

Avaliação da nanofiltração e da osmose inversa na remoção de carbofurano em águas de abastecimento

Evaluation of nanofiltration and reverse osmosis membranes on removal of carbofuran in drinking waters

Marcelo Zawadzki Bueno¹, Lucila Adriani Coral², Mauricio Luiz Sens³, Flávio Rubens Lapolli³

RESUMO

A complexidade físico-química de micropoluentes, como os defensivos agrícolas, exige o uso de tecnologias avançadas de tratamento de água para abastecimento. O objetivo deste estudo foi avaliar a remoção de carbofurano em nível de bancada (batelada) utilizando membranas comerciais de nanofiltração (NF90 – *DowFilmtec*®) e osmose inversa (HR – *Koch Membrane Systems*®). Nos experimentos foi avaliada a influência da qualidade da matriz de alimentação (água ultrapura, bruta e pré-tratada) contendo carbofurano (50 µg/L), e da pressão de operação (8 e 15 bar para a NF90 e 15 e 30 bar para a HR). Para a NF90, com a matriz de água ultrapura, as eficiências de remoção foram inferiores (89,8%), porém o fluxo permeado foi superior (132,1 Lm²h⁻¹) àquelas obtidas com a matriz de água bruta (98,4% - 94,7 Lm²h⁻¹) e água pré-tratada (95,2% - 95,3 Lm²h⁻¹) para a pressão de 15 bar. Para a membrana HR, remoções relativamente superiores foram observadas para a pressão de 30 bar para as três matrizes, com a água bruta apresentando os melhores resultados (99,7% - 49,7 Lm²h⁻¹). Concluiu-se, portanto, que o pré-tratamento da água bruta não acarretou diferença significativa na remoção do carbofurano e não influenciou no fluxo de permeado de acordo com a metodologia adotada (baixo tempo de separação em batelada com recirculação).

Palavras-chave: tratamento de água para abastecimento; nanofiltração; osmose inversa; carbofurano.

ABSTRACT

The physicochemical complexity of micropollutants such as pesticides requires the use of advanced technologies of drinking water treatment. The main objective of this study was to evaluate the removal of carbofuran using commercial nanofiltration (NF90 – *DowFilmtec*®) and reverse osmosis (HR – *Koch Membrane Systems*®) membranes in a bench-scale system (batch operation). The effect of feed matrix quality (ultrapure water, raw water and pretreated water) with carbofuran (50 µg/L) and the applied pressure (8 and 15 bar for NF90 and 15 and 30 bar for HR) were studied. For NF90, with ultrapure water matrix, the removal efficiencies were lower (89.4%), but the permeate flow was higher (132.1 Lm²h⁻¹) than those obtained with the raw water (98.4% - 94.7 Lm²h⁻¹) and pretreated water (95.2% - 95.3 Lm²h⁻¹) to 15 bar of pressure. For HR membrane relatively higher removals were observed for 30 bar of pressure for the three matrices, with a better behavior for raw water (99.7% - 49.7 Lm²h⁻¹). In accordance to the methodology adopted (low separation time in batch with recirculation), it can be concluded, therefore, that the pretreatment of raw water did not caused significant difference in carbofuran removal and did not influenced the permeate flux.

Keywords: drinking water treatment; nanofiltration; reverse osmosis; carbofuran.

INTRODUÇÃO

Um dos problemas ambientais mais comuns envolve a presença de contaminantes orgânicos sintéticos em águas superficiais e subterrâneas localizadas próximas às áreas agrícolas. A proximidade de mananciais de abastecimento a estas áreas têm contribuído para a dispersão

de elevadas cargas de compostos orgânicos devido a fatores naturais como infiltração e escoamento superficial.

Segundo dados fornecidos pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), por meio do “Atlas de Saneamento” publicado em 2011, o qual traz informações sobre a poluição ou contaminação

¹Mestrando do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) – Florianópolis (SC), Brasil.

²Professora Adjunta da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) – Curitiba (PR), Brasil.

³Professor titular da UFSC – Florianópolis (SC), Brasil.

Endereço para correspondência: Marcelo Zawadzki Bueno – Rua Engenheiros Rebouças, 2337, apto. 807 B – 80230-040 – Curitiba (PR), Brasil –

E-mail: ea.marcelozbueno@yahoo.com.br

Recebido: 05/08/13 – **Aceito:** 04/11/15 – **Reg. Abes:** 121729

na captação de água para o abastecimento nos municípios brasileiros, a contaminação de mananciais superficiais por defensivos agrícolas ficou atrás apenas da contaminação por esgoto sanitário (IBGE, 2011).

Atualmente, os defensivos agrícolas mais utilizados na agricultura para o controle de pragas pertencem ao grupo dos organofosforados e carbamatos, os quais possuem atividade inseticida muito eficiente, devido a sua característica de inibidores da enzima acetilcolinesterase (AChE), atuando no sistema nervoso de insetos e mamíferos (VEIGA *et al.*, 2006; IBAMA, 2010). Entre os carbamatos controlados estão alguns da classe *N*-metilcarbamatos (NMC), grupo de inseticidas, ao qual pertence o carbofurano.

O carbofurano (*carbofuran*) pertence ao grupo químico metilcarbamato de benzofuranila, e à classe dos inseticidas, cupinicidas, acaricidas e nematocidas. O carbofurano possui massa molar de 221,26 g.mol⁻¹. Sua solubilidade em água é de 322 mg.L⁻¹ a 20°C, ponto de degradação de 276°C, constante de logK_{ow} de 1,8 em pH 7 a 20°C e t_{1/2} em fase aquosa de 6,1 dias (PPDB, 2013). Possui classe toxicológica I, com DL₅₀ de 7 mg.kg⁻¹ (ANVISA, 2013b; PPDB, 2013).

O carbofurano representa uma das classes de inseticidas utilizados com maior frequência no combate a pragas em diversas culturas agrícolas. A presença do carbofurano tem se tornado comum em fontes de água, podendo causar prejuízos ao meio ambiente e à saúde humana (WHO, 2004).

Em se tratando da concentração de carbofurano em águas para consumo humano, de modo geral, entre as normas de maior rigor na definição da concentração máxima em água potável está a Diretiva Europeia, que estabelece o limite de 0,1 µg.L⁻¹ para qualquer defensivo ou 0,5 µg.L⁻¹ para a soma de todos os compostos ativos individuais (DIRECTIVE COUNCIL, 1998).

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) padronizou como limite máximo de concentração de carbofurano em água potável o valor de 40 µg.L⁻¹ (USEPA, 2009). O Canadá é o país que mantém o menor rigor com relação ao limite de concentração de carbofurano em água, sendo de 90 µg.L⁻¹ a concentração máxima permitida (HEALTH CANADA, 2013).

A vasta utilidade agrícola do carbofurano o tem colocado entre um dos carbamatos mais detectados em águas naturais, inclusive em concentrações bastante elevadas. Chowdhury *et al.* (2012) avaliaram a presença de carbofurano em lavouras de arroz e vegetais em Bangladesh, na Ásia, e verificaram, durante as amostragens, concentrações entre 105,2 e 198,7 µg.L⁻¹ de carbofurano.

Quanto à legislação brasileira, em 2011, a Portaria nº 2.914/2011 do Ministério da Saúde que estabelece procedimentos, responsabilidade, vigilância e padrão de potabilidade para água de consumo humano, inseriu o carbofurano na listagem dos compostos orgânicos com seus devidos limites de concentração, estabelecendo em

7 µg.L⁻¹ a concentração máxima permitida em água para abastecimento (BRASIL, 2011).

A tecnologia de tratamento de água mais praticada para a remoção de compostos orgânicos como os defensivos agrícolas é a adsorção em carvão ativado granular (CAG) ou em pó (CAP) (HAMEED; SALMAN; AHMAD, 2009; FOO & HAMEED, 2010). No entanto, esta técnica exige um controle de processo bastante minucioso quanto à capacidade de adsorção dos contaminantes pelo carvão em função da concentração e propriedades físico-químicas, bem como a taxa de adsorção e o tempo necessário para a substituição do leito (PARSONS & JEFFERSON, 2006).

Diante destas dificuldades, os sistemas de separação por membranas possuem algumas vantagens como a possibilidade de operação em fluxo contínuo e à temperatura ambiente, além do uso de um sistema compacto (reduz custos com aquisição de grandes áreas) e automatizado.

A tecnologia de membranas foi inicialmente comercializada para a dessalinização da água do mar, no início dos anos 1960, na forma de sistemas de osmose inversa (SCHNEIDER & TSUTIYA, 2001). O desenvolvimento de membranas compostas de poliamida aromática de ligação cruzada ou filme fino composto (FFC), no final de 1970, representou um grande avanço na tecnologia de membranas, principalmente em se tratando da remoção de compostos orgânicos presentes em água (TAYLOR & WIESNER, 1999).

Plakas e Karabelas (2011) citam que as investigações relacionadas ao uso de processos de separação por membranas no tratamento de água para a remoção de agrotóxicos começou por volta do final dos anos 1960, quando Hindin *et al.* (1969) estudaram a remoção de agrotóxicos clorados por osmose inversa através de membranas de acetato de celulose (AC). Os estudos iniciais mostraram que a separação por osmose inversa utilizando-se membranas de AC era um processo de tratamento promissor na recuperação de água com baixas concentrações de substâncias orgânicas, incluindo os agrotóxicos. Kiso *et al.* (2000) estudaram as propriedades de rejeição de onze agrotóxicos por nanofiltração. As membranas com alto grau de dessalinização promoveram a rejeição da maioria dos agrotóxicos em taxas superiores a 96,7%.

Segundo Crittenden *et al.* (2012), a distinção entre os tipos de membranas é um tanto quanto arbitrária e sujeita a diferentes interpretações. A caracterização de meios não porosos ou densos (por exemplo, a nanofiltração e a osmose inversa) envolve o estudo das propriedades e da morfologia do material, além das condições operacionais (SCOTT, 1995). As informações sobre a estrutura química, a hidrofobicidade e a carga são necessárias para uma melhor compreensão da estabilidade da membrana em diferentes condições.

Para o estudo sobre a caracterização superficial e estrutural das membranas é comum a utilização de técnicas como a microscopia

eletrônica de varredura (MEV) tanto de superfície quanto da seção transversal (fratura) das membranas de nanofiltração e osmose inversa. A principal função desta técnica está na pré-avaliação visual das características morfológicas das membranas.

A MEV permite uma visão geral da estrutura da membrana, assim como da superfície e de sua seção transversal, o que permite que qualquer assimetria possa ser observada (SCOTT, 1995; MULDER, 1996). Boussu (2007) utilizou a MEV para a obtenção de imagens superficiais e transversais de membranas fabricadas em laboratório a partir de polietersulfona (PES)/dimetilformamida (DMF) e PES/N-metilpirrolidona (NMP) e de membranas comerciais no estudo da influência das características das membranas na queda do fluxo e na remoção de compostos orgânicos por nanofiltração.

Diversos autores associam a rugosidade superficial das membranas com parâmetros de funcionamento (DÍAZ, 2008). Elimelech *et al.* (1997) citam que há uma tendência das partículas se acumularem preferencialmente em vales de membranas com superfícies rugosas. A rugosidade é quantificada pelo espaçamento vertical de uma superfície real a partir de sua forma ideal. O conceito de rugosidade tem implicações estatísticas, uma vez que leva em consideração fatores como o tamanho da amostra e o intervalo de amostragem (OLIVEIRA *et al.*, 2012).

A hidrofobicidade é fortemente influenciada pela composição química do polímero utilizado na confecção da membrana. O aumento da hidrofobicidade da membrana, através da inserção de grupos hidrofílicos (como os grupos hidroxila, por exemplo), permite uma maior transferência de massa de compostos hidrofílicos através de sua estrutura; porém, acabam por perderem sua resistência térmica e mecânica (CRITTENDEN *et al.*, 2012).

O método mais comum para a determinação da hidrofobicidade da membrana é através da medida do ângulo de contato (LI *et al.*, 2008). Com base nas características químicas do material das membranas, o ângulo de contato (θ) pode ser utilizado para se obter informações a respeito das propriedades energéticas da superfície da membrana. As informações que são recolhidas a partir da análise do ângulo de contato podem ser utilizadas para se calcular as propriedades da energia superficial específica da membrana, para análises interfaciais detalhadas, bem como para avaliar qualitativamente a hidrofobicidade/hidroflicidade da superfície da membrana. Superfícies hidrofílicas apresentam um baixo ângulo de contato, enquanto que superfícies hidrofóbicas apresentam um ângulo de contato mais alto (BOUSSU, 2007).

Uma vez que a massa molecular de corte da membrana (MMC) é geralmente divulgada pelo fabricante, a rejeição de sal (capacidade de dessalinização) pode ser um parâmetro útil para comparações entre membranas. O grau de dessalinização de uma membrana é geralmente descrito como a percentagem de rejeição salina de uma solução com

concentração padronizada e em condições especificadas pelo fabricante e para cada tipo de membrana. Para a padronização do teste, deve ser especificado o tipo de sal utilizado. Para membranas de nanofiltração e osmose inversa utiliza-se normalmente o NaCl (íon monovalente) enquanto que para membranas de nanofiltração e osmose inversa de baixa pressão, é comum o uso do $MgSO_4$ (íon bivalente) (CRITTENDEN *et al.*, 2012).

Ao levar-se em consideração que a maioria dos agrotóxicos possui massa molecular superior a 200 g.mol^{-1} e tamanho iônico em torno de 1 nm, a atenção dos pesquisadores voltou-se para a osmose inversa e a nanofiltração como os mais apropriados processos de separação por membranas para a remoção de agrotóxicos a partir de fontes de águas contaminadas (KISO, 2000).

O objetivo deste trabalho foi avaliar, em nível de bancada, a rejeição do carbofurano por membranas comerciais de nanofiltração e osmose inversa em função:

- das características físicas das membranas;
- das condições de operação e;
- da qualidade de diferentes matrizes de água.

METODOLOGIA

Equipamento e membranas

Para os ensaios de nanofiltração e osmose inversa foi utilizada uma unidade de filtração em bancada (*LabCell* CF-1), fornecida pela empresa *Koch Membranes Systems*, a qual consiste em um equipamento universal para testes qualitativos de membranas em batelada e fluxo tangencial. O esquema de funcionamento da unidade de separação pode ser visualizado na Figura 1.

O dispositivo utiliza membranas planas com diâmetro de 75 mm, com área efetiva de $0,0028 \text{ m}^2$, capacidade volumétrica de 0,5 L e uma bomba de alimentação/recirculação. Um sistema de recirculação de água foi acoplado ao sistema para o controle da temperatura.

Foram utilizadas duas membranas comerciais, sendo uma de nanofiltração — NF90 (DowFilmtec®) — e a outra de osmose inversa — HR (Koch Membrane Systems®) —, ambas de filme fino composto (FFC), com a camada de separação em poliamida. No Quadro 1 são apresentadas as especificações das membranas de nanofiltração e osmose inversa.

A caracterização físico-química das membranas foi feita a partir do estudo da morfologia superficial, realizada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (microscópio JEOL modelo JSM-6390LV); da determinação da sua hidrofobicidade, obtida mediante medidas de ângulo de contato pelo método da gota sésil (goniômetro Krüss modelo G10/DSA10); e da avaliação da sua capacidade de rejeição de sais.

A capacidade de remoção de sais pelas membranas foi avaliada utilizando-se duas espécies de sais diferentes (NaCl e $MgSO_4$) em

concentração de 2 g.L⁻¹. Antes de iniciar os ensaios com as soluções salinas, as membranas foram compactadas com água ultrapura por aproximadamente uma hora. A eficiência quanto à remoção dos sais foi verificada por meio de medidas de condutividade elétrica (mS.cm⁻¹) através de um condutímetro digital (*Instrutherm CDR-870*). A temperatura foi mantida constante em 25°C, assim como a pressão de operação de 5 e 15 bar para nanofiltração e osmose inversa, respectivamente. Estes ensaios foram realizados com uma taxa de recuperação de permeado de 15% e o protocolo de ensaio foi estabelecido segundo informações do fabricante. A eficiência de remoção dos íons foi mensurada através da diferença entre a condutividade da solução de alimentação e a condutividade do permeado, medida em μS.cm⁻¹.

Preparação das matrizes de alimentação

Foram utilizadas três diferentes matrizes de alimentação nos ensaios de separação: água ultrapura (AUP), água bruta ou de manancial (AB) e água bruta pré-tratada por microfiltração (ABM). A AUP foi produzida a partir da purificação de água destilada através de um sistema compacto de água ultrapura modelo *Easy Pure RI* da *Barnstead*. A AB foi coletada em um manancial utilizado para abastecimento público na cidade de Florianópolis (SC) com o propósito de avaliar a influência da qualidade da água no processo de separação por membrana.

Como forma de garantir um bom desempenho das membranas de nanofiltração e osmose inversa é preciso promover uma eficiente etapa de pré-tratamento da água de alimentação, diminuindo, com isso, os custos com limpezas e aumento da vida útil das membranas.

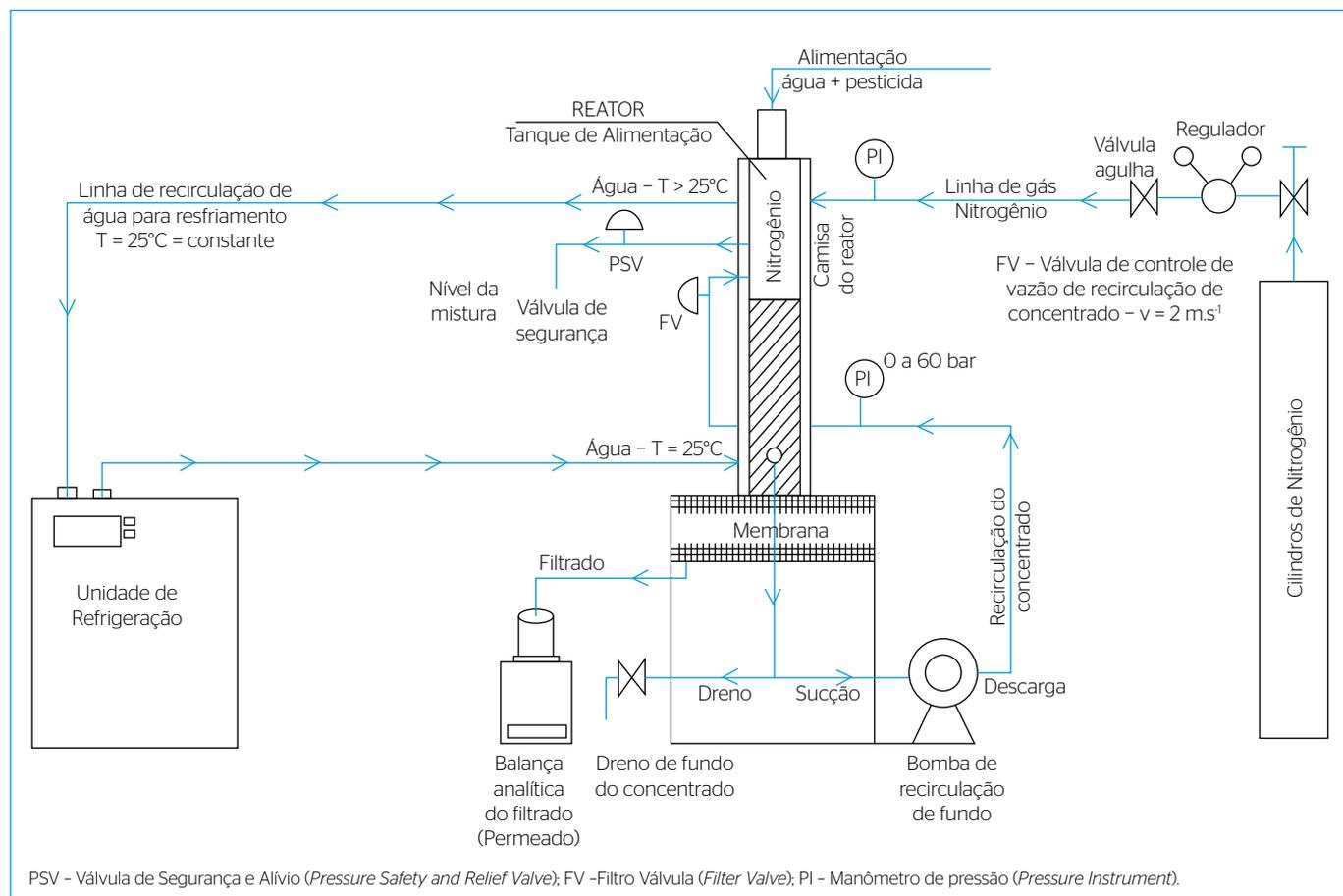


Figura 1 - Descritivo do funcionamento do sistema de filtração em bancada.

Quadro 1 - Especificação das membranas (informações do fabricante).

Nome comercial	Fabricante	Material	MMC ¹	Rejeição salina (%)	Pressão Máx. (bar)	Temp. Máx. (°C)	Faixa ótima de pH
NF90	<i>Dow Chemical Company</i> [®]	FFC	150-300	>97,0 MgSO ₄	41	45	2-11
HR	<i>Koch Membrane Systems</i> [®]	FFC	-	99,5 NaCl	41	45	4-11

¹Massa molecular de corte em g.mol⁻¹.

Por esta razão, optou-se por utilizar um sistema de microfiltração para a remoção de partículas e materiais suspensos que pudessem comprometer ou reduzir a eficiência das membranas. As amostras de água pré-tratada (ABM) foram produzidas em batelada a partir da filtração da água bruta (AB) em um sistema de bancada de microfiltração.

O sistema de pré-tratamento por microfiltração era composto por um módulo de membrana submerso conectado a uma bomba peristáltica configurada para exercer pressão negativa na água bruta armazenada em um recipiente com volume suficiente para a produção de uma quantidade ideal de água para cada ensaio.

O Quadro 2 contém as especificações a respeito do módulo de microfiltração utilizado durante as etapas de pré-tratamento.

Logo após as coletas, tanto a AB como a ABM eram armazenadas a uma temperatura de 4°C até o início dos ensaios. O pré-tratamento da água bruta por microfiltração ocorria imediatamente após a coleta. Para todas as coletas da matriz AB, as amostras foram analisadas com base em parâmetros de qualidade de água, empregando-se procedimentos recomendados pelo *Standard Methods* (APHA; AWWA; WEF, 2005). Foram avaliados os parâmetros carbono orgânico dissolvido não purgável, clorofila-a, cloretos, sulfatos, pH, cor (aparente e verdadeira), turbidez, condutividade, alcalinidade total, dureza total, sólidos totais suspensos e sólidos totais dissolvidos. Estes mesmos parâmetros foram utilizados para caracterizar a água microfiltrada (ABM) após a etapa de pré-tratamento.

Todas as matrizes de alimentação foram fortificadas com 50 µg.L⁻¹ de carbofurano grau padrão analítico (PA) conforme especificações contidas no Quadro 3. Este valor foi arbitrado como sendo uma concentração passível de ser detectada em mananciais próximos a áreas

agrícolas (OTIENO *et al.*, 2010; CHOWDHURY *et al.*, 2012) e também com o objetivo de se avaliar a capacidade do sistema em produzir água com concentração abaixo do limite permitido pela legislação brasileira e internacional (DIRECTIVE COUNCIL, 1998; BRASIL, 2011; USEPA, 2013).

Procedimento experimental

Durante os ensaios de separação também foram verificadas as capacidades das membranas quanto a produção de fluxo. O fluxo permeado foi determinado conforme indicado na Equação 1.

$$J_0 = V/A.t \quad (1)$$

onde:

J_0 = fluxo de permeado (L.m⁻².h⁻¹);

V = volume coletado (L), inicialmente determinado em termos de massa;

A = área efetiva da membrana (m²); e

t = tempo de coleta.

Para os ensaios de remoção foram adotados dois valores de pressão de operação, sendo 8 e 15 bar para a nanofiltração e de 15 e 30 bar para osmose inversa. As pressões foram mantidas constantes durante todo o experimento. A temperatura foi mantida em 25°C.

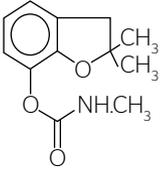
Antes dos ensaios com as matrizes de alimentação (AUP, AB e ABM) as membranas foram compactadas com água ultrapura por um período de uma hora. A compactação é uma etapa importante do processo e tem como objetivo minimizar alterações na estrutura da membrana ao longo dos ensaios. Previamente a compactação, as membranas permaneceram submersas em água ultrapura por uma hora como forma de garantir sua hidratação, além de auxiliar na remoção de qualquer material que pudesse estar aderido à membrana. De acordo com o volume de solução de alimentação utilizado durante os ensaios de separação (300 mL) foi adotada uma taxa de recuperação de 70%. Todos os ensaios de separação foram realizados em triplicata levando-se em consideração as diferentes matrizes de água e pressões utilizadas.

Durante os ensaios de separação foi avaliada a capacidade de rejeição do carbofurano pelas membranas, representada por R (%), e determinada a partir da Equação 2.

Quadro 2 – Características do módulo de microfiltração.

Características	
Material da Membrana	Polieterimida
Diâmetro dos poros	0,3 µm
Superfície filtrante	0,178 m ²
Configuração	Fibra Oca
Diâmetro do módulo	9 cm
Comprimento do módulo	32 cm
Fabricante	PAM Membranas Seletivas®

Quadro 3 – Propriedades físicoquímicas e comerciais do carbofurano.

Princípio ativo	Fórmula química	Estrutura química ¹	Fabricante	Pureza	M.M (g.mol ⁻¹)	LogP
Carbofurano	C ₁₂ H ₁₅ NO ₃		Sigma Aldrich®	P.A	221,2	1,3 ⁷

¹FAO (1997); M.M: Massa Molar; P.A: Padrão Analítico; LogP: Coeficiente de partição octanol-água (20°C).

$$\%R=100(C_p/C_a) \quad (2)$$

onde:

%R = percentagem de rejeição do carbofurano;

C_p e C_a = concentração do agrotóxico no permeado e na água de alimentação, respectivamente.

A quantificação do carbofurano foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) com derivatização pós-coluna e detector de fluorescência (DF) mediante o método 531.2 da EPA (USEPA, 2001). Foi utilizado cromatógrafo *Hawlett Packard*TM (HP), modelo HP 1050 e derivativador *Pickering* modelo PCX 5200. Uma coluna analítica de fase reversa de 250 x 4,6 mm e porosidade de 5 µm contendo octadecil C18, área superficial de 300 m².g⁻¹, carga de carbono de 15,5% e faixa de pH entre 1,8 e 11 foi utilizada para a separação dos carbamatos durante as análises cromatográficas. A temperatura da coluna foi mantida a 30°C e o volume de injeção utilizado foi igual a 223 µL. Foram utilizadas como fases móveis acetonitrila e água na proporção 30:70 com gradiente linear, até alcançar 100% de acetonitrila em 15 minutos de corrida cromatográfica. Após a validação do método, foram obtidos valores de limite de quantificação (LQ) e limite de detecção (LD) de 0,3 e 1,0 µg.L⁻¹, respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Antes da realização dos ensaios de separação, as membranas utilizadas foram caracterizadas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens obtidas são apresentadas na Figura 2.

A partir das imagens é possível visualizar que a membrana NF90 possui uma superfície mais rugosa em relação à membrana HR, que apresenta uma superfície lisa e densa.

Na Figura 3, são representados os resultados das medidas de ângulo de contato das membranas NF90 e HR. O ângulo de contato permite estabelecer uma relação quanto à hidrofobicidade da membrana.

Observa-se que a membrana NF90 é mais hidrofóbica que a membrana de osmose inversa, com um ângulo de 62,43±5,20°. Xu e Drewes (2006) comprovaram a alta hidrofobicidade da membrana NF90, os quais obtiveram um ângulo semelhante ao obtido nesta

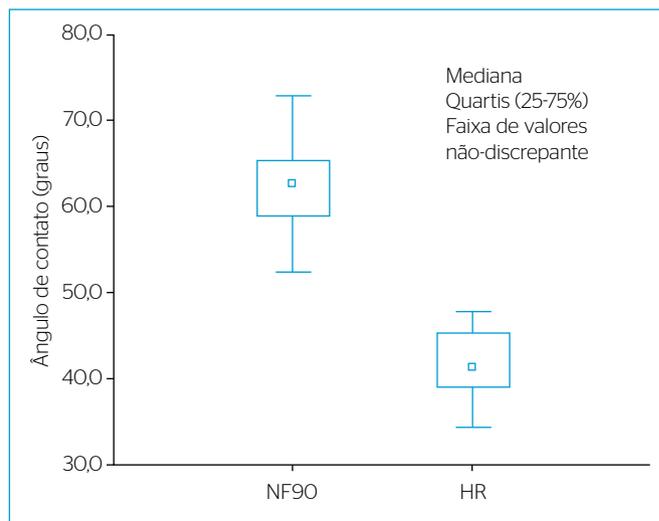


Figura 3 - Medidas de ângulo de contato das membranas NF90 e HR.

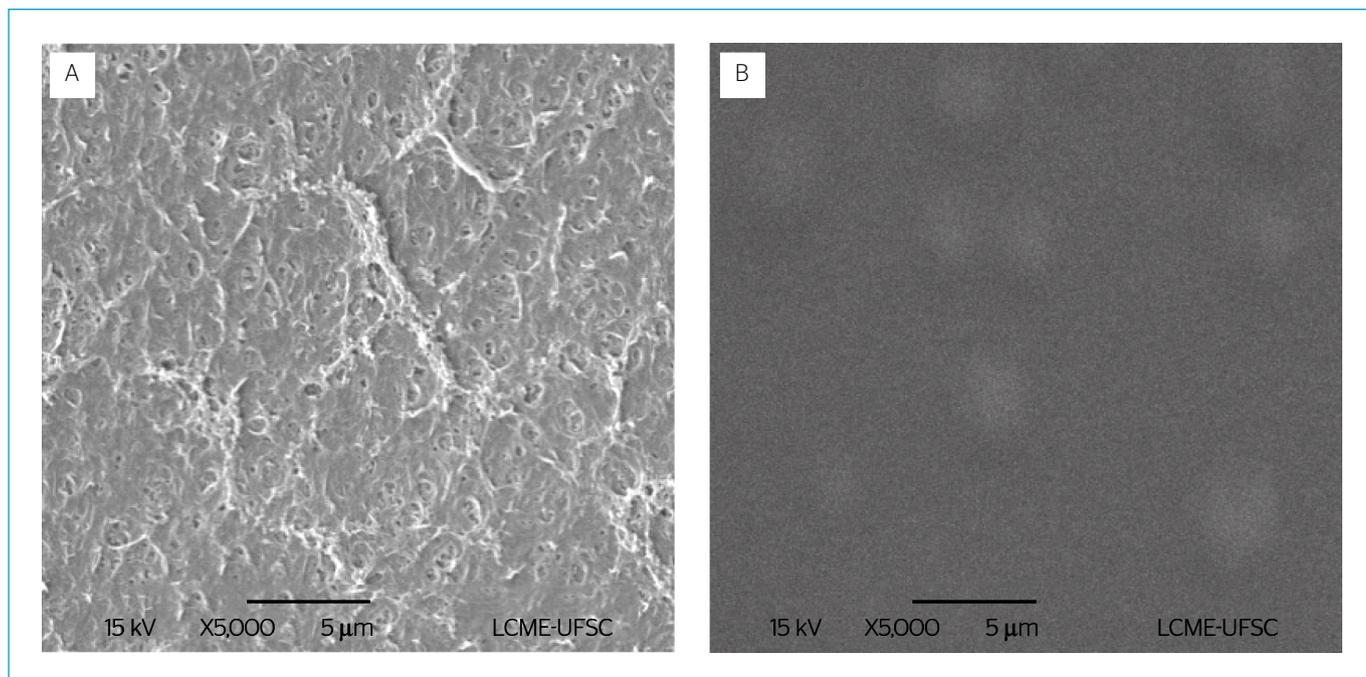


Figura 2 - Fotomicrografias superficiais das membranas NF90 (A) e HR (B) obtidas por microscopia eletrônica de varredura.

pesquisa, sendo este de 63°. Fujioka *et al.* (2013) encontraram um ângulo de 69° para a mesma membrana. A membrana HR mostrou-se menos hidrofóbica em comparação a membrana NF90, mesmo composta pelo mesmo material (poliamida), com um ângulo médio de $41,71 \pm 3,90$. Xu e Drewes (2006) citam em seu trabalho um ângulo de 35° para a mesma membrana.

Diante dos resultados obtidos através das duas técnicas foi possível observar a relação entre a rugosidade e hidrofobicidade das membranas. Apesar das membranas serem de poliamida, a maior hidrofobicidade da NF90 apresentada pelas medidas do ângulo de contato pode estar relacionada a sua rugosidade, além desta ser totalmente aromática (Fernández *et al.*, 2011). Já a membrana de osmose inversa apresentou menor rugosidade e hidrofobicidade. Estas características também foram observadas por outros autores (KWAK *et al.*, 1999; XU & DREWES, 2006; LI *et al.*, 2008; BROOMS, 2010; CRITTENDEN *et al.*, 2012; GRYTA; BASTRZYK; LECH, 2012; FUJIOKA *et al.*, 2013).

Os resultados dos testes de remoções de sais pelas membranas NF90 e HR são representados na Figura 4. Pode-se verificar que a membrana HR possui maior capacidade de rejeição tanto para sais monovalentes (NaCl) quanto bivalentes ($MgSO_4$), que se justifica por se tratar de uma membrana densa. A rigor membranas de osmose inversa não possuem poros fixos. Por isso, a separação se dá por processos difusivos do fluido através das cadeias poliméricas que constituem a membrana (MULDER, 1996; BAKER, 2004; CRITTENDEN *et al.*, 2012).

Na Tabela 1, referente à qualidade das matrizes de alimentação, verifica-se que o pré-tratamento por microfiltração foi eficaz na remoção principalmente da cor, turbidez, sólidos totais em suspensão (STS) da água bruta (AB).

Os fluxos de permeado obtidos pelas membranas de nanofiltração e osmose inversa, com as diferentes matrizes de alimentação são visualizados na Figura 5. A membrana NF90 (Figura 5A) produziu um fluxo máximo de permeado de $132,1 \text{ Lm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ para a água ultrapura (AUP) e pressão de 15 bar. Para a membrana HR (Figura 5B), obteve-se um fluxo máximo de permeado foi de $63,9 \text{ Lm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ para a água ultrapura (AUP) e pressão de 30 bar. Mesmo

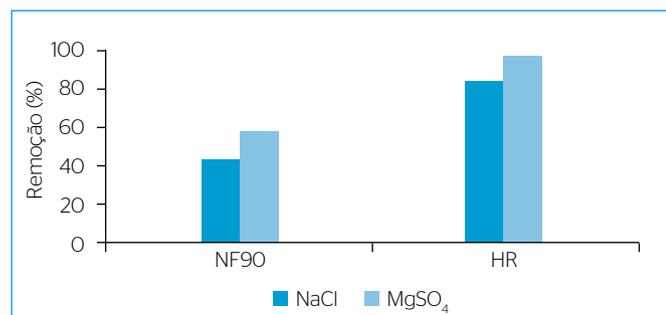


Figura 4 - Capacidade de rejeição de sais pelas membranas NF90 e HR.

apresentando característica menos hidrofóbica, mas por se tratar de uma membrana densa, a HR apresentou maior resistência quanto ao fluxo de permeado.

Em uma avaliação comparativa (Tabela 2) entre as duas membranas para as mesmas condições de operação é possível verificar que a membrana NF90 foi capaz de produzir um fluxo de permeado consideravelmente superior a membrana de osmose inversa (HR).

Os fluxos de permeado das membranas NF90 e HR foram superiores para a AUP de acordo com a pressão aplicada. A influência da microfiltração como pré-tratamento da ABM foi mais acentuada nos ensaios de separação com a membrana de osmose inversa. A avaliação quanto à influência do pré-tratamento nos fluxos de permeado entre as AB e ABM mostra que para a NF90 não houve uma melhora significativa nos fluxos. Quanto aos testes de osmose inversa, o pré-tratamento da AB foi ligeiramente mais efetivo quanto a produção de permeado durante os testes com a membrana HR. Segundo Chian, Bruce e Fang (1975), em casos reais de filtração por membranas de nanofiltração e osmose inversa, os sólidos dissolvidos condicionam o desempenho das membranas quanto a produção de fluxo. A presença de sais dissolvidos, os quais não são passíveis de serem removidos por microfiltração, podem ter sido os responsáveis pelo baixo desempenho do pré-tratamento adotado neste trabalho.

Uma das razões de não ter havido diferença significativa entre os fluxos de permeado para as águas bruta e a pré-tratada tanto com o uso da membrana de nanofiltração quanto com a de osmose inversa pode ser quanto ao tempo reduzido de separação e por ter sido realizado em batelada com recirculação. Ainda, pode-se sugerir que a microfiltração não foi eficaz para permitir um aumento substancial no fluxo de permeado para testes em batelada e com recirculação. Isto também é um indicativo da relação de interação dos contaminantes presentes na matriz de água bruta sobre o desempenho da membrana, ou seja, a

Tabela 1 - Qualidade das matrizes de alimentação (valores médios para n=6).

Parâmetros	Água Bruta (AB)	Água Pré-tratada (ABM)
Temperatura (°C)	26,2±1,3	24,2±1,0
pH	7,5±0,3	6,9±0,2
Cor aparente (uH)	99,5±36,0	3,8±2,3
Cor verdadeira (uH)	9,0±4,5	3,8±2,3
Turbidez (uT)	8,9±4,3	0,2±0,1
Alcalinidade total (mgCaCO ₃ L ⁻¹)	11,9±3,9	10,3±3,1
Dureza total (mgCaCO ₃ L ⁻¹)	12,4±1,5	10±2,0
Condutividade (µS.cm ⁻¹)	70,4±4,4	79,5±6,1
STS (mg.L ⁻¹)	10,9±8,9	-
STD (mg.L ⁻¹)	47,1±21,0	53,3±17,1
CODNP (mg.L ⁻¹)	10,1±3,3	7,0±2,9
Cloretos (mg.L ⁻¹)	17,3±3,9	16,5±3,8
Sulfatos (mg.L ⁻¹)	13,0±8,2	5,4±3,7

STS: Sólidos totais suspensos; STD: Sólidos totais dissolvidos; CODNP: Carbono orgânico dissolvido não purgável.

qualidade da matriz de água bruta afeta mais o desempenho da membrana de osmose inversa do que de nanofiltração.

A Figura 6 mostra os resultados obtidos para remoção do carbofurano nos ensaios de separação com as diferentes matrizes de alimentação e pressões utilizadas e com as membranas NF90 (Figura 6A) e HR (Figura 6B).

Neste estudo, as remoções do carbofurano pela membrana NF90 tiveram uma variação entre 88,7% (AUP e pressão de 8 bar) e 98,4% (AB e pressão de 15 bar) de acordo com as condições de operação. A AB proporcionou as melhores eficiências de remoção do carbofurano, seguida da AMB e da AUP. Por fim, a pressão não exerceu forte influência na remoção do carbofurano.

As elevadas remoções do carbofurano promovidas pela membrana NF90 podem estar relacionadas com os resultados de caracterização da membrana como a rugosidade superficial e hidrofobicidade. A presença de turbidez nas AB pode ter auxiliado a adsorção do carbofurano às partículas sólidas presentes em água natural formando um aglomerado na superfície da membrana (*fouling*). Até mesmo a matéria dissolvida (caracterizada pelo parâmetro cor verdadeira) poderia contribuir uma vez que pode precipitar sobre a superfície da membrana à medida que sua concentração aumenta devido à rejeição. A própria hidrofobicidade da membrana NF90, verificada pelas medidas de ângulo de contato, podem ter favorecido a formação desta camada. Segundo Subramani, Huang e Hoek (2009), a membrana NF90 é susceptível ao *fouling* devido a sua alta rugosidade.

Plakas e Karabelas (2008) abordaram em seu trabalho que o alto desempenho promovido pela membrana NF90 ocorreu em função de que a mesma apresenta características físicas similares as membranas de osmose inversa a exemplo de sua densidade superficial.

Não foram verificadas diferenças significativas nas remoções do carbofurano entre as membranas de poliamida NF90 e HR. Para membranas de nanofiltração consideradas “fechadas”, como a NF90, o principal mecanismo de transferência de massa é a difusão, sendo este, um mecanismo típico de membranas densas de osmose inversa, o que seria consistente com os bons resultados de remoção observados. Quanto à relação entre a capacidade de rejeição de sais e as remoções do carbofurano, foi verificado que o comportamento da NF90 quanto à remoção do carbofurano foi superior à remoção para os sais. A explicação para tal fenômeno pode estar relacionada a hidrofobicidade do carbofurano (Log P=1,3) em relação aos sais estudados.

De acordo com os dados da Figura 6B, a membrana HR mostrou alta eficiência para todas as condições de operação. Os melhores índices de remoção do carbofurano ocorreram na presença da água bruta. As remoções do carbofurano promovidas pela membrana HR foram entre 92,05% (AUP e pressão de 15 bar) a 99,7% (AB e pressão de 30 bar).

A relação entre as remoções dos agrotóxicos e as características da membrana HR verificadas durante os ensaios de caracterização, apenas a capacidade de rejeição de sais foi proporcional aos resultados obtidos. A baixa rugosidade e hidrofobicidade da membrana favoreceram apenas a produção de fluxo. As propriedades responsáveis pelo

Tabela 2 - Resultados comparativos entre as membranas de nanofiltração e osmose inversa quanto ao fluxo de permeado sob as mesmas condições de operação (água AUP e 15 bar de pressão).

Parâmetro	Membrana	
	NF90	HR
Fluxo (L.m ² .h ⁻¹)	132,14±13,97	32,00±4,26
Permeabilidade (L.m ² .h ⁻¹ .bar ⁻¹)	8,81±0,93	2,13±0,28

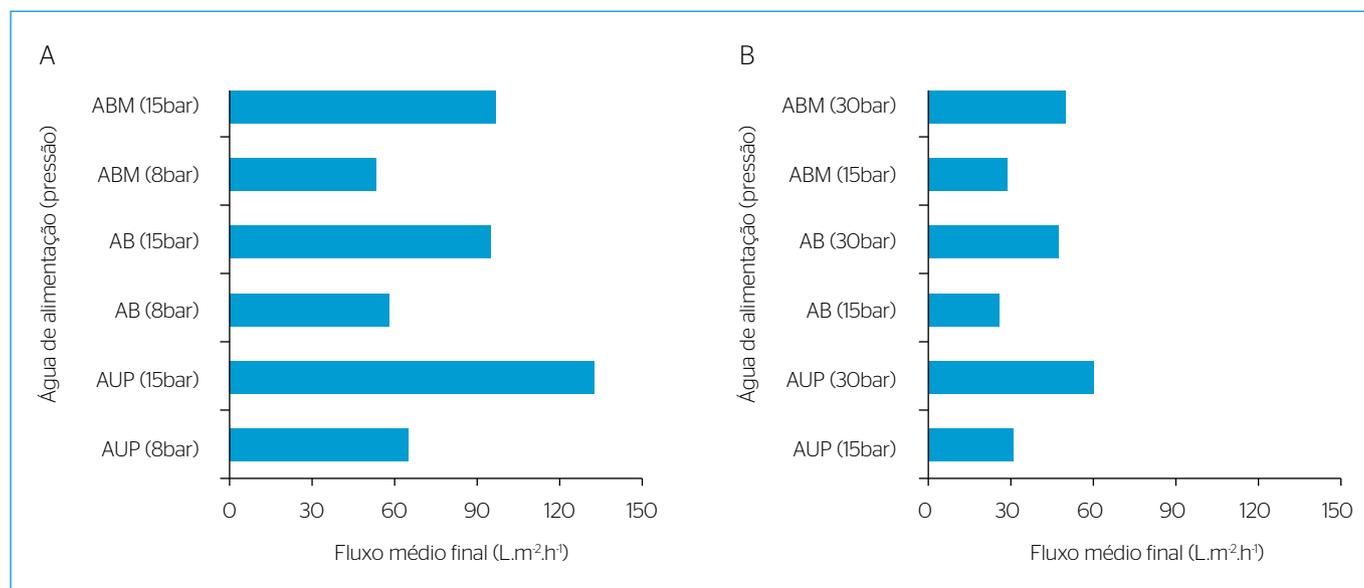


Figura 5 - Fluxos produzidos pelas membranas NF90 (A) e HR (B) de acordo com as matrizes de alimentação e pressão aplicada (n=3).

alto desempenho da membrana HR não puderam ser determinadas neste trabalho. Uma das hipóteses seria a baixa massa molecular de corte (MMC) da membrana HR. Apesar de não ser aplicável à determinação da MMC de membranas de osmose inversa, Xu *et al.* (2006) caracterizaram a MMC da membrana HR em 100 g.mol^{-1} . Este valor, estando abaixo da massa molecular do carbofurano, pode explicar o alto desempenho desta membrana quanto a remoção do agrotóxico.

Em relação à pressão, apesar da maior produção de permeado, pode-se concluir que a aplicação da pressão de 30 bar pode tornar o processo economicamente inviável quando comparado com as remoções obtidas para a metade desta pressão (15 bar). Outro aspecto relevante a ser considerado foi o alto desempenho da membrana de nanofiltração para a pressão de 8 bar a qual foi praticamente equivalente ao desempenho quando aplicou-se a pressão de 15 bar. Por fim, é importante levar em conta o fato da membrana de nanofiltração alcançar remoções de carbofurano muito próximas à membrana de osmose inversa para a pressão de 15 bar. O aspecto positivo neste caso está relacionado à alta taxa de remoção do agrotóxico com a maior produção de permeado por parte da membrana de nanofiltração.

A maior concentração de matéria orgânica presente nas AB e ABM pode ter auxiliado na remoção do carbofurano para as duas membranas. Durante as filtrações com águas naturais, os agrotóxicos podem associar-se com grupos funcionais presentes na matéria orgânica e formar complexos macromoleculares o que aumenta o efeito da exclusão por tamanho. Segundo Boussahel *et al.* (2000), os ácidos húmicos são substâncias hidrofóbicas com elevada massa molecular e pouco solúveis em água. A fisiosorção e a quimiosorção entre os agrotóxicos e a matéria orgânica provocam a formação de macromoléculas densas, as quais provocam um congestionamento estérico e assim facilitam a eliminação de certos agrotóxicos por exclusão estérica e repulsão

eletrostática, porém sem aumentar a adsorção. Segundo os autores, a adsorção pode facilitar a difusão dos agrotóxicos pelas membranas em direção ao permeado.

Zhang *et al.* (2004) estudaram a remoção de dois defensivos agrícolas (atrazina e simazina) a partir de diferentes matrizes de água (água destilada, água de torneira e água de rio) por nanofiltração. Os resultados mostraram que a rejeição dos agrotóxicos foi superior quando se utilizou as águas do rio e da torneira; porém, os fluxos foram superiores quando se utilizou a água destilada. A matéria orgânica natural foi responsabilizada por melhorar a adsorção dos agrotóxicos na superfície da membrana, permitindo a ação de efeitos como a exclusão por tamanho e repulsão eletrostática. López-Muñoz *et al.* (2009) citam que o contato entre os agrotóxicos e substâncias húmicas presentes em águas naturais acarretam na formação de pseudo-complexos e com isso ocorre um aumento da rejeição dos agrotóxicos devido ao aumento do tamanho e da carga destes complexos.

Xu *et al.* (2005) estudaram a remoção de micropoluentes orgânicos (fármacos, agrotóxicos, subprodutos de desinfecção) através da aplicação da nanofiltração (NF200, NF90 — Dow/Filmtec®, TFCSR2 — Koch®) e osmose inversa (HR-Koch®) na produção de água potável. Foram também avaliados os efeitos da matriz de alimentação e das condições hidrodinâmicas no desempenho de remoção dos poluentes. O agrotóxico analisado foi o mecoprope ($\text{PM}=214,65 \text{ g.mol}^{-1}$). Durante o estudo, verificou-se que a presença de matéria orgânica presente da água contribuiu para o aumento da eficiência de remoção de produtos orgânicos iônicos pelas membranas de nanofiltração e osmose inversa em comparação com a matriz utilizada para o tratamento de água potável (água deionizada).

Na Tabela 3 são apresentados os valores remanescentes e porcentagem de remoção do carbofurano. De acordo com a Portaria nº 2.914/2011

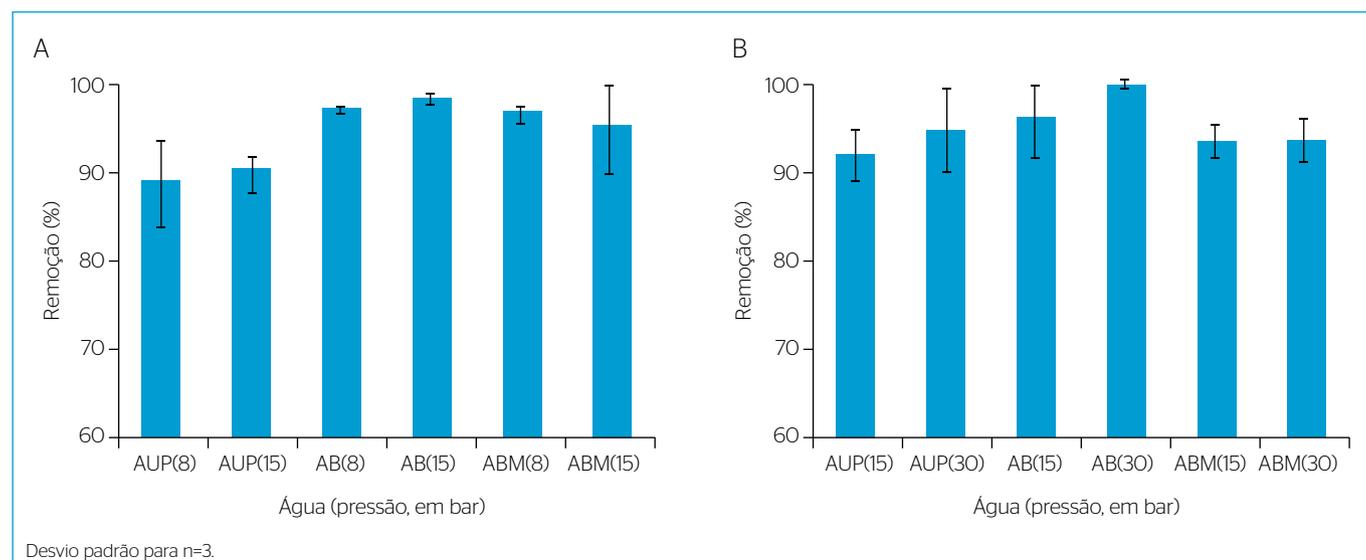


Figura 6 - Eficiência de remoção do carbofurano pelas membranas NF90 (A) e HR (B).

Tabela 3 - Relação das eficiências de remoção e das concentrações do carbofurano nos permeados de acordo com as membranas, pressões e matrizes de alimentação (AUP - água ultrapura; AB - água bruta e ABM - água bruta microfiltrada).

Membrana	Água de alimentação	Pressão (bar)	Remoção média carbofurano (%)	Concentração média de carbofurano no permeado ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
NF90	AUP	8	88,75	5,63
	AUP	15	89,84	5,08
	AB	8	97,17	1,42
	AB	15	98,37	0,82
	ABM	8	96,52	1,74
	ABM	15	95,23	2,39
HR	AUP	15	92,05	3,98
	AUP	30	94,95	2,53
	AB	15	96,02	1,99
	AB	30	99,70	(<LD)
	ABM	15	93,58	3,21
	ABM	30	93,75	3,12

do Ministério da Saúde, a qual limita a concentração do carbofurano em $7 \mu\text{g.L}^{-1}$, os valores de concentração remanescentes do carbofurano ficaram abaixo do limite estabelecido na referida portaria.

CONCLUSÃO

Tanto a membrana NF90 de nanofiltração, como a membrana HR de osmose inversa mostraram-se eficientes na remoção do carbofurano, atingindo remoções máximas de 98,4 e 99,7%, respectivamente.

Estas variações das eficiências de remoção ocorreram principalmente em função das matrizes de água utilizadas durante os testes.

A membrana NF90 foi efetiva na remoção do carbofurano, proporcionando um maior fluxo de permeado. Apesar das diferenças observadas nas caracterizações das membranas NF90 e HR, o desempenho das mesmas quanto à remoção do carbofurano foi semelhante. A hidrofobicidade da NF90, com maior capacidade de difusão que a HR, parece ter sido decisiva para que o carbofurano tenha sido rejeitado na mesma proporção.

REFERÊNCIAS

- ANVISA - AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. (2013a) Monografias de agrotóxicos. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/portal/anvisa/anvisa/home/agrotoxicotoxicologia/>>. Acesso em: 21 maio, 2013.
- ANVISA - AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. (2013b) Índice monográfico do CO6-Carbofurano. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/778da6004745759c839bd73fbc4c6735/CO6++Carbofurano.pdf?MOD=AJPERES&useDefaultText=0&useDefaultDesc=0>>. Acesso em: 22 de mai. 2013.
- APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AWWA - AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WEF - WATER ENVIRONMENT FEDERATION. (2005) Standard methods for the examination of water and wastewater. 21ª ed. Washington: American Public Health Association.
- BAKER, R.W. (2004) *Membrane Technology and Applications*. 2nd edition. California: John Wiley & Sons Ltd. 545 p.
- BOUSSAHEL, R.; BOULAND, S.; MOUSSAOUI, K.M.; MONTIEL, A. (2000) Removal of pesticide residues in water using the nanofiltration process. *Desalination*, v. 132, p. 205-209.
- BOUSSU, K. (2007) *Influence of membrane characteristics on flux decline and retention in nanofiltration*. Tese (Doutorado) - Katholieke Universiteit Leuven, Leuven, Belgium. 266 p.
- BRASIL. (2011) Portaria n.º 2914, de 12 de dezembro de 2011. *Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências*. Diário Oficial da União, Brasília, 12 dez., 2011.
- BROOMS, T.J. (2010) *Effects of oxidation states of Copper (Cu), Nickel (Ni), Palladium (Pd) and Silver (Ag) on rejection by nanofiltration membranes*. Dissertação - Vaal University of Technology, Vanderbijlpark, África do Sul.
- CHIAN, E.S.K.; BRUCE, W.N.; FANG, H.H.P. (1975) Removal of Pesticides by Reverse Osmosis. *Environmental Science & Technology*, v. 9, n. 1, p. 52-59.
- CHOWDHURY, M.A.Z.; BANIK, S.; UDDIN, B.; MONIRUZZAMAN, M.; KARIM, N.; GAN, S.H. (2012) Organophosphorus and carbamate pesticide residues detected in water samples collected from paddy and vegetable fields of the Savar and Dhamrai Upazilas in Bangladesh. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, v. 9, n. 9, p. 3318-3329.

- CRITTENDEN, J.C.; TRUSSELL, R.R.; HAND, D.W.; HOWE, K.J.; TCHOBANOGLOUS, G.. (2012) *MWH's Water Treatment: Principles and Design*. John Wiley & Sons, 1901 p.
- DÍAZ, A.S. (2008) *Aplicación de la tecnología de membranas de nanofiltración y ósmosis inversa para el tratamiento de disoluciones acuosas de compuestos fenólicos y ácidos carboxílicos*. Tese (Doutorado) - Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología, Universidad Rey Juan Carlos, Madrid, Espanha
- DIRECTIVE COUNCIL. (1998) *Quality of water intend for human consumption. Official Journal of the European Communities, 1998*. Disponível em: <<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:1998:330:0032:0054:EN:PDF>>. Acesso em 23 maio. 2013.
- ELIMELECH, M.; ZHU, X.; CHILDRESS, A.E.; HONG, S. (1997) Rapid communication Role of membrane surface morphology in colloidal fouling of cellulose acetate and composite aromatic polyamide reverse osmosis membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 127, p. 101-109.
- FAO - FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. (1997) *Specifications and evaluations for agricultural pesticides. Carbofuran 2,3-dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7-yl methylcarbamate..* Disponível em: <http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/JMPPR/Evaluation97/Carbofur.PDF>. Acesso em: 02 mai. 2016.
- FERNÁNDEZ, J.F.; JASTORFF, B.; STORMANN, R.; STOLTE, S.; THOMING, J. (2011) *Thinking in terms of structure-activity-relationships (T-SAR): A tool to better understand nanofiltration membranes*.
- FOO, K.Y. & HAMEED, B.H. (2010) Detoxification of pesticide waste via activated carbon adsorption process. *Journal of hazardous materials*, v. 175, n. 1-3, p. 1-11.
- FUJIOKA, T.; KHAN, S.J.; MCDONALD, J.A.; ROUX, A.; POUSSADE, Y.; DREWES, J. E.; NGHIEM, L.D. (2013) N-nitrosamine rejection by nanofiltration and reverse osmosis membranes: The importance of membrane characteristics. *Desalination*, v. 316, p. 67-75.
- GRYTA, M.; BASTRZYK, J.; LECH, D. (2012) Evaluation of fouling potential of nanofiltration membranes based on the dynamic contact angle measurements. *Polish Journal of Chemical Technology*, v. 14, n. 3, p. 18-20.
- HAMEED, B.H.; SALMAN, J.M.; AHMAD, A.L. (2009) Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2,4-D pesticide on activated carbon derived from date stones. *Journal of Hazardous Materials*, v. 163, n. 1, p. 121-6.
- HEALTH CANADA. *Guidelines for Canadian Drinking Water Quality*. Disponível em: <<http://healthycanadians.gc.ca/publications/healthy-living-vie-saine/water-carbofuran-carbofurane-eau/index-eng.php>>. Acesso em: 02 abr. 2016.
- HINDIN, E.; BENNETT, P.J.; NARAYANAN, S.S. (1969) Organic compounds removed by reverse osmosis. *Water Sewage Works*, v. 116, n. 2, p. 466-470.
- IBAMA - INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. (2010) *Produtos Agrotóxicos e afins comercializados em 2009 no Brasil: Uma abordagem ambiental*. Brasília. 85 p.
- IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. (2011) *Atlas de Saneamento 2011*. Rio de Janeiro. 252 p.
- KISO, Y.; NISHIMURA, Y.; KITAO, T.; NISHIMURA, K. (2000) Rejection properties of non-phenylic pesticides with nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*. v. 171, p. 229-237.
- KRIEG, H.M.; MODISE, S.J.; KEIZER, K.; NEOMAGUS, H.W.J.P. (2005) Salt rejection in nanofiltration for single and binary salt mixtures in view of sulphate removal. *Desalination*, v. 171, p. 205-215.
- KWAK, S.Y.; JUNG, S.G.; YOON, Y.S.; IHM, D.W. (1999) Details of Surface Features in Aromatic Polyamide Reverse Osmosis Membranes Characterized by Scanning Electron and Atomic Force Microscopy. *Journal of Polymer Science*, v. 37, n. 13, p. 1429-1440.
- LI, N.N.; FANE, A.G.; HO, W.S.W.; MATSUURA, T. (2008) *Advanced Membrane Technology and Applications*. John Wiley & Sons, Inc. Publication. 989 p.
- LÓPEZ-MUÑOZ, M.J.; SOTTO, A.; ARSUAGA, J.M.; BRUGGEN, B. VAN DER BRUGGEN, B. (2009) Influence of membrane, solute and solution properties on the retention of phenolic compounds in aqueous solution by nanofiltration membranes. *Separation and Purification Technology*, v. 66, n. 1, p. 194-201.
- MULDER, M. (1996) *Basic Principles of Membrane Technology*, 2nd Edition. Dordrecht: Kluwer Publishers. 576p.
- OLIVEIRA, R.R.L. DE; ALBUQUERQUE, D.A.C.; CRUZ, T.G.S.; YAMAJI, F.M.; LEITE, F.L. (2012) *Measurement of the Nanoscale Roughness by Atomic Force Microscopy*: Basic Principles and Applications. 29 p.
- OTIENO, P.O.; LALAH, J.O.; VIRANI, M.; JONDIKO, I.O.; SCHRAMM, K. (2010) Soil and water contamination with carbofuran residues in agricultural farmlands in Kenya following the application of the technical formulation Furadan. *Journal of Environmental Science and Health Part B*, v. 45, n. 2, p.137-144.
- PARSONS, S.A. & JEFFERSON, B. (2006) *Introduction to potable water treatment processes*. School of Water Sciences Cranfield University. Blackwell Publishing Ltd. 190 p.
- PLAKAS, K.V. & KARABELAS, A.J. (2008) Membrane retention of herbicides from single and multi-solute media: The effect of ionic environment. *Journal of Membrane Science*, v. 320, n. 1-2, p. 325-334.
- PLAKAS, K.V. & KARABELAS, A.J. (2011) Removal of pesticides from water by NF and RO membranes - A review. *Desalination*, v. 287, p. 255-265.
- PPDB - PESTICIDE PROPERTIES DATABASE. (2013) The Pesticide Properties Data Base (PPDB) developed by the Agriculture & Environment Research Unit (AERU). University of Hertfordshire, funded by UK national sources and through EU-funded projects, 2006-2013. Disponível em: <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/index2.htm>>. Acesso em: 02 abr. 2016.
- SCHNEIDER, R.P. & TSUTIYA, M.T. (2001) *Membranas Filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reuso*. São Paulo: ABES.
- SCOTT, K. (1995) *Handbook of industrial membrane*. Elsevier Advanced Technology, 945 p.
- SUBRAMANI, A.; HUANG, X.; HOEK, E.M.V. (2009) Direct observation of bacterial deposition onto clean and organic fouled polyamide membranes. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 336, p. 13-20.

TAYLOR, J.S. & WIESNER, M. (1999) Membranes. In: R.D. LETTERMAN (Technical Editor). *Water quality and treatment: a handbook of community water supplies*. 5th Edition. American Water Works Association. USA. McGraw-Hill, Inc. p. 629-699.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. (2001) *Method 531.2. Measurement of N-Methylcarbamoyloximes and NMethylcarbamates in water by direct aqueous injection HPLC with postcolumn derivatization. Revision 1.0*. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-06/documents/epa-531.2.pdf>>. Acesso em: 02 abr. 2016.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. (2009) *Basic Information about Carbofuran in Drinking Water*. Disponível em: <<https://oaspub.epa.gov/tdb/pages/contaminant/contaminantOverview.do;jsessionid=vCf3Rx3LsT4IjdWw8bhWnfgPgPPGLp3p66YxIX2mQfhtv4TYbzTs!950192509?contaminantId=10023>>. Acesso em: 02 abr. 2016.

VEIGA, M.M.; SILVA, D.M.; VEIGA, L.B.E.; FARIA, M.V.C. (2006) Análise da contaminação dos sistemas hídricos por agrotóxicos numa pequena comunidade rural do Sudeste do Brasil. *Caderno Saúde Pública*, v. 22, n. 11, p. 2391-2399.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. (2004) *Carbofuran in Drinking-water*: Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. Geneva: WHO. 7 p.

XU, P. & DREWES, J.E. (2006) Viability of nanofiltration and ultra-low pressure reverse osmosis membranes for multi-beneficial use of methane produced water. *Separation and Purification Technology*, v. 52, n. 1, p. 67-76.

XU, P.; DREWES, J. E.; KIM, T.U.; BELLONA, C.; AMY, G. (2006) Effect of membrane fouling on transport of organic contaminants in NF/RO membrane applications. *Journal of Membrane Science*, v. 279, n. 1-2, p. 165-175.

XU, P.; DREWES, J.E.; BELLONA, C.; AMY, G.; KIM, T.; ADAM, M.; HEBERER, T. (2005) Rejection of emerging organic micropollutants in nanofiltration-reverse osmosis membrane applications. *Water Environment Research*, v. 77, n. 1, p. 40-48.

ZHANG, Y.; VAN DER BRUGGEN, B.; CHEN, G.; BRAEKEN, L.; VANDECASTEELE, C. (2004) Removal of pesticides by nanofiltration: effect of the water matrix. *Separation and Purification Technology*, v. 38, n. 2, p. 163-172.