

## II-107 – ULTRAFILTRAÇÃO DE FÁRMACOS E LAS POR MEMBRANAS DE FIBRA OCA

**Luciana de Melo Pirete<sup>(1)</sup>**

Engenheira Ambiental e Mestre em Qualidade Ambiental pela Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais. Doutoranda em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP).

**Sueli Moura Bertolino<sup>(2)</sup>**

Bacharel e licenciada em Química pela Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais. Mestre em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Ouro Preto, MG. Doutora em Engenharia de Materiais pela Rede Temática em Engenharia dos Materiais - UFOP - CETEC - UEMG, Universidade Federal de Ouro Preto.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Av. Trabalhador São Carlense, 400 - Centro – São Carlos – São Paulo - CEP: 13566-590 - Brasil - Tel: +55 (34) 99123-4043 - e-mail: [lucianampirete@gmail.com](mailto:lucianampirete@gmail.com)

### RESUMO

Dentro da complexidade da composição dos efluentes, os detergentes e os fármacos são os poluentes emergentes que mais se destacam em função do seu uso generalizado. No entanto, o seu tratamento inadequado em estações de esgoto pode comprometer a qualidade da água do corpo receptor, por meio das alterações dos parâmetros físico-químicos e biológicos. Esta problemática fundamenta a necessidade da busca de abordagens para a sua degradação completa, nas quais destaca-se o sistema de filtração por membranas por proporcionar a política de reúso, adsorção dos tóxicos e consequentemente, menor possibilidade da formação de subprodutos. Assim, objetivou-se neste trabalho avaliar a retenção do surfactante alquilbenzeno linear sulfonado e dos fármacos, cafeína e diclofenaco de sódio, por sistemas de membranas submersas de ultrafiltração. O reator foi construído em escala piloto com membranas de 10kDa, assimétrica e de material PVDF. Para a avaliação da eficiência de retenção, foi adotada a influência da pressão do sistema e concentração inicial dos poluentes como variáveis iniciais, seguida pela quantificação do permeado como variável resposta. Para tal fim, o trabalho foi desenvolvido por meio de ensaios de filtrações de efluente sintético contendo LAS, cafeína e diclofenaco e a quantificação foi feita por cromatografia líquida. Foram obtidas eficiências de remoções de 60% 22% e 4% de concentração de LAS, diclofenaco e cafeína, respectivamente. Com isso, pôde-se verificar que a concentração crítica micelar do LAS contribuiu para a adsorção, enquanto que os fármacos obtiveram menor eficiência devido ao menor tamanho molecular.

**PALAVRAS-CHAVE:** Ultrafiltração, LAS, Reator de Membranas Submersas

### INTRODUÇÃO

O aumento da produção e consumo de detergentes e fármacos tem fundamentado a necessidade de estudo em relação a sua degradação em esgotos, especialmente devido a carência de legislações de monitoramento e pelo potencial de causar impactos adversos em corpos d'água.

A ocorrência destes contaminantes em efluentes sanitários se dá a partir do descarte de medicamentos e do uso cotidiano de detergentes sintéticos. Estes compostos não são totalmente removidos em estações municipais de tratamento de esgoto, devido à complexidade de quantificação e de tecnologias terciárias para degradação completa. Com isso, estes são lançados *in natura* ou parcialmente removidos em corpos receptores, comprometendo a qualidade da água por meio das alterações dos parâmetros físico, químico e biológicos (LECHUGA, 2016).

Da constituição dos detergentes sintéticos predomina-se o surfactante aniônico alquilbenzeno linear sulfonado (LAS). Este composto é anfipático, cadeias alquílicas apolares e sulfônicos polares. Esta estrutura confere maior interação entre as moléculas em solução e contribui na formação de espumas. Além disso, o LAS apresenta a formação de micelas que são estruturas formadas por agregados de monômeros; tal processo é conhecido como concentração crítica micelar (CMC) que também é uma especificidade. A CMC promove a redução da tensão superficial da interface água/ar, pois as caldas apolares não interagem uniformemente com a

massa líquida, portanto, sua presença em ambiente aquático pode causar um desequilíbrio na disponibilidade de oxigênio dissolvido para meio aquático e ecossistema inserido (JÖNSSON et al., 2000).

A concentração média de LAS encontrada em efluentes domésticos varia de 14,0 mg/L a 27,0 mg/L e em efluentes industriais aproximadamente 50,0 mg/L (CIABATTIA, 2009). Segundo os padrões de classificação das águas, a Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005 estabelece 0,5 mg/L de substâncias tensoativas com o azul de metileno (MBAS), para águas doces de classe 2; 0,2 mg/L MBAS para águas salinas de classe 1 e 0,2 mg/L LAS para águas salobras de classe 1.

Além disso, os fármacos também são considerados poluentes emergentes em esgotos sanitários, movido a ausência de legislação específica e pelo seu consumo crescente. Eles são encontrados na faixa de nanogramas e apresentam potencial risco à fauna aquática mesmo a concentrações baixas. Schweiger et al., (2004) obtiveram níveis de toxicidade aguda nas concentrações de 5,0 µg/L de anti-inflamatórios a partir de testes histopatológicos e de toxicidade crônica em espécies *Ceriodaphnia dubia* e peixes zebra com 1,0 mg/L e 4,0 mg/L, respectivamente. Deste grupo, se destacam a cafeína e diclofenaco, por serem considerados indicadores dos demais fármacos em lançamentos de efluentes. Por estas razões e por meio dos impactos adversos, as abordagens de estudos da remoção destes fármacos e do LAS são fundamentais.

No Brasil, as estações convencionais de tratamento de esgotos adotam os reatores anaeróbios de fluxo ascendente combinados com flotação, contudo, a injeção de ar no efluente na presença de surfactantes e fármacos gera formação de espumas sobre o meio. A presença desta é de difícil remoção e passivo de subprodutos recalcitrantes, quando reagidos com anti-tensiômetros. Além disso, a espuma formada quando lançada em corpos receptores contribui para o maior carreamento de sólidos suspensos, podendo aumentar a turbidez e reduzir a infiltração de luz no meio aquático (CIABATTIA, 2009).

Com isso, estudos de tecnologias para degradação destes tóxicos se fazem necessários. Destes, destaca-se a filtração por sistemas de membranas que oferece diversos atributos no tratamentos de efluentes, tais como a alternativa de reuso da água, eficiência na retenção físico-química de contaminantes com baixos pesos moleculares e com alta recalcitrância (SPERLING, V. 2016).

Uma das alternativas da implantação de sistemas de membranas é mediante a ultrafiltração a partir de interações eletrostáticas do soluto com as superfícies das membranas; tal tecnologia se mostra eficiente tanto pela otimização de operação quanto pela viabilidade energética de manutenção. Em vista disto, o trabalho teve como principal objetivo avaliar a eficiência de retenção da cafeína, diclofenaco e LAS por ultrafiltração de membranas submersas em escala piloto.

## MATERIAIS E MÉTODOS

As filtrações foram feitas em amostras de efluente sintético (Tabela 1) simulando a concentração de um esgoto doméstico com concentrações de LAS de 5,0 a 15 mg/L, diclofenaco de sódio de 5,0 a 15,0 mg/L e cafeína de 5,0 a 10,0 mg/L. Estas concentrações foram selecionadas segundo a literatura, além da variação da pressão de 0 a 5,0 psi que foram adotadas segundo a capacidade máxima de fábrica das membranas.

**Tabela 1: Composição do efluente sintético.**

Componente	Concentração mg/L
Peptona	48,0
Extrato de carne	66,0
Ureia	18,0
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	28,0
NaCl	7,0
CaCl <sub>2</sub> . 2 H <sub>2</sub> O	4,0
Mg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . 7H <sub>2</sub> O	2,0

As membranas utilizadas foram comerciais de material polimérico fluoreto de polivinilideno (PVDF) de ultrafiltração fibra oca. A geometria da membrana é assimétrica, com baixa porosidade, diâmetro de corte de 10kDa e sob módulo por bombeamento até 6,0 psi. O reator (Figura 1) foi construído em PVC e acrílico com 1,20 m de altura e volume total de 0,128 m<sup>3</sup> com tempo de detenção hidráulica de 2 horas.

O aparato experimental foi montado como uma estrutura piloto de escala real com a capacidade de tratamento tanto para efluentes sintéticos quanto para os reais pós-tratamento reator UASB.

A quantificação do permeado após os ensaios de ultrafiltração foi realizada pelo método HPLC UV 392 nm (DUARTE et al, 2006), enquanto que a eficiência de retenção foi calculada com estas variáveis respostas segundo a Equação 1.

$$R (\%) = 1 - C_p/C_r \times 100 \quad \text{equação (1)}$$

Onde,

C<sub>p</sub>: Concentração do permeado (mg) C<sub>r</sub>: Concentração do retido ou inicial (mg)

## PLANEJAMENTO ESTATÍSTICO

As faixas máximas de eficiência de trabalho para cada contaminante foram determinadas pelo planejamento fatorial do programa Statistica 10 (StatSoftInc, 2015, USA).

A metodologia dos dados de filtração em efluente sintético foi baseada no delineamento fatorial 2<sup>k</sup> no qual foram levados em consideração 4 fatores e 2 níveis. Para este delineamento, os fatores foram os seguintes: pressão, LAS, diclofenaco de sódio e cafeína, denotados como X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub> e X<sub>4</sub> respectivamente.

A variação da pressão em todos os ensaios foi determinada segundo a capacidade máxima operacional das membranas, enquanto que as concentrações dos compostos foram previamente definidas, de acordo com a literatura, em 5,0 e 15,0 mg L<sup>-1</sup> de LAS e 10,0 a 15,0 mg L<sup>-1</sup> de diclofenaco de sódio e 5,0 a 10,0 mg L<sup>-1</sup> de cafeína (GUSMÃO et al., 2007; MAINTIGUER et al., 2013).

A equação empírica de segunda ordem foi utilizada para descrever a resposta com a superfície de contorno (Y) de acordo com as variáveis independentes como mostra a Equação 2.

$$Y = \alpha_0 + \sum_{i=1}^k \alpha_i X_i + \sum_{i=1}^k \alpha_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j} \alpha_{ij} X_i X_j \quad \text{equação (2)}$$

Onde,

Y: resposta predita; X<sub>i</sub> e X<sub>j</sub> : os parâmetros que influenciam a resposta Y; k : o número de variáveis; α<sub>0</sub> : constante média; α<sub>i</sub> : coeficiente linear; α<sub>ii</sub> : coeficiente quadrático; α<sub>ij</sub> : coeficiente da interação dos parâmetros.

A superfície de resposta e análise dos parâmetros pelo Teste F e ANOVA foram realizados com auxílio do programa *Statistica* 10 (StatSoftInc, 2014, USA), a fim de analisar a influências das variáveis sobre o sistema e encontrar faixas de altas remoções do contaminante a partir de equações de regressão múltipla dos coeficientes significativos do experimento.

## RESULTADOS OBTIDOS

Na Tabela 2 é mostrado o modelo estatístico e os resultados obtidos da eficiência de filtração de LAS em efluente sintético, a partir da concentração inicial de 5,0 a 15,0 mg/L na pressão de 1,0 a 5,0 psi.

**Tabela 2 : Matriz dos resultados de LAS da filtração de efluente sintético.**

Experimentos	Variáveis Codificadas		Variáveis Reais		Resultados
	P	LAS	Pressão (psi)	LAS inicial (mg/L)	Remoção LAS (%)
1	-1,0	-1,0	1,0	5,0	23,84
2	1,0	-1,0	5,0	5,0	26,97
3	-1,0	1,0	1,0	15,0	56,13
4	1,0	1,0	5,0	15,0	81,65
5	-1,0	-1,0	1,0	5,0	45,40
6	1,0	-1,0	5,0	5,0	25,83
7	-1,0	1,0	1,0	15,0	60,32
8	1,0	1,0	5,0	15,0	37,13

Os coeficientes de regressão do modelo estatístico são apresentados na Tabela 3. O coeficiente de correlação  $R^2$  foi de 0,57601, com variabilidade de 57,6% para ajuste dos resultados experimentais.

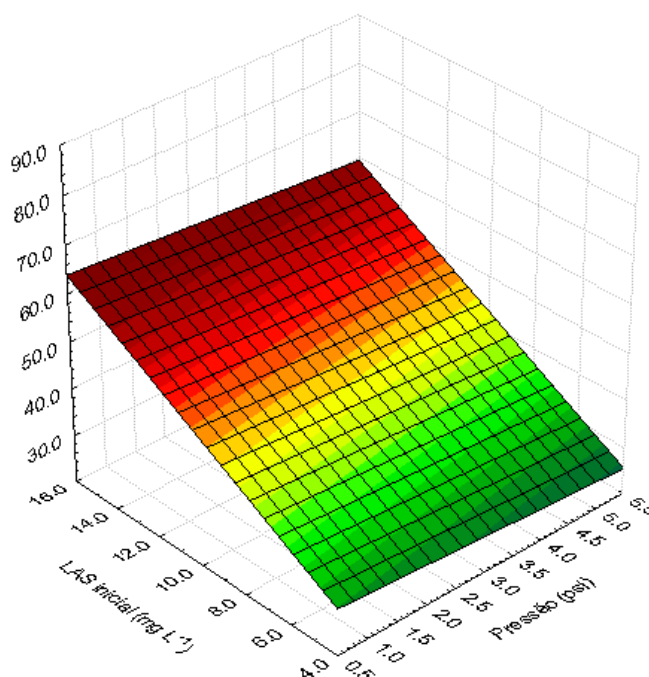
**Tabela 3: Coeficientes de regressão do modelo estatístico.**

Variáveis	Coeficientes	p	-95% Limite inferior	95% Limite superior
Média	44,63250	0,001977	27,4095	61,85548
(1) Pressão	-1,77500	0,788978	-37,9960	30,89597
(2) LAS inicial	14,15750	0,084574	-6,1310	62,76097
1(L)x 2(L)	2,35000	0,724062	-29,7460	39,14597
Var. Dependente Remoção Cafeína (mg/L); R-sqr = 0,5760; 2 Variáveis; 1 Bloco; 10 Experimentos				

Conforme a análise estatística e aplicando a regressão linear múltipla dos dados obteve-se a equação 3 e a Figura 1.

$$Y = 44,63 - 1,77 x_1 + 14,15x_2 + 2,30 x_1.x_2 \quad \text{equação (3)}$$

Sendo Y a variável dependente (remoção de LAS),  $x_1$  a pressão e  $x_2$  a concentração inicial de LAS.



**Figura 1: Faixa de retenção do LAS no efluente sintético.**

Com a variação da concentração de LAS de 5,0 a 15,0 mg/L, diclofenaco de 10,0 a 15,0 mg/L e cafeína de 5,0 a 10,0 mg/L na pressão de 0 a 6 psi. Os resultados da retenção de diclofenaco de sódio são apresentados na Tabela 4 e os coeficientes de regressão são apresentados na Tabela 5. O coeficiente de correlação  $R^2$  é de 0,85896, com variabilidade de 85,8% para ajuste dos resultados experimentais.

**Tabela 4 : Matriz de resultados do diclofenaco de sódio em efluente sintético.**

Experimentos	Variáveis Codificadas		Variáveis Reais		Resultados
	P	DIC	Pressão (psi)	Diclofenaco inicial (mg/L)	Remoção Diclofenaco (%)
1	-1,0	-1,0	1,0	5,0	13,24
2	1,0	-1,0	5,0	5,0	6,10
3	-1,0	-1,0	1,0	5,0	12,77
4	1,0	-1,0	5,0	5,0	15,87
5	-1,0	1,0	1,0	15,0	14,24
6	1,0	1,0	5,0	15,0	8,71
7	-1,0	1,0	1,0	15,0	9,05
8	1,0	1,0	5,0	15,0	26,08

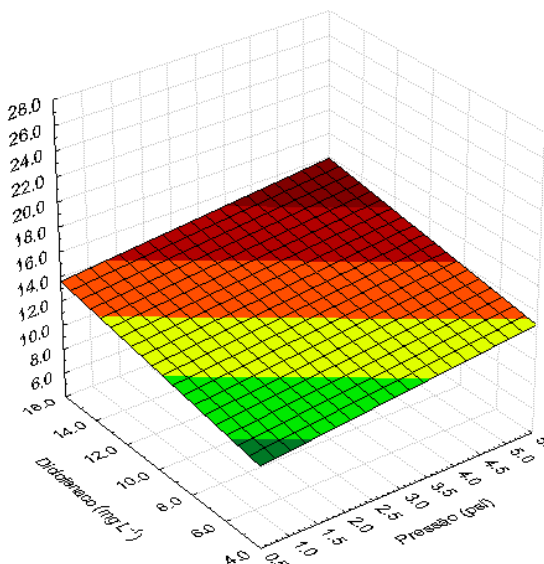
**Tabela 5 : Valores significativos do planejamento experimental.**

Variáveis	Coefficientes	p	-95% Limite inferior	95% Limite superior
Média	15,20917	0,000716	10,71307	19,70527
(1) Pressão	2,90417	0,147368	-3,18387	14,80053
(2) DIC inicial	4,17583	0,048413	-0,64053	17,34387
1(L)x 2(L)	3,71083	0,083716	-1,57053	16,41387
Var. Dependente Remoção Cafeína (mg/L); R-sqr = 0,8589; 2 Variáveis; 1 Bloco; 10 Experimentos				

Conforme a análise estatística e aplicando a regressão linear múltipla dos dados obteve-se a equação 4 e Figura 2.

$$Y = 15,20 + 2,90x_1 + 4,17x_2 + 3,71x_1x_2 \quad \text{equação (4)}$$

Sendo Y a variável dependente (remoção de diclofenaco em %),  $x_1$  a pressão (psi) e  $x_2$  a concentração inicial de diclofenaco (mg/L).



**Figura 2: Faixa de retenção do diclofenaco nos ensaios.**

Com a variação da concentração de LAS de 5,0 a 15,0 mg/L, diclofenaco de 10,0 a 15,0 mg/L e cafeína de 5,0 a 10,0 mg/L na pressão de 0 a 5 psi, os resultados da retenção de cafeína são apresentados na Tabela 6. Os coeficientes de regressão do modelo estatístico são apresentados na Tabela 7. O coeficiente de correlação  $R^2$  é de 0,8555, com variabilidade de 85,5% para ajuste dos resultados experimentais.

**Tabela 6 : Matriz de resultados do ensaio de filtração de cafeína em efluente sintético.**

Experimentos	Variáveis Codificadas		Variáveis Reais		Resultados
	P	CAF	Pressão (psi)	Cafeína inicial (mg/L)	Remoção CAF (%)
1	-1,0	-1,0	1,0	5,0	0,16
2	1,0	1,0	5,0	10,0	5,80
3	-1,0	1,0	1,0	10,0	5,77
4	1,0	-1,0	5,0	5,0	0,95
5	-1,0	1,0	1,0	10,0	4,32
6	1,0	-1,0	5,0	5,0	0,77
7	-1,0	-1,0	1,0	5,0	2,07
8	1,0	1,0	5,0	10,0	3,90

**Tabela 7 : Efeitos significativos dos resultados.**

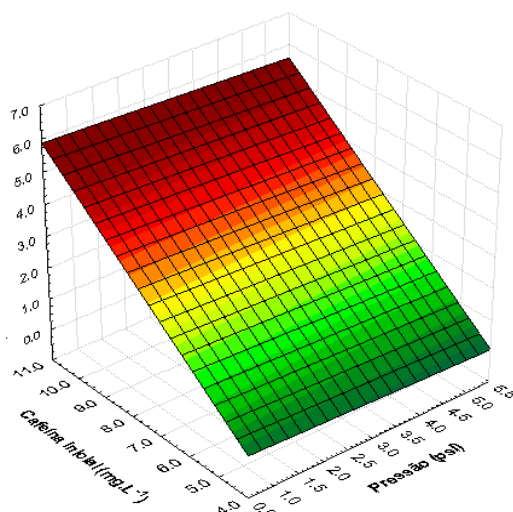
Variáveis	Coefficientes	p	-95% Limite inferior	95% Limite superior
Média	3,236250	0.000138	2,32243	4,160066
(1) Pressão	-0,081250	0,836735	-2,01013	1,685131
(2) CAF inicial	2,248750	0,001002	-2,64987	6,345131
1(L)x 2(L)	0,046250	0,906501	-1,75513	1,940131
Var. Dependente Remoção Cafeína (mg/L); R-sqr = 0,8555; 2 Variáveis; 1 Bloco; 10 Experimentos				

Com a regressão linear múltipla dos dados obteve-se a equação 5 e Figura 3.

$$Y = 3,23 - 0,08 x_1 + 2,24x_2 + 0,04x_1x_2$$

equação (5)

Sendo Y a variável dependente (remoção de cafeína em %),  $x_1$  a pressão (psi) e  $x_2$  a concentração inicial de cafeína (mg/L).



**Figura 3: Faixa de retenção da cafeína na filtração de efluente sintético.**



## ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Com o ajuste pela equação 2, foi possível analisar a influências das variáveis sobre o sistema e encontrar faixas de altas remoções do contaminante a partir de equações de regressão múltipla dos coeficientes significativos do experimento.

Para os ensaios de filtração de LAS, foi obtido 60% de retenção pelas membranas MBR a partir de concentrações na faixa de 14 a 16 mg/L, Tabela 2 e Figura 1. Este resultado corrobora com o trabalho de Fernández, Eva. et al. (2004), onde obtiveram 70% de retenção em membranas de cerâmica a 10 kDa, sob mesmas condições de pressão e concentração.

Na filtração de diclofenaco de sódio, foi obtido 22% de remoção pelas membranas MBR de ultrafiltração, segundo a Figura 2. Este valor pode ser explicado pela diferença de tamanho molecular do diclofenaco em relação aos outros compostos do efluente sintético que competiram na adsorção da membrana hidrofóbica (KOWALSKA et al, 2006).

Em relação a filtração de cafeína, foi obtido 6% de eficiência de retenção, segundo a Figura 3. O baixo valor obtido pode ser explicado pelo tamanho molecular do composto, 194 Da, com o diâmetro de corte da membrana que é de 10kDa. O que torna o composto permeável, a princípio, pelas membranas hidrofóbicas. Sendo que o composto da cafeína é de menor tamanho molecular dos compostos utilizados para a filtração.

## CONCLUSÕES/RECOMENDAÇÕES

As melhores eficiências de remoção foram obtidas para concentrações iniciais maiores dos contaminantes e para a faixa de pressão de 4,0 psi, sendo 60% de retenção de LAS, 16% e 6% de cafeína, respectivamente. Além disso, o material hidrofóbico das membranas auxiliou na retenção do LAS e do diclofenaco, devido a adsorção das caldas apolares de suas estruturas.

O emprego de membranas de ultrafiltração poderia remover boa parte dos compostos recalcitrantes para o tratamento de efluentes o que viabilizaria os custos que são gastos por soluções anti-tensiômetros e demais reagentes, além de ser um sistema mais acessível financeiramente do que os sistemas de nanofiltração e osmose reversa.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BRASIL, Resolução CONAMA n°357, de 17 de março de 2005. Classificação de águas, doces, salobras e salinas do Território Nacional. Publicado no D.O.U.
2. CIABATTIA, I. et al. Demonstration of a treatment system for purification and reuse of laundry wastewater. **Desalination**, Hopkinton, v. 245, n. 1–3, p. 451–459, 15 set. 2009. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916409003580>>. Acesso em: 20 out. 2017.
3. DUARTE, I. C. S. et al. Treatment of linear alkylbenzene sulfonate in a horizontal anaerobic immobilized biomass reactor. **Bioresource Technology**, Barking Essex, v. 101, n. 2, p. 606–612, jan. 2006.
4. FERNÁNDEZ, E. et al. Ceramic membrane ultrafiltration of anionic and nonionic surfactant solutions. **Journal of Membrane Science**, [s.l], v. 246, n. 1, p. 1–6, 1 jan. 2005.
5. JÖNSSON, B. et al. **Surfactants and Polymers in Aqueous Solution**. Chichester, Wiley, 2000.
6. KOWALSKA, I.; MAJEWSKA-NOWAK, K.; KABSCH-KORBUTOWICZ, M. Influence of temperature on anionic surface active agent removal from a water solution by ultrafiltration. **Desalination**, Oxford, v. 198, n. 1–3, p. 124–131, out. 2006.
7. LECHUGA, M. et al. Acute toxicity of anionic and non-ionic surfactants to aquatic organisms. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, Amsterdam, v. 125, p. 1–8, mar. 2016.
8. LETICIA SUÁREZ, M. A. D. Transport mechanisms of detergent ingredients through ultrafiltration membranes. **Separation and Purification Technology**, v. 136, p. 115–122, 2014.
9. MUNGRAY, A. K.; KUMAR, P. Anionic surfactants in treated sewage and sludges: Risk assessment to aquatic and terrestrial environments. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 8, p. 2919–2929, 2008.



10. SCHWEIGER, J; FERLING, H.; MALLOW, U.; WINTERMAYR, H.; NEGELE, R. D. Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac. Part I. histopathological alterations and bioaccumulation in rainbow trout. **Aquatic Toxicology**, Amsterdam v.68, 2004
11. VON SPERLING, M. **Urban Wastewater Treatment in Brazil**. [s.l.] Inter-American Development Bank, 1 ago. 2016.