2019). Emerging pollutants in the urban water cycle in Latin America: A review of the current literature. *Journal of environmental management*, 237, 408-423.
- Picó, Y., & Barceló, D. (2019). Analysis and prevention of microplastics pollution in water: current perspectives and future directions. *ACS omega*, 4(4), 6709-6719.
- Pistocchi. (2019) River pollution by priority chemical substances under the Water Framework Directive: A provisional pan-European assessment. *Science of The Total Environment*. Vol. 662, n.º 20,p. 434- 445.
- Portaria n.o 266/2019 | DRE. (2019.). Disponível em: <https://dre.pt/dre/detalhe/portaria/266-2019-124171144>

- Priority substances - Water - Environment - European Commission. (2022). Acesso em January 30, 2022, Disponível em: https://ec.europa.eu/environment/water/water-dangersub/pri_substances.htm
- Qadir, M., Drechsel, P., Jiménez Cisneros, B., Kim, Y., Pramanik, A., Mehta, P., & Olaniyan, O. (2020). Global and regional potential of wastewater as a water, nutrient, and energy source. *Natural Resources Forum*, 44(1), 40–51. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/1477-8947.12187>
- Ranjan, M., & Shankar, R. (2022). A literature survey on load frequency control considering renewable energy integration in power system: Recent trends and prospects. *Journal of Energy Storage*, 45, 103717.
- REACH (2022). Compreender o Regulamento - ECHA. Disponível em: <https://echa.europa.eu/pt/regulations/reach/understanding-reach>
- Rebelo, 2017 - Inventário de emissões, descargas e perdas de substâncias prioritárias, substâncias perigosas prioritárias, outros poluentes e poluentes específicos – APA 2017. Disponível em: https://www.apambiente.pt/sites/default/files/_Agua/DRH/ParticipacaoPublica/PGRH/2022-2027/3_Fase/Inventario_SP_OP_PE_2017.pdf
- Rebelo, A., 2019 – PGRH – 3º Ciclo – APA. Disponível em: Disponível em: https://apambiente.pt/sites/default/files/_Agua/DRH/ParticipacaoPublica/PGRH/2022-2027/1_Fase/PGRH_3_PTCONT_ProgramaCalendario_2022-2027_RelatorioPP.pdf
- Rebelo, A., Quadrado, M., Franco, A., Lacasta, N., & Machado, P. (2020). Water reuse in Portugal: New legislation trends to support the definition of water quality standards based on risk characterization. *Water Cycle*, 1, 41-53.
- Rebelo, D. L. 2018- Relatório de Reutilização de Águas Urbanas – European Union Network for the Implementation and Enforcement of Environmental Law- IMPEL Disponível em: https://www.impel.eu/actions/download-file/files/bdfa734c-45cd-4d4a-a55a-aad1ae38e2b2/Urban_Water_Reuse_Final-report_201807_PTversion.pdf
- Rigoletto, M., Calza, P., Gaggero, E., & Laurenti, E. (2022). Hybrid materials for the removal of emerging pollutants in water: Classification, synthesis, and properties. *Chemical Engineering Journal Advances*, 10, 100252.
- Rocha, J., & Pedro Mendes, A. (2019). Materiais Em Contacto Com Os Ali-Mentos-Plástico Na Alimentação: Uma Ameaça? Food Contact Materials-Plastic In Food: A Threat? Disponível em: <https://doi.org/10.21011/Apn.2019.1705>
- Rodriguez-Narvaez, O. M., Peralta-Hernandez, J. M., Goonetilleke, A., & Bandala, E. R. (2017). Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. *Chemical Engineering Journal*, 323, 361-380.
- Rubirola, A., Boleda, M. R., Galceran, M. T., & Moyano, E. (2019). Formation of new disinfection by-products of priority substances (Directive 2013/39/UE and Watch List) in drinking water treatment. *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 28270-28283.

- Saleem, H., Zaidi, S. J., Ismail, A. F., Goh, P. S., & Vinu, A. (2022). Recent advances in the application of carbon nitrides for advanced water treatment and desalination technology. *Desalination*, 542, 116061.
- Sánchez, N. C., Palomino, G. T., & Cabello, C. P. (2023). Sulfonic-functionalized MIL-100-Fe MOF for the removal of diclofenac from water. *Microporous and Mesoporous Materials*, 348, 112398.
- Sathishkumar, P., Meena, R. A. A., Palanisami, T., Ashokkumar, V., Palvannan, T., & Gu, F. L. (2020). Occurrence, interactive effects and ecological risk of diclofenac in environmental compartments and biota - a review. *Science of The Total Environment*, 698, 134057. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2019.134057>
- Soares, A., Guieysse, B., Jefferson, B., Cartmell, E., & Lester, J. N. (2008). Nonylphenol in the environment: A critical review on occurrence, fate, toxicity and treatment in wastewaters. *Environment International*, 34(7), 1033–1049. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.ENVINT.2008.01.004>
- Sousa, M. A., Gonçalves, C., Vilar, V. J. P., Boaventura, R. A. R., & Alpendurada, M. F. (2012). Suspended TiO₂-assisted photocatalytic degradation of emerging contaminants in a municipal WWTP effluent using a solar pilot plant with CPCs. *Chemical Engineering Journal*, 198–199, 301–309. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2012.05.060>
- Souza, J. M. O., Azevedo, L. F., Rocha, B. A., & Júnior, F. B. (2014). CONTAMINANTES EMERGENTES (2o Capítulo): Ftalatos e Parabenos. *Nanocell News*, 2(3), n/a-n/a. Disponível em: <https://doi.org/10.15729/NANOCELLNEWS.2014.11.10.002>
- Sun, F., Chen, M., & Chen, J. (2011). Integrated Management of Source Water Quantity and Quality for Human Health in a Changing World. *Encyclopedia of Environmental Health*, 254–265. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-52272-6.00286-5>
- Tang, Y., Yin, M., Yang, W., Li, H., Zhong, Y., Mo, L., Liang, Y., Ma, X., & Sun, X. (2019). Emerging pollutants in water environment: Occurrence, monitoring, fate, and risk assessment. *Water Environment Research*, 91, 984–991. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/wer.1163>
- Teodosiu, C., Gilca, A. F., Barjoveanu, G., & Fiore, S. (2018). Emerging pollutants removal through advanced drinking water treatment: A review on processes and environmental performances assessment. *Journal of cleaner production*, 197, 1210–1221.
- Trinh, H. T., Adriaens, P., Lastoskie, C. M., Trinh, H. T., Adriaens, P., & Lastoskie, C. M. (2016). Fate factors and emission flux estimates for emerging contaminants in surface waters. *AIMS Environmental Science* 2016 1:21, 3(1), 21–44. Disponível em: <https://doi.org/10.3934/ENVIRONSCI.2016.1.21>
- UKTAG (2007) Recommendations on Surface Water Classification Schemes for the Purposes of the Water Framework Directive [dishttps://www.daera-ni.gov.uk/publications/uktag-recommendations-surface-water-classification-schemes-purposes-water-framework](https://www.daera-ni.gov.uk/publications/uktag-recommendations-surface-water-classification-schemes-purposes-water-framework)

- United Nations Environment Programme. (2001). Disponível em: [Disponível em: https://www.unep.org/](https://www.unep.org/)
- United Nations Sustainable Development. Water and Sanitation (2022). Disponível em: <https://www.un.org/sustainabledevelopment/water-and-sanitation/>
- United Nations Water. Water Scarcity (2021). Disponível em:, 2022, from <https://www.unwater.org/water-facts/scarcity/>
- United Nations world water development report (2015): water for a sustainable world (Vol. 1). UNESCO publishing. Disponível em: <https://www.unesco.org/en/wwap/wwdr>
- United Nations World Water Development Report (2021)- Valuing Water. United Nation. Disponível em: <https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000375724>
- Ventrice, P., Ventrice, D., Russo, E., & de Sarro, G. (2013). Phthalates: European regulation, chemistry, pharmacokinetic and related toxicity. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 36(1), 88–96. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.ETAP.2013.03.014>
- Wittassek, M., & Angerer, J. (2008). Phthalates: metabolism and exposure. *International Journal of Andrology*, 31(2), 131–138. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/J.1365-2605.2007.00837.X>
- World Water Development Report, Nature-based Solutions for Water(2018). Disponível em: <https://www.unwater.org/publications/world-water-development-report-2018>
- Xu, X., Wang, X., Li, X., & Liu, Q. (2021). A theoretical study on the photodegradation mechanism of the endocrine disrupting chemical p-nonylphenol induced by OH in water. *Marine Pollution Bulletin*, 173, 113107.
- Zalewski, M., Janauer, G.A., Jolankaj, G., 1997. Ecohydrology: a new paradigm for the sustainable use of aquatic resources. In: *Conceptual Background, Working Hypothesis, Rationale and Scientific Guidelines for the Implementation of the IHP-V Projects 2.3/2.4*. UNESCO, Paris Technical Documents in Hydrology No. 7.
- Zhang, Jing, Li Zhang, Xiangqing Li, Shi-Zh g Ji . 11. (2011) “Vi i Ligh Photocatalytic Activity of Porphyrin Tin(IV) Sensitized TiO 2 Nanoparticles for the Degradation of 4-Ni ph hy O g .” *Journal of Dispersion Science and Technology* 32 (7). Taylor & Francis Group: 943–47
- Zubaidi, S. L., Al-Bugarbee, H., Muhsin, Y. R., Hashim, K., & Alkhaddar, R. (2020, July). Forecasting of monthly stochastic signal of urban water demand: Baghdad as a case study. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 888, No. 1, p. 012018). IOP Publishing.