

PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS PARA REMOÇÃO DE POLUENTES EMERGENTES

Maria Eliana Camargo Ferreira¹, Isabella Zanette da Silva², Natália Ueda Yamaguchi³

¹Doutoranda do Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química. Universidade Estadual de Maringá – UEM. Maringá/PR. camargo_ferreira@hotmail.com

²Mestranda do Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química. Universidade Estadual de Maringá – UEM. Maringá/Pr. Bolsista Programa MAI/DAI UEM/CNPq. isab.zanette@hotmail.com

³Orientadora, Doutora, Docente do Programa de Pós-graduação em Tecnologias Limpas. Universidade Cesumar- Unicesumar. Maringá/PR. natalia.yamaguchi@unicesumar.edu.br

RESUMO

O aumento da população mundial impacta o meio ambiente em vários aspectos, sendo um deles em relação a grande geração de efluentes e seu manejo inadequado, como consequência. Os poluentes emergentes são substâncias que despertaram a atenção do meio científico devido ao seu grande potencial poluidor e resistência a métodos convencionais de tratamentos de água e efluentes, destacando-se os corantes, fármacos e pesticidas. Essas substâncias já foram encontradas em cursos d'água e podem causar danos ao ecossistema se estiverem em excesso, sendo assim, diversos estudos vêm sendo desenvolvidos para investigar métodos eficientes e ambientalmente corretos para a remoção desses tipos de moléculas. Os processos de separação por membranas (PSM) é uma metodologia de fácil aplicação, de baixo custo e considerada uma técnica sustentável, pois o consumo de energia é baixo e não há a geração de subproduto residual. Desta forma, o presente trabalho objetivou elencar as principais pesquisas que utilizam PSM para remoção desses tipos de poluentes emergentes, bem como destacar os melhores métodos e resultados de remoção.

PALAVRAS-CHAVE: Corantes; Fármacos; Pesticidas.

1 INTRODUÇÃO

As ações antropológicas, principalmente o crescimento industrial dos últimos anos, vem impactando o meio ambiente de algumas formas negativas. Tendo em vista que indústrias geram grandes quantidades efluentes, a poluição dos corpos hídricos devido a gestão inadequada desses resíduos industriais e despejo exacerbado em copos d'água, é uma realidade que afeta negativamente esses ecossistemas (YANG *et al.*, 2020). Diante disso, há uma grande atenção global aos impactos que poluentes emergentes podem causar quando encontrados em águas, considerando que sua presença em excesso impacta negativamente na saúde humana bem como no meio ambiente (VIDOVIX *et al.*, 2019).

Dentre esses poluentes emergentes e indústrias que contribuem para o crescimento da problemática que envolve a poluição dos recursos hídricos, indústrias têxteis têm se destacado nesse cenário pois lançam grandes volumes de efluentes, os quais, contam com partículas de corantes dentre outros tipos de poluentes (ZENG *et al.*, 2016).

Os corantes presentes nesse tipo de efluente, quando em ambientes aquáticos, tendem a aumentar a cor dessa água o que dificulta a penetração da luz solar. Essa ausência de luz reduz a atividade biológica, pois impacta diretamente no mecanismo de oxigenação e inibe a reoxigenação eficaz (LIU; CHIU; CHANG, 2016). Além disso, esses corantes ainda podem acarretar em problemas à saúde humana quando em contato com o organismo.

Além dos corantes, os fármacos também são poluentes emergentes que contemplam uma das maiores descobertas da história da medicina, tendo como consequência o avanço para a diminuição das taxas de mortalidade da população. O desenvolvimento destes produtos acarretou em diversos benefícios à sociedade, entretanto, podem vir a apresentar diversos impactos relacionados com o descarte inadequado e consequente contaminação do meio ambiente (PASQUALE; TAN, 2016).

Por serem utilizados em larga escala na produção agrícola, os pesticidas também podem ser uma fonte potencial de poluição das águas superficiais e subterrâneas, especialmente quando usados de forma inadequada (SCHÄFER *et al.*, 2019). Os contaminantes podem atingir as águas superficiais, por meio do escoamento das águas da chuva e da irrigação; ou subterrâneas, pela drenagem e percolação (passagem lenta de um líquido através de um meio filtrante) no solo. Além disso, o solo representa uma fonte na qual resíduos de agrotóxicos podem ser liberados para a atmosfera, águas subterrâneas e organismos vivos, uma vez que estes podem utilizar esses compostos como fonte de carbono (RIBEIRO *et al.*, 2010).

Para remediar essa questão, diversas técnicas de tratamento de água vêm sendo empregada para remoção desse tipo de poluente, dentre elas adsorção (HAN *et al.*, 2021), fotocatalise heterogênea (LUCIANO *et al.*, 2020) e processos de separação por membranas (DIOGO JANUÁRIO *et al.*, 2020). Dessas, os processos de separação por membranas (PSM) é considerado uma metodologia promissora (THAMARAISELVAN; NOEL, 2015). O PSM é considerado uma técnica sustentável, pois conta com baixo consumo de energia, é isento de geração de subprodutos residuais, apresenta uma separação seletiva, além de ser um processo de fácil aplicação (JANUÁRIO *et al.*, 2020; RAMBABU *et al.*, 2019).

Diante disso, o presente trabalho objetivou explorar as pesquisas que adotaram PSM para remoção de alguns poluentes emergentes, como corantes, fármacos e pesticidas, a partir de uma metodologia de revisão bibliográfica, visando destacar as tecnologias adotadas.

2 METODOLOGIA

A abordagem metodológica para a revisão da literatura é brevemente descrita. As palavras-chave “separação por membranas” e “poluentes emergentes” foram escolhidas para obter uma ampla gama de artigos a serem analisados e para uma pesquisa bibliográfica. Não foram aplicadas limitações geográficas e a busca limitou-se a publicações dos últimos dez anos, quando possível. O mecanismo de pesquisa usado foi o banco de dados Web of Science e Google Acadêmico. As publicações foram selecionadas com base na relevância para a revisão, com foco no setor de tratamento de água. Estudos de tecnologias para remoção de corantes foram os destaques. As tecnologias para remoção de fármacos e pesticidas também foram consideradas na seleção das publicações. Foram selecionadas mais de 50 referências, sendo a maioria artigos de periódicos das áreas de engenharia, ciências ambientais, ecologia e recursos hídricos. Referências de artigos selecionados também foram exploradas para informações relevantes.

3 TECNOLOGIAS DE MEMBRANAS PARA REMOÇÃO DE CORANTES

A permeabilidade e seletividade das membranas são aspectos fortemente abordados em pesquisas com o intuito de buscar novas metodologias para aprimorá-los. Novas membranas de nanofiltração foram produzidas utilizando SBMA (Metacrilato de sulfobetaína hidróxido de 2-metacrilóiloxietil dimetil (3-sulfopropil)-amônio) enxertado na superfície de Dióxido de Sílica (SiO₂) de dimensão zero por polimerização radicalar reversa de transferência de átomo (RATRP). Posteriormente essa sílica carregada (SiO₂-PSBMA) foi misturada com polietersulfona (PES), e então uma nova membrana de nanofiltração foi dispersa nessa solução (SiO₂-PSBMA/PES) e foi preparada por inversão de fases. As quantidades de dopagem de SiO₂-PSBMA foram 0%, 0,5%, 1,0% e 1,5% e as membranas foram rotuladas na sequência NFS-0, NFS-1, NFS-2 e NFS-3, respectivamente (ZHANG *et al.*, 2020).

Além de investigar as propriedades das membranas desenvolvidas, Zhang *et al.* (2020) também avaliaram o fluxo de água pura e a rejeição a corantes. No caso do fluxo de água

pura, foi observado que com o aumento do conteúdo de SiO₂-PSBMA, a proporção de água e o fluxo de água das membranas nanofiltração (NF) primeiro aumentaram e depois diminuíram.

Em relação a rejeição de corantes, preto reativo (RB5) e verde reativo 19 (RG19) foram os corantes testados para os quatro tipos de membranas analisadas. A rejeição ao RG19 foi maior para todas as membranas. Nas membranas sem SiO₂-PSBMA a rejeição ao RB5 apresentou uma taxa de 86%, porém com a sua adição, esse dado subiu para 97% e a remoção de RG19 atingiu um percentual de 99%. Porém, conforme aumentou-se a quantidade de SiO₂-PSBMA utilizado, a retenção para o RG19 foi menor e a rejeição para RB5 diminuiu no início e depois aumentou. Zhang e colaboradores (2020) salientam que esse comportamento pode ser atribuído a aglomeração excessiva de SiO₂-PSBMA na membrana NF, o que resultou na formação da estrutura microporosa da superfície da membrana.

Entretanto, de modo geral, NFS-1 se demonstrou mais eficiente que NFS-0, não somente no desempenho de separação de sais inorgânicos e corantes reativos, mas também aumentou o fluxo de permeabilidade (ZHANG *et al.*, 2020).

Januário *et al.* (2020) propuseram a modificação de membranas microporosas (PES) a partir do método de automontagem camada por camada via interação eletrostática de soluções de H₂SO₄, TiO₂ e GO, para remoção de corantes. O objetivo foi melhorar a seletividade da membrana, bem como suas propriedades contra incrustações e, a partir disso, analisou-se a capacidade de remoção das membranas para três corantes com cargas distintas, a fim de compreender os princípios de separação dessas membranas.

Os autores desenvolveram 4 tipos de membranas com proporções distintas de TiO₂ e GO combinados (MF_{TDX + GOY}, onde X e Y se referem às massas depositadas (mg) de TiO₂ e GO), uma apenas com TiO₂ (MF_{TD1.0}), outra apenas com GO (MF_{GO2.5}) e por fim uma membrana pura de microfiltração (MF₀).

Em relação a permeabilidade, a membrana MF₀ apresentou dados maiores em comparação com todas as outras membranas estudadas, até mesmo quando comparada com a MF_{TD1.5+GO2.5}, que foi a que apresentou maior permeabilidade dentre as membranas modificadas. Esse comportamento pode ser atribuído a mudança na estrutura microporosa da membrana causada pela utilização das soluções de TiO₂ e GO, fato que acarreta na diminuição do fluxo permeado. Além disso, os autores salientam que devido a tendência de aglomeração do TiO₂ e deposição irregular dessas nanopartículas na membrana, os canais de filtração ficam mais disponíveis, resultando em maior permeabilidade com o aumento da proporção desse material utilizado (JANUÁRIO *et al.*, 2020).

Já em relação a retenção de corante, as membranas que apresentaram menor fluxo de água pura, foram as que apresentaram o maior percentual de retenção de corante. Januário *et al.* (2020) destacam as membranas MF_{TD1.0 + GO3.0} (99,80%) e MF_{TD0.5 + GO2.5} (99,82%), que apresentam bons dados de remoção para vermelho bordeaux (BR). Porém também salientam que, para avaliar a eficácia da membrana em geral, outros aspectos devem ser considerados, como a permeabilidade, a taxa de recuperação de fluxo e a incrustação. A partir disso, a membrana com melhor desenvoltura em todos os aspectos avaliados no artigo, foi a MF_{TD1.0 + GO2.5}, demonstrando a importância do efeito sinérgico entre os dois materiais utilizados para produção de uma membrana eficiente.

Também utilizando óxido de grafeno (OG), Zhu *et al.* (2016) sintetizaram uma membrana de nanofiltração, constituída por OG enxertado na superfície de poli (sulfobetaína metacrilato) PSBMA, sendo denominada GO-PSBMA, via polimerização radicalar reversa de transferência de átomo (RATRP). Além disso, diferentes percentuais (em peso) de GO-PSBMA foram utilizados, de 0, 0,11, 0,22 e 0,44 wt% sendo elas denominadas de NFM-0, NFM-1, NFM-2 e NFM-3, respectivamente. Os autores caracterizaram essa membrana sintetizada e avaliaram alguns parâmetros para determinar

a eficiência das membranas, dentre eles, o fluxo de permeação e a rejeição aos corantes preto reativo 5 (RB5) e vermelho reativo 49 (RR49).

Os testes de permeabilidade foram realizados em diversas condições, destacando as condições de 0,6MPa de pressão, em que a membrana NFM-0 apresentou um fluxo de água pura menor do que a NFM-2. Segundo Zhu *et al.* (2016), essa melhoria do fluxo de água origina-se principalmente da combinação de uma camada superior solta, a estrutura porosa e a hidrofília de superfície superior de membranas híbridas, tendo em vista que a inserção do GO-PSBMA aumenta o grau de frouxidão quando comparada a porosidade geral das membranas e sua utilização demonstra-se vantajosa até certo ponto. Porém, ao aumentar a quantidade de GO-PSBMA utilizada, na ordem de 0,44% em peso (NFM-3), a permeabilidade da água reduziu. Uma explicação plausível é que o GO bloqueia as vias de permeação e também pode aglomerar-se parcialmente, o que diminui a área funcional da membrana.

Quanto à rejeição aos corantes, as membranas apresentaram um alto percentual de rejeição com a inserção do GO-PSBMA, RR49 (> 92%) e RB5 (> 97,5%), em que o melhor resultado atingido foi rejeição de 99,2% de RB5 para 0,22 wt% NFM-2. Com o aumento de GO-PSBMA, a rejeição também aumentou. Esses valores altos e de rejeição das membranas híbridas sugerem que a utilização de GO-PSBMA em maiores densidades pode colaborar com o bloqueio das vias de permeação, proporcionando um alto nível de rejeição para esses corantes.

Beluci *et al.* (2020), assim como os dois autores anteriormente citados, fizeram uso do óxido de grafeno (GO). Foi utilizada a técnica de filtração pressurizada para modificação de membranas polietersulfona comercial, a partir de um biopolímero extraído de Moringa oleífera Lam. (MO) junto com o GO. Os autores objetivaram aprimorar propriedades dessa membrana, principalmente proporcionar uma alta seletividade ao corante azul de metileno. As membranas foram modificadas utilizando uma quantidade padrão de GO de 0,75 mg – 30 mL de solução de 25 mg L⁻¹. Para as análises comparativas, uma membrana pura (M0) e uma modificada apenas com MO-bio sem GO (MMO-bio1500) foram sintetizadas em três concentrações diferentes de MO-bio, com 500, 1500, 3000 mg L⁻¹, denominadas MMO-bio500-GO, MMO-bio1500-GO e MMO-bio3000-GO, respectivamente.

Quanto à permeabilidade de água, as membranas modificadas foram menos eficientes nesse quesito quando comparadas com a membrana pura. Segundo os autores, esse comportamento já era esperado tendo em vista que as soluções MO-bio e GO tendem a reduzir e/ou bloquear os poros da membrana, e conseqüentemente diminuir de forma considerável a permeabilidade. Porém, entre as membranas modificadas, o fluxo de permeado diminui à medida que a massa do MO-bio aumenta (BELUCI *et al.*, 2020).

Em relação à remoção dos corantes, os resultados apresentados demonstraram um efeito oposto com o aumento da massa de MO-bio-GO. Os resultados da remoção do corante apresentados pelas membranas M0, MGO e MMO-bio 1500 foram muito baixos. A membrana não modificada, devido ao grande tamanho dos poros, apresentou a menor eficiência média na remoção de MB do que todas as membranas em análise.

O aumento de MO-bio nas membranas de MMO-bio500-GO para MMO-bio3000-GO, resultou em uma melhoria da taxa de remoção de corante de 44,82% para mais de 96%. Beluci *et al.* (2020) destacam que para garantir uma modificação eficiente de membrana e para atingir bons valores de remoção, o efeito sinérgico das soluções GO e MO-bio deve ser adotado. Além disso, salientam que uma membrana de alto padrão deve associar bons dados de fluxo de permeado, remoção de contaminante e recuperação de fluxo.

Por fim, Rambabu *et al.* (2019) desenvolveram um tipo de membrana nanoporosa de polietersulfona (PES) com cloreto de cálcio (CaCl₂) em diferentes proporções. Os autores adotaram um método de inversão de fase úmida-seca, e foi utilizado Polietilenoglicol de baixo peso molecular (PEG200) para formação dos poros. Uma membrana pura de PES também foi preparada e então CaCl₂ foi introduzido na solução de moldagem sob as

mesmas condições de preparo. As membranas resultantes foram designadas por M2, M3, M4 e M5, contendo proporções 0,5, 1, 2 e 3% em peso, respectivamente.

As propriedades das membranas foram avaliadas e, entre os parâmetros investigados, destaca-se a permeabilidade à água pura e capacidade de rejeição aos corantes: vermelho do Congo-CR e laranja de metila-Orange II (aniônicos); violeta de cristal-CV e azul de metileno-MB (catiônicos).

A permeabilidade à água pura foi favorecida com a adição de CaCl_2 , dentre as membranas modificadas, a que apresentou maior valor de permeabilidade foi a M3, devido às características da rede de poros e natureza hidrofílica da membrana. Em contrapartida, devido aos poros menores e a subcamada esponjosa, as membranas M4 e M5 tiveram um pior desempenho quando comparadas com a M3.

Quanto à rejeição aos corantes, dentre as membranas modificadas com CaCl_2 , a M3 apresentou melhores resultados em comparação com as demais, indicando que a carga ótima de CaCl_2 é de 1%. Todas as membranas da mistura CaCl_2 (membranas M2-M5) mostraram maior capacidade de rejeição de corante do que a membrana PES pura, exceto para o corante CV.

Rambabu *et al.* (2019), não avaliaram percentualmente a eficiência de remoção dos corantes, porém foi realizada uma comparação em relação ao desempenho de rejeição dos corantes utilizados através das membranas sintetizadas e apresentou-se a seguinte sequência: CR > CV > Orange II > MB. O corante CR aniônico apresentou rejeição máxima pois apresenta tamanho de partícula maior e fortes forças repulsivas, tendo em vista que a superfície da membrana é negatividade carregada. As moléculas do corante VC tiveram uma rejeição de corante melhor do que o Orange II devido ao seu tamanho de partícula maior. Comparando Orange II (aniônico) com MB (catiônico), apesar de seu mesmo peso molecular o primeiro teve melhor índice de rejeição, fato que salienta que as características de carga superficial e efeitos de adsorção por sais de cálcio desempenham um papel vital na rejeição e fluxo de permeação.

Os resultados obtidos sugerem que os efeitos de exclusão de tamanho, repulsão eletrostática e adsorção são responsáveis pelos fenômenos de rejeição de corantes das membranas PES/PEG200 modificadas com CaCl_2 (RAMBABU *et al.*, 2019).

4 TECNOLOGIAS DE MEMBRANAS PARA REMOÇÃO DE FÁRMACOS

Os fármacos são compostos inorgânicos e orgânicos, com solubilidade em água moderada e bioquimicamente ativos em ambientes aquáticos. Uma vez que parcialmente metabolizados pelo corpo humano, são excretados ainda mais polares e hidrofílicos (TAMBOSI, 2008). Segundo Tannus (2017), entre 50 % e 90 % de uma dose é eliminada pelo organismo humano sem sofrer qualquer modificação. Ainda que em concentrações tão baixas quanto micro e nanogramas, por serem de difícil degradação biológica, os fármacos são considerados “poluentes emergentes” (PIRETE, 2018).

É comprovado que tanto os fármacos quanto os desreguladores endócrinos podem acarretar diversos efeitos prejudiciais à fauna aquática, podendo propiciar diversos danos morfológicos, metabólicos e até alterações sexuais (BERGMAN *et al.*, 2012; SANTOS, 2011). Dentre tais alterações, estão relatados: efeitos e danos na produção de esperma e feminização de machos; declínio na capacidade de reprodução; e até a ocorrência de óbitos e danos a descendentes (ROBINSON *et al.*, 2003; PANTER *et al.*, 2000).

Estudos no Brasil encontraram concentrações de fármacos superiores aos encontrados em estudos internacionais. Ghiselli e Jardim (2007) acreditam que a explicação está na falta de estrutura sanitária encontrada no cenário brasileiro.

Considerando o aumento do uso de medicamentos associados ao grande impacto causado ao meio ambiente, houve a necessidade de um controle maior no tratamento desses rejeitos. As ETEs convencionais possuem etapas que objetivam a remoção de

materiais particulados, microrganismos e demais parâmetros citados anteriormente. No entanto, por serem compostos bioquimicamente ativos em ambientes aquáticos, os tratamentos tradicionais são ineficazes no que diz respeito à remoção dos fármacos em efluentes (LIMA, 2017).

Dessa forma, diversos estudos com diferentes tecnologias para o tratamento hídrico foram necessários para aplicação na indústria. Dentre esses processos, se destacam o processo de separação por membranas (PSM), nas subcategorias de microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa (WHO, 2011). Nessa ordem, apresentam poros com diâmetros cada vez menores.

A remoção de fármacos em soluções aquosas foi estudada por vários autores e os resultados demonstram boa eficiência, de forma geral.

Al-Rifai *et al.* (2011) utilizaram membrana de osmose inversa para remoção de fármacos em águas de tratamento da Austrália. Essas águas apresentaram diferentes fármacos. A menor eficiência de remoção encontrada foi para o nonilfenol, com 71%. Para ibuprofeno e diclofenaco, obtiveram média de 88 % e 84 %, respectivamente.

Keide (2018) fez a análise de remoção de fármacos em meios aquosos utilizando os processos de nanofiltração e de osmose reversa e os resultados obtidos foram satisfatórios. A metodologia proposta pela autora, embora tenha se mostrado adequada para a identificação e determinação dos fármacos em amostras de classe 2, apresenta dificuldades com amostras reais devido a sua baixa concentração. O método consistiu em gradiente binário de acetonitrila e acetato de amônio (10 mM) em vazão 0,3 mL.min⁻¹ totalizando 30 min de análise. A temperatura da coluna foi mantida a 45 °C durante toda a análise e o volume de injeção foi de 7µL.

Foi constatado pela autora uma rejeição de mais de 90% dos compostos farmacêuticos em água tanto pelas membranas de nanofiltração quanto pelas de osmose reversa independente das condições iniciais de pH e pressão.

No estudo com a membrana NF90 - NF, a autora constatou que a rejeição do paracetamol e da cafeína é independente do pH na faixa estudada. Isso ocorreu provavelmente devido a forma neutra que os componentes estavam presentes no meio, facilitando assim a exclusão do mesmo pelo tamanho das partículas. Já a rejeição do diclofenaco somente foi possível graças à competição entre os mecanismos estéricos e eletrostáticos. Por fim, os compostos de dipirona e ibuprofeno dependem do pH do meio ao qual estão associados. O mecanismo para rejeição do ibuprofeno são os hidrofóbicos enquanto o da dipirona é a repulsão eletrostática.

Licona *et al.* (2018) prepararam soluções sintéticas aquosas com os fármacos ibuprofeno, paracetamol, diclofenaco, dipirona e cafeína. Com exceção do paracetamol e da cafeína, a eficiência obtida no processo utilizando osmose inversa foi de 98 %.

Ainda, a membrana de osmose inversa utilizada por Lazarini (2020) obteve remoção de 100% dos fármacos ibuprofeno e diclofenaco sódico, comprovando alta eficiência de remoção. Além disso, na utilização de uma água de alimentação contendo ambos os fármacos, situação mais próxima à realidade, a membrana apresentou o mesmo comportamento.

5 TECNOLOGIAS DE MEMBRANAS PARA REMOÇÃO DE PESTICIDAS

Conforme Moraes (2019), pesticidas são produtos químicos sintéticos usados para o controle de pragas. O uso intensivo e muitas vezes indiscriminado destas formulações provoca sérios impactos ao meio ambiente (FERRARI, 1985). A poluição agrícola, de modo geral, pode ser considerada de difícil controle, uma vez que se dá de modo difuso, dificultando sua identificação e monitoramento (BORTOLUZZI *et al.*, 2006)

A destinação destes resíduos no ecossistema depende tanto das condições climáticas e características bióticas e abióticas do local, quanto das propriedades físico-

químicas do pesticida, modo de aplicação e frequência no que é empregado (DELLAMATRICE, 2014). Assim, a chegada dos agrotóxicos aos cursos d'água pode se dar tanto de modo direto, após a aplicação, como por resultado da capacidade destes compostos em se deslocar no ecossistema.

Haja vista a pequena disponibilidade, importância e vulnerabilidade que um recurso finito como a água possui, é grande a preocupação não apenas pela quantidade e distribuição, mas por sua qualidade. No que diz respeito ao tratamento de águas com resíduos de agrotóxicos, podem ser aplicados processos físicos, químicos e biológicos, de modo isolado ou combinado. Como alternativa, a tecnologia de membranas pode ser empregada no tratamento de água, e os processos de ultrafiltração, microfiltração, nanofiltração e osmose reversa são técnica e comercialmente bem estabelecidos (KARABELLAS, 2011). Estas tecnologias têm se desenvolvido significativamente nos últimos anos, e entre as técnicas convencionais de separação, as membranas podem ser energeticamente mais eficientes e simples.

Experimentos em escala de laboratório avaliaram a capacidade de filtração das membranas examinadas, nas quais foram avaliadas as quantidades de poluentes em concentrações iniciais de pesticidas foram 2 mg L^{-1} e 20 mg L^{-1} . Entre as quatro membranas testadas, a melhor membrana foi a NF90, em que a taxa de retenção do dimetoato foi de 85% e a taxa de retenção da atrazina foi de 95% (NIKBAKHT *et al.*, 2019; TAGHIZADE *et al.*, 2018). Também (SONG *et al.*, 2013) utilizou e comprovou em outro estudo que a nanofiltração pode ser utilizada para separar o herbicida glifosato de águas residuais salinas.

TEPUS *et al.* (2009) avaliaram a remoção dos defensivos agrícolas atrazina e deetilatraxina de amostras de águas subterrâneas obtidas na Eslovênia. Membranas de nanofiltração e osmose inversa foram utilizadas em diferentes pressões: 2, 5, 10 e 15 bar, e as concentrações iniciais de atrazina e deetilatraxina utilizadas foram de 0,18 e 0,20 $\mu\text{g/L}$, respectivamente. A membrana de nanofiltração apresentou remoção de atrazina entre 50 a 61%, sendo que as concentrações do permeado variaram de 0,07 a 0,09 $\mu\text{g/L}$, dependendo da pressão utilizada. Já remoção de deetilatraxina foi de 0 a 10%, sendo que as concentrações finais variaram de 0,20 a 0,18 $\mu\text{g/L}$. Os resultados obtidos com a utilização da membrana de osmose inversa foram constantes nas pressões utilizadas, sendo que o percentual de remoção de atrazina foi de 94,4% e de deetilatraxina de 95,0%, obtendo concentrações finais desses defensivos agrícolas de 0,01 $\mu\text{g/L}$.

Outra tecnologia recente no tratamento de águas residuais são os biorreatores de membrana (MBR). Combina técnicas de filtração por membrana com tratamento biológico. Wijekoon *et al.* (2013) utilizando um Biorretor de Membrana (BRM) de ultrafiltração em escala piloto, investigaram a remoção de 29 compostos persistentes, dentre esses, 6 agrotóxicos. Dos agrotóxicos estudados, 2 ficaram entre os compostos com menor eficiência de remoção: atrazina (36%) e propoxur (58%). Os autores relataram que a baixa eficiência de remoção pode ser atribuída à baixa hidrofobicidade desses compostos e sua estrutura molecular.

Ainda, utilizando o BRM em escala laboratorial, Navaratna *et al.* (2016) investigaram a remoção do herbicida Ametrin em água residuária e obtiveram que o processo obteve uma eficiência de remoção de 46%, sendo que o principal mecanismo de remoção do herbicida foi a biodegradação.

Takeota (2014) avaliou a eficiência de remoção dos carbamatos (carbaril, carbofurano e metomil) através da membrana de osmose inversa OI-3218 em água natural advinda da Lagoa do Peri, atingindo valores abaixo do limite de detecção para o carbofurano 0,33 $\mu\text{g/L}$, menores do que 2 $\mu\text{g/L}$ para o carbaril e entre 6 $\mu\text{g/L}$ e 10 $\mu\text{g/L}$ para o metomil. Os resultados, na maioria das vezes, fora, abaixo da legislação nacional e internacional. As eficiências foram maiores que 84%, 100% e 63% para carbaril, carbofurano e metomil, respectivamente.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os processos de separação por membranas têm sido estudados e utilizados no tratamento de poluentes emergentes há algum tempo. Tal estudo vem se intensificando e se aprimorando de acordo com as necessidades ambientais, praticidade de tratamento e custo envolvido no processo.

Para remoção de corantes, destaca-se a utilização de óxido de grafeno para modificação de membranas comercialmente disponíveis. O processo de microfiltração demonstrou-se muito eficiente para esse tipo de poluente, sendo que a maioria das pesquisas atingem um percentual de remoção maior de 90%. Ao combinar TiO₂ e GO, por exemplo, foi possível atingir um percentual de 99,82%, para o corante vermelho bordeaux (BR).

O uso de membrana se mostrou eficiente na remoção de fármacos em dois processos: a nanofiltração e a osmose reversa. Ambos os processos atingiram eficiência de rejeição superiores a 8% o que supera as expectativas das normativas ambientais. Dentre os dois processos destaca-se a osmose inversa com percentuais de rejeição superiores a 95%.

Já no uso de membranas para remoção de pesticidas os vários tipos de membranas mostraram-se eficientes. Pode-se destacar os processos com osmose inversa, em que as taxas de remoção de diferentes pesticidas alcançaram alta eficiência, chegando a 100% de remoção em alguns casos.

REFERÊNCIAS

AL-RIFAI, J. H.; KHABBAZ, H.; SCHÄFER, A. I. Removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in a water recycling process using reverse osmosis systems. **Separation and Purification Technology**, [S.l.], v. 77, n. 1, p. 60-67, Feb. 2011. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2010.11.020>.

BELUCI, N. D. L. et al. Biopolymer extracted from *Moringa oleifera* Lam. in conjunction with graphene oxide to modify membrane surfaces. **ENVIRONMENTAL TECHNOLOGY**, [s. l.], v. 41, n. 23, p. 3069–3080, 2020.

BERGMAN, Å.; HEINDEL, J.J.; JOBLING, S.; KIDD, K.A.; ZOELLER, R.T. (2012) State of the science of endocrine disrupting chemicals Suíça: **United Nations Environment Programme and the World Health Organization**. 260p.

BORTOLUZZI, E. C.; RHEINHEIMER, D. S.; GONÇALVES, C. S.; PELLEGRINI, J. B. R.; ZANELLA, R.; COPETTI, A. C. C. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, 2006, 10, 881–887.

DELLAMATRICE, P. M.; MONTEIRO, R. T. R. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental** 2014, 18, 1296–130.

DIOGO JANUÁRIO, E. F. et al. Functionalization of membrane surface by layer-by-layer self-assembly method for dyes removal. **Process Safety and Environmental Protection**, [s. l.], v. 134, p. 140–148, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0957582019319585>.

FERRARI, A. Agrotóxicos: a praga da dominação.; **Mercado Aberto**: Porto Alegre, 1985.

GHISELLI, G.; JARDIM, W.F. Interferentes endócrinos no ambiente. *Química Nova*, São Paulo, v. 30, n. 3, p. 695-706, mai./jun.2007.

HAN, M. et al. Preparation of biologically reduced graphene oxide-based aerogel and its application in dye adsorption. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 783, p. 147028, 2021. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969721020982>

INTICHER, J. J. et al. Advanced treatment of water contaminated with atrazine, difenoconazole and fipronil mixture, its by-products and bio-toxicity levels. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 5, p. 105883, 1 out. 2021.

KARABELAS, A.; PLAKAS, K. **Herbicides, Theory and Applications**; InTech, 2011.

KASHIMA, K. et al. Tailorable regulation of mass transfer channel in environmentally friendly calcium alginate membrane for dye removal. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 9, n. 3, p. 105210, 2021. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343721001871>

KEIDE, K. P. M. L. Estudo de remoção de fármacos em solução aquosa por processos de nanofiltração e osmose inversa e degradação por processos oxidativos avançados -- Rio de Janeiro, 2018. 172 f.

LANZARINI, Bianca. REMOÇÃO DE FÁRMACOS DE EFLUENTES A PARTIR DO USO DE MEMBRANAS DE OSMOSE INVERSA. 2020. **Trabalho de Conclusão de Curso** (Engenharia Química). Caxias do Sul, 2020.

LICONA, K.P.M.; GEAQUINTO, L.R.O.; NICOLINI, J.V.; FIGUEIREDO, N.G.; CHIAPETTA, S.S.; HABERT, A.C.; YOKOYAMA, L. Assessing potential of nanofiltration and reverse osmosis for removal of toxic pharmaceuticals from water. **Journal of Water Process Engineering**, [S.l.], v. 25, p.195-204, Oct. 2018.

LIMA, D.R.S.L.; TONUCCI, M.C.; LIBÂNIO, M.; AQUINO, F. Fármacos e desreguladores endócrinos em águas brasileiras: ocorrência e técnicas de remoção. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, Rio de Janeiro, v. 22, n. 6, p. 1043- 1054, dez. 2017. Disponível em:

http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-41522017000601043&lng=en&nrm=iso. Acesso em: 5 jul. 2021. DOI:
<https://doi.org/10.1590/s1413-41522017165207>.

LIU, C.-H.; CHIU, Y.-H. C.; CHANG, J.-H. Why Do Easterners Have Lower Well-Being Than Westerners? The Role of Others' Approval Contingencies of Self-Worth in the Cross-Cultural Differences in Subjective Well-Being. **Journal of Cross-Cultural Psychology**, [s. l.], v. 48, n. 2, p. 217–224, 2016. Disponível em:

<https://doi.org/10.1177/0022022116677580>

LIU, M. et al. High efficient removal of dyes from aqueous solution through nanofiltration using diethanolamine-modified polyamide thin-film composite membrane. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 173, p. 135–143, 2017. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586616317142>

LÜ, Z. et al. Composite nanofiltration membrane with asymmetric selective separation layer for enhanced separation efficiency to anionic dye aqueous solution. **Journal of**

Hazardous Materials, [s. l.], v. 368, p. 436–443, 2019. Disponível em:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389419300937>

LUCIANO, A. J. R. et al. Manganese ferrite dispersed over graphene sand composite for methylene blue photocatalytic degradation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], p. 104191, 2020. Disponível em:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343720305406>

MISTURINI, A. Remoção de pesticidas da água por material híbrido de siloxano-poliéster: investigando a adsorção via Dinâmica Molecular. **Dissertação (mestrado)** - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2019.

NAVARATNA, D.; SHU, L.; JEGATHEESAN, V. Evaluation of herbicide (persistent pollutant) removal mechanisms through hybrid membrane bioreactors. **Bioresource Technology**, v. 200, p. 795–803, 1 jan. 2016.

NIKBAKHT FINI, M.; MADSEN, H. T.; MUFF, J. The effect of water matrix, feed concentration and recovery on the rejection of pesticides using NF/RO membranes in water treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 215, p. 521–527, 15 maio 2019.

PANTER, G.H.; THOMPSON, R.S.; SUMPTER, J.P. (2000) Intermittent exposure of fish to estradiol. **Environmental Science Technology**, v. 34, n. 13, p. 2756-2760

PIRETE, L. de M. Retenção do alquilbenzeno linear sulfonado e fármacos por sistemas de membranas. 2018. 112 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, 2018. Disponível em:
<https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/20999/3/Reten%C3%A7%C3%A3odoalquilbenzeno.pdf>. Acesso em: 11 jul. 2021.

RAMBABU, K. et al. Effective treatment of dye polluted wastewater using nanoporous CaCl₂ modified polyethersulfone membrane. **Process Safety and Environmental Protection**, [s. l.], v. 124, p. 266–278, 2019. Disponível em:
<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0957582019300205>>

RIBEIRO, A. R. L. et al. Analysis of chiral drugs in environmental matrices: Current knowledge and trends in environmental, biodegradation and forensic fields. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 124, p. 115783, 1 mar. 2020.

ROBINSON, C.D.; BROWN, E.; CRAFT, J.A.; DAVIES, I.M.; MOFFAT, C.F.; PIRIE, D.; ROBERTSON, F.; STAGG, R.M.; STRUTHERS, S. (2003) Effects of sewage effluent and ethynyl oestradiol upon molecular markers of oestrogenic exposure, maturation and reproductive success in the sand goby (*Pomatoschistus minutus*, Pallas). **Aquatic Toxicology**, v. 62, n. 2, p. 119-134.

SANTOS, E.P.C.C. (2011) Remoção de etinilestradiol no tratamento de água para consumo humano: estudo em escala piloto 150p. **Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos)** - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

SANTOS, L.V.S.; MEIRELES, A.M.; LANGE, L.C. (2015) Degradation of antibiotics norfloxacin by Fenton, UV and UV/H₂O₂ **Journal of Environmental Management**, v. 154, n. 1, p. 8-12

SCHÄFER, R. B. et al. Future pesticide risk assessment: narrowing the gap between intention and reality. **Environmental Sciences Europe**, v. 31, n. 1, p. 21, 3 abr. 2019.

TAMBOSI, J. L. Remoção de fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento. 2008. 141 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2008. Disponível em: <https://core.ac.uk/reader/30372025>. Acesso em: 10 jul. 2021.

TANG, C. Y. et al. Potable Water Reuse through Advanced Membrane Technology. **Environmental Science & Technology**, [s. l.], v. 52, n. 18, p. 10215–10223, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b00562>

TANNUS, M. M. Poluição ambiental por fármacos para usos humanos e veterinários. **Revista Acadêmica - Oswaldo Cruz**, São Paulo, v. 15, p.10-15, set. 2017.

TATEOKA, M. S. S. Tratamento de água de abastecimento por nanofiltração e osmose inversa para remoção dos carbamatos: carbaril, carbofurano e metomil. **Dissertação (mestrado)** - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Florianópolis, 2014.

TEPUS, B., SIMONIC, M., & PETRINIC, I. (2009). Comparison between nitrate and pesticide removal from ground water using adsorbents and NF and RO membranes. **Journal of hazardous materials**, 170(2-3), 1210-1217. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.05.105

THAMARAISELVAN, C.; NOEL, M. Membrane Processes for Dye Wastewater Treatment: Recent Progress in Fouling Control. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 45, n. 10, p. 1007–1040, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10643389.2014.900242>

VIDOVIX, T. B. et al. Green synthesis of copper oxide nanoparticles using Punica granatum leaf extract applied to the removal of methylene blue. **Materials Letters**, [s. l.], v. 257, p. 126685, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X19313163>

WIJEKON, K. C.; HAI, F. I.; KANG, J.; PRICE, W. E.; GUO, W.; NGO, H. H.; NGHIEM, L. D. The fate of pharmaceuticals, steroid hormones, phyestrogens, UV-filters and pesticides during MBR treatment. **Bioresource Technology**, v. 144, p. 247-254, 2013.

WHO (World Health Organization) Pharmaceuticals in Drinking-water: **Public Health and Environment Water, Sanitation, Hygiene and Health**. 2011.

YANG, C. et al. Novel negatively charged nanofiltration membrane based on 4,4'-diaminodiphenylmethane for dye removal. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 248, p. 117089, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138358662031563X>

ZENG, G. et al. Novel polyvinylidene fluoride nanofiltration membrane blended with functionalized halloysite nanotubes for dye and heavy metal ions removal. **Journal of**

Hazardous Materials, [s. l.], v. 317, p. 60–72, 2016. Disponível em:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389416304873>

ZHANG, Y. et al. High-flux, high-selectivity loose nanofiltration membrane mixed with zwitterionic functionalized silica for dye/salt separation. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 515, p. 146005, 2020. Disponível em:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433220307613>

ZHU, J. et al. Surface zwitterionic functionalized graphene oxide for a novel loose nanofiltration membrane. **J. Mater. Chem. A**, [s. l.], v. 4, n. 5, p. 1980–1990, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C5TA08024J>