

I-123 - IDENTIFICAÇÃO DE CLORPIRIFÓS EM MATRIZ AQUOSA E AVALIAÇÃO DA SUA RETENÇÃO NA DESTILAÇÃO POR MEMBRANA

Ramatisa Ladeia Ramos⁽¹⁾

Engenheira Ambiental pela Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP). Pós-graduada em gestão ambiental pela Faculdade Vale do Cricaré (FVC) e especialista em Engenharia de Segurança do Trabalho pela Faculdade de Engenharia de Minas Gerais (FEAMIG). Mestre em saneamento, meio ambiente e recursos hídricos pela Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

Yuri Abner Rocha Lebron

Técnico em alimentos pela Universidade Federal de Viçosa (UFV) e graduando em Engenharia Química pela Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais (PUC-Minas).

Victor Rezende Moreira

Graduando em Engenharia Química pela PUC-Minas.

Lucilaine Valéria de Souza Santos

Graduação em Química, mestrado e doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela UFMG. Atua na gerência dos Laboratórios de Análises Instrumental do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental/UFMG.

Míriam Cristina Santos Amaral

Engenheira química pela UFMG. Mestre e doutora em Meio Ambiente pelo Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da UFMG. Professora adjunta do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG.

Endereço⁽¹⁾: Avenida Antônio Carlos, 6627, Bloco 1, Sala 4619 - Pampulha - Belo Horizonte - MG - CEP: 31270-901 - Brasil - Tel: (31) 3409-1882 - e-mail: lramos.eng@gmail.com

RESUMO

A crescente preocupação dos efeitos adversos à saúde humana dos poluentes emergentes na água potável, como o inseticida organofosforado clorpirifós, torna relevante os estudos de novas tecnologias alternativas de tratamento de água e de identificação desses compostos nos rios, que estão presentes em concentrações da ordem de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$. Assim, esse trabalho avaliou entre três métodos diferentes de eluição o melhor grau de recuperação do clorpirifós na água via extração em fase sólida (EFS), utilizando o metanol, diclorometano e acetonitrila como solventes. Também foi estudado a performance da destilação por membrana de contato direto (DMCD) na retenção do composto de interesse em uma água superficial real fortificada com duas temperaturas diferentes de operação da alimentação (50°C e 60°C). Para o analito em questão, o método mais efetivo de eluição foi o que usou a acetonitrila como solvente, apresentando um maior grau de recuperação para o clorpirifós. Já na DMCD, para ambas temperaturas estudadas os valores de remoção desse organofosforado foram superiores a 99%, porém o fluxo na temperatura de 60°C foi maior e mais estável ao longo de todo o teste, sendo essa a temperatura mais indicada para operação da alimentação do sistema.

PALAVRAS-CHAVE: Poluentes emergentes, Clorpirifós, Eluição, Água, Destilação por membrana.

INTRODUÇÃO

A detecção de vários tipos de resíduos de agrotóxicos em águas naturais, como o clorpirifós, é motivo de grande preocupação na geração de água potável devido aos danos que podem causar à saúde humana. O clorpirifós é um inseticida da classe dos organofosforados que inibe a transmissão dos receptores do sistema nervoso e é utilizado para controlar vários tipos de insetos em alguns cultivos de cereais, algodão, frutas, legumes, estufas de plantas ornamentais e é muito eficaz no controle de algumas pragas como mosquitos, formigas, moscas e térmitas (EPA, 2016). É um composto tóxico, sendo que ao uso deste químico já foi atribuído efeitos neurológicos, atrasos e problemas no desenvolvimento de crianças, assim como problemas no sistema autoimune (RUIZ, 2017).

A caracterização desse tipo de poluente orgânico nas águas superficiais não é simples, devido às grandes variações nos níveis de elementos químicos em ambientes hídricos e a baixa concentração do poluente

(SEGURA et al., 2016). É necessário, metodologias muito sensíveis para detectá-lo, sendo a escolha do método de pré-concentração apropriado e a técnica analítica cruciais para obter resultados satisfatórios. A máxima concentração identificada e relatada pela Avaliação da Qualidade da Água (NAWQA) do Serviço Geológico dos Estados Unidos para o clorpirifós dissolvido em água foi de $0,4 \mu\text{g L}^{-1}$ (EPA, 2016) e a Portaria N° 2914 do Ministério da Saúde do Brasil estabelece o limite máximo, que representa risco à saúde humana, de padrão de potabilidade na água para o clorpirifós igual a de $30 \mu\text{g L}^{-1}$ (MS, 2011).

Além do uso de métodos confiáveis para caracterizar esse composto nas águas naturais, a ineficiência dos sistemas convencionais de tratamento da água para remover os micropoluentes (KARABELAS e PLAKAS, 2011), como esse inseticida, justifica o estudo de novas tecnologias no tratamento de água. Assim, os processos de separação por membranas (PSM), em especial a destilação assistida por membrana de contato direto (DMCD), que produz água de alta qualidade, é um sistema estável e robusto que pode ser analisado para o tratamento de água contaminada com poluentes emergentes. A DCMD é a técnica mais antiga e mais utilizada da destilação por membrana, tendo fases líquidas em contato direto com ambos os lados da membrana microporosa hidrofóbica, onde há transferência simultânea de calor e massa determinada pelo fluxo de calor e coeficientes de transferência nos lados de alimentação e permeado (ASHOOR et al., 2016).

A temperatura de operação é um dos principais fatores que afetam o sistema. O uso de temperaturas de operação mais alta é preferível para um aumento na transferência de massa, pois aumenta a diferença de pressão de vapor entre as fases e, conseqüentemente, o fluxo de permeado será maior e menos provável a formação de biofilme. No entanto, existe sempre um limiar para a temperatura da alimentação devido à pressão de entrada de líquido (PEL), que é a mínima pressão hidrostática transmembrana requerida que supere as forças hidrofóbicas e o líquido penetre nos poros da membrana. Outro fenômeno observado, que também é afetado pela temperatura é a polarização de temperatura, ou seja, um acréscimo na diferença de temperatura além de aumentar a transferência de massa, aumenta também a taxa de transferência de calor que resulta em uma redução na diferença de temperatura real entre os dois lados da membrana representando uma fração menor do que o gradiente de temperatura entre os seios das soluções. Com isso, o aumento do efeito de polarização tornará menos significativa a diferença de temperatura no sistema (QTAISHAT e BANAT, 2013).

Nesse sentido, o objetivo desse trabalho foi estudar a performance da DMCD em duas temperaturas diferentes de alimentação (50°C e 60°C) para a retenção do clorpirifós em uma água superficial real fortificada. Já com a finalidade de contribuir com os métodos de caracterização do clorpirifós em água, também foi realizado uma comparação entre três métodos diferentes de eluição para verificar o melhor grau da recuperação do composto de interesse na água via extração em fase sólida (EFS), utilizando o metanol, diclorometano e acetonitrila como solventes.

METODOLOGIA

Água bruta de rio fortificada

Foi realizada uma coleta na adutora de uma estação de tratamento de água (ETA), com a finalidade de verificar a retenção do clorpirifós pelo sistema DMCD. Para tanto, a água do rio, foi fortificada na concentração de 1 mg L^{-1} antes de ser submetida à destilação. Vale destacar, que a coleta realizada levou em consideração o método de coleta, conservação e armazenamento da NBR 9898 para análise de compostos organofosforados (ABNT, 1987).

Caracterização da água bruta e dos fluxos obtidos durante a operação do sistema

A água bruta do rio foi avaliada pelo pH, condutividade, alcalinidade, sólidos totais, turbidez (turbidímetro Hach 2100AN) e cor (espectrofotômetro Hach DR 2800), segundo o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005). Também foi caracterizado o carbono orgânico total (COT) (Shimadzu TOC-V CNP). Além disso, nos fluxos obtidos durante a operação da unidade DMCD foram quantificados a concentração de clorpirifós (Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectrofotômetro de Massas — CGMS).

Comparação da recuperação do Clorpirifós na água via EFS por diferentes métodos de eluição

Para a extração em fase sólida do clorpirifós em água utilizando o cartucho C₁₈, foram estudados três métodos de eluição diferentes comparando o metanol (WANG et al., 2011), a acetonitrila (PICÓ et al., 2007) e o diclorometano (EPA, 1998) como eluentes. Assim, adicionou-se 1 mg de clorpirifós em 1 L de água ultrapura, sendo que a extração e o condicionamento dos cartuchos foram realizados de acordo com cada método investigado. A Tabela 1 descreve os métodos de extração utilizados. Após a extração, o eluato foi transferido para vials de 1,5 mL e diluídos 1,5 vezes. As condições operacionais empregadas na cromatografia gasosa (CG) foram as recomendadas pela EPA 8081 (EPA, 2007).

Tabela 1: Descrição do método de extração.

Eluente do método	Meio de extração	Condicionamento	Extração	Eluição
Metanol	C ₁₈	5 mL metanol + 5 mL de água ultrapura	1 L de amostra filtrar sobre vácuo	2 vezes 1 mL metanol
Acetonitrila	C ₁₈	5 mL acetonitrila + 5 mL de água ultrapura	1 L de amostra filtrar sobre vácuo	2 vezes 1 mL acetonitrila
Diclorometano	C ₁₈	10 mL diclorometano + 5 mL acetonitrila + 10 mL metanol + 10 mL de água ultrapura	1 L de amostra filtrar sobre vácuo	1,5 mL diclorometano + 0,5 mL acetonitrila

Avaliação do sistema DMCD

Os ensaios de DMCD para verificar a melhor condição operacional de temperatura da alimentação para retenção do composto de interesse foram realizados em uma unidade de bancada, com uma célula de copolímero acetal natural fabricada pela Sterlitech Corp., com área de filtração igual a 0,0042 m². A Figura 1 mostra o diagrama esquemático do sistema e na Tabela 2 pode-se verificar as características da membrana usada na unidade. As temperaturas avaliadas foram 50°C e 60°C.

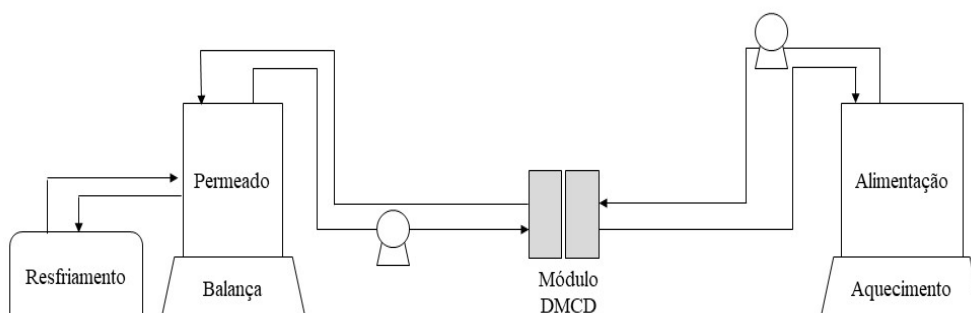


Figura 1: Diagrama esquemático do sistema.

Tabela 2: Características da membrana.

Membrana	Fornecedor	Material	Tamanho de poro	Porosidade	PEL	Ponto de Bolha
PTFE 023005	Sterlitech Corp.	PTFE	0,2µm	60-80%	>14,5 psi	>10 psi

Os volumes iniciais foram iguais a 1,5 L para a alimentação (água bruta fortificada) e para a água destilada, que o permeado foi incorporado. Nos experimentos houve monitoramento da massa de permeado e das temperaturas, a cada 15 minutos, e da condutividade e pH das correntes, a cada 30 minutos. O fluxo de permeado foi calculado com base na Equação 1.

$$J_p = \frac{m_2 - m_1}{(t_2 - t_1) \times A_m} \quad \text{Equação (1)}$$

Onde: J_p é o fluxo de permeado ($\text{Kg m}^{-2} \text{h}^{-1}$); t_1 - t_2 o tempo (h); m_2 - m_1 a massa de permeado gerado entre os tempos t_1 e t_2 (Kg); A_m área da membrana (m^2).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Determinação do grau de recuperação para o Clorpirifós via EFS em diferentes métodos de eluição

A curva padrão para o composto em questão apresentou, por meio da regressão linear, coeficiente $R^2 > 0,99$, o que garantiu precisão aos valores determinados. O grau de recuperação do clorpirifós foi determinado ao comparar sua concentração antes e após o processo de extração e os resultados estão nas Tabelas 3, 4 e 5.

Tabela 3: Valores de concentração e grau de recuperação (%) referentes ao método metanol acompanhados das estatísticas de desvio padrão, média e coeficiente de variação (%RSD).

Amostra	Tempo de Retenção (min)	Área	Altura	Concentração (mg L^{-1})	Grau de Recuperação
A23	20,673	6428294	1505538	661,60369	99,24%
A24	20,696	6188830	1516464	637,03752	95,56%
A25	20,724	8103949	1778222	833,50605	125,03%
A26	20,708	7418407	1700429	763,17756	114,48%
A27	20,723	8114197	1752943	834,55738	125,18%
Média	20,704	7250735,4	1650719,2	745,97644	111,90%
Máximo	20,724	8114197	1778222	834,55738	125,18%
Mínimo	20,673	6188830	1505538	637,03752	95,56%
Desvio	0,0212	909080,0408	130651,993	93,260848	13,99%
%RSD	0,10%	12,54%	7,91%	12,50%	12,50%

Tabela 4: Valores de concentração e grau de recuperação (%) referentes ao método acetonitrila acompanhados das estatísticas de desvio padrão, média e coeficiente de variação (%RSD).

Amostra	Tempo de Retenção (min)	Área	Altura	Concentração (mg L ⁻¹)	Grau de Recuperação
A28	20,727	8952552	1851018	920,56267	138,08%
A29	20,736	8520689	1759558	876,25864	131,44%
A30	20,732	8596505	1825563	884,03647	132,61%
A31	20,729	7880852	1717221	810,61894	121,59%
A32	20,738	8243931	1744152	847,86655	127,18%
Média	20,7324	8438905,8	1779502,4	867,868654	130,18%
Máximo	20,738	8952552	1851018	920,56267	138,08%
Mínimo	20,727	7880852	1717221	810,61894	121,59%
Desvio	0,004615192	401496,4616	56485,53481	41,188783	6,18%
%RSD	0,02%	4,76%	3,17%	4,75%	4,75%

Tabela 5: Valores de concentração e grau de recuperação (%) referentes ao método diclorometano acompanhados das estatísticas de desvio padrão, média e coeficiente de variação (%RSD).

Amostra	Tempo de Retenção (min)	Área	Altura	Concentração (mg L ⁻¹)	Grau de Recuperação
A33	20,738	9019999	1890188	927,48194	139,12%
A34	20,726	7772607	1691366	799,51429	119,93%
A35	20,718	7175424	1665955	738,25038	110,74%
A36	20,728	7337849	1650213	754,91326	113,24%
A37	20,718	7889063	1755474	811,46129	121,72%
Média	20,7256	7838988,4	1730639,2	806,324232	120,95%
Máximo	20,738	9019999	1890188	927,48194	139,12%
Mínimo	20,718	7175424	1650213	738,25038	110,74%
Desvio	0,008294577	723387,587	97810,26338	74,21100365	11,13%
%RSD	0,04%	9,23%	5,65%	9,20%	9,20%

A média para os três métodos apresentaram valores superiores a 100%, sendo o maior valor para o método da acetonitrila (130,18%) e o menor para o do metanol (111,90%). Os valores acima de 100% são indicativos de possíveis resíduos do analito nos materiais empregados na etapa de extração (DONATO et al., 2015). PICÓ et al. (2007) também trabalhou com esses três solventes na eluição de pesticidas organofosforados em matriz aquosa e obteve valores de grau de recuperação um pouco inferior aos encontrados, variando entre 85% a 119%. Dentre os métodos, aquele que apresentou menor coeficiente de variação (%RSD) foi o que utilizou a acetonitrila como solvente, 4,75%, seguido do diclorometano e por fim o metanol, 11,13% e 12,50%, respectivamente. Os valores foram considerados aceitáveis e garantiram a precisão dos métodos de extração avaliados.

Além disso, ao avaliar o tempo de retenção observou-se um baixo desvio relativo para os três métodos (<0,10%), sendo este valor um bom indicativo da reprodutibilidade do método empregado no CG (DONATO et al., 2015). Assim, para o analito em questão o método mais efetivo de eluição foi o que utilizou acetonitrila como solvente. Apesar do clorpirifós ser um pesticida não iônico e de baixa solubilidade em água ($\log K_{ow} =$

4,96) (PIASAROLO et al., 2008), por se tratar de uma matriz aquosa (solução polar), o bom desempenho da acetonitrila, que é um solvente polar, é justificado (JARDIM, 2010). Além disso, os baixos valores de desvios e coeficientes de variação ligado ao alto valor do coeficiente de correlação (R^2) da curva padrão levaram a uma grande confiabilidade dos dados. Uma boa reprodutibilidade, também foi observada quanto ao tempo de retenção do analito, apresentando um desvio pequeno e aumentando a confiabilidade do programa de temperatura empregado.

Qualidade da água bruta

As características da água bruta do rio utilizada na alimentação do sistema DMCD estão descritas na Tabela 6.

Tabela 6: Caracterização físico química da água bruta utilizada.

Amostra	pH	Conduct. ($\mu\text{S cm}^{-2}$)	Turb. (NTU)	Cor real (mg Pt-Co L^{-1})	ST (mg L^{-1})	SST (mg L^{-1})	COT (mg L^{-1})	Alcalinidade (mgCaCO ₃ L^{-1})
Água Bruta	6,58	108,5	8,09	< l.d.	72	11	2,09	22,3

Os valores de pH, turbidez e cor real estão dentro dos limites estabelecidos pela Resolução 357/2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) para rios classe I e II, onde o consumo humano de água é permitido depois de um tratamento simples ou convencional.

Performance da DMCD na retenção do clorpirifós

A Figura 2 apresenta o fluxo experimental e a condutividade do permeado ao longo dos testes para os ensaios com temperaturas de alimentação de 50°C e 60°C, respectivamente, operados até uma taxa de recuperação de aproximadamente 40%.

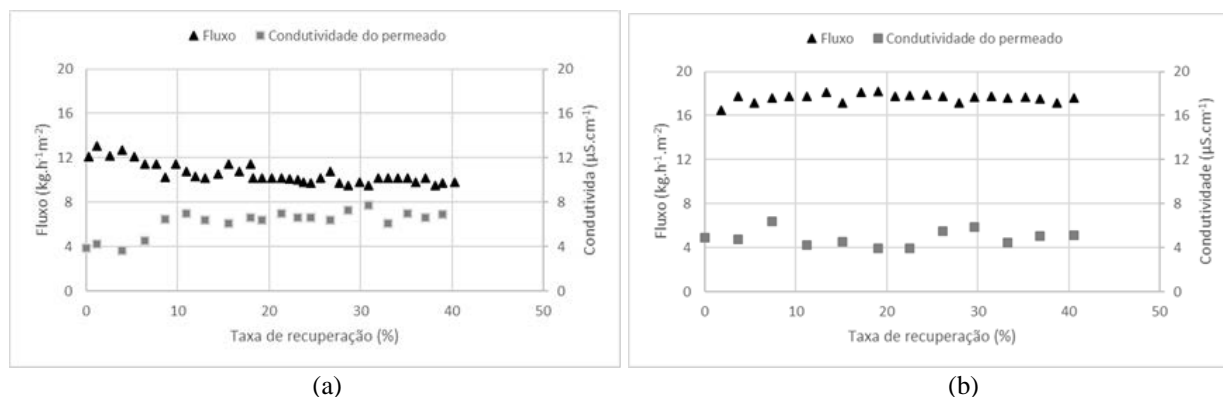


Figura 2: Fluxo e condutividade do permeado em função da taxa recuperação para os testes de T = 50°C (a) e de T = 60°C (b).

Como esperado, o aumento na temperatura aumentou o fluxo médio de permeado não linearmente (YUNA et al., 2006). Além disso, o valor de condutividade em ambos os testes foi mantido abaixo de 8 $\mu\text{S cm}^{-1}$, indicando que em nenhum desses casos o fenômeno de molhamento foi observado. O ensaio da temperatura de 60°C apresentou um fluxo mais estável e sem decaimento ao longo do tempo, confirmando a robustez da DM. Contudo, ao avaliar o efeito da temperatura no desempenho da DMCD, a qualidade do permeado, também deve ser levada em consideração. A Tabela 7 apresenta as concentrações do clorpirifós na alimentação e no permeado, assim como, a porcentagem de remoção desse composto para ambos os testes.

Tabela 7: Concentração de clorpirifós nas correntes produzidas na DMCD.

Amostra	Concentração de clorpirifós ($\mu\text{g L}^{-1}$) T = 50°C	Concentração de clorpirifós ($\mu\text{g L}^{-1}$) T = 60°C
Alimentação	332.79	627.39
Permeado	2.23	2.87
Eficiência de remoção (%)	99.33	99.54

Como foi utilizado uma versão comercializada emulsionável para fortificar a água bruta do rio a concentração do clorpirifós em ambas alimentações não foi de 1 mg L⁻¹, devido à baixa solubilidade do composto em água. Quanto a eficiência de remoção desse organofosforado por essa tecnologia de membrana, em ambas temperaturas foi superior a 99%. As taxas de rejeição na DM para compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis variaram muito de um composto para outro, diferente da rejeição teórica de 100% para solutos não voláteis. Essa alta retenção do clorpirifós ocorreu provavelmente devido a sua alta hidrofobicidade e média volatilidade (WIJEKON et al., 2014; SALLS et al., 2018).

CONCLUSÃO

Com o objetivo de contribuir com os métodos de caracterização do clorpirifós em matriz aquosa, foi realizado uma comparação entre três métodos diferentes de eluição para verificar o melhor grau da recuperação desse inseticida via EFS, utilizando o metanol, diclorometano e acetonitrila como solventes. O método mais eficaz foi o que utilizou a acetonitrila, apresentando um maior grau de recuperação (130,18%), baixos valores de desvio e coeficiente de variação (4,75%), além do ao alto valor do coeficiente de correlação ($R^2 > 0,99$) da curva padrão.

Com relação ao estudo experimental conduzido para investigar a influência do parâmetro operacional da temperatura de alimentação no desempenho do processo DMCD na remoção desse organofosforado com volatilidade moderada nas águas superficiais, observou-se uma taxa de retenção do clorpirifós superior a 99% para as temperaturas de 50°C e 60°C. Contudo, o fluxo na temperatura de 60°C foi maior e mais estável ao longo de todo o teste, sendo essa a temperatura de operação recomendada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ASHOOR, B.B.; MANSOUR, S.; GIWA, A.; DUFOUR, V.; HASAN, S.W. Principles and applications of direct contact membrane distillation (DCMD): A comprehensive review. *Desalination* 398, 222–246 p., 2016.
2. APHA. Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association, Washington, DC, v. 1268, 2005.
3. DONATO, F. F.; MARTINS, M. L.; MUNARETTO, J. S.; PRESTES, O. D.; ADAIME, M. B.; ZANELLA, R. Development of a Multiresidue Method for Pesticide Analysis in Drinking Water by Solid Phase Extraction and Determination by Gas and Liquid Chromatography with Triple Quadrupole Tandem Mass Spectrometry. *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 26, Nº10, 2077-2087 p., 2015.
4. JARDIM, I. C. S. F. Extração em Fase Sólida: Fundamentos Teóricos e Novas Estratégias para Preparação de Fases Sólidas. *Scientia Chromatographica* Vol. 2, Nº1, 13-25 p., 2010.
5. KARABELAS, A.; PLAKAS, K. Membrane Treatment of Potable Water for Pesticides Removal. Herbicides, Theory and Applications. ISBN 978-953-307-975-2. InTech, China, 369-408 p., 2011.
6. MINISTÉRIO DA SAÚDE (MS). Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011: Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Disponível em: <http://site.sabesp.com.br/uploads/file/asabesp_doctos/kit_arsesp_portaria2914.pdf>. Acesso: 30 set. 18.
7. PIASAROLO, L.; RIGITANO, R. L. O.; GUERREIRO, M. C. Influência da polaridade de pesticidas não-iônicos sobre sua sorção em um latossolo. *Ciênc. Agrotec.*, Vol.32, Nº 6, 2008.
8. PICÓ, Y.; FERNÁNDEZ, M.; RUIZ, M. J.; FONT, G. Current trends in solid-phase-based extraction techniques for the determination of pesticides in food and environment. *J. Biochem. Biophys. Methods* 70, 117–131 p., 2007.

9. QTAISHAT, M. R.; BANAT, F. Desalination by solar powered membrane distillation systems. *Desalination* 308, 186–197 p., 2013.
10. RUIZ, L. M. Exploring the Harmful Health Effects of Chlorpyrifos on Children: An Argument for Policy Reform. Master theses. University of San Francisco, 5 – 77 p., 2017.
11. SALLS, K. A.; WONB, D.; KOLODZIEJB, E. P.; CHILDRESSD, A. E.; HIIBELE, S. R. Evaluation of semi-volatile contaminant transport in a novel, gas-tight direct contact membrane distillation system. *Desalination*, 427, 35-41 p., 2018.
12. SEGURA, F. R.; NUNES, E. A.; PANIZ, F. P.; PAULELLI, A. C. C.; RODRIGUES, G. B.; BRAGA, G. U. L.; FILHO, W. R. P.; JUNIOR, F. B.; CERCHIARO, G.; SILVA, F. F.; BATISTA, B. L. Potential risks of the residue from Samarco's mine dam burst (Bento Rodrigues, Brazil). *Environmental Pollution*, 1 – 13 p., 2016.
13. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). Chlorpyrifos Drinking Water Assessment for Registration Review. Washington, USA, April, 2016.
14. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). Method 3535A: solid-phase extraction (SPE). United States, January 1998. 1-19 p. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-06/documents/epa-3535a.pdf>>. Acesso em: 02 agos. 2017.
15. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). Method 8081B: Organochlorine pesticides by gas chromatography. United States, February 2007. 1-57 p. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/8081b.pdf>>. Acesso em: 02 agos. 2017.
16. YUNA, Y.; MAB, R.; ZHANG, W.; FANEC, A.G.; LIA, J. Direct contact membrane distillation mechanism for high concentration NaCl solutions. *Desalination*, v. 199, 251262p., 2006.
17. WANG, C.; SHI, H; ADAMS, C. D.; GAMAGEDARA, S.; STAYTON, I.; TIMMONS, T.; MA, Y. Investigation of pharmaceuticals in Missouri natural and drinking water using high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Water Research* 45, 1818 - 1828 p., 2011.
18. WIJEKOON, K. C.; HAI, F. I.; KANG, J.; PRICE, W. E.; CATH, T. Y.; NGHIEM; L. D. Rejection and fate of trace organic compounds (TrOCs) during membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, 453, 636–642 p., 2014.