



Universidade Federal da Paraíba

Centro de Tecnologia

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E
AMBIENTAL
– MESTRADO –**

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE AGROTÓXICOS POR
BIORREATOR DE MEMBRANA E PÓS-TRATAMENTOS DE
CARVÃO ATIVADO, OSMOSE REVERSA E OZONIZAÇÃO**

Por

Thiago Santos de Almeida Lopes

*Dissertação de Mestrado apresentada à Universidade Federal da Paraíba
para obtenção do grau de Mestre*

João Pessoa – Paraíba

Fevereiro de 2019



Universidade Federal da Paraíba

Centro de Tecnologia

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E
AMBIENTAL
– MESTRADO –**

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE AGROTÓXICOS POR
BIORREATOR DE MEMBRANA E PÓS-TRATAMENTOS DE
CARVÃO ATIVADO, OSMOSE REVERSA E OZONIZAÇÃO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Federal da Paraíba, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre.

Thiago Santos de Almeida Lopes

Orientador: Prof. Dr. Rennio Félix de Sena

João Pessoa – Paraíba

Fevereiro de 2019

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

L864a Lopes, Thiago Santos de Almeida.

Avaliação da remoção de agrotóxicos por biorreator de membrana e pós-tratamentos de carvão ativado, osmose reversa e ozonização / Thiago Santos de Almeida Lopes.

- João Pessoa, 2019.

73 f. : il.

Orientação: Rennio Félix de Sena.

Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT.

1. Biorreator de membrana. 2. Agrotóxicos. 3. Carvão ativado. 4. Ozonização. 5. Osmose reversa. I. Sena, Rennio Félix de. II. Título.

UFPB/BC

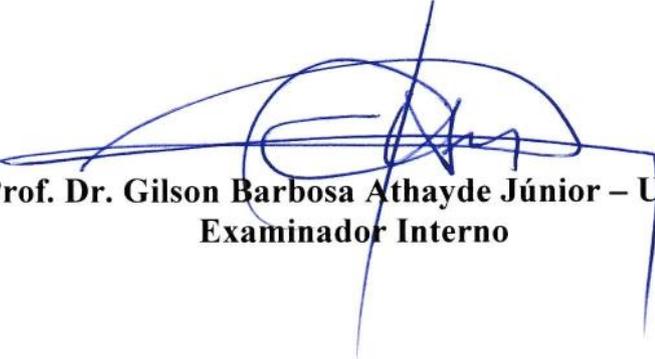
“AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE AGROTÓXICOS POR BIORREATOR DE MEMBRANA E PÓS-TRATAMENTOS DE CARVÃO ATIVADO, OSMOSE REVERSA E OZONIZAÇÃO”

THIAGO SANTOS DE ALMEIDA LOPES
Dissertação aprovada em 21 de fevereiro de 2019

Período Letivo: 2018.2



Prof. Dr. Rennio Félix de Sena – UFPB
Orientador



Prof. Dr. Gilson Barbosa Athayde Júnior – UFPB
Examinador Interno



Prof. Dr. Fernando Fernandes Vieira – UEPB
Examinador Externo

João Pessoa/PB
2019

AGRADECIMENTOS

À Deus, por tornar possível a finalização de mais uma etapa em minha vida.

À minha família, em especial minha mãe, meus avós, minha amada tia Clideci, minha irmã e Ramon, por todo amor, carinho e suporte no decorrer desta caminhada.

Aos meus amigos, Adriano, Camila e Isabella, por todo o companheirismo, apoio e compreensão.

Ao professor Rennio, pela orientação, paciência, suporte e oportunidade de realizar este trabalho.

Ao professor Gilson, pelo importante apoio durante a execução da pesquisa.

Aos colegas de curso, especialmente Camila Porto, pela amizade e companheirismo.

À Rainer, pela contribuição fundamental a este trabalho.

Aos colegas do LTQ, em especial Simone, por toda a ajuda.

Aos professores do PPGECAM, por contribuírem com meu crescimento através de ensinamentos e debates.

Aos funcionários do PPGECAM, especialmente Miriam e Sara, por estarem sempre disponíveis para ajudar.

Ao professor Manuel Marti, por viabilizar as análises LC-MS/MS..

À UFPB, pela disponibilidade do curso de mestrado e infraestrutura, que tornaram possível a realização desta pesquisa.

À CAPES, pelo suporte financeiro.

À FINEP, pelo financiamento do projeto Bramar.

À EnviroChemie, pelo fornecimento do BRM, reagentes e suporte técnico.

À Intrafrut, pela parceria.

E a todos que, direta ou indiretamente, participaram deste trabalho.

RESUMO

A crescente demanda por alimentos tem gerado um incremento significativo na produção e uso de agrotóxicos nas mais diversas lavouras. Estes produtos tendem a se acumular no meio ambiente e com isso acarretam em diversos problemas de poluição ambiental e de saúde pública. Os sistemas convencionais de tratamento de efluentes não são eficazes na remoção destes contaminantes. Por esse motivo, o presente trabalho teve como objetivo avaliar o potencial de um biorreator de membrana (BRM) em escala piloto, tratando efluentes de uma indústria de processamento de frutas, para a remoção de agrotóxicos, de formas individual e combinada com outras tecnologias de tratamento. A estabilidade do BRM foi monitorada por meio de análises de DQO, pH e SST. A adição de agrotóxicos ocorreu através da inserção contínua de solução estoque para gerar concentrações de $20 \mu\text{g.L}^{-1}$ de 2,4-D, carbendazim e diuron e $1,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ de atrazina no BRM. A determinação destes compostos foi efetuada por meio da extração em fase sólida (SPE) e da cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas sequencial (LC-MS/MS). A eficácia do BRM para a remoção de agrotóxicos foi avaliada mediante quatro experimentos com variações de TDH e adição de carvão ativado em pó (CAP) no biorreator, além da operação dos pós-tratamentos de carvão ativado, osmose reversa e ozonização. Durante o estudo, foram executadas limpezas químicas das membranas com ácido cítrico, hidróxido de sódio, hipoclorito de sódio e ácido fosfórico. O biorreator demonstrou robustez e estabilidade, ao manter a qualidade do permeado mesmo sob elevadas variações de DQO do efluente bruto e do teor de biomassa no lodo. Contudo, proporcionou apenas uma remoção parcial dos agrotóxicos estudados, ressaltando a necessidade de um uso combinado com outras tecnologias de tratamento para uma remoção completa. A introdução de CAP no BRM promoveu remoções médias superiores à 94% para carbendazim e diuron, contudo, a mesma eficácia não foi obtida para 2,4-D e atrazina. Dentre os sistemas híbridos, formados pela união entre BRM e pós-tratamentos disponíveis na ETE piloto, as alternativas BRM/adsorção em CAG e BRM/osmose reversa geraram excelentes resultados, mostrando-se eficazes para fins de remoção de agrotóxicos. Com relação ao sistema BRM/ozonização, foi observada uma performance aquém às das supracitadas, mas que pode ser justificada pelo baixo teor de ozônio aplicado.

PALAVRAS-CHAVE: Biorreator de membrana, agrotóxicos, carvão ativado, ozonização, osmose reversa.

ABSTRACT

The growing demand for food has generated a significant increase in the production and use of pesticides in various crops. These products tend to accumulate in the environment and thus cause several problems of environmental pollution and public health. Conventional systems of treatment of effluent are not efficient in the removal of these contaminants. For this reason, the objective of this work was to evaluate the potential of a membrane bioreactor (MBR) on a pilot scale, treating effluents from an industry of fruit processing, for the removal of toxic agrochemicals, individual forms and combined with other treatment technologies. The stability of the MBR was monitored by means of analyzes of COD, pH and TSS. The addition of pesticides occurred through the continuous insertion of stock solution to generate concentrations of 20 $\mu\text{g.L}^{-1}$ of 2,4-D, carbendazim and diuron and 1.5 $\mu\text{g.L}^{-1}$ of atrazine in the MBR. The determination of these compounds was performed by means of solid phase extraction (SPE) and liquid chromatography coupled to mass spectrometry (LC-MS/MS). The effectiveness of the MBR for removal of pesticides was evaluated by four experiments with variations of HDT and addition of powdered activated carbon (PAC) in the bioreactor, in addition to the operation of the post-treatment of activated carbon, reverse osmosis and ozonation. During the study, were executed chemical cleaning of the membranes with citric acid, sodium hydroxide, sodium hypochlorite and phosphoric acid. The bioreactor showed robustness and stability, to maintain the quality of the permeated even under high variations of cod from the raw effluent and the content of biomass in the silt. However, it provided only a partial removal of pesticides studied, emphasizing the need for a combined use with other treatment technologies for a complete removal. The introduction of CAP in the MBR promoted removals higher averages to 94% for carbendazim and diuron, however, the same efficacy was not obtained for 2,4-D and atrazine. Among the hybrid systems, formed by the union between MBR and postoperative treatments available in the pilot sewage treatment plant, the alternatives MBR/CAG adsorption and BRM/reverse osmosis generated excellent results, showing to be effective for the purposes of removal of pesticides. With respect to the MBR/ozonation system, it was observed a performance below to those listed above, but that can be explained by low levels of ozone applied.

KEYWORDS: Membrane bioreactor, pesticides, activated carbon, ozonation, reverse osmosis.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 – Rotas de contaminação e exposição humana aos contaminantes emergentes... | 18 |
| Figura 2 – Impactos na saúde humana devido à exposição aos pesticidas..... | 19 |
| Figura 3 – Fórmula estrutural do 2,4-D..... | 21 |
| Figura 4 – Fórmula estrutural da atrazina..... | 22 |
| Figura 5 – Fórmula estrutural do diuron..... | 23 |
| Figura 6 – Fórmula estrutural do carbendazim..... | 23 |
| Figura 7 – Representação esquemática dos sistemas de: (a) lodos ativados convencional e (b) biorreator de membrana..... | 24 |
| Figura 8 – BRM com módulo de membranas externo ao biorreator..... | 26 |
| Figura 9 – BRM com módulo de membranas submerso no biorreator..... | 26 |
| Figura 10 – Representação esquemática do fluxo de água através da membrana: (a) placa plana, (b) tubular e (c) fibra oca..... | 27 |
| Figura 11 – Determinação do fluxo crítico através do monitoramento da PTM em fluxos de operação pré-definidos..... | 32 |
| Figura 12 – Incrustações em membranas: (a) obstrução dos poros e (b) formação da torta..... | 33 |
| Figura 13 – Métodos de limpeza das membranas e principais agentes químicos utilizados..... | 35 |
| Figura 14 – Representação esquemática do BRM em escala piloto e das etapas prévias de tratamento..... | 40 |
| Figura 15 – Representação esquemática do pós-tratamento com carvão ativado..... | 41 |
| Figura 16 – Representação esquemática do pós-tratamento com osmose reversa..... | 42 |
| Figura 17 – Representação esquemática do pós-tratamento com ozonização..... | 43 |
| Figura 18 – Procedimento experimental aplicado à ETE piloto..... | 46 |
| Figura 19 – DQO dos efluentes de alimentação e do permeado e eficiências de remoção..... | 51 |
| Figura 20 – Comportamento do pH nos efluentes de alimentação e no permeado do BRM..... | 52 |
| Figura 21 – Concentrações de SST no BRM, durante o período de estudo..... | 53 |
| Figura 22 – Variação de permeabilidade das membranas do BRM, durante o período de estudo..... | 54 |
| Figura 23 – Concentrações de agrotóxicos no permeado do BRM no decorrer do Experimento I, com TDH = 20 h..... | 56 |
| Figura 24 – Concentrações de agrotóxicos no permeado do BRM no decorrer do Experimento II, com TDH = 25 h..... | 57 |
| Figura 25 – Concentrações de agrotóxicos no permeado do BRM no decorrer do Experimento III, com TDH = 20 h e inserção de 0,5 g/L de CAP..... | 60 |
| Figura 26 – Concentrações de agrotóxicos no permeado do BRM no decorrer do Experimento IV, com TDH = 25 h e inserção de 0,5 g/L de CAP..... | 60 |

LISTA DE QUADROS

| | |
|---|----|
| Quadro 1 – Classificação toxicológica dos agrotóxicos (líquidos e sólidos), com base na DL ₅₀ , e suas respectivas cores de faixa..... | 20 |
| Quadro 2 – Classificação dos agrotóxicos quanto ao potencial de periculosidade ambiental. | 20 |
| Quadro 3 – Vantagens de desvantagens de tecnologias disponíveis para remoção de contaminantes emergentes em águas residuárias..... | 38 |
| Quadro 4 – Alternativas de pós-tratamento disponíveis na ETE em escala piloto..... | 41 |
| Quadro 5 – Metodologia e frequência de análise dos parâmetros monitorados no BRM... .. | 47 |
| Quadro 6 – Informações acerca das limpezas químicas das membranas do BRM. | 50 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 – Características do efluente bruto durante o período de estudo. | 44 |
| Tabela 2 – Características operacionais do BRM durante o período de estudo. | 45 |
| Tabela 3 – Concentrações médias de agrotóxicos no efluente de alimentação do BRM. ... | 55 |
| Tabela 4 – Eficiências de remoção de agrotóxicos do sistema BRM + carvão ativado. | 61 |
| Tabela 5 – Eficiências de remoção de agrotóxicos do sistema BRM + osmose reversa. | 62 |
| Tabela 6 – Eficiências de remoção de agrotóxicos do sistema BRM + ozonização. | 63 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

BRM – Biorreator de membrana

C – Carbono

CAG – Carvão ativado granular

CAP – Carvão ativado em pó

CE – Contaminante emergente

CH₄N₂O – Ureia fertilizante

C:N:P – Relação carbono nitrogênio fósforo

COD – Carbono orgânico dissolvido

CT – Centro de Tecnologia

DBO – Demanda bioquímica de oxigênio

DE – Desregulador endócrino

DL₅₀ – Dose letal aguda

DQO – Demanda química de oxigênio

EPA – Agência de Proteção Ambiental Americana

ETA – Estação de tratamento de água

ETE – Estação de tratamento de esgoto

EUA – Estados Unidos da América

H₂O₂ – Peróxido de hidrogênio

H₃PO₄ – Ácido fosfórico

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis

LAC – Lodos ativados convencional

LC-MS/MS – Cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas sequencial

LTQ – Laboratório de Tecnologia Química

MF – Microfiltração

N – Nitrogênio

NaClO – Hipoclorito de sódio

NaOH – Hidróxido de sódio

NDMA – Nitrosodimetilamina

NT – Nitrogênio total

O₂ – Gás oxigênio

O₃ – Ozônio

OD – Oxigênio dissolvido
OH· – Radical hidroxila
OR – Osmose reversa
P – Fósforo
PT – Fósforo total
PE – Polietileno
PES – Polietilsulfona
pH – Potencial hidrogeniônico
POA – Processo oxidativo avançado
PP – Polipropileno
PTM – Pressão transmembrana
PVDF – Fluoreto de polivinilideno
RSB – Reator sequencial em batelada
SPE – Extração em fase sólida
SST – Sólidos suspensos totais
SSV – Sólidos suspensos voláteis
TDH – Tempo de detenção hidráulica
TRS – Tempo de retenção de sólidos
UF – Ultrafiltração
UFPB – Universidade Federal da Paraíba

SUMÁRIO

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 14 |
| 2 | OBJETIVOS | 16 |
| 3 | REFERENCIAL TEÓRICO | 17 |
| 3.1 | CONTAMINANTES EMERGENTES | 17 |
| 3.1.1 | <i>Agrotóxicos.....</i> | <i>19</i> |
| 3.1.1.1 | 2,4-D | 21 |
| 3.1.1.2 | Atrazina | 22 |
| 3.1.1.3 | Diuron..... | 22 |
| 3.1.1.4 | Carbendazim..... | 23 |
| 3.2 | BIORREATOR DE MEMBRANA | 23 |
| 3.2.1 | <i>Definição, características e configurações de BRMs.....</i> | <i>24</i> |
| 3.2.2 | <i>Operação e aspectos importantes em BRMs</i> | <i>28</i> |
| 3.2.2.1 | Aeração..... | 28 |
| 3.2.2.2 | Concentração de sólidos | 29 |
| 3.2.2.3 | Tempo de detenção hidráulica..... | 30 |
| 3.2.2.4 | Tempo de retenção de sólidos | 30 |
| 3.2.2.5 | Pressão transmembrana | 31 |
| 3.2.2.6 | Fluxo e permeabilidade | 31 |
| 3.2.2.7 | Fluxo crítico..... | 32 |
| 3.2.2.8 | pH e temperatura | 32 |
| 3.2.2.9 | Incrustações e polarização por concentração..... | 33 |
| 3.2.2.10 | Limpeza física e química..... | 34 |
| 3.3 | ALTERNATIVAS DE PÓS-TRATAMENTO..... | 35 |
| 4 | MATERIAL E MÉTODOS | 39 |
| 4.1 | ESTRUTURA DA ETE EM ESCALA PILOTO..... | 39 |
| 4.2 | OPERAÇÃO DA ETE EM ESCALA PILOTO..... | 44 |
| 4.3 | PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL | 45 |
| 4.4 | MONITORAMENTO DO DESEMPENHO DO BRM..... | 46 |
| 4.4.1 | <i>Análises físico-químicas</i> | <i>46</i> |
| 4.4.2 | <i>Coleta de dados online</i> | <i>47</i> |
| 4.4.3 | <i>Cálculo da permeabilidade</i> | <i>47</i> |
| 4.5 | AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE AGROTÓXICOS | 48 |
| 4.5.1 | <i>Reagentes químicos e soluções.....</i> | <i>48</i> |
| 4.5.2 | <i>Introdução dos agrotóxicos no BRM.....</i> | <i>48</i> |
| 4.5.3 | <i>Coleta de amostras</i> | <i>48</i> |
| 4.5.4 | <i>Análise de agrotóxicos</i> | <i>49</i> |
| 4.6 | LIMPEZA QUÍMICA DAS MEMBRANAS DO BRM..... | 49 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 51 |
| 5.1 | MONITORAMENTO DO DESEMPENHO DO BRM..... | 51 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 5.1.1 | <i>Análises físico-químicas</i> | 51 |
| 5.1.2 | <i>Permeabilidade das membranas</i> | 53 |
| 5.2 | AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE AGROTÓXICOS | 55 |
| 5.2.1 | <i>Remoção de agrotóxicos pelo BRM</i> | 56 |
| 5.2.2 | <i>Remoção de agrotóxicos pelo BRM com inserção de carvão ativado em pó</i> . | 59 |
| 5.2.3 | <i>Remoção de agrotóxicos pela combinação entre BRM e pós-tratamentos</i> | 61 |
| 6 | CONCLUSÃO | 64 |
| | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 65 |

1 INTRODUÇÃO

A escassez de água é um problema que tem estado cada vez mais presente nas diversas regiões do planeta. Contudo, o risco de racionamento não é a única adversidade que a população pode enfrentar. O crescimento das cidades e o consequente adensamento populacional, aliados a novos hábitos de consumo e ao saneamento precário, têm contribuído para a presença, nos corpos hídricos superficiais e subterrâneos, de inúmeras substâncias conhecidas como contaminantes emergentes (CEs) decorrentes das atividades humanas (CANELA et al., 2014). As águas residuárias industriais são uma das principais fontes de lançamento destas substâncias no meio ambiente (BALABANIC et al., 2010).

O termo “contaminante emergente” é abrangente e reúne uma diversidade de compostos, como fármacos, hormônios, aditivos industriais e pesticidas, que causam efeitos adversos à saúde do homem e dos animais uma vez que alteram as funções dos sistemas endócrinos. Os efeitos relacionados a estes poluentes envolvem a quebra de ovos de aves, peixes e tartarugas, problemas nos sistemas reprodutivos, alteração no sistema imunitário de mamíferos marinhos, endometriose e aumento da incidência de câncer de mama, testículo e próstata em humanos (AQUINO et al., 2013; AHMED et al., 2017).

Dentre os CEs, um grupo que têm despertado cada vez mais interesse na comunidade científica são os agrotóxicos, devido seu uso intensivo nas lavouras em escala mundial. Estes compostos têm sido utilizados na prevenção, controle ou destruição de pragas presentes nas plantações, com a finalidade de assegurar um bom rendimento na produção de alimentos. No entanto, tendem a se acumular no ambiente e acarretam em diversos problemas de poluição ambiental e de saúde pública (ESTRELA et al., 2016).

A preocupação no meio científico com o poder nocivo dos agrotóxicos surgiu logo após o início de sua utilização e, desde então, pesquisas têm sido realizadas com o objetivo de minimizar ou reduzir sua quantidade no ambiente (RUBIO et al., 2016). Balabanic et al. (2010), Ruel et al. (2011) e Oliveira et al. (2017) destacam diversas tecnologias que têm sido estudadas para este fim, como os biorreatores de membrana (BRMs), a adsorção com carvão ativado, a separação por osmose reversa (OR) e a oxidação com ozônio (O₃).

Os BRMs são compreendidos pela combinação entre a tecnologia de lodos ativados convencional (LAC) e a separação por membranas de microfiltração (MF) ou ultrafiltração (UF), que resulta em um sistema inovador e eficaz para o tratamento biológico de águas residuárias e minimiza as limitações inerentes aos LACs. Desse modo, os BRMs apresentam vantagens como maior biodegradação, menor requerimento de área e menor geração de lodo.

Com isso, podem produzir efluentes de excelente qualidade em relação aos sólidos suspensos totais (SST), microrganismos patogênicos, carbono orgânico dissolvido (COD) e nitrogênio total. Contudo, a eficácia e a influência dos mecanismos desta tecnologia para a remoção de CEs, como os agrotóxicos, continuam inconclusivas (PHAN et al., 2015; BOONNORAT et al., 2016; TRINH et al., 2016).

O carvão ativado é um material carbonáceo poroso, que apresenta grupos funcionais com afinidade de adsorção para vários contaminantes. Pode ser facilmente produzido com matérias-primas de baixo custo, como casca de coco, e é obtido através de pirólise, com temperaturas que variam de 400 a 1000°C, onde ocorre ativação física e química (RUBIO et al., 2016; SANTANA et al., 2017). Estudos relatam seu potencial para a remoção de CEs, inclusive agrotóxicos. Além disso, o uso conjunto de carvão ativado em pó com BRMs pode diminuir o *fouling* das membranas, o que aumenta a durabilidade das mesmas (SIEGRIST e JOSS, 2012; AHMED et al., 2017).

A osmose reversa é um processo baseado em membranas que tem sido cada vez mais utilizado para produzir águas de alta qualidade a partir de fontes não tradicionais, como água salobra ou salgada e efluente de tratamento secundário. Através do mecanismo de exclusão por tamanho, atua na remoção de diversos compostos, como sólidos dissolvidos, bactérias, contaminantes orgânicos e nitratos (ALTURKI et al., 2010; GARUD et al., 2011). Balabanic et al. (2010) relatam que esta tecnologia pode promover uma remoção quase que completa de uma ampla gama de CEs.

Também há um crescente interesse na utilização de processos oxidativos avançados (POAs) para a degradação de CEs. Estes são baseados na geração de radicais hidroxila ($\text{OH}\cdot$) que atuam como agentes oxidantes para reduzir a concentração de produtos químicos complexos nas águas residuárias. Dentre eles, a ozonização pode ser empregada para o tratamento de efluentes de diversas indústrias e tem se mostrado eficiente para remoção de micropoluentes orgânicos (BALABANIC et al., 2010).

Sabe-se que os tratamentos convencionais de águas residuárias não são efetivos para a remoção de muitos CEs. Em virtude disso, conforme descrito no estudo de Ahmed et al. (2017), uma variedade de tecnologias híbridas estão relatadas na literatura, onde ocorre a combinação de tratamentos biológicos e físico-químicos para otimizar a degradação de poluentes. Neste sentido, e baseando-se na premissa que a eficácia da tecnologia BRM para a remoção de CEs ainda é inconclusiva, este trabalho tem como objetivo avaliar o potencial de remoção de agrotóxicos de um BRM em escala piloto e a utilização de carvão ativado, osmose reversa e ozonização como pós-tratamentos.

2 OBJETIVOS

Objetivo Geral:

Avaliar a remoção dos agrotóxicos 2,4-D, atrazina, carbendazim e diuron por meio de um biorreator de membrana em escala piloto, com a utilização de carvão ativado, osmose reversa e ozonização como pós-tratamentos.

Objetivos Específicos:

- ✓ Avaliar a eficácia do BRM para a remoção de 2,4-D, atrazina, carbendazim e diuron;
- ✓ Investigar os efeitos da introdução de carvão ativado em pó no BRM sob a remoção de agrotóxicos;
- ✓ Determinar as eficiências de remoção de 2,4-D, atrazina, carbendazim e diuron por meio de tecnologias híbridas constituídas pelas combinações entre o BRM e os pós-tratamentos de carvão ativado, osmose reversa e ozonização.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 CONTAMINANTES EMERGENTES

Em virtude da precariedade do saneamento básico no Brasil, a contaminação de corpos hídricos pelo descarte inadequado de águas residuárias no meio ambiente tem sido de grande ocorrência, o que afeta negativamente a saúde da população, os ecossistemas naturais e a disponibilidade de água potável. Além da disseminação de microrganismos patogênicos e das altas cargas de nutrientes que contribuem para o fenômeno da eutrofização, os efluentes municipais e industriais apresentam inúmeras substâncias em níveis traço conhecidas como contaminantes emergentes.

Os CEs podem ser de origem natural ou sintética e compreendem uma variedade de compostos, tais como produtos de higiene pessoal, agrotóxicos, fármacos, drogas ilícitas, hormônios, aditivos industriais, repelentes de inseto, protetores solares, alguns subprodutos da desinfecção de água tratada, retardantes de chama bromados e nanomateriais (CANELA et al., 2014). Conforme descrito no estudo de Silva et al. (2016), estes contaminantes, mesmo em baixíssimas concentrações, ocasionam efeitos adversos à saúde do homem e dos animais.

Alguns CEs, como os agrotóxicos, apresentam o potencial de realizar modificações nos sistemas endócrinos dos homens e animais, causando efeitos adversos em organismos saudáveis ou em seus descendentes, e, por isso, são chamados de desreguladores endócrinos (DEs) (AQUINO et al., 2013; LOCATELLI et al., 2016). A Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA) define estas substâncias como “*agentes exógenos que interferem na síntese, secreção, transporte, ligação, ação ou eliminação dos hormônios naturais do corpo que são responsáveis pela manutenção da homeostase, reprodução, desenvolvimento e/ou comportamento*”.

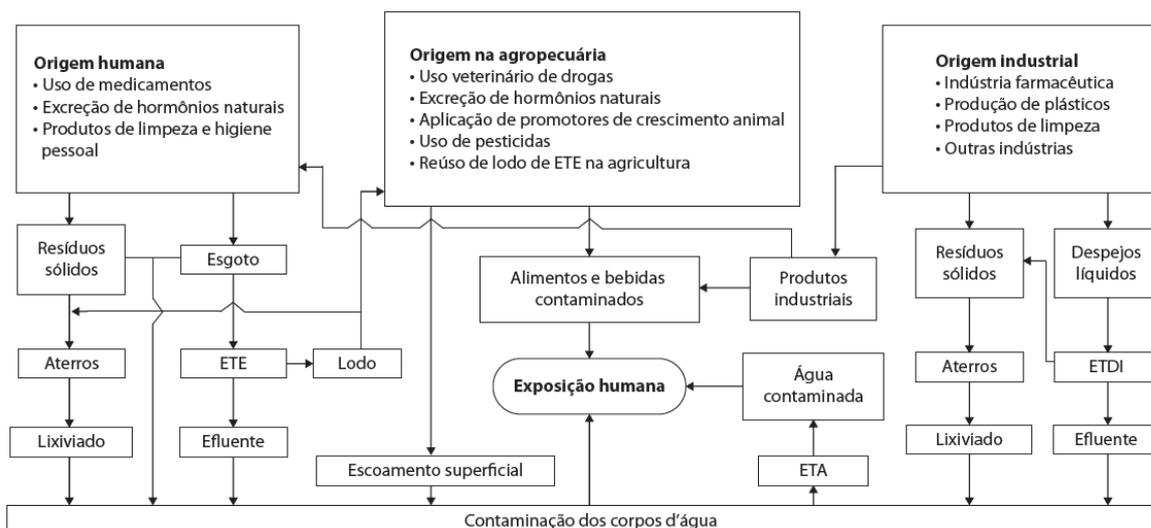
Diversos problemas ocasionados pela exposição de animais silvestres aos DEs estão citados na literatura, onde se podem destacar: feminização de peixes, anomalias nos sistemas reprodutivos, diminuição da eclosão de ovos de aves, peixes e tartarugas e alterações no sistema imunológico de mamíferos marinhos. Em seres humanos, também são relatados efeitos como: declínio da qualidade do sêmen, aumento da incidência de câncer de mama, de testículo e de próstata e a endometriose (doença caracterizada pela presença do tecido uterino fora do útero) (AQUINO et al., 2013; AHMED et al., 2017).

A detecção e o monitoramento de CE em águas naturais, Estações de Tratamento de Água (ETAs) e Estações de Tratamento de Esgotos (ETEs) requerem métodos de análise com alta sensibilidade, uma vez que estas substâncias estão presentes em concentrações na faixa de $\mu\text{g.L}^{-1}$ a ng.L^{-1} . Dentre os métodos de extração de CE em efluentes, a extração em fase sólida (SPE) tem sido utilizada e apresentado resultados satisfatórios. Já a detecção e quantificação têm sido efetuadas com êxito através de técnicas cromatográficas em conjunto com a espectrometria de massas (BARCO-BONILLA et al., 2010; SILVA et al., 2016).

No estudo de Phan et al. (2015) é relatada a ocorrência de CE em efluentes de ETEs convencionais, como lodos ativados, filtros biológicos e lagoas de estabilização. Conforme Monsalvo et al. (2014), esses sistemas não foram projetados especificamente para remover CE, o que resulta no lançamento destes no meio ambiente por meio de dois caminhos: os efluentes aquosos resultantes do tratamento, quando descarregados nos corpos hídricos, e os lodos gerados no processo, quando utilizados na modificação dos solos.

Uma vez lançados ou carregados para os mananciais, os CE são captados pelas ETAs de cidades próximas (por meio da reutilização indireta de água) e chegam às torneiras das residências com concentrações relativamente pequenas, mas que em longo prazo, devido à bioacumulação, podem ocasionar efeitos prejudiciais não totalmente conhecidos (SILVA e FERREIRA, 2017; ALEXANDER et al., 2012). A Figura 1 apresenta as diferentes rotas de exposição humana aos CE, destacando as principais matrizes ambientais em que esses compostos podem ser encontrados.

Figura 1 – Rotas de contaminação e exposição humana aos contaminantes emergentes.



ETE e ETEI: Estações de Tratamento de Esgoto e de Despejos Industriais; ETA: Estação de Tratamento de Água

Fonte: Adaptado de Aquino et al. (2013).

Dentre as rotas de exposição humana aos CE, a alimentação se destaca como uma das maiores fontes de contaminação, que ocorre, principalmente, devido ao consumo de água e peixes contaminados. Estes, ao se alimentarem, acabam ingerindo compostos químicos que não são metabolizados e se acumulam em seu tecido adiposo. O contato com sedimentos e material particulado, que podem conter substâncias adsorvidas, também contribuem para o aumento desse acúmulo (LOPES, 2017).

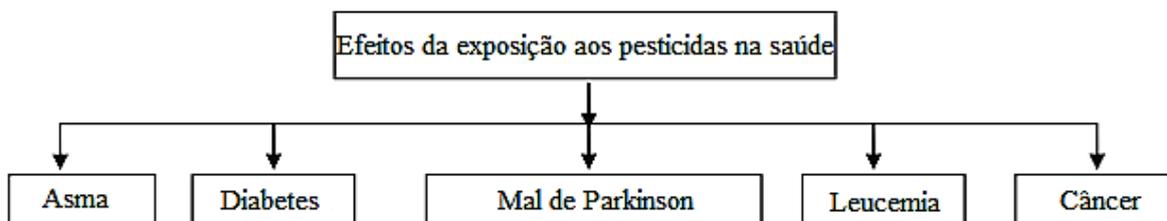
3.1.1 Agrotóxicos

A crescente demanda por alimentos ocasionada pelo aumento da população mundial tem gerado um incremento significativo na produção e uso de agrotóxicos nas mais diversas lavouras. De acordo com estudo realizado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), o comércio destes produtos no Brasil entre 2000 e 2010 cresceu 190%, mais que o dobro da média mundial de 93%, para o mesmo período (SILVA, 2012).

A utilização de agrotóxicos na agricultura para prevenir, controlar ou destruir pragas permite potencializar a produção de alimentos e manter a integridade das lavouras, além de reduzir os custos com mão de obra. No entanto, estas substâncias tendem a se acumular no ambiente e com isso acarretam em diversos problemas de poluição ambiental e de saúde pública (ESTRELA et al., 2016).

Kim et al. (2017) sugerem que os pesticidas podem estar relacionados a diversas doenças (Figura 2), como câncer, leucemia e asma, onde o risco à saúde depende tanto da toxicidade das formulações como do nível de exposição. Neste sentido, Lopes (2017) destaca a importância de se conhecer a classificação destes compostos quanto aos seus diferentes critérios, como o potencial de toxicidade, periculosidade ambiental, finalidade ou destino e estrutura química.

Figura 2 – Impactos na saúde humana devido à exposição aos pesticidas.



Fonte: Adaptado de Kim et al. (2017).

A classificação toxicológica dos agrotóxicos (Quadro 1), conforme a Portaria do Ministério da Saúde nº 3 de 16 de janeiro de 1992, é baseada em resultados de experimentos laboratoriais que objetivam determinar a dose letal aguda (DL₅₀) de produto necessária para provocar a morte, por via oral ou dérmica, de 50% dos ratos utilizados nos testes. A DL₅₀ é usada para estabelecer as medidas de segurança a serem seguidas para reduzir os riscos que estes produtos podem oferecer à saúde humana. A Lei nº 7.802 de 11 de julho de 1989, regulamentada pelo Decreto nº 4.704 de 4 de janeiro de 2002, impõe que as faixas dos rótulos dos agrotóxicos contenham cores que indiquem suas classes toxicológicas.

Quadro 1 – Classificação toxicológica dos agrotóxicos (líquidos e sólidos), com base na DL₅₀, e suas respectivas cores de faixa.

| Classe | Toxicidade | DL ₅₀ oral (mg.kg ⁻¹) | | DL ₅₀ dérmica (mg.kg ⁻¹) | | Cor |
|--------|----------------------|--|---------|---|-----------|----------|
| | | Líquidos | Sólidos | Líquidos | Sólidos | |
| I | Extremamente tóxico | ≤ 20 | ≤ 5 | ≤ 40 | ≤ 10 | Vermelha |
| II | Altamente tóxico | 20-200 | 5-50 | 40-400 | 10-100 | Amarela |
| III | Moderadamente tóxico | 200-2.000 | 50-500 | 400-4.000 | 100-1.000 | Azul |
| IV | Pouco tóxico | > 2.000 | > 500 | > 4.000 | > 1.000 | Verde |

Fonte: Adaptado de Brasil (1992); Anvisa (2018).

Com relação ao potencial de periculosidade ambiental, o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), através da Portaria nº 84, de 15 de outubro de 1996, classifica os agrotóxicos, seus componentes e afins (Quadro 2) de acordo com os seguintes parâmetros: bioacumulação, persistência, transporte, toxicidade a diversos organismos, potencial mutagênico, teratogênico e carcinogênico. Os agrotóxicos registrados no País, em sua totalidade, devem dispor de uma dessas classificações, cuja função principal é prevenir e/ou proteger o meio ambiente de possíveis danos causados por agentes químicos.

Quadro 2 – Classificação dos agrotóxicos quanto ao potencial de periculosidade ambiental.

| Classe | Periculosidade |
|--------|----------------------------|
| I | Produto altamente perigoso |
| II | Produto muito perigoso |
| III | Produto perigoso |
| IV | Produto pouco perigoso |

Fonte: Adaptado de Ibama (1996).

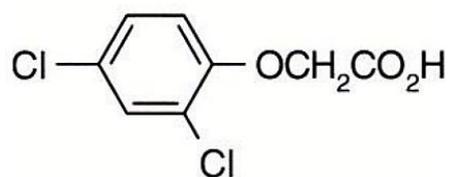
Os efeitos provenientes da utilização de agrotóxicos podem ser imediatos, de médio e de longo prazo, e podem interferir na fisiologia, no comportamento, na expectativa de vida e na reprodução dos organismos, entre outros fatores. De acordo com sua toxicidade e com o tempo que permanecem disponíveis no meio ambiente, os agrotóxicos também podem afetar processos básicos dos ecossistemas, tais como a ciclagem dos nutrientes, a mortalidade de peixes e aves, bem como a redução de suas populações e outros efeitos (REBELO et al., 2010).

Em 2017, conforme dados do IBAMA, o mercado nacional de agrotóxicos teve participação de 58,4% de herbicidas, 12,1% de fungicidas, 10,1% de inseticidas e 19,4% das demais categorias. Dentre os dez mais vendidos, o 2,4-D e a atrazina figuraram nas posições 2 e 6, respectivamente. Em anos anteriores, o diuron e o carbendazim também apareceram nas listas dos mais comercializados. Por este motivo, os quatro pesticidas foram selecionados para o presente estudo.

3.1.1.1 2,4-D

O 2,4-D, ou ácido 2,4-diclorofenoxiacético, é um herbicida para controle de ervas daninhas que pode ser empregado tanto no uso agrícola como em capinas químicas de áreas não agrícolas, não florestais e não urbanas. Possui registro para utilização em 11 culturas, sendo vastamente empregado na produção de arroz (REBELO et al., 2010; PIAIA et al., 2017; ANVISA, 2018). A Figura 3 apresenta sua fórmula estrutural.

Figura 3 – Fórmula estrutural do 2,4-D.



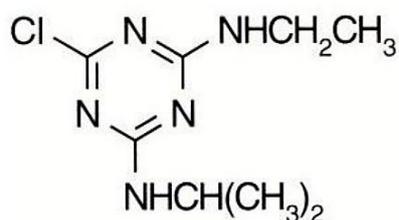
Fonte: Anvisa (2018).

Quanto à classificação toxicológica, é um produto de classe I, sendo extremamente tóxico. Loomis et al. (2015) avaliaram os efeitos do 2,4-D e o classificaram como possível carcinogênico em humanos. No tocante ao meio ambiente, é classe III, avaliado como muito persistente e muito tóxico à organismos aquáticos. Contudo, seu efeito é reduzido para organismos do solo e para aves e abelhas (REBELO et al., 2010).

3.1.1.2 Atrazina

A atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina) é um herbicida de classe toxicológica III, considerado de toxicidade média para humanos. Possui registro para sete culturas, sendo amplamente empregado nas culturas de cana-de-açúcar, milho e sorgo. É o pesticida da classe das triazinas mais usado no mundo (REBELO et al., 2010; ANVISA, 2018). Sua fórmula estrutural está ilustrada na Figura 4.

Figura 4 – Fórmula estrutural da atrazina.



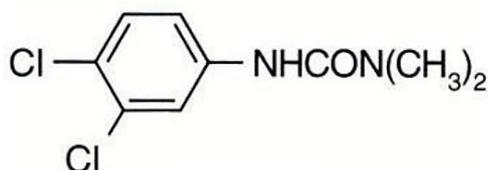
Fonte: Anvisa (2018)

A atrazina é um composto persistente e, em conjunto com os metabólitos clorados deetilatraxina e deisopropilatraxina, possui potencial carcinogênico. Também pode interferir no sistema reprodutivo humano e, em concentrações próximas a $0,25 \mu\text{g.L}^{-1}$, pode promover a feminização de anfíbios (COELHO e BERNARDO, 2012; THÁLISSEON et al., 2016). Se enquadra na classe ambiental II, sendo altamente tóxica para aves e abelhas e muito tóxica para organismos aquáticos (REBELO et al., 2010).

3.1.1.3 Diuron

O diuron (3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilureia) é um herbicida que pode ser usado para o controle de ervas daninhas e como dessecante da cultura de algodão. Também pode ser empregado para fins não agrícolas em rodovias, oleodutos e pátios industriais e na manutenção de aceiros de florestas e de reflorestamentos. É de classe toxicológica III e de periculosidade ambiental II e pode ser detectado com frequência em águas superficiais (PHAN et al., 2015; IBAMA, 2016; ANVISA, 2018). Chen e Young (2008) sugerem que este composto pode ser um precursor da formação da nitrosodimetilamina (NDMA), que pertence à família das N-nitrosaminas e possui elevado potencial carcinogênico. Sua fórmula estrutural está apresentada na Figura 5.

Figura 5 – Fórmula estrutural do diuron.

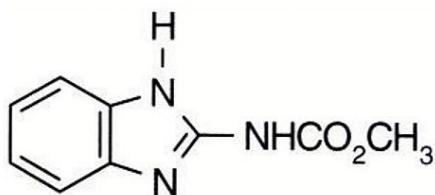


Fonte: Anvisa (2018).

3.1.1.4 Carbendazim

Dentre os fungicidas, destaca-se o carbendazim (metil-2-benzimidazole-carbamato). Este pesticida possui registro para uso em quatro culturas, pode ser utilizado para o controle de fungos comuns em lavouras de laranja e, de acordo com Anvisa (2018), também pode ser empregado como preservante de madeira. A Figura 6 ilustra sua fórmula estrutural.

Figura 6 – Fórmula estrutural do carbendazim.



Fonte: Anvisa (2018).

É um produto de classe toxicológica III e foi classificado pela EPA como possível carcinogênico em humanos. Conforme Silva et al. (2014), a presença deste pesticida no suco de laranja brasileiro fez com que os EUA proibissem a importação do mesmo em 2012. É altamente persistente, muito tóxico para organismos aquáticos, tóxico para aves e abelhas e pouco bioacumulável, se enquadrando na classe ambiental III (REBELO et al., 2010).

3.2 BIORREATOR DE MEMBRANA

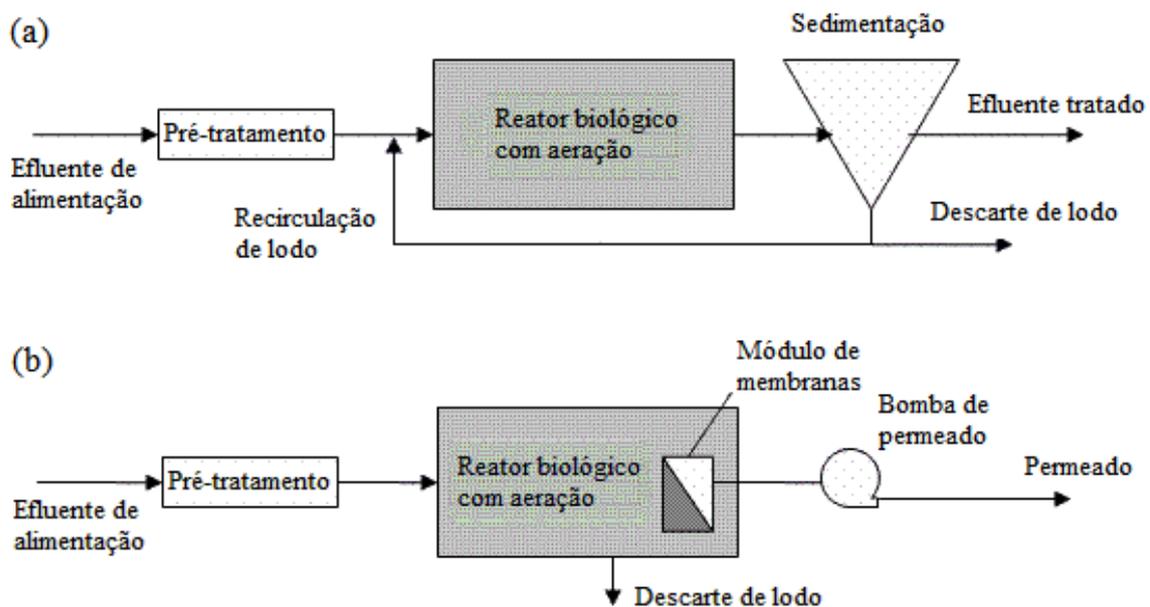
A escassez de água potável e a ineficácia dos sistemas convencionais de tratamento de efluentes para a remoção de CEs têm impulsionado uma tendência mundial para o estudo e elaboração de novas técnicas de tratamento. Dentre elas, podem-se destacar os biorreatores de membrana, atualmente reconhecidos como uma alternativa promissora para otimizar a biodegradação de poluentes e promover o reúso de águas residuárias (SUBTIL et al., 2013).

3.2.1 Definição, características e configurações de BRMs

Os BRMs podem ser denominados como uma combinação da tecnologia de lodos ativados convencionais com a separação por membranas de microfiltração ou ultrafiltração. Uma vez que o tamanho efetivo dos poros é geralmente inferior a $0,1\ \mu\text{m}$, estes sistemas produzem um efluente de excelente qualidade e substancialmente desinfetado (incluindo a remoção total da maioria das bactérias e parcialmente de vírus), se enquadrando em padrões de reúso (SANTOS et al., 2011; SUBTIL et al., 2013; ALKMIM et al., 2015).

A etapa de sedimentação presente no sistema de LAC é substituída por um estágio de filtração com membranas no BRM (Figura 7), o que resulta na concentração da biomassa e, com isso, reduz a área necessária do tanque biológico e aumenta a eficiência do tratamento. Desse modo, os BRMs tendem a gerar efluentes de maior pureza em relação aos constituintes dissolvidos, como matéria orgânica e amônia. Somado a isso, ao eliminar a necessidade de sedimentação da biomassa, a variação de fluxo através destes sistemas não afeta a qualidade do permeado, visto que não ocorre arraste de sólidos junto ao mesmo (SANTOS et al., 2011).

Figura 7 – Representação esquemática dos sistemas de: (a) lodos ativados convencional e (b) biorreator de membrana.



Fonte: Adaptado de Group (2007).

A elevada contenção de sólidos suspensos, mesmo em baixas temperaturas, e rejeição de compostos com alto peso molecular, promove a maior degradação destes no BRM e evita

que sejam lançados junto ao efluente tratado. No tocante ao tratamento de águas residuárias por sistemas convencionais, os BRMs apresentam vantagens como baixa área de ocupação, produção reduzida de lodo e resistência às variações de carga afluente (CHANG et al., 2011; MONSALVO et al., 2014; GOMES et al., 2015).

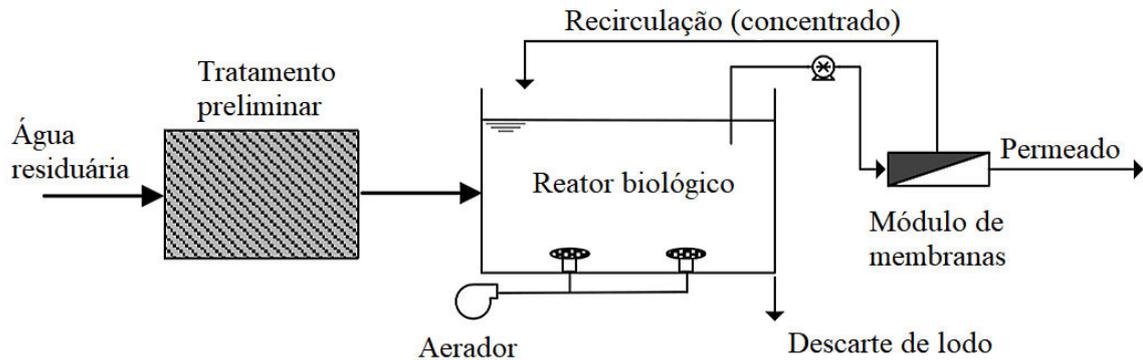
Outra vantagem dos BRMs está relacionada aos fatores tempo de detenção hidráulica (TDH) e tempo de retenção de sólidos (TRS). Nos LACs, a separação de sólidos suspensos é realizada por sedimentação, que depende do crescimento de flocos de biomassa a um tamanho que possibilite sua remoção (geralmente > 50 mm). Isso exige um determinado TDH para o desenvolvimento dos microrganismos. Já nos BRMs, as partículas só precisam ser maiores que os poros das membranas para serem removidas, o que torna os parâmetros TDH e TRS independentes (JUDD, 2008).

Contudo, apesar das inúmeras vantagens dos BRMs, os gastos associados à limpeza química das membranas, à reposição das mesmas e ao consumo de energia (para aeração do tanque biológico e bombeamento de permeado) surgem como fatores limitantes à utilização desta tecnologia, pois incidem em custos operacionais significativamente maiores que os dos LACs (JUDD, 2008; ALKMIM et al., 2015). Por esse motivo, a menos que um efluente de excelente qualidade seja requerido, as organizações geralmente não percebem a necessidade de realizar altos investimentos em um BRM (JUDD, 2006).

Não obstante as barreiras supracitadas, o uso de BRMs aumentou nos últimos anos, sendo reportado um crescimento anual médio de mercado entre 11,6-12,7%, de 2000 a 2011, ligeiramente maior que o de tecnologias similares, como os sistemas de dessalinização (que apresentaram taxa anual entre 9-10%). A utilização dos BRMs tem sido impulsionada pela escassez de recursos hídricos e por legislações mais rigorosas, que tendem a promover a implementação de tecnologias que possibilitem a reutilização de água nas regiões mais secas do mundo ou tornem o reúso mais viável economicamente (SANTOS et al., 2011). Além disso, as recentes inovações tecnológicas têm ocasionado significativa redução dos custos das membranas, o que contribui para a consolidação destes sistemas (BARCO-BONILLA et al., 2010).

Os primeiros estudos envolvendo BRMs foram iniciados na década de 70, onde a configuração dos sistemas consistia no acoplamento externo de módulos de ultrafiltração ao reator (Figura 8). Durante a operação, o efluente presente no tanque biológico era bombeado para as membranas, que promoviam a separação em dois canais: o de permeado (produto), que era removido do sistema, e o de concentrado (resíduo), que era retornado ao biorreator (JUDD, 2008; GIACOBBO, 2010; SANTOS, 2015).

Figura 8 – BRM com módulo de membranas externo ao biorreator.

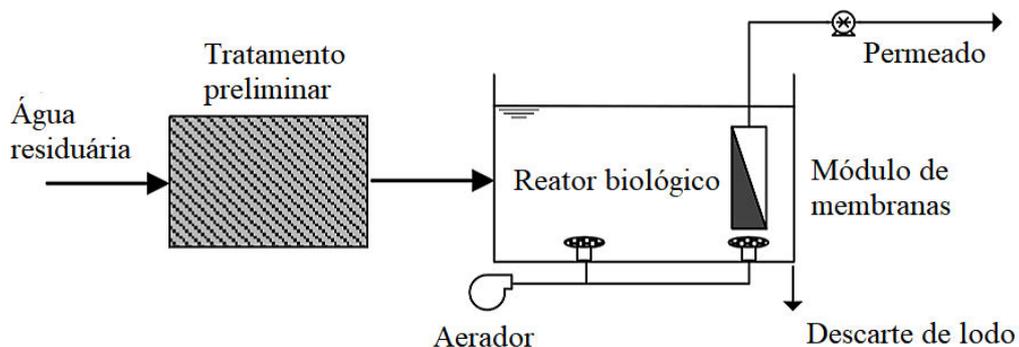


Fonte: Adaptado de Subtil et al. (2013).

Esta modalidade de BRMs demandava um alto consumo de energia (1 a 10 kWh por m³ de permeado) devido à necessidade de uma elevada velocidade tangencial. Isso restringiu a utilização deste modelo em instalações de pequena e média escala, onde o requisito energético era parcialmente compensado pela redução de área ou onde o reúso de água era economicamente viável (COTE e THOMPSON, 2000; SCHNEIDER E TSUTIYA, 2001).

No começo dos anos 90, outra configuração passou a ser utilizada para o tratamento de esgotos municipais, os reatores com membrana submersa (Figura 9), caracterizados pela imersão do módulo de membranas no tanque biológico ou em um compartimento separado dentro do próprio biorreator. Nesta modalidade, é estabelecido um vácuo no sentido do permeado, por meio de uma bomba, o que proporciona a permeação do efluente através da membrana que, por sua vez, retém os sólidos maiores que seus poros dentro do reator. O permeado também pode ser retirado por gravidade, mediante a pressão hidráulica provocada pela diferença de altura da coluna de líquido em relação ao módulo de membranas (TCHOBANOGLOUS et al., 2003; GIACOBBO, 2010; SANTOS, 2015).

Figura 9 – BRM com módulo de membranas submerso no biorreator.



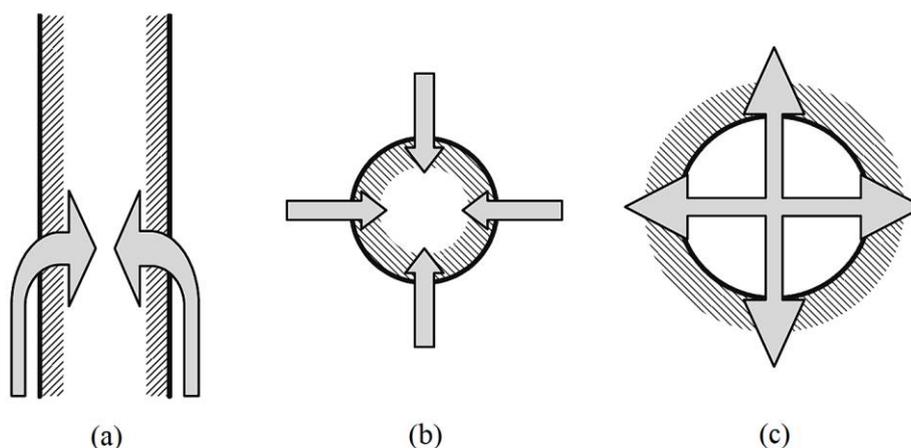
Fonte: Adaptado de Subtil et al. (2013).

Nos sistemas submersos, geralmente se opera com baixas diferenças de pressão, de modo que a pressão transmembrana (PTM) varie entre 0,2 e 0,8 bar. Estes modelos também demandam baixo consumo de energia, em torno de 0,2 a 0,4 kWh por m³ de permeado, quando comparados aos biorreatores com módulos externos (COTE e THOMPSON, 2000; GIACOBBO, 2010).

Com relação à fabricação das membranas, elas devem ser produzidas de modo que permitam a passagem de água e os tamanhos dos poros apresentem alto grau de seletividade, para que sejam retidos o máximo de resíduos possível. Os materiais empregados para este fim se dividem basicamente em dois grupos, polímeros e cerâmicas, e devem proporcionar integridade estrutural às membranas, além de resistência à produtos químicos e à variações de temperatura e pH, que normalmente emergem durante os processos de limpeza química (JUDD, 2006).

Embora, a princípio, qualquer polímero possa ser usado na fabricação de membranas, somente alguns são adequados para os processos de tratamento de efluentes. Os mais comuns são: polietilsulfona (PES), polipropileno (PP), polietileno (PE) e fluoreto de polivinilideno (PVDF). A cerâmica é outro tipo de material que pode ser utilizado e se destaca por ser mais resistente à incrustações, contudo, possui custo elevado. No que diz respeito à geometria das membranas e ao modo como são montadas em relação ao fluxo de água, geralmente são utilizados modelos tubulares, para biorreatores com módulos externos, e de placa plana ou fibra oca, para a configuração submersa (Figura 10) (JUDD, 2006; JUDD, 2008).

Figura 10 – Representação esquemática do fluxo de água através da membrana: (a) placa plana, (b) tubular e (c) fibra oca.



Fonte: Adaptado de Judd (2006).

3.2.2 Operação e aspectos importantes em BRMs

A biodegradação em BRMs está sujeita a uma série de determinantes como tempo de retenção de sólidos (TRS), tempo de detenção hidráulica (TDH), concentração de biomassa, concentração de oxigênio dissolvido (OD), temperatura, pH e propriedades dos compostos a serem removidos (estrutura molecular, hidrofobicidade, tamanho e carga, dentre outros). Com relação aos micropoluentes, embora o caminho principal de remoção seja a degradação biológica, as perdas abióticas, tais como volatilização e adsorção no lodo, também podem ser consideradas (MONSALVO et al., 2014; BOONNORAT et al., 2016).

Phan et al. (2015) verificaram a ocorrência de pesticidas no esgoto bruto de um pequeno município australiano, onde o diuron foi detectado com maior frequência e alcançou concentrações de até $0,7 \text{ mg.L}^{-1}$. Em seguida, avaliaram-se as eficiências de tratamento de dois BRMs, um em escala real e outro em escala piloto, onde o primeiro promoveu maior remoção do herbicida ($98 \pm 3\%$). Os autores sugerem que o ótimo desempenho do biorreator de larga escala pode ser explicado pela melhor combinação entre as condições aeróbicas e anóxicas do mesmo, o que indica que a remoção de CEs em BRMs está intimamente ligada aos seus fatores operacionais e às propriedades dos compostos, como supracitado.

3.2.2.1 Aeração

Nos tratamentos biológicos aeróbios de águas residuárias, o sistema de aeração tem como principal objetivo fornecer oxigênio aos microrganismos, que é indispensável para a realização das reações biológicas. Além disso, a injeção de ar nos biorreatores também pode ser utilizada para manter a biomassa em suspensão. A quantidade necessária de OD varia em função da idade do lodo e da carga de alimentação, no entanto, para a degradação da matéria orgânica, a concentração mínima usualmente reportada é de 2 mg.L^{-1} (GIACOBBO, 2010; KELLNER, 2014).

A aeração contínua dificulta a desnitrificação dos microrganismos, o que resulta em uma baixa eficiência de remoção de nitrogênio total (NT). A aeração intermitente, no BRM, permite combinar as vantagens de um reator sequencial em batelada (RSB) com a separação por membranas, possibilitando que condições aeróbicas e anóxicas sejam alcançadas. Desse modo, nitrificação e desnitrificação podem ocorrer no mesmo reator e elevadas taxas de remoção podem ser obtidas simultaneamente para matéria orgânica e NT (CHANG et al., 2011).

Chang et al. (2011) avaliaram os efeitos da aeração na remoção de NT em um biorreator de membrana submersa e observaram que a injeção de ar 60 min ligada/75 min desligada elevou a eficiência de remoção de NT de 26,2% para 70,7%, quando comparada à introdução de ar contínua, indicando que a aeração intermitente pode ser usada para melhorar o desempenho de BRMs. Além disso, Silva et al. (2015) apontam que esse modo de operação possibilita a obtenção de um efluente com elevada qualidade e menor custo, quando comparado à configuração convencional, devido à menor necessidade de injeção de ar.

Em BRMs de configuração submersa, a aeração também desempenha importante função para redução de incrustações. Os aeradores geralmente produzem grandes bolhas de ar (diâmetro > 3 mm) e quando eles são colocados abaixo do módulo de membranas, o fluxo de ar promove a limpeza destas. Isso faz com que a permeabilidade do sistema varie de acordo com a taxa de aeração (JUDD, 2008).

3.2.2.2 Concentração de sólidos

O teor de sólidos suspensos voláteis (SSV) nos BRMs pode ser usado como indicador da concentração de microrganismos presentes no lodo (KELLNER, 2014). Uma das grandes vantagens da tecnologia supracitada, é a possibilidade de operar com elevadas concentrações deste parâmetro, geralmente entre 15-25 g.L⁻¹, enquanto que os sistemas de lodos ativados, conforme modalidade, operam com 1,5-4,5 g.L⁻¹ (VON SPERLING, 1997; SCHNEIDER e TSUTIYA, 2001).

Altas concentrações de biomassa permitem a redução de volume dos biorreatores e da geração de lodo residual e são benéficas para a remoção do grupo de CEs que tendem a se acumular no lodo, devido sua intrínseca hidrofobicidade ou por interações eletrostáticas com os microrganismos. Este último mecanismo implica na necessidade de um tratamento posterior do lodo descartado, geralmente incineração, para evitar que os CEs retornem aos mananciais, o que é provável de acontecer quando este material é direcionado para fins agrícolas (JUDD, 2008; SIPMA et al., 2010).

Apesar dos benefícios mencionados, elevadas concentrações de biomassa em BRMs aumentam a demanda de energia e a probabilidade de entupimento das membranas, devido ao impacto deletério na eficiência da aeração (JUDD, 2008). Nesse sentido, Germain et al. (2007) apontam que a concentração de SSV em BRMs deve ser mantida abaixo de 15 g.L⁻¹, para melhorar a capacidade da transferência de oxigênio, e recomendam que esteja situada entre 10-15 g.L⁻¹.

3.2.2.3 Tempo de detenção hidráulica

O tempo de detenção hidráulica é conceitualmente definido como o tempo médio em que um determinado volume de líquido permanece na unidade de tratamento e pode ser calculado através da razão entre o volume do tanque biológico (V) e a vazão de alimentação (Q_a), como mostra a Equação 1, sendo geralmente expresso em horas (GIACOBBO, 2010).

$$TDH = \frac{V}{Q_a} \quad \text{Eq. 1}$$

Kellner (2014) aponta que a remoção dos parâmetros mais comuns no tratamento de esgotos sanitários pode ser obtida por meio de diferentes TDHs em um BRM. No entanto, como explicado no estudo de Giacobbo (2010), baixos valores deste parâmetro promovem o crescimento excessivo de bactérias filamentosas e resultam em elevadas concentrações de polímeros extracelulares no lodo em suspensão, que atuam de modo negativo sobre o *fouling* das membranas e reduzem o fluxo permeado.

3.2.2.4 Tempo de retenção de sólidos

A idade do lodo, ou tempo de retenção de sólidos, consiste no tempo médio em que os microrganismos permanecem no biorreator. Este parâmetro é facilmente controlável nos BRMs, em virtude da retenção completa de sólidos suspensos por meio das membranas. Em um sistema operando adequadamente, onde o excesso de lodo é removido diretamente do tanque biológico, o TRS pode ser calculado através da razão entre o volume do biorreator (V) e a vazão de lodo descartado (Q_{ld}), conforme Equação 2, sendo usualmente representado em dias (GIACOBBO, 2010; KELLNER, 2014).

$$TRS = \frac{V}{Q_{ld}} \quad \text{Eq. 2}$$

Do ponto de vista bioquímico, geralmente se deseja trabalhar com altos valores de TRS, pois isso possibilita o desenvolvimento de microrganismos de crescimento mais lento e promove uma menor geração de lodo, devido à redução da atividade anabólica. Por outro lado, valores mais baixos deste parâmetro, além de aumentarem a produção de lodo residual, reduzem a permeabilidade das membranas, visto que elevam as concentrações de materiais responsáveis pelo *fouling*, como produtos microbianos solúveis (JUDD, 2008).

De acordo com Sipma et al. (2010), as elevadas idades de lodo alcançadas em BRMs, aliadas à uma baixa disponibilidade de matéria orgânica, podem contribuir para o aumento da biodiversidade e consequente biodegradação de CEs. Além disso, também influenciam positivamente a nitrificação e a eliminação de poluentes refratários. Todavia, este parâmetro é limitado pelos eventuais descartes de lodo, necessários para manter a concentração de SSV aproximadamente constante no biorreator.

3.2.2.5 Pressão transmembrana

A pressão transmembrana é definida como a diferença entre a pressão negativa no interior da membrana (lado do permeado) exercida por uma bomba e a pressão da coluna de água sobre o módulo, sendo usualmente representada em bar ou Pascal (Pa) (VIANA, 2004). Conforme Giacobbo (2010), quanto maior for a PTM aplicada, maior será o fluxo permeado obtido. Contudo, elevados valores de pressão favorecem o desenvolvimento de *fouling*, que acarreta em redução do fluxo permeado ao longo do tempo e aumento do consumo energético e dos custos operacionais. Por outro lado, a aplicação de baixas pressões tende a manter a permeação mais estável, resultando em menores perdas de fluxo.

3.2.2.6 Fluxo e permeabilidade

O fluxo permeado (J_p) é definido como o volume que permeia através da membrana por unidade de área e de tempo, ou seja, vazão (Q_p) por área (A), conforme apresentado na Equação 3, sendo geralmente representado por L/m².h. (GIACOBBO, 2010).

$$J_p = \frac{Q_p}{A} \quad \text{Eq. 3}$$

Considerando a membrana como inerte ao solvente e incompressível pela ação da pressão, o fluxo permeado de um solvente puro é diretamente proporcional à PTM, para os sistemas cujo gradiente de pressão é a força motriz. Deste modo, a permeabilidade da membrana (L_p) é determinada a partir da Equação 4, sendo usualmente expressa em termos de L/m².h.bar (GIACOBBO, 2010).

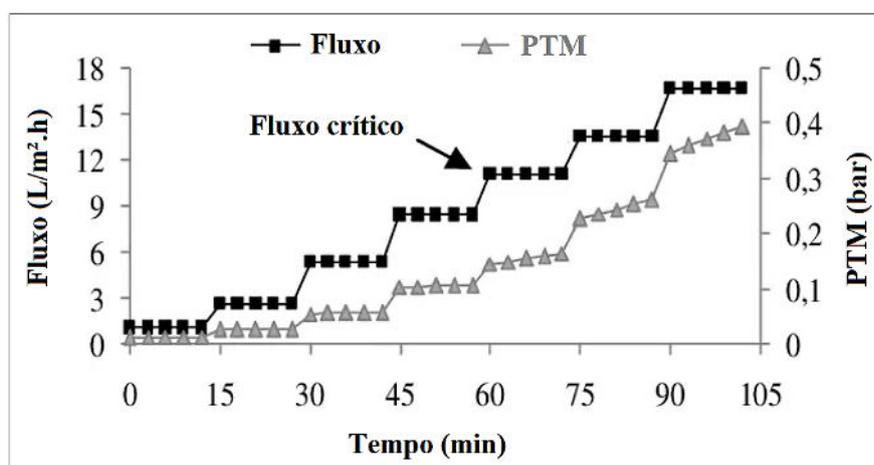
$$J_p = L_p \cdot PTM \quad \text{Eq. 4}$$

3.2.2.7 Fluxo crítico

Field et al. (1995) introduziram o conceito de fluxo crítico, definindo-o como o fluxo máximo abaixo do qual o fluxo não decai no decorrer do tempo e a formação de incrustações é desprezível. Valores acima deste parâmetro concorrem para o desenvolvimento de *fouling* irreversível, pois aumentam a tendência de arraste e deposição de partículas durante o regime de operação. De acordo com Miller et al. (2014), o valor exato do fluxo crítico depende de propriedades incrustantes das partículas (como dimensão e concentração), de características das membranas (como tipo de material e tamanhos dos poros) e da velocidade tangencial.

Devido às dificuldades de obtenção de dados, não existe um método padrão para a determinação do fluxo crítico. Uma metodologia baseada na estabilidade da PTM (Figura 11) tem sido utilizada. Nesta prática, a pressão é monitorada enquanto o fluxo de operação é aumentado gradualmente (a cada 15 minutos). O fluxo crítico será definido no ponto onde, a partir dele, poderá ser observado um rápido incremento da PTM, relacionado à maiores tendências de incrustação das membranas (MUTAMIM et al., 2012).

Figura 11 – Determinação do fluxo crítico através do monitoramento da PTM em fluxos de operação pré-definidos.



Fonte: Adaptado de Belli et al. (2014).

3.2.2.8 pH e temperatura

O pH é um parâmetro de considerável importância no tratamento biológico de águas residuárias, visto que a maioria dos microrganismos não tolera níveis fora da faixa 4,0-9,5, estando o pH ótimo entre 6,5-7,5. Este parâmetro também está relacionado à formação de incrustações, pois influencia na solubilidade de sais e proteínas (GIACOBBO, 2010).

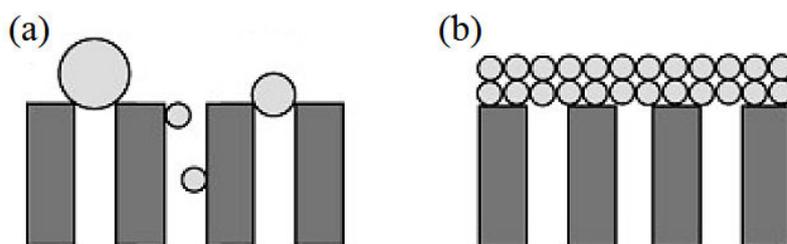
A temperatura é outro fator importante para a biodegradação de contaminantes, visto que influencia na solubilidade do oxigênio em água (são inversamente proporcionais) e na atividade microbiana, afetando a eficiência global dos processos biológicos (PINTO et al., 2010). Viana (2004) ressalta que, apesar das elevações de temperatura aumentarem as taxas das reações químicas e bioquímicas, deve-se operar na faixa térmica usual de sobrevivência dos microrganismos. Além disso, variações deste parâmetro podem alterar as características de digestão do sistema, pois favorecem espécies distintas na biomassa (GIACOBBO, 2010).

No estudo de Trinh et al. (2016) foi investigada a influência das mudanças sazonais na remoção de CEs em um BRM de escala real. Os autores reportaram que a biodegradação foi predominante para alguns contaminantes durante o verão, sendo seguida por uma menor adsorção na biomassa. O oposto foi observado no inverno, onde a biotransformação destes compostos diminuiu, mas foi compensada por um incremento na adsorção. Os mecanismos exatos responsáveis por essa mudança ainda são desconhecidos, mas o estudo aponta que provavelmente estão relacionados à temperatura.

3.2.2.9 Incrustações e polarização por concentração

A incrustação nas membranas, também conhecida por *fouling*, ocorre principalmente por adsorção de moléculas de soluto na superfície da membrana, depósito de material na face exterior da mesma e obstrução de poros por sólidos em suspensão, formando uma torta (Figura 12), e é influenciada por fatores associados ao efluente de alimentação, às condições operacionais e à membrana em si. Como consequências, destacam-se a redução do fluxo permeado (para operação com PTM constante), o aumento da pressão no sistema (quando o fluxo é constante), a necessidade de limpeza das membranas, a redução da vida útil destas e, conseqüentemente, maior custo de operação (ALKMIM et al., 2015).

Figura 12 – Incrustações em membranas: (a) obstrução dos poros e (b) formação da torta.



Fonte: Adaptado de Kellner (2014).

Com relação aos mecanismos de limpeza das membranas, as incrustações podem ser classificadas em: (i) reversíveis ou temporárias, que são removidas através de limpeza física; (ii) irreversíveis ou permanentes, eliminadas somente por meio de limpeza química e (iii) irrecuperáveis ou absolutas, as quais nenhum procedimento de limpeza é capaz de remover. Quanto à composição química, podem ser orgânicas ou inorgânicas (JUDD, 2008).

Nos BRMs, o *fouling* causado por compostos inorgânicos não é dominante, uma vez que estes estão presentes em baixas concentrações e são pequenos o suficiente para permear através dos poros das membranas. Por outro lado, a presença majoritária de polissacarídeos e proteínas, a formação de biofilme e a deposição de metabólitos da biomassa na superfície das membranas, contribuem para a predominância do *fouling* orgânico, comumente chamado de *biofouling* (LOPES, 2017).

Outro fator que contribui para o desenvolvimento de incrustações é o fenômeno da polarização por concentração, que é definida como a tendência do soluto se acumular na superfície da membrana dentro de uma camada limite de concentração, ou filme líquido, durante o fluxo de operação. Nesta película, o único modo de transporte possível é a difusão, que é duas vezes mais lenta que a convecção, o que reduz a taxa de transferência através das membranas (JUDD, 2006).

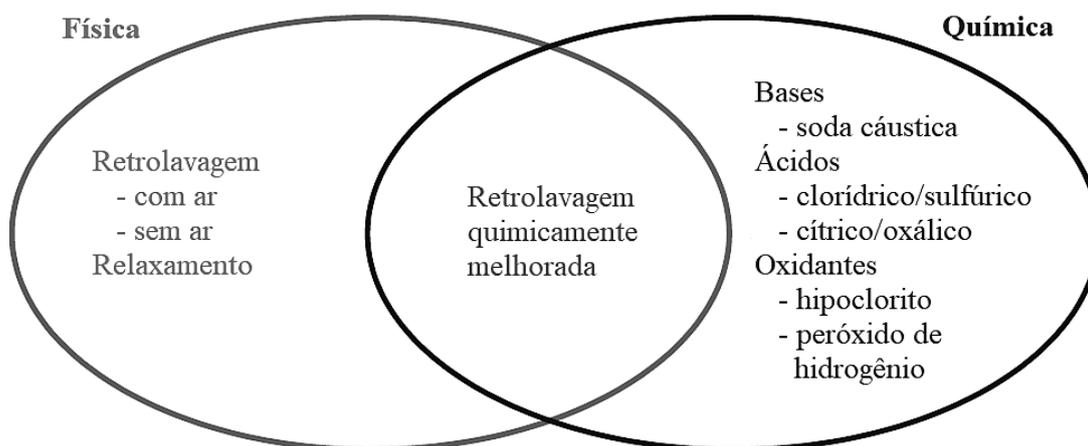
3.2.2.10 Limpeza física e química

A limpeza física é normalmente realizada por meio da retrolavagem, isto é, reversão do fluxo, ou pelo relaxamento, que corresponde à interrupção da permeação enquanto bolhas de ar continuam a passar pelas membranas. Estes dois mecanismos podem ser usados em combinação. Por outro lado, a limpeza química é realizada com ácidos minerais ou orgânicos e soda cáustica ou hipoclorito de sódio (mais utilizado em BRMs). Baixas concentrações de agentes químicos também podem ser empregadas nas águas de retrolavagem, com o intuito de otimizar este procedimento (JUDD, 2006). A Figura 11 apresenta os métodos de limpeza física e química das membranas.

A limpeza física é menos onerosa e menos demorada do que a química, apresentando duração geralmente inferior a 2 minutos. Não exige produtos químicos e, conseqüentemente, não produz resíduos relacionados à eles, além de oferecer menor risco de degradação às membranas. No entanto, remove apenas as incrustações reversíveis, sendo menos eficaz que a limpeza química, que consegue remover materiais mais difíceis, geralmente denominados de irreversíveis ou permanentes, o que pode ser considerado um equívoco, visto que, após

um efluente permear por uma membrana virgem, sua permeabilidade original jamais é recuperada. Isso ocorre em virtude de uma resistência residual que pode ser definida como “*fouling* irrecuperável”, que se acumula ao longo dos anos e é a responsável por determinar a vida útil das membranas (JUDD, 2006).

Figura 13 – Métodos de limpeza das membranas e principais agentes químicos utilizados.



Fonte: Adaptado de Judd (2006).

A vida útil de uma membrana é definida pelos fornecedores como o tempo de operação após o qual não há possibilidade de se manter o fluxo original de projeto. Este também pode ser considerado como o momento em que as limpezas químicas já não conseguem mais recuperar a permeabilidade da mesma. Um importante fator para a redução da vida útil das membranas é a realização de constantes limpezas com reagentes químicos, que podem modificar a estrutura da membrana ao longo do tempo e reduzir a sua capacidade de transmitir fluidos (ALKMIM et al., 2015; DA COSTA et al., 2015).

3.3 ALTERNATIVAS DE PÓS-TRATAMENTO

Conforme descrito no trabalho de López et al. (2010), inúmeras pesquisas relatam que os BRMs são particularmente adequados para o tratamento biológico avançado de efluentes contendo CEs, pois apresentam maior eficiência de remoção que os LACs. No entanto, uma biodegradação completa destes poluentes pode não ser alcançada, o que torna necessária a adição de uma etapa de pré ou pós-tratamento. De acordo com Balabanic et al. (2010), Ruel et al. (2011), Choubert et al. (2011) e Oliveira et al. (2017), a adsorção em carvão ativado, a separação por osmose reversa e a ozonização podem ser utilizadas para este fim.

O carvão ativado é um material carbonáceo bastante poroso de forma microcristalina que possui elevada área superficial específica e grupos funcionais com afinidade de adsorção para diversos contaminantes. Pode ser produzido com matérias-primas de baixo custo, como casca de coco, carvão mineral, madeiras, resíduos de petróleo e ossos de animais, sendo obtido através de pirólise, com temperaturas que variam de 400 a 1000°C, onde ocorre a ativação física e química (RUBIO et al., 2016; SANTANA et al., 2017).

Existem dois meios onde o carvão ativado pode ser utilizado: líquido e gasoso. Além disso, pode ser encontrado na forma granular (CAG) ou pulverizada (CAP), onde a segunda apresenta potencial para redução do *fouling* de membranas em BRMs (SIEGRIST e JOSS, 2012). No tratamento de águas e efluentes, o carvão ativado possui a capacidade de remover sabor e odor, metais pesados, gases tóxicos, pesticidas e matéria orgânica (REIS et al., 2015; SANTANA et al. 2017). Choubert et al. (2011) relatam que este adsorvente pode promover elevada remoção de pesticidas polares (superior a 75%), no entanto, destacam a necessidade de mais estudos sobre a confiabilidade e duração dos materiais.

A osmose reversa (OR) é uma tecnologia de membranas usada para a purificação da água, onde atua sobre a remoção de diversos compostos, como sólidos dissolvidos, bactérias, contaminantes orgânicos e nitratos. Este processo têm sido cada vez mais utilizado para produzir águas de alta qualidade a partir de fontes não tradicionais, como águas salobras ou salgadas e efluentes de tratamento secundário. Dentre os fatores que influenciam em sua eficiência, destacam-se as características da membrana, a composição química da água a ser tratada e as propriedades dos contaminantes (ALTURKI et al., 2010; GARUD et al., 2011).

Com relação aos CEs, a exclusão por tamanho é a principal via de remoção na OR. No caso de compostos eletricamente carregados, as interações eletrostáticas com a superfície da membrana (que apresenta carga negativa) também podem desempenhar papel importante. Contudo, este mecanismo pode acarretar na difusão de contaminantes hidrofóbicos através das membranas, resultando em rejeições menores do que seria esperado unicamente com a exclusão por tamanho (ALTURKI et al., 2010).

Conforme descrito no estudo de Balabanic et al. (2010), a OR pode proporcionar uma remoção quase completa de CEs, porém, o elevado consumo energético é uma desvantagem que deve ser considerada. Tal proposição é reforçada na pesquisa de Ruel et al. (2011), onde os autores relatam que a OR é capaz de remover uma gama de micropoluentes mais ampla que o carvão ativado e a ozonização, todavia, é a tecnologia mais cara. Além disso, Choubert et al. (2011) frisam que o concentrado gerado na OR deve ser destinado de forma adequada, para que este processo seja sustentável.

As águas residuárias contendo agrotóxicos também podem ser tratadas por processos de oxidação avançada (POAs), baseados na formação de radicais hidroxila ($\text{OH}\cdot$) que atuam como oxidantes. No entanto, mesmo que esses processos sejam eficientes, sua operação é bastante onerosa quando comparada com tratamentos biológicos. Uma alternativa atraente consiste em empregar os POAs como breve pré-tratamento, onde compostos recalcitrantes como os pesticidas podem ser convertidos em intermediários biodegradáveis removíveis em um posterior processo biológico. Caso o efluente apresente elevada proporção de substâncias orgânicas biodegradáveis e baixos níveis de compostos recalcitrantes, os POAs podem ser utilizados como pós-tratamento (LÓPEZ et al., 2010).

O ozônio é um poderoso oxidante que reage com ligações duplas e anéis aromáticos de CEs com alta densidade de elétrons. Pode atuar como POA, pois em solução aquosa promove a produção de $\text{OH}\cdot$, o que aumenta sua capacidade de oxidação. Com isso, tem removido de forma eficaz uma ampla gama de CEs em águas residuárias, com remoção geral entre 90-100%. Porém, sua produção requer bastante energia, o que pode aumentar de 40 a 50% a demanda energética de uma ETE convencional (AHMED et al., 2017).

Uma desvantagem do ozônio está relacionada ao seu curto tempo de meia vida, em torno de 20 min, que pode diminuir ainda mais em virtude da presença de sais e dos níveis de temperatura e pH (condições alcalinas aceleram a decomposição do O_3) (KAMMRADT, 2004). No entanto, melhores resultados podem ser alcançados a partir da combinação deste oxidante com o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), para promover uma maior geração de $\text{OH}\cdot$, o que melhora o processo de degradação e reduz a formação de subprodutos tóxicos, como bromatos (LEE et al., 2016).

Ruel et al. (2011) avaliaram a remoção de 127 micropoluentes por meio de diferentes tecnologias, onde foram removidos, com eficiência superior a 70%, entre 40-45 compostos por intermédio do carvão ativado e da osmose reversa e 31 através da ozonização, que teve sua eficácia inferior justificada pelo baixo poder de oxidação do ozônio sobre metais. Dentre estas tecnologias, Choubert et al. (2011) apontaram a ozonização como a menos onerosa, no entanto, ressaltam que a toxicidade dos subprodutos gerados neste processo ainda demanda investigações.

Para fins comparativos, o Quadro 3 apresenta as principais vantagens e desvantagens do BRM e das tecnologias de pós-tratamentos supracitadas para a remoção de CEs em águas residuárias.

Quadro 3 – Vantagens de desvantagens de tecnologias disponíveis para remoção de contaminantes emergentes em águas residuárias.

| Tecnologia | Vantagens | Desvantagens |
|---------------------------------------|--|--|
| Biorreator de membrana | Remoção significativa de CEs hidrofóbicos em uma única etapa de tratamento biológico | Baixa remoção de CEs hidrofílicos e persistentes, que requerem pós-tratamento |
| Adsorção com carvão ativado | Alternativa de tratamento terciário consolidada; remoção de grande variedade de compostos orgânicos | Adsorção competitiva entre vários grupos de compostos; difícil regeneração; grande quantidade de lodo contendo CEs (potencialmente perigoso) |
| Osmose reversa | Remoção de uma ampla gama de CEs via exclusão por tamanho e interações eletrostáticas | Complexidade; produção de lodo concentrado; adsorção na superfície da membrana, com posterior difusão de compostos hidrofóbicos através da mesma |
| Processos oxidativos avançados | Degradação de inúmeros CEs através da geração de radicais livres, mais eficientes que os oxidantes convencionais | Pré-tratamento quase sempre necessário para remover SST; interferência de sequestradores de radicais; formação de subprodutos tóxicos |

Fonte: Adaptado de Alexander et al. (2012).

4 MATERIAL E MÉTODOS

Este estudo foi realizado em parceria com o Bramar, projeto de cooperação bilateral Brasil-Alemanha que objetiva melhorar a gestão integrada dos recursos hídricos no semiárido do nordeste brasileiro.

4.1 ESTRUTURA DA ETE EM ESCALA PILOTO

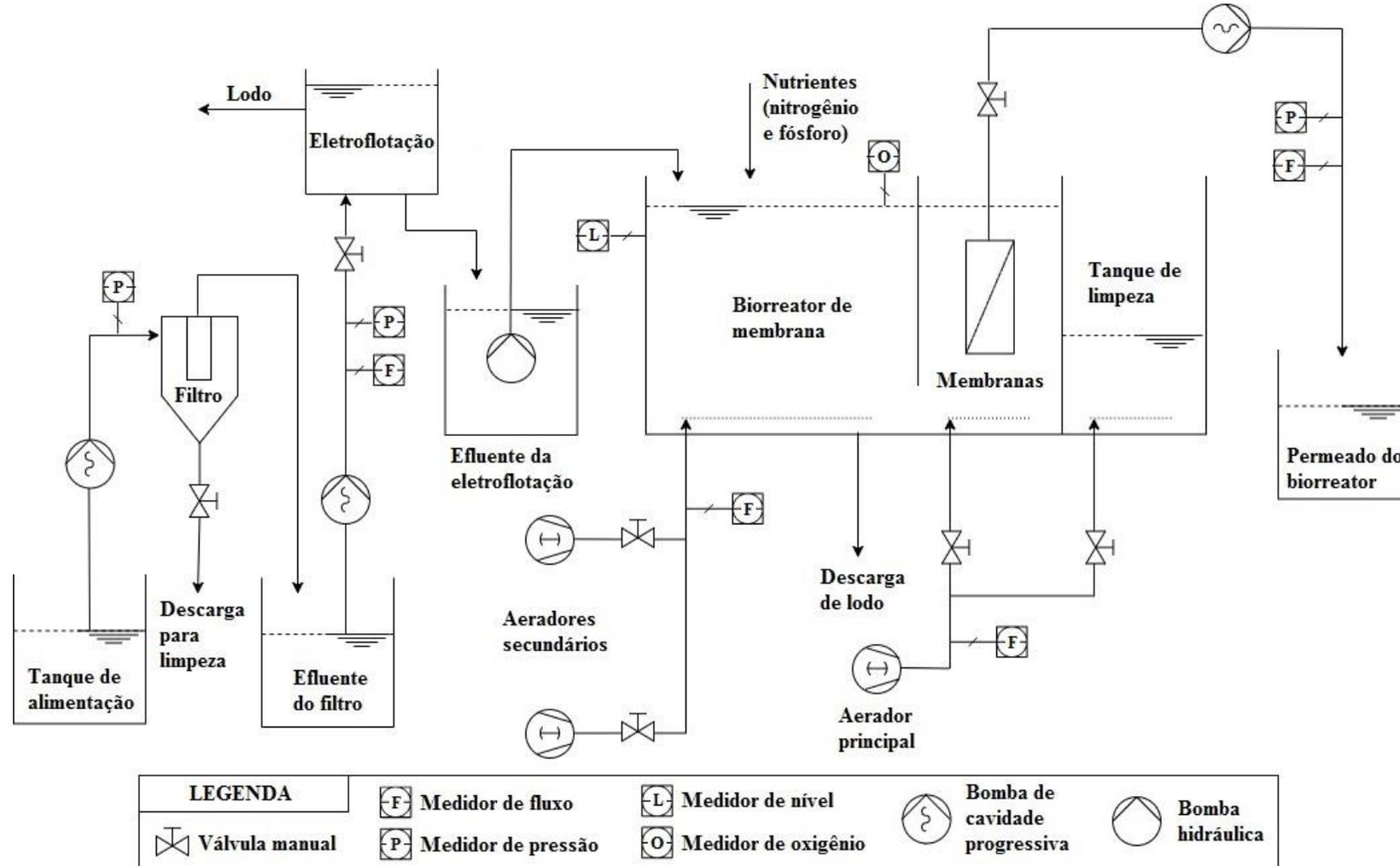
A ETE em escala piloto foi instalada em uma indústria de processamento de frutas situada no Distrito Industrial de João Pessoa, Paraíba. A unidade contava com um filtro de tela, para remoção de sólidos grosseiros; uma etapa de eletroflotação, cujo objetivo era a remoção parcial de sólidos suspensos; um BRM, que consistia no tratamento principal do sistema; e três alternativas de pós-tratamento: carvão ativado, osmose reversa e ozonização.

O BRM apresentava volume de 5 m³ (sendo 4,7 m³ de volume útil) e capacidade de tratar 7,5 m³ de efluente por dia. As membranas eram de ultrafiltração, à base de PES, com tamanho máximo dos poros de 0,1 µm, área superficial de 25 m², geometria do tipo placa plana e configuração submersa.

Devido às variações de vazão do efluente bruto (relacionada à produção da empresa), sua coleta era realizada a partir de um tanque de equalização, de onde era direcionado para uma caixa d'água de 500 L, que funcionava como tanque de alimentação. No biorreator, o módulo de membranas era mantido em um compartimento separado e sob aeração constante por meio de um compressor de ar (com capacidade de 16 Nm³/h), cujo objetivo era assegurar condições aeróbicas e minimizar a formação de incrustações. O tanque biológico contava ainda com dois aeradores secundários, que eram acionados automaticamente na ocorrência de baixas concentrações de OD (< 2 mg/L), em um regime de aeração intermitente. O BRM em escala piloto e as etapas prévias de tratamento estão esquematizados na Figura 14.

Diversas informações como concentração de oxigênio dissolvido no lodo, vazões de entrada e saída, pressão transmembrana, temperatura do efluente de alimentação e níveis dos tanques eram coletadas automaticamente por meio de sondas e continuamente gravadas em um computador de registro de dados, através do software ACRON Reporter, que também controlava todas as bombas e parte das válvulas presentes no sistema.

Figura 14 – Representação esquemática do BRM em escala piloto e das etapas prévias de tratamento.



Fonte: Autor.

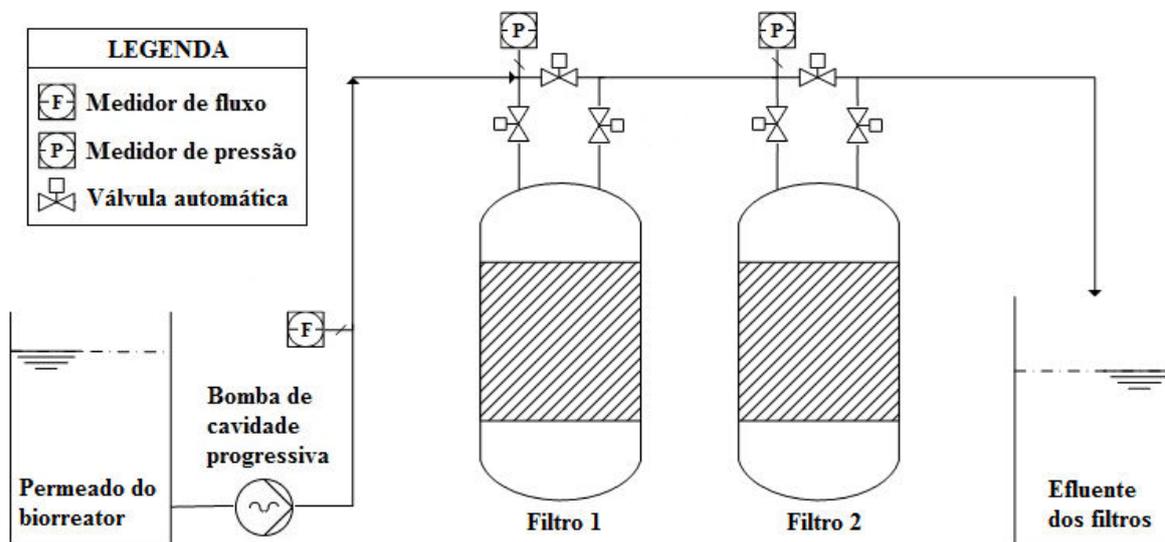
Após o BRM estavam instaladas três alternativas de pós-tratamento (carvão ativado, osmose reversa e ozonização), sendo que somente uma delas poderia ser utilizada por vez, ou seja, não funcionavam de modo simultâneo. O Quadro 4 apresenta uma breve descrição destas tecnologias, representadas de forma esquemática nas Figuras 15, 16 e 17.

Quadro 4 – Alternativas de pós-tratamento disponíveis na ETE em escala piloto.

| Pós-tratamento | Descrição |
|----------------|--|
| Carvão ativado | Consistia de dois filtros dispostos em série, cuja capacidade de tratamento era de 300 L/h. Cada filtro possuía volume de 100 L e continha 30 Kg de CAG. |
| Osmose reversa | Era composto por duas membranas de osmose reversa configuradas em série, que possuíam capacidade máxima de permeação de 270 L/h. |
| Ozonização | O sistema apresentava capacidade máxima de conversão de O ₂ para O ₃ de 175 L/h e poderia tratar até 300 L de efluente por hora. |

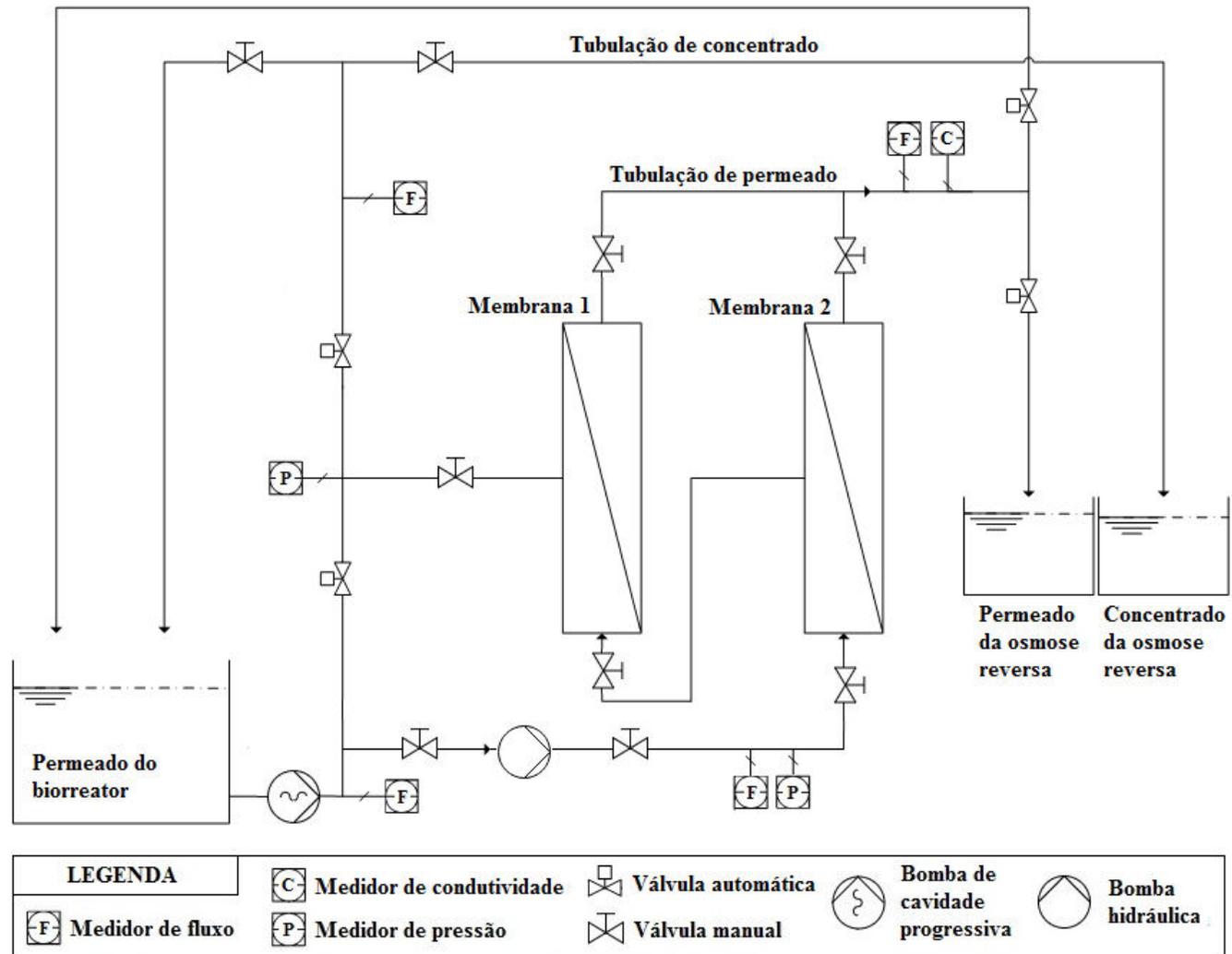
Fonte: Autor.

Figura 15 – Representação esquemática do pós-tratamento com carvão ativado.



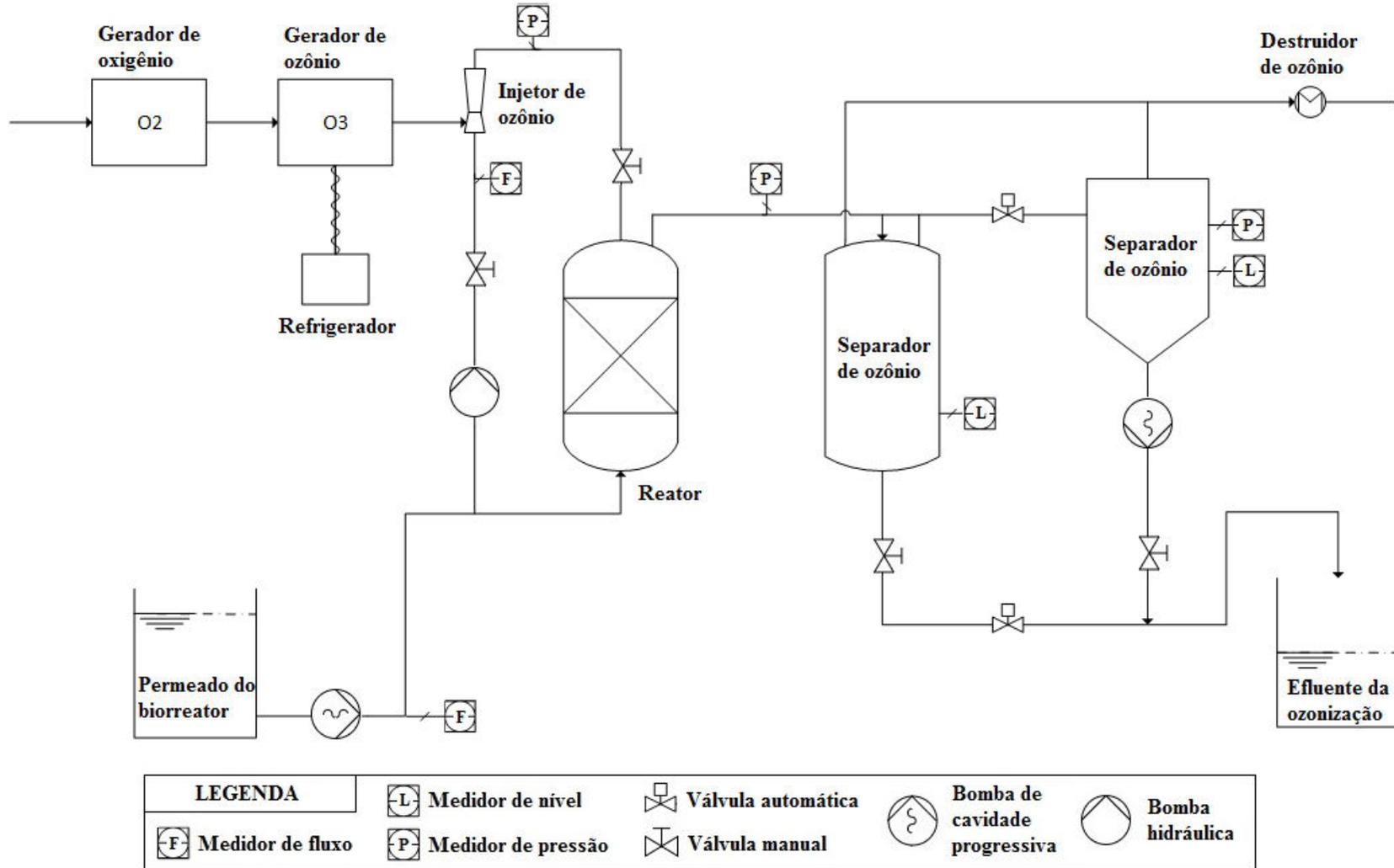
Fonte: Autor.

Figura 16 – Representação esquemática do pós-tratamento com osmose reversa.



Fonte: Autor.

Figura 17 – Representação esquemática do pós-tratamento com ozonização.



Fonte: Autor.

4.2 OPERAÇÃO DA ETE EM ESCALA PILOTO

A planta piloto era operada oito horas por dia, de segunda a sexta-feira, e alimentada com o efluente bruto da indústria de processamento de frutas (Tabela 1), que era direcionado ao tratamento preliminar (constituído de filtro e eletroflotação) e, posteriormente, ao tanque biológico. Neste, realizava-se adição de nitrogênio (N) e fósforo (P) com o intuito de corrigir o déficit desses nutrientes e manter a relação C:N:P preconizada para o tratamento biológico de efluentes, que é 200:5:1, respectivamente. Os produtos químicos utilizados para este fim foram a ureia fertilizante ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) e o ácido fosfórico P.A (H_3PO_4), dosados a partir de análises laboratoriais realizadas com o efluente bruto.

Tabela 1 – Características do efluente bruto durante o período de estudo.

| Característica | Unidade | Valor |
|--------------------------------------|----------------|------------------|
| Demanda química de oxigênio (DQO) | mg/L | 4313,95 ± 882,20 |
| Demanda bioquímica de oxigênio (DBO) | mg/L | 3348,25 ± 558,96 |
| Nitrogênio total | mg/L | 30,20 ± 8,80 |
| Fósforo total | mg/L | 17,37 ± 7,06 |
| Condutividade | mS/cm | 2,54 ± 0,38 |
| pH | - | 5,29 ± 0,24 |

Fonte: Autor.

Descargas de lodo eram realizadas semanalmente a fim de manter a concentração de SST em 15 g.L^{-1} . Este parâmetro foi adotado como indicador do teor de biomassa no BRM após estudos prévios realizados no mesmo, onde foi observada semelhança entre seus valores e os de SSV. A aeração do BRM, como supracitado, era realizada através de 3 compressores de ar que asseguravam as condições aeróbicas e promoviam cisalhamento na superfície das membranas, minimizando incrustações.

O aumento da PTM era utilizado como indicativo de *fouling*. O procedimento físico adotado para o controle deste fenômeno, além da aeração das membranas, era o relaxamento, onde a cada 10 min de operação a bomba de permeado se desligava automaticamente por 2 min. Mais informações à respeito da operação do BRM, durante o período de estudo, estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Características operacionais do BRM durante o período de estudo.

| Característica | Unidade | Valor |
|-----------------------|----------------|----------------|
| Vazão | L/h | 309,41 ± 43,37 |
| PTM | bar | 0,071 ± 0,021 |
| TDH | h | 16,00 ± 4,14 |
| Temperatura | °C | 29,89 ± 1,81 |

Fonte: Autor.

Os pós-tratamentos de carvão ativado, osmose reversa e ozonização foram operados durante os experimentos com agrotóxicos. Uma bomba de cavidade progressiva direcionava uma vazão de 250 L/h de permeado do BRM para a tecnologia escolhida, enquanto as demais permaneciam desligadas. O sistema de adsorção contava com dois filtros de carvão ativado, contudo, somente um deles foi utilizado, visto que o objetivo do estudo era avaliar apenas a eficiência do material em si. Com relação à osmose reversa, as duas membranas foram colocadas em funcionamento, pois o sistema não permitia operá-las de modo individual. Desse modo, durante a operação, o concentrado da primeira alimentava a segunda. Por fim, no processo de ozonização, utilizou-se apenas 20% da capacidade de conversão de O₂ para O₃, ou seja, 0,43 g de ozônio por m³ de água, definida como condição inicial para avaliar a eficácia deste oxidante na degradação dos agrotóxicos estudados.

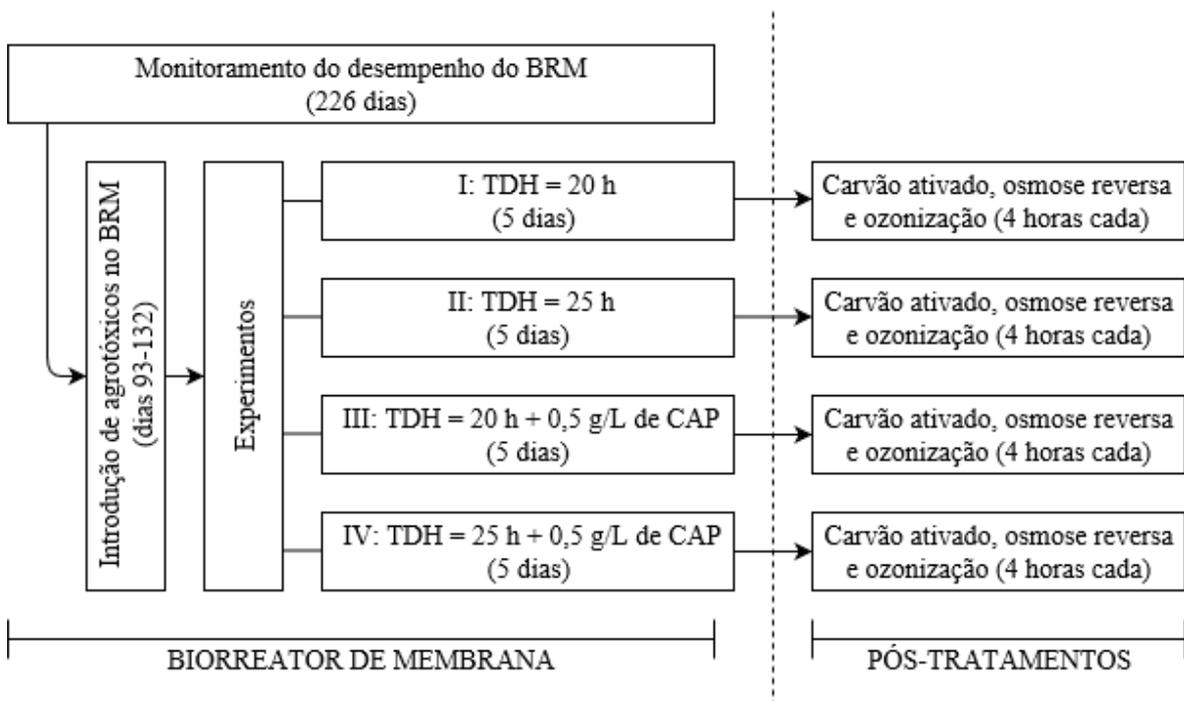
4.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O estudo teve duração total de 226 dias e foi realizado em duas etapas (Figura 18). Na primeira, foi monitorado o desempenho do BRM com o intuito de avaliar sua estabilidade para implementação da etapa posterior. O monitoramento foi efetuado através de análises de DQO, pH e SST, além dos cálculos de fluxo permeado e permeabilidade das membranas.

A segunda etapa foi realizada paralelamente à primeira, entre os dias 93 e 132. Nela foram efetuados quatro experimentos com a inserção de agrotóxicos, cujo objetivo foi avaliar as eficiências do BRM e de suas combinações com os pós-tratamentos para a remoção destes compostos. Alguns parâmetros operacionais do biorreator foram modificados nesta etapa: regime de operação (24 horas por dia), TDH (20 e 25 h), inserção de CAP (0,5 g.L⁻¹) e vazão de permeado (250 L/h).

Os experimentos tiveram duração individual de cinco dias. Como não havia inserção de agrotóxicos no BRM antes dos mesmos, foi necessário aguardar que as concentrações se estabilizassem no permeado, sendo os dois primeiros dias de cada experimento reservados a este fim. Em virtude disso, as eficiências médias de remoção foram calculadas com base nos três dias posteriores, onde também foram operados os pós-tratamentos de carvão ativado, osmose reversa e ozonização. Cada um destes operou quatro horas por experimento, de modo não simultâneo, e foram alimentados com o permeado do BRM.

Figura 18 – Procedimento experimental aplicado à ETE piloto.



Fonte: Autor.

4.4 MONITORAMENTO DO DESEMPENHO DO BRM

4.4.1 Análises físico-químicas

Para avaliação do desempenho do BRM foram coletadas amostras em quatro pontos distintos: na entrada da ETE (efluente bruto), após a eletroflotação (efluente da flotação), no biorreator (lodo) e na saída do mesmo (permeado). Enquanto a amostra de lodo era retirada de uma só vez do BRM, as demais eram constituídas por pequenas porções coletadas no decorrer da operação, cujo intuito era de obter amostras representativas de cada dia.

As análises de pH eram realizadas in loco, através de um dispositivo portátil, em cada porção de amostra coletada durante a operação. Por outro lado, DQO e SST eram analisados no Laboratório de Tecnologia Química (LTQ), localizado no Centro de Tecnologia (CT) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), a partir das amostras compostas de cada dia. O Quadro 5 dispõe da metodologia e frequência de análise dos parâmetros monitorados durante a operação do BRM.

Quadro 5 – Metodologia e frequência de análise dos parâmetros monitorados no BRM.

| Parâmetro | Metodologia | Frequência | | | |
|-----------|--------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| | | Bruto | Flotação | Lodo | Permeado |
| pH | Medidor HI98129 da Hanna | 3x por semana | 3x por semana | - | 3x por semana |
| DQO | Método HACH 8000* | 3x por semana | 3x por semana | - | 3x por semana |
| SST | Método gravimétrico | - | - | 3x por semana | - |

Fonte: Autor. *Leitura realizada em espectrofotômetro HACH DR6000.

4.4.2 Coleta de dados online

A partir de sensores instalados na unidade piloto e do software ACRON Reporter, inúmeras informações eram coletadas de forma constante, a cada minuto, e exibidas online em um computador de registro de dados. Dentre elas, foram empregadas na avaliação do desempenho do BRM: nível do biorreator (%), vazão de permeado ($L \cdot h^{-1}$) e PTM (mbar).

4.4.3 Cálculo da permeabilidade

Os sensores disponíveis na ETE piloto forneciam e registravam online os dados de vazão de permeado (Q_p) e PTM, o que possibilitava a determinação da permeabilidade (L_p). Contudo, antes da pressão ser utilizada nos cálculos, era necessário efetuar a correção do seu valor de acordo com o nível da coluna d'água no BRM, também exibido online. Se o mesmo estivesse a 94% (nível onde estava localizado o sensor de pressão), a PTM seria igual à que foi medida no sistema. Porém, caso estivesse abaixo de 94%, deveria ser somado o valor de 2,17 mbar/% à pressão, devido à substituição de parte da coluna d'água por ar.

Deste modo, com o auxílio do software Excel, foram obtidos os valores de L_p a cada minuto de operação e, posteriormente, calculados seus valores médios diários. Estes, foram plotados em um gráfico Permeabilidade x Tempo, que permitiu avaliar a perda de eficiência das membranas e estabelecer os eventos de limpeza química das mesmas.

4.5 AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE AGROTÓXICOS

4.5.1 Reagentes químicos e soluções

Os agrotóxicos usados no presente estudo foram: 2,4-D (MP Biomedicals), atrazina (Cayman Chemical Company), carbendazim (Sigma-Aldrich) e diuron (Sigma-Aldrich). Uma solução contendo 200 mg.L^{-1} de 2,4-D, carbendazim e diuron e 15 mg.L^{-1} de atrazina foi preparada utilizando etanol comum como solvente. Em seguida, a mesma foi diluída na proporção 1:10 para se alcançarem concentrações de 20 mg.L^{-1} e $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$ dos respectivos agrotóxicos, formando a solução estoque que seria injetada no efluente de alimentação do BRM.

4.5.2 Introdução dos agrotóxicos no BRM

A adição de agrotóxicos no BRM ocorreu por meio da introdução contínua da solução estoque na tubulação, em ponto localizado entre o filtro de tela e a eletroflotação. Um sensor efetuava medição da vazão e, de acordo com esta, a solução era adicionada automaticamente para gerar concentrações de $20 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ de 2,4-D, carbendazim e diuron e $1,5 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ de atrazina no efluente. Amostras após a eletroflotação foram coletadas para verificar a precisão deste procedimento. Antes da adição da solução estoque, os agrotóxicos estudados se encontravam abaixo de $0,12 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ no efluente bruto.

4.5.3 Coleta de amostras

Em cada experimento (com duração de cinco dias), as primeiras amostras de efluente (flotação e permeado) foram retiradas duas horas após o início da introdução de agrotóxicos, sendo as demais coletadas a cada 24 horas. Com relação aos pós-tratamentos, as amostras foram retiradas após as quatro horas de operação de cada um.

4.5.4 Análise de agrotóxicos

A extração em fase sólida foi utilizada para extrair os agrotóxicos das amostras, de acordo com a metodologia de Donato et al. (2015). Devido à grande quantidade de sólidos presentes nos efluentes bruto e da flotação, que dificultavam a passagem da massa líquida pelos cartuchos SPE (Oasis® HLB, 60 mg), foram diluídos 20 mL de amostra em 80 mL de água destilada, para cada extração. Com relação ao permeado do BRM e aos efluentes dos pós-tratamentos, foi possível utilizar as amostras puras, sem diluição. Estes procedimentos foram realizados no LTQ, CT-UFPB.

Após a eluição das amostras, os agrotóxicos foram quantificados por intermédio da cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas sequencial (LC-MS/MS). Estas etapas foram desenvolvidas na Universidade RWTH, situada em Aachen, Alemanha.

4.6 LIMPEZA QUÍMICA DAS MEMBRANAS DO BRM

Com base na redução de permeabilidade das membranas, definia-se a necessidade de efetuar limpeza química das mesmas. Durante o procedimento, o módulo de membranas era movido para um tanque de limpeza, que era preenchido com água e produtos químicos e mantido sob aeração intermitente. Em seguida, era adicionado um agente ácido para remover incrustações por carbonatos. Nesta etapa foi utilizado o ácido cítrico, mantendo-se o pH entre 2,5-3,0. Posteriormente, o tanque era esvaziado e se utilizava água para remover a solução ácida do módulo de membranas.

Após esses procedimentos, o tanque de limpeza era novamente preenchido, dessa vez com adição de um agente alcalino para remoção do *fouling* orgânico. A princípio, foi usado hidróxido de sódio (NaOH), mantendo-se o pH entre 10,0-10,5. Contudo, durante a segunda limpeza química das membranas, o mesmo apresentou baixa eficiência de remoção, o que acarretou em sua substituição por hipoclorito de sódio (NaClO) nas limpezas subsequentes. Por fim, eram realizados o enxágue das membranas e a determinação da nova permeabilidade do sistema, onde se verificava a eficiência da limpeza.

O Quadro 6 apresenta os reagentes químicos, na sequência em que foram utilizados, bem como informações de tempo e pH sobre os eventos de limpeza química das membranas do BRM.

Quadro 6 – Informações acerca das limpezas químicas das membranas do BRM.

| Limpeza | Agentes químicos | | |
|--------------|-----------------------------|-----------------------|---|
| | Ácido | Alcalino/oxidativo | Ácido |
| 1ª (dia 4) | Ácido cítrico, pH 2,5, 2h | NaOH, pH 10, 3h | - |
| 2ª (dia 94) | Ácido cítrico, pH 2,5, 2,5h | NaOH, pH 10,5, 3h | - |
| 3ª (dia 101) | - | NaClO, 400 mg/L, 1,5h | Ácido cítrico, pH 3, 2h |
| 4ª (dia 104) | Ácido cítrico, pH 3, 2h | NaClO, 1500 mg/L, 2h | H ₃ PO ₄ , pH 2, 2h |

Fonte: Autor.

A ETE piloto já estava em funcionamento 3 meses antes do início deste estudo, o que implicou em significativa redução da permeabilidade das membranas do BRM. Por esse motivo, a primeira limpeza química foi realizada durante o quarto dia desta pesquisa.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

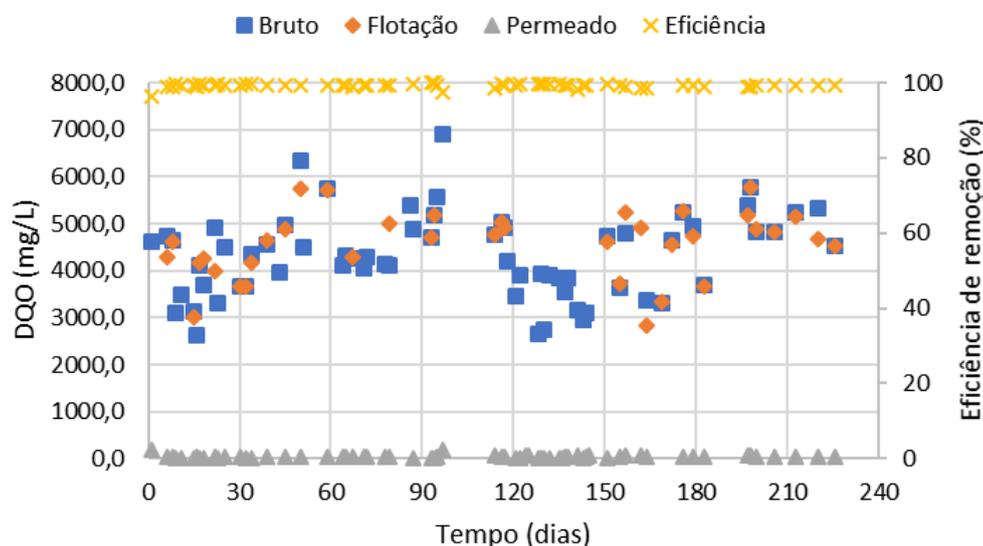
5.1 MONITORAMENTO DO DESEMPENHO DO BRM

O desempenho do BRM foi monitorado com o intuito de se avaliar a estabilidade do mesmo e, em virtude disso, estabelecer o período de implementação dos experimentos com agrotóxicos. Maior aprofundamento sobre a eficácia do BRM no tratamento de efluentes de uma indústria de processamento de frutas pode ser encontrado no estudo de Morais (2018).

5.1.1 Análises físico-químicas

A Figura 19 apresenta as concentrações de DQO nos efluentes de alimentação (bruto e flotação) e no permeado do BRM durante o período de estudo, bem como as eficiências de remoção. Conforme o gráfico, pode-se observar que a DQO do efluente bruto variou entre 2640-6900 mg/L e o BRM apresentou uma remoção média de 99,15%.

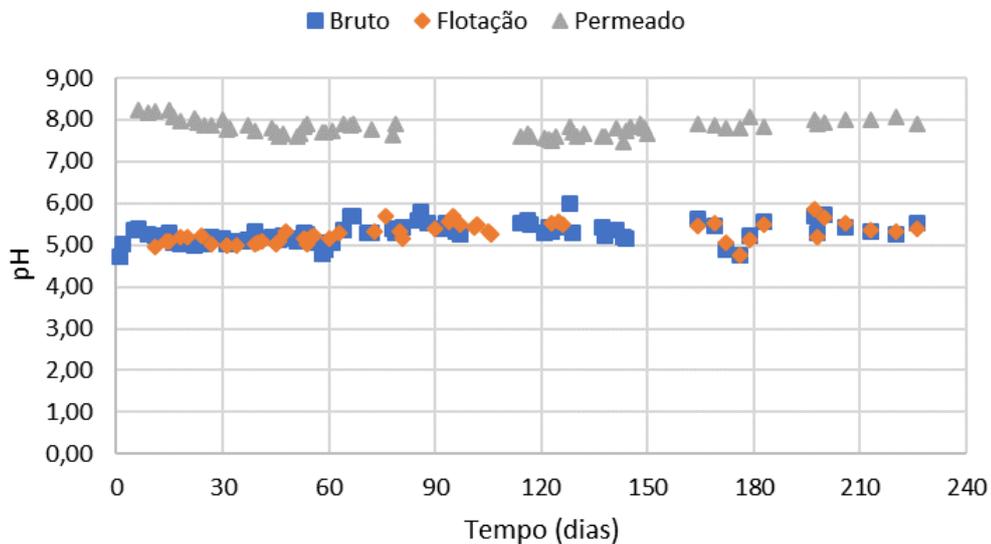
Figura 19 – DQO dos efluentes de alimentação e do permeado e eficiências de remoção.



Fonte: Autor.

A Figura 20 ilustra o comportamento do parâmetro pH nos efluentes de alimentação e no permeado do BRM, durante o período de estudo. Conforme o gráfico, pode-se observar que os valores de pH se mantiveram nas médias de $5,29 \pm 0,24$ (efluente bruto), $5,28 \pm 0,23$ (efluente da flotação) e $7,81 \pm 0,18$ (permeado), apresentando baixas variações.

Figura 20 – Comportamento do pH nos efluentes de alimentação e no permeado do BRM.



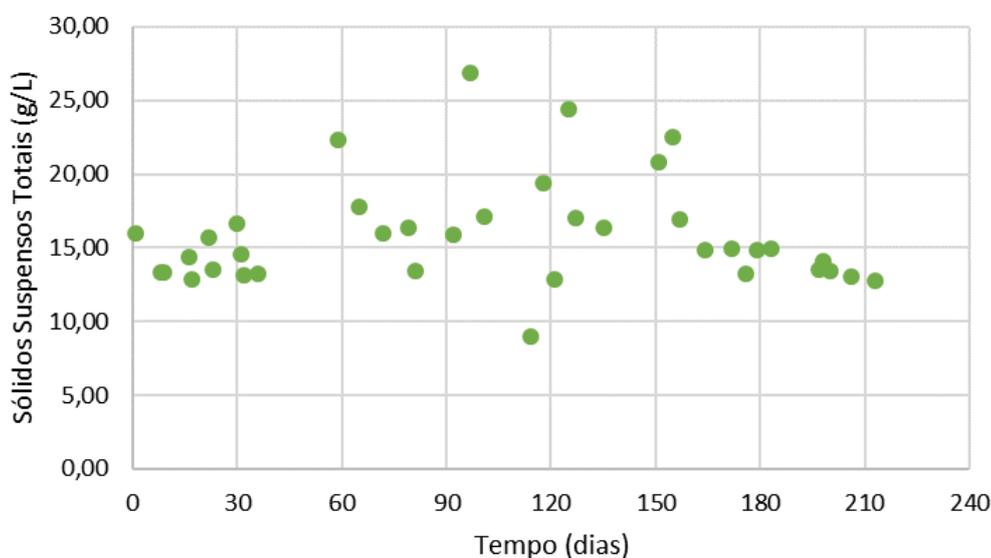
Fonte: Autor.

A partir dos dados de DQO e pH dos efluentes de alimentação e do permeado, durante todo o período de estudo, foi possível se observar a estabilidade e a robustez do BRM piloto, que tratou, com desempenhos similares, águas residuárias com variação de DQO entre 2640-6900 mg/L. Tais características também foram notadas por Lu et al. (2019), que avaliaram a performance de um BRM de bactérias fotossintetizantes em escala piloto, tratando efluentes de cervejaria, durante 440 dias, sob diversas condições de carga de alimentação, temperatura e pH, onde o sistema operou de forma estável. Por outro lado, Di Fabio et al. (2013) variaram parâmetros como adição de fontes externas de carbono e redução do compartimento anóxico de um BRM piloto instalado em uma indústria petroquímica, e relataram que a qualidade do permeado foi mantida, mesmo sob condições transitórias repentinas e drásticas. Tais estudos corroboram a robustez da tecnologia BRM observada neste trabalho.

A Figura 21 apresenta a variação da concentração de SST (biomassa) no biorreator. Buscou-se manter o respectivo parâmetro na faixa de 15 g/L, no entanto, o mesmo oscilou entre 9,0 e 26,9 g/L, durante o período de estudo. Não obstante, a remoção de matéria orgânica se manteve estável, evidenciando a robustez do BRM.

Devido às elevadas cargas de alimentação, a biomassa demonstrou rápido acúmulo, que foi controlado por meio de descartes de lodo efetuados quando a concentração de SST encontrava-se acima do valor estipulado, exceto durante a realização de cada experimento com agrotóxicos (entre os dias 93 e 132), onde a eliminação de biomassa poderia resultar na perda de frações destes compostos e interferir nos resultados.

Figura 21 – Concentrações de SST no BRM, durante o período de estudo.



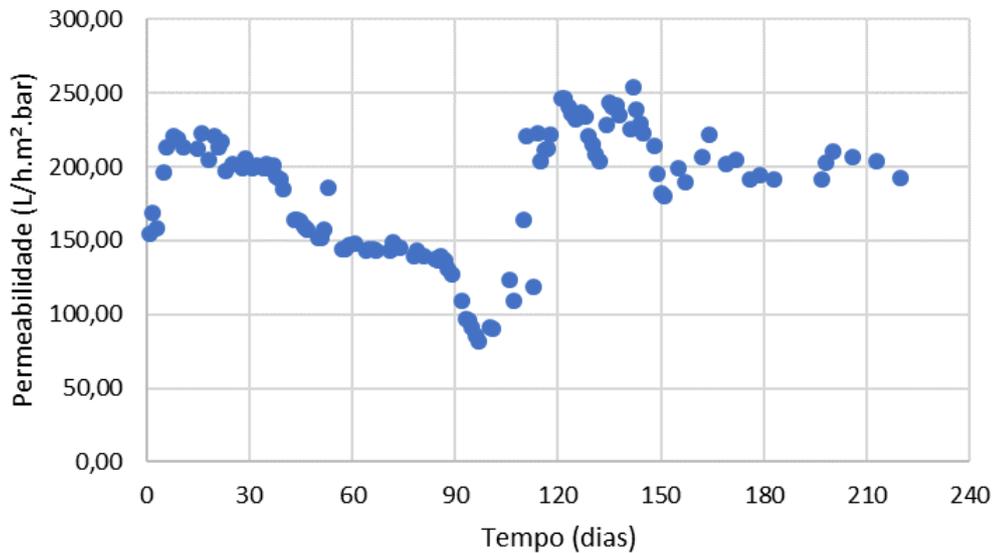
Fonte: Autor.

5.1.2 Permeabilidade das membranas

A Figura 22 ilustra a variação de permeabilidade das membranas do BRM, durante o período de estudo. Inicialmente, este parâmetro se encontrava em torno de 154 L/h.m².bar, quase metade do valor original (300 L/h.m².bar), indicando a ocorrência de fenômenos de incrustação, provavelmente pelo depósito de sólidos suspensos na superfície das membranas durante o período antecedente a esta pesquisa, que formou uma torta resistente à aeração. Por este motivo, a primeira limpeza química foi realizada no quarto dia deste estudo, com ácido cítrico e NaOH.

Após a primeira limpeza química, a permeabilidade aumentou de 154 L/h.m².bar para 220 L/h.m².bar, contudo, não retornou ao valor original, o que pode ter acontecido em virtude de *fouling* irreversível ou ineficiência dos agentes químicos utilizados. Ao longo do estudo, este parâmetro voltou a decair, o que demandou uma segunda limpeza química, realizada de forma análoga à anterior, no dia 90. Desta vez, os agentes químicos não surtiram efeito sobre as incrustações e a permeabilidade se manteve em torno de 95 L/h.m².bar, decaindo nos dias seguintes até o valor de 81 L/h.m².bar. Por esse motivo, substituiu-se o NaOH por 400 mg/L de NaClO e um terceiro procedimento de limpeza química foi realizado, no dia 101. Porém, a recuperação da membrana também não foi satisfatória e houve um acréscimo de apenas 9 L/h.m².bar na permeabilidade do sistema.

Figura 22 – Variação de permeabilidade das membranas do BRM, durante o período de estudo.



Fonte: Autor.

Comportamento semelhante foi observado no estudo de Fraga et al. (2017), onde um BRM piloto foi empregado para tratar efluentes de uma indústria de laticínios e as limpezas químicas das membranas foram realizadas de duas formas: (i) retrolavagem com permeado e 750 mg/L de NaClO, durante 1-2 h; (ii) banho externo em água com ácido clorídrico a pH 3, seguido de NaClO a pH 11, por 60 min. Os autores verificaram que a permeabilidade do sistema reduziu gradualmente entre os intervalos de limpeza e jamais retornou ao seu estado inicial, apresentando valores cada vez menores, o que, conforme relatado, ocorreu devido ao progresso das incrustações na membrana de ultrafiltração.

Por outro lado, Sabia, Ferraris e Spagni (2013), durante a operação de um BRM piloto tratando esgoto doméstico, conseguiram, através de limpeza química (imersão do módulo de membranas em solução de NaClO a 300 mg/L, por 1 dia, e em solução de ácido cítrico a 2 g/L, por 4 h) recuperar a permeabilidade das membranas para um valor próximo do original. Isto pode ter ocorrido devido ao maior tempo de contato com os agentes químicos e também pela composição do esgoto, passível de apresentar menores concentrações de substâncias incrustantes em comparação aos efluentes industriais.

No atual estudo, optou-se por realizar mais uma tentativa de limpeza química, no dia 104, com aumento da concentração de NaClO para 1500 mg/L e inserção de uma etapa com H₃PO₄. Este procedimento conseguiu recuperar a permeabilidade das membranas de forma

considerável, elevando seu valor de 90 para 253 L/h.m².bar (Figura 22), destacando-se dentre as demais limpezas. Isto indica que o aumento da dosagem de NaClO em conjunto com a utilização de H₃PO₄ foram eficazes para a remoção das incrustações irreversíveis, resistentes à aeração. Todavia, Da Costa et al. (2013) atestam que agentes químicos, como ácido cítrico e NaClO, podem interagir com o material das membranas durante as limpezas e provocar alterações nas estruturas poliméricas das mesmas, resultando em redução da permeabilidade. Este fator, em conjunto com o *fouling* irrecuperável, podem constituir os motivos pelos quais ocorre a deterioração das membranas e a permeabilidade não é recuperada ao valor original.

5.2 AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE AGROTÓXICOS

Após a introdução de agrotóxicos foram coletadas amostras para monitorar a precisão deste procedimento, visto que se esperava gerar 20 µg.L⁻¹ de 2,4-D, carbendazim e diuron e 1,5 µg.L⁻¹ de atrazina no efluente de alimentação do BRM. A Tabela 3 apresenta os níveis médios iniciais de agrotóxicos, durante os quatro experimentos realizados na segunda etapa deste estudo, onde se pode observar que as concentrações estipuladas não foram alcançadas de forma precisa. Tal fato pode ter ocorrido por influência da eletroflotação ou pela presença de erros aleatórios, característicos de operações básicas como pesagens, diluições e leituras de volume. Neto, Scarminio e Bruns (2001) explicam que esta situação é corriqueira nas mais variadas determinações experimentais, onde, por mais que se tente controlar todas as variáveis, flutuações imprevisíveis sempre existirão. Além disso, ao se trabalhar com baixos níveis de concentrações (em termos de µg.L⁻¹) o efeito de pequenas fontes de erro, como uma gota de solução que fica no frasco, é intensificado.

Tabela 3 – Concentrações médias de agrotóxicos no efluente de alimentação do BRM.

| Experimento | Concentração média na alimentação do BRM (µg.L ⁻¹) | | | |
|-------------|--|-------------|--------------|--------------|
| | 2,4-D | Atrazina | Carbendazim | Diuron |
| I | 21,65 ± 0,25 | 2,70 ± 0,26 | 10,18 ± 1,72 | 18,40 ± 0,70 |
| II | 21,70 ± 2,28 | 4,28 ± 1,37 | 18,78 ± 1,66 | 15,80 ± 2,98 |
| III | 19,50 ± 1,30 | 2,86 ± 0,09 | 18,00 ± 1,00 | 15,05 ± 0,45 |
| IV | 17,85 ± 1,75 | 2,62 ± 0,68 | 18,75 ± 0,95 | 15,40 ± 1,00 |

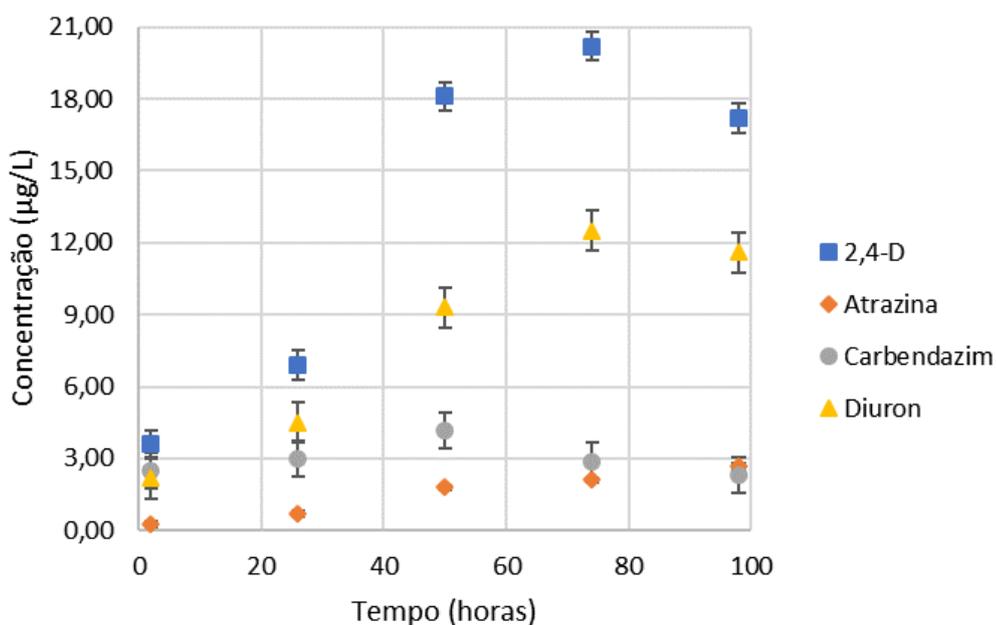
Fonte: Autor.

Apesar das diferenças das concentrações de agrotóxicos na alimentação do BRM, o andamento deste estudo não foi prejudicado, sendo os valores presentes na Tabela 3 usados para os cálculos de eficiência de remoção, ao invés das dosagens previamente definidas.

5.2.1 Remoção de agrotóxicos pelo BRM

A Figura 23 ilustra as concentrações de agrotóxicos no permeado do BRM durante o Experimento I, com TDH de 20 h, cuja alimentação ocorreu com $21,65 \mu\text{g.L}^{-1}$ de 2,4-D, $2,70 \mu\text{g.L}^{-1}$ de atrazina, $10,18 \mu\text{g.L}^{-1}$ de carbendazim e $18,40 \mu\text{g.L}^{-1}$ de diuron. As concentrações no permeado começaram a se estabilizar somente após 50 horas de operação. Isto pode ter ocorrido devido ao tempo necessário para que o efluente com agrotóxicos ocupasse todo o volume útil do BRM e para que a biomassa se adaptasse aos novos compostos. Conforme os resultados, o carbendazim demonstrou ser biodegradável pelos microrganismos do BRM, com eficiências médias de remoção de 69%, no tempo entre 50-98 horas. Por outro lado, 2,4-D, atrazina e diuron, apresentaram baixos níveis de remoção, com valores médios de 15, 19 e 39%, respectivamente, durante o mesmo período de operação.

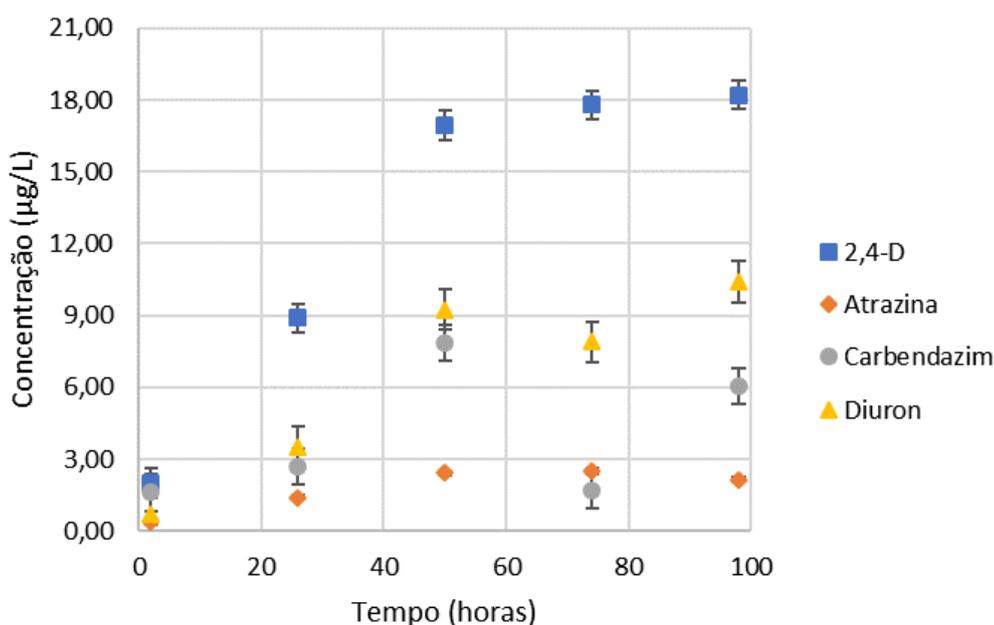
Figura 23 – Concentrações de agrotóxicos no permeado do BRM no decorrer do Experimento I, com TDH = 20 h.



Fonte: Autor. As barras de erros correspondem ao desvio padrão de amostras analisadas em duplicata.

A Figura 24 expõe as concentrações de agrotóxicos no permeado do BRM durante o Experimento II, com TDH de 25 h, cuja alimentação se realizou com 21,70 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de 2,4-D, 4,28 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de atrazina, 18,78 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de carbendazim e 15,80 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de diuron. Devido à uma pausa de duas semanas entre os testes, para limpezas químicas (2^a, 3^a e 4^a) das membranas, as concentrações no permeado também começaram a estabilizar somente depois de 50 horas de operação. Conforme os resultados, pode-se constatar que o aumento do TDH incrementou as remoções de 2,4-D, atrazina, carbendazim e diuron, cujas eficiências médias foram de 19, 45, 72 e 42%, respectivamente, no período entre 50-98 horas de operação. Todavia, de modo geral, a remoção promovida pelo BRM foi apenas parcial, o que ressalta a necessidade de um pós-tratamento do efluente para otimizar a remoção de agrotóxicos.

Figura 24 – Concentrações de agrotóxicos no permeado do BRM no decorrer do Experimento II, com TDH = 25 h.



Fonte: Autor. As barras de erros correspondem ao desvio padrão de amostras analisadas em duplicata.

Ghoshdastidar et al. (2012) avaliaram a remoção de cinco pesticidas organoclorados por um BRM em escala laboratorial, alimentado com efluente sintético de DQO = 200 mg/L, e observaram que as concentrações no permeado necessitaram de, pelo menos, dois dias para estabilizarem, o que, segundo os autores, ocorreu em virtude da adaptação da biomassa. Isto condiz com os resultados do presente estudo, cujo período necessário para aclimação dos microrganismos foi de 50 horas.

Quanto à remoção de 2,4-D, González et al. (2006) e Ghoshdastidar e Tong (2013) obtiveram, em BRMs piloto tratando esgoto doméstico e de escala laboratorial alimentado com efluente sintético, respectivamente, eficiências médias entre 93-99%, após 3-5 dias de adaptação da biomassa. Contudo, no presente estudo, a máxima remoção de 2,4-D alcançada foi de 19%, em TDH de 25 h, bastante inferior às dos trabalhos supracitados. Tal situação pode ter ocorrido em virtude de uma demorada aclimação dos microrganismos, que poderia ser esclarecida através de um maior tempo de estudo, superior à 98 horas.

Com relação à atrazina, Wijekoon et al. (2013) alcançou uma remoção média de 36% em um BRM de escala de laboratório, tratando esgoto artificial (TDH de 26 h e SST de $5,0 \pm 0,5$ g/L). Por outro lado, Phan et al. (2014) e Monsalvo et al. (2014), através de BRMs de bancada alimentados com efluente sintético em condições anóxicas/aeróbias (TDH de 24 h e SST entre 7,4-10,4 g/L) e anaeróbias (TDH de 6 h), respectivamente, obtiveram eficiências médias de remoção inferiores a 10%. No atual estudo, a remoção de atrazina chegou ao valor médio de 45% em um TDH de 25 h. Tal eficiência, superior às dos trabalhos mencionados, pode ter resultado de uma maior concentração de biomassa, que oscilou entre 9-19,4 g/L no experimento em questão, e da introdução de OD, em comparação ao biorreator anaeróbio. Apesar disso, a remoção ainda foi moderada, o que, conforme Phan et al. (2014), pode ser atribuído à presença do cloro, que funciona como um forte receptor de elétrons na atrazina e dificulta a biodegradação da mesma em BRMs.

No que se refere ao carbendazim, não foram encontrados registros na literatura acerca de sua remoção em BRMs. Contudo, Singh et al. (2016) apontam que apenas poucas cepas microbianas são capazes de tolerar e degradar este agrotóxico. Neste seguimento, Santos et al. (2017) isolaram bactérias presentes na rizosfera e cultivaram em meio sintético contendo carbendazim como única fonte de carbono, obtendo uma remoção máxima de 68,9%, através da *Stenotrophomonas* sp. De forma análoga, Alvarado-Gutiérrez et al. (2017) avaliaram o potencial de duas comunidades microbianas que, após um período de incubação de 31 horas, apresentaram eficiências de remoção de carbendazim de 90 e 95%. No atual estudo, foram alcançadas no BRM, em TDHs de 20 e 25 h, remoções médias de 69 e 72% deste composto, respectivamente. Tais valores condizem com os descritos no estudos supracitados e indicam a existência de bactérias degradantes de carbendazim na biomassa do BRM.

No tocante ao diuron, Choubert et al. (2011) observaram uma remoção em torno de 46%, de um BRM tratando esgoto doméstico (equivalente populacional de 24.000 hab). De forma análoga, Phan et al. (2015) relataram eficiências médias de remoção de 28 e 98% para

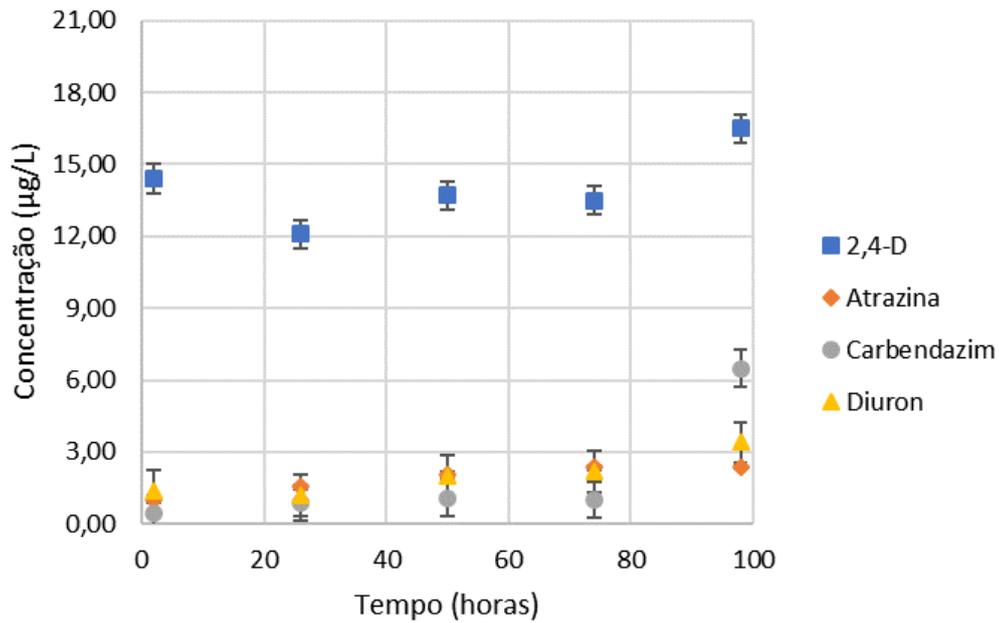
BRMs de escala piloto e real, respectivamente, tratando águas residuárias municipais, onde a maior eficácia do BRM de larga escala foi atribuída à melhor combinação entre as zonas anóxicas e aeróbias do mesmo. Os trabalhos supracitados corroboram os resultados obtidos no presente estudo, onde foi alcançada uma remoção média de diuron de 42%, em TDH de 25 h. Se tratando de um BRM piloto, essa eficiência poderia, ainda, ser otimizada através de um melhor controle sob as zonas anóxicas e aeróbias do mesmo.

5.2.2 *Remoção de agrotóxicos pelo BRM com inserção de carvão ativado em pó*

A Figura 25 ilustra as concentrações de agrotóxicos no permeado do BRM durante o Experimento III, com TDH de 20 h e adição de 0,5 g/L de CAP no reator, cuja alimentação ocorreu com 19,50 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de 2,4-D, 2,86 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de atrazina, 18,00 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de carbendazim e 15,05 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de diuron. As concentrações no permeado apresentaram estabilidade desde o início da operação, o que pode ter ocorrido em virtude da introdução contínua de agrotóxicos desde o experimento anterior. No entanto, começaram a aumentar em 98 horas de operação, devido à possível saturação do material adsorvente. Por este motivo, as eficiências médias de remoção foram baseadas no período entre 26-74 horas. Com relação ao Experimento I, a adição de CAP no BRM otimizou as remoções de 2,4-D, atrazina, carbendazim e diuron, que apresentaram valores médios de 33, 30, 95 e 88%, respectivamente.

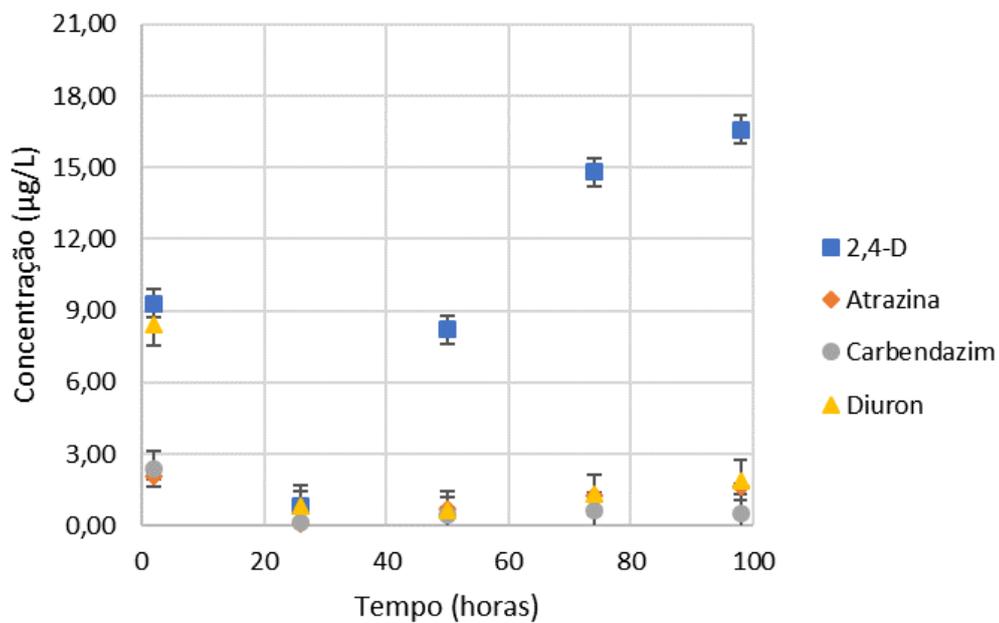
A Figura 26 expõe as concentrações de agrotóxicos no permeado do BRM durante o Experimento IV, com TDH de 25 h e adição de 0,5 g/L de CAP no reator, cuja alimentação ocorreu com 17,85 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de 2,4-D, 2,62 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de atrazina, 18,75 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de carbendazim e 15,40 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de diuron. Com exceção do diuron, pode-se observar que as concentrações no permeado apresentaram níveis mínimos em 26 horas de operação, o que pode ter acontecido em virtude de tal período ser semelhante ao TDH aplicado no experimento, que fez com que as amostras coletadas correspondessem aos primeiros volumes de efluente que entraram em contato com o material adsorvente. Após esse período, os teores de agrotóxicos no permeado aumentaram, de forma gradual, até o término do teste. Isso deve ter ocorrido em virtude da saturação do CAP, que promoveu o aumento das concentrações de 2,4-D (de 0,83 para 14,80 $\mu\text{g.L}^{-1}$) e de atrazina (de 0,08 para 1,25 $\mu\text{g.L}^{-1}$), no tempo de 26 a 74 horas. Apesar disso, em comparação com o Experimento III, o aumento do TDH aliado à inserção de CAP gerou os melhores resultados, com eficiências médias de remoção de 2,4-D, atrazina, carbendazim e diuron de 56, 75, 98 e 94%, respectivamente, no período entre 26-74 horas.

Figura 25 – Concentrações de agrotóxicos no permeado do BRM no decorrer do Experimento III, com TDH = 20 h e inserção de 0,5 g/L de CAP.



Fonte: Autor. As barras de erros correspondem ao desvio padrão de amostras analisadas em duplicata.

Figura 26 – Concentrações de agrotóxicos no permeado do BRM no decorrer do Experimento IV, com TDH = 25 h e inserção de 0,5 g/L de CAP.



Fonte: Autor. As barras de erros correspondem ao desvio padrão de amostras analisadas em duplicata.

A partir dos quatro experimentos realizados neste trabalho, pôde-se observar que a remoção de agrotóxicos pelo BRM foi melhorada com o aumento do TDH, devido ao maior tempo de contato entre os poluentes e a biomassa, e com a introdução de CAP no biorreator. Zhaoa et al. (2017) explicam que este adsorvente incrementa a biodegradação, pois promove a aderência e o transporte de microrganismos ao mesmo tempo em que atua na adsorção de substâncias perigosas. Além disso, Yu et al. (2019) relatam que a adição de CAP em BRMs pode melhorar a diversidade bacteriana no lodo, promovendo o enriquecimento de bactérias, como *Acinetobacter*, capazes de biodegradar compostos orgânicos relativamente complexos.

Outros benefícios da introdução de CAP em BRMs podem ser notados. Zhang et al. (2017) definiram o uso deste adsorvente como uma estratégia para a mitigação do *fouling*, pois reduz a absorção e deposição de proteínas e polissacarídeos nos poros e na superfície das membranas. Tal fato foi observado por Xiao et al. (2018), que conseguiram reduzir em 4,6 vezes a formação de incrustações por meio da adição de CAP enriquecido com bactérias *quorum quenching*. Estes estudos realçam o potencial do emprego de CAP em BRMs, onde, além da otimização das remoções de CEs, o desempenho do sistema pode ser aprimorado.

5.2.3 Remoção de agrotóxicos pela combinação entre BRM e pós-tratamentos

A Tabela 4 apresenta as eficiências de remoção de agrotóxicos pela combinação entre o BRM e o pós-tratamento com carvão ativado, durante os quatro experimentos. O emprego da adsorção após o biorreator promoveu excelentes resultados, sendo todos os agrotóxicos removidos para concentrações próximas ou menores que os limites de detecção, inclusive os que apresentaram baixa remoção pelo BRM. Contudo, deve-se ressaltar que a confiabilidade e a durabilidade do material adsorvente necessitam de mais estudos.

Tabela 4 – Eficiências de remoção de agrotóxicos do sistema BRM + carvão ativado.

| Experimento | Eficiência de remoção (%) | | | |
|-------------|---------------------------|----------|-------------|--------|
| | 2,4-D | Atrazina | Carbendazim | Diuron |
| I | 98,6 | >99,9 | >99,9 | >99,9 |
| II | >99,9 | >99,9 | >99,9 | >99,9 |
| III | >99,9 | >99,9 | >99,9 | >99,9 |
| IV | 98,9 | >99,9 | >99,9 | >99,9 |

Fonte: Autor.

Choubert et al. (2011) relataram que a utilização de carvão ativado como tratamento terciário promoveu remoções de pesticidas polares acima de 75%. Coelho e Bernardo (2012) estudaram a remoção de atrazina em um filtro lento, com uma camada intermediária de CAG, e obtiveram um efluente com concentrações deste composto inferiores a $2 \mu\text{g.L}^{-1}$, quando na alimentação chegavam a $147 \mu\text{g.L}^{-1}$. Os estudos supracitados retratam o potencial do carvão ativado para remoção de agrotóxicos, o que também é observado no presente trabalho.

Dantas et al. (2009) combinaram a pré-oxidação por cloro e dióxido de cloro com a adsorção em CAG e verificaram que ambos os oxidantes reduziram a eficiência de remoção de diuron, o que pode ter acontecido em virtude da geração de subprodutos que competiram pelos sítios ativos do CAG. No presente estudo, as altas remoções alcançadas demonstram que o permeado do BRM apresentou condições favoráveis para a adsorção de agrotóxicos pelo CAG, o que evidencia a viabilidade da associação entre ambos.

A Tabela 5 dispõe das eficiências de remoção de agrotóxicos da associação entre o BRM e o pós-tratamento com osmose reversa, durante a realização dos quatro experimentos. Tal combinação foi mencionada por Ahmed et al. (2017) como eficaz para a remoção de desreguladores endócrinos, o que foi validado neste estudo, onde o sistema híbrido removeu, com eficiências superiores a 94,5%, todos os agrotóxicos estudados. No entanto, sua eficácia foi ligeiramente inferior à do sistema com carvão ativado. Além disso, a osmose reversa é uma tecnologia que apresenta maiores custo e complexidade. Ainda assim, mostrou-se como uma candidata em potencial para a remoção de CEs em efluentes de BRMs.

Tabela 5 – Eficiências de remoção de agrotóxicos do sistema BRM + osmose reversa.

| Experimento | Eficiência de remoção (%) | | | |
|--------------------|----------------------------------|-----------------|--------------------|---------------|
| | 2,4-D | Atrazina | Carbendazim | Diuron |
| I | 95,4 | >99,9 | 96,0 | 95,4 |
| II | 98,8 | 97,0 | 98,6 | 97,8 |
| III | 94,5 | 98,2 | 98,7 | 97,9 |
| IV | 94,7 | 99,2 | 98,5 | 97,8 |

Fonte: Autor.

Por fim, a Tabela 6 expõe as eficiências de remoção de agrotóxicos da combinação entre o BRM e o pós-tratamento com ozonização, durante os quatro experimentos. Pode-se observar que atrazina, carbendazim e diuron foram removidos com eficiências superiores a

77,1%, enquanto que o 2,4-D apresentou remoção entre 27,8 e 81,6%. O valor de 27,8%, alcançado durante o Experimento IV, aparenta estar em contradição com a remoção média obtida pelo BRM (56%), todavia, no período em que o pós-tratamento de ozônio foi operado (74 horas), a concentração de 2,4-D no permeado estava em crescimento devido à saturação do CAP. Neste momento, a remoção pelo BRM era de 17%, o que justifica o valor de 27,8% para o processo combinado.

Tabela 6 – Eficiências de remoção de agrotóxicos do sistema BRM + ozonização.

| Experimento | Eficiência de remoção (%) | | | |
|-------------|---------------------------|----------|-------------|--------|
| | 2,4-D | Atrazina | Carbendazim | Diuron |
| I | 47,3 | 83,3 | 97,0 | 88,6 |
| II | 81,6 | 83,7 | 95,8 | 89,9 |
| III | 55,3 | 91,3 | 99,4 | 96,5 |
| IV | 27,8 | 77,1 | 98,7 | 93,7 |

Fonte: Autor.

Ahmed et al. (2017), através da ozonização, alcançaram eficiências de remoção entre 95-100% para diversos agrotóxicos, dentre eles atrazina e diuron. No entanto, notaram uma menor tendência do 2,4-D à oxidação com ozônio. Tais resultados se mostram coerentes com o presente estudo, onde atrazina e diuron apresentaram remoções satisfatórias, enquanto que o 2,4-D se mostrou mais resistente.

Apesar da ozonização ter demonstrado um desempenho inferior, em comparação ao carvão ativado e à osmose reversa, os resultados foram positivos quando considerada a baixa dosagem de ozônio empregada (0,43 g O₃/m³). Além disso, esta tecnologia apresenta menor custo que as supracitadas.

Westlund et al. (2018), através da ozonização com 14,8 g O₃/m³, obtiveram remoções de 21, 28 e 35% para o 2,4-D, atrazina e diuron, respectivamente, para concentrações iniciais de agrotóxicos de 5 mg.L⁻¹. Estes resultados, divergentes dos alcançados no presente estudo, ressaltam a importância de não apenas se estudarem o aumento das dosagens de ozônio, mas também de estabelecer uma relação ideal entre as concentrações de agrotóxicos e as deste oxidante, para que as eficiências máximas sejam atingidas.

6 CONCLUSÃO

A partir dos experimentos com a introdução de agrotóxicos no BRM em escala piloto, foi possível observar que o mesmo promoveu apenas uma degradação parcial dos compostos estudados, o que reflete na necessidade do emprego de outras tecnologias, combinadas a este sistema, para se alcançar uma remoção completa. Neste sentido, avaliou-se o potencial da inserção de CAP no BRM, que proporcionou remoções superiores à 94% para carbendazim e diuron. No entanto, a mesma eficácia não foi obtida para 2,4-D e atrazina. Além disso, foi observada uma perda gradual das eficiências, no decorrer do tempo experimental, em virtude da possível saturação do CAP. Por fim, dentre as tecnologias híbridas constituídas pelo BRM e as alternativas de pós-tratamento disponíveis na ETE piloto, o sistema BRM/adsorção em CAG gerou os melhores resultados, com eficiências de remoção acima de 98,6% para todos os agrotóxicos estudados, seguido pela junção entre BRM e osmose reversa, que apresentou desempenho ligeiramente inferior (remoções > 94,5%). Estes sistemas podem ser utilizados para fins de remoção de agrotóxicos. No que diz respeito à tecnologia BRM/ozonização, foi observada uma performance aquém às das supracitadas, mas que pode ser justificada pelo baixo teor de ozônio aplicado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). **Regularização de Produtos – Agrotóxicos.** Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/registros-e-autorizacoes/agrotoxicos/produtos/monografia-de-agrotoxicos>>. Acesso em: 30/10/2017.

AHMED, M. B.; ZHOU, J. L.; NGO, H. H.; GUO, W.; THOMAIDIS, N. S.; XU, J. Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: a critical review. **Journal of hazardous materials**, v. 323, p. 274-298, 2017.

ALEXANDER, J. T.; HAI, F. I.; AL-ABOUD, T. M. Chemical coagulation-based processes for trace organic contaminant removal: Current state and future potential. **Journal of environmental management**, v. 111, p. 195-207, 2012.

ALKMIM, A. R.; MOSER, P. B.; TORRES, A. P.; NETA, L. S. F.; AMARAL, M. C. S. Tratamento de efluente de refinaria empregando biorreator com membranas: desempenho na remoção de poluentes, incrustação e vida útil da membrana. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 28. **Anais**. Rio de Janeiro: RioCentro, 2015.

ALTURKI, A. A.; TADKAEW, N.; MCDONALD, J. A.; KHAN, S. J.; PRICE, W. E.; NGHIEM, L. D. Combining MBR and NF/RO membrane filtration for the removal of trace organics in indirect potable water reuse applications. **Journal of Membrane Science**, v. 365, n. 1-2, p. 206-215, 2010.

ALVARADO-GUTIÉRREZ, M. L.; RUIZ-ORDAZ, N.; GALÍNDEZ-MAYER, J.; SANTOYO-TEPOLE, F.; CURIEL-QUESADA, E.; GARCÍA-MENA, J.; AHUATZI-CHACÓN, D. Kinetics of carbendazim degradation in a horizontal tubular biofilm reactor. **Bioprocess and biosystems engineering**, v. 40, n. 4, p. 519-528, 2017.

ANVISA. **Guia N° 12/2018 – Versão 1:** guia para elaboração de rótulo e bula de agrotóxicos, afins e preservativos de madeira. Brasília: 2018.

AQUINO, S. F. D.; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. D. L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. **Eng. Sanit. Ambient.**, v. 18, n. 3, p. 187-204, 2013.

BALABANIC, D.; HERMOSILLA, D.; BLANCO, A.; MERAYO, N.; KLEMENCIC, A. K. The possibility of removal of endocrine disrupters from paper mill waste waters using anaerobic and aerobic biological treatment, membrane bioreactor, ultra-filtration, reverse osmosis and advanced oxidation processes. **Environmental toxicology III**, v. 32, p. 33-44, 2010.

BARCO-BONILLA, N.; ROMERO-GONZÁLEZ, R.; PLAZA-BOLAÑOS, P.; FRENICH, A. G.; VIDAL, J. L. M. Analysis and study of the distribution of polar and non-polar pesticides in wastewater effluents from modern and conventional treatments. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, n. 50, p. 7817-7825, 2010.

BELLI, T. J.; CORAL, L. A.; RECIO, M. A. L.; VIDAL, C. M. S.; LAPOLLI, F. R. Total nitrogen removal in membrane sequencing batch bioreactor treating domestic wastewater. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 36, n. 2, 2014.

BOONNORAT, J.; TECHKARNJANARUK, S.; HONDA, R.; PRACHANURAK, P. Effects of hydraulic retention time and carbon to nitrogen ratio on micro-pollutant biodegradation in membrane bioreactor for leachate treatment. **Bioresource technology**, v. 219, p. 53-63, 2016.

BRASIL. Decreto nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002. Regulamenta a Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989, e dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 8. jan. 2002.

BRASIL. Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 1989.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria 2914 de 12 de dezembro de 2011. Brasília, DF, 2011.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 3, de 16 de janeiro de 1992. Dispõe sobre as diretrizes e orientações referentes à autorização de registros, renovação de registro e extensão de uso de produtos agrotóxicos e afins. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 1992.

CANELA, M. C.; JARDIM, W. F.; SODRÉ, F. F.; GRASSI, M. T. **Cafeína em águas de abastecimento público no Brasil**. São Carlos: Editora Cubo, 2014, 96 p.

CHANG, J. J.; LIANG, W.; XIAO, E. R.; WU, Z. B. Effect of intermittent aeration on the microbial community structure of activated sludge in a submerged membrane bioreactor. **Water and Environment Journal**, v. 25, n. 2, p. 214-218, 2011.

CHEN, W.; YOUNG, T. M. NDMA formation during chlorination and chloramination of aqueous diuron solutions. **Environmental Science and Technology**, v. 42, n. 4, p. 1072-1077, 2008.

CHOUBERT, J. M.; MARTIN RUEL, S.; ESPERANZA, M.; BUDZINSKI, H.; MIEGE, C.; LAGARRIGUE, C.; COQUERY, M. Limiting the emissions of micro-pollutants: what efficiency can we expect from wastewater treatment plants?. **Water Science and Technology**, v. 63, n. 1, p. 57-65, 2011.

COELHO, E. R. C.; BERNARDO, L. D. Removal of atrazine and metabolites through slow filtration by sand and granular activated carbon. **Eng. Sanit. e Ambient.**, v. 17, n. 3, p. 269-276, 2012.

COTE, P.; THOMPSON, D. Wastewater treatment using membranes: the North American experience. **Water science and technology**, v. 41, n. 10-11, p. 209-215, 2000.

DA COSTA, P. R.; ALKMIN, A. R.; AMARAL, M. C. S.; DE FRANÇA NETA, L. S.; CARVALHO, M. M. O. Influência do uso de agente de limpeza na vida útil de membranas poliméricas de polietileno clorado empregadas em BRM. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 27. Anais. Goiânia: CGGO, 2013.

DA COSTA, P. R.; ALKMIN, A. R.; AMARAL, M. C. S.; DE FRANÇA NETA, L. S.; CERQUEIRA, A. C.; SANTIAGO, V. M. J. Ageing effect on chlorinated polyethylene membrane of an MBR caused by chemical cleaning procedures. **Desalination and Water Treatment**, v. 53, n. 6, p. 1460-1470, 2015.

DANTAS, A. D. B; PASCHOALATO, C. F. P. R.; BALLEJO, R. R.; BERNARDO, L. D. Pré-oxidação e adsorção em carvão ativado granular para remoção dos herbicidas Diuron e Hexazinona de água subterrânea. **Eng. Sanit. e Ambient.**, v. 14, n. 3, p. 373-380, 2009.

DI FABIO, S.; MALAMIS, S.; KATSOU, E.; VECCHIATO, G.; CECCHI, F.; FATONE, F. Are centralized MBRs coping with the current transition of large petrochemical areas? A pilot study in Porto-Marghera (Venice). **Chemical engineering journal**, v. 214, p. 68-77, 2013.

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. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, n. 10, p. 2077-2087, 2015.

ESTRELA, T. D. S.; RODRIGUES, I. A.; DE MIRANDA, J. A.; BRAGA, V. S. Remoção de Carbofurano em Água Empregando Resíduos Agroindustriais como Adsorventes. **Orbital-The Electronic Journal of Chemistry**, v. 1, n. 1, p. 36-43, 2016.

FIELD, R. W.; WU, D.; HOWELL, J. A.; GUPTA, B. B. Critical Flux Concept for Microfiltration Fouling. **Journal of Membrane Science**, v. 100, n. 3, p. 259-272, 1995.

FRAGA, F. A.; GARCIA, H. A.; HOOIJMANS, C. M.; MIGUEZ, D.; BRDJANOVIC, D. Evaluation of a membrane bioreactor on dairy wastewater treatment and reuse in Uruguay. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 119, p. 552-564, 2017.

GARUD, R. M.; KORE, S. V.; KORE, V. S.; KULKARNI, G. S. A Short Review on Process and Applications of Reverse Osmosis. **Universal Journal of Environmental Research & Technology**, v. 1, n. 3, 2011.

GERMAIN, E.; NELLES, F.; DREWS, A.; PEARCE, P.; KRAUME, M.; REID, E.; ...; STEPHENSON, T. Biomass effects on oxygen transfer in membrane bioreactors. **Water research**, v. 41, n. 5, p. 1038-1044, 2007.

GHOSHDASTIDAR, A. J.; SAUNDERS, J. E.; BROWN, K. H.; TONG, A. Z. Membrane bioreactor treatment of commonly used organophosphate pesticides. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 47, n. 7, p. 742-750, 2012.

GHOSHDASTIDAR, A. J.; TONG, A. Z. Treatment of 2, 4-D, mecoprop, and dicamba using membrane bioreactor technology. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, n. 8, p. 5188-5197, 2013.

GIACOBBO, A. **Biorreator à membrana aplicado ao tratamento de efluentes**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola de Engenharia da UFRGS, Porto Alegre, 2010.

GOMES, R. F.; FURTADO, T. P. B.; COSTA, P. R.; OLIVEIRA, S. M. A. C.; AMARAL, M. C. S. Tratamento de efluente de refinaria empregando biorreator com membranas inoculado com biomassa leveduriforme para remoção de matéria orgânica carbonácea e nitrogenada. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 28. **Anais**. Rio de Janeiro: RioCentro, 2015.

GONZÁLEZ, S.; MUELLER, J.; PETROVIC, M.; BARCELÓ, D.; KNEPPER, T. P. Biodegradation studies of selected priority acidic pesticides and diclofenac in different bioreactors. **Environmental Pollution**, v. 144, n. 3, p. 926-932, 2006.

GROUP, W. E. **MBR – Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment**. 2007. Disponível em: <http://wastewaterengineering.com/mbr_membrane_bioreactors.htm>. Acesso em: 24 out. 2018.

IBAMA. **Lista de produtos não agrícolas registrados no IBAMA**. 2016. Disponível em: <<https://www.ibama.gov.br/legislacao/agrotoxicos/agrotoxicos-de-uso-nao-agricola>>. Acesso em: 29 out. 2018.

IBAMA. Portaria Normativa nº 84 de 15 de outubro de 1996. Dispõe sobre o efeito de registro e avaliação do Potencial de Periculosidade Ambiental de agrotóxicos, seus componentes e afins, e institui o sistema permanente da avaliação e controle dos agrotóxicos, segundo disposições do Decreto nº 98.816 em seu art. 2º. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 18 out. 1996.

Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA). **Relatórios de Comercialização de Agrotóxicos**. Disponível em: <<http://ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos#historicodecomercializacao>>. Acessado em: 31/10/2017.

JUDD, S. **The MBR Book – Principles and applications of membrane bioreactors in water and wastewater treatment**. 1 ed. Oxford: Elsevier, 2006.

JUDD, S. The status of membrane bioreactor technology. **Trends in biotechnology**, v. 26, n. 2, p. 109-116, 2008.

KAMMRADT, P. B. **Remoção de cor de efluentes de tinturarias industriais através de processo de oxidação avançada.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

KELLNER, R. L. **Biorreator à membrana de leito móvel em bateladas sequenciais para a remoção de nutrientes e matéria orgânica de efluentes sanitários.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

KIM, K. H.; KABIR, E.; JAHAN, S. A. Exposure to pesticides and the associated human health effects. **Science of The Total Environment**, v. 575, p. 525-535, 2017.

LEE, M.; MERLE, T.; RENTSCH, D.; CANONICA, S.; VON GUNTEN, U. Abatement of polychoro-1, 3-butadienes in aqueous solution by ozone, UV photolysis, and advanced oxidation processes (O₃/H₂O₂ and UV/H₂O₂). **Environmental science & technology**, v. 51, n. 1, p. 497-505, 2016.

LOCATELLI, M.; SCIASCIA, F.; CIFELLI, R.; MALATESTA, L.; BRUNI, P.; CROCE, F. Analytical methods for the endocrine disruptor compounds determination in environmental water samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1434, p. 1-18, 2016.

LOOMIS, D.; GUYTON, K.; GROSSE, Y.; GHISSASI, F. E.; BOUVARD, V.; TALLAA, L. B.; ...; STRAIF, K. Carcinogenicity of lindane, DDT, and 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid. **The Lancet Oncology**, v. 16, n. 8, p. 891-892, 2015.

LOPES, J. D. A. **Remoção de compostos persistentes com biorreator de membrana e adsorção em carvão ativado.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2017.

LÓPEZ, J. C.; REINA, A. C.; GÓMEZ, E. O.; MARTÍN, M. B.; RODRÍGUEZ, S. M.; PÉREZ, J. S. Integration of solar photocatalysis and membrane bioreactor for pesticides degradation. **Separation Science and Technology**, v. 45, n. 11, p. 1571-1578, 2010.

LU, H.; PENG, M.; ZHANG, G.; LI, B.; LI, Y. Brewery wastewater treatment and resource recovery through long term continuous-mode operation in pilot photosynthetic bacteria-membrane bioreactor. **Science of The Total Environment**, v. 646, p. 196-205, 2019.

MILLER, D. J.; KASEMSET, S.; PAUL, D. R.; FREEMAN, B. D. Comparison of membrane fouling at constant flux and constant transmembrane pressure conditions. **Journal of Membrane Science**, v. 454, p. 505-515, 2014.

MONSALVO, V. M.; MCDONALD, J. A.; KHAN, S. J.; LE-CLECH, P. Removal of trace organics by anaerobic membrane bioreactors. **Water research**, v. 49, p. 103-112, 2014.

MORAIS, C. E. P. **Biorreator de membranas aplicado ao tratamento de efluentes de uma indústria de processamento de frutas.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2018.

MUTAMIM, N. S. A.; NOOR, Z. Z.; HASSAN, M. A. A.; OLSSON, G. Application of membrane bioreactor technology in treating high strength industrial wastewater: a performance review. **Desalination**, v. 305, p. 1-11, 2012.

NETO, B. B.; SCARMÍNIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2 ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2001.

OLIVEIRA, J. M.; MORANDIM-GIANETTI, A. A.; LUCARINI, A. C. ESTUDO DO USO DA LIGNINA-PEROXIDASE PARA REMOÇÃO DE 2-CLOROFENOL EM EFLUENTE LÍQUIDO. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 3, n. 2, p. 144-157, 2017.

PHAN, H. V.; HAI, F. I.; KANG, J.; DAM, H. K.; ZHANG, R.; PRICE, W. E.; ...; NGHIEM, L. D. Simultaneous nitrification/denitrification and trace organic contaminant (TrOC) removal by an anoxic-aerobic membrane bioreactor (MBR). **Bioresource technology**, v. 165, p. 96-104, 2014.

PHAN, H. V.; HAI, F. I.; MCDONALD, J. A.; KHAN, S. J.; ZHANG, R.; PRICE, W. E.; ...; NGHIEM, L. D. Nutrient and trace organic contaminant removal from wastewater of a resort town: Comparison between a pilot and a full scale membrane bioreactor. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 102, p. 40-48, 2015.

PIAIA, B. R.; ZAGO, M. L. C., DENARDIN, E. L. G., ROEHRS, R. Fitorremediação dos herbicidas 2, 4-diclorofenoxiacético e propanil em solo cultivado por erva cidreira (*Melissa officinalis*). **Ciência e Natura**, v. 39, n. 1, 2017.

PINTO, A. L.; OLIVEIRA, G. H.; PEREIRA, G. A. Avaliação da eficiência da utilização do oxigênio dissolvido como principal indicador da qualidade das águas superficiais da bacia do córrego Bom Jardim, Brasilândia/MS. **Revista de Geografia, Meio Ambiente e Ensino**, v. 1, n. 1, p. 69-82, 2010.

REBELO, R. M.; VASCONCELOS, R. A.; BUYS, B. D. M. C.; REZENDE, J. A.; MORAES, K. O. C.; OLIVEIRA, R. P. **Produtos agrotóxicos e afins comercializados em 2009 no Brasil: uma abordagem ambiental**. Brasília: IBAMA, 2010.

REIS, A. S.; SILVA, N. C.; NEVES, U. M. Produção de carvão ativado a partir de casca de arroz. **DESAFIOS**, v. 2, p. 89-103, 2015.

RUBIO, A. J.; BERGAMASCO, R.; YAMAGUCHI, N. U. Remoção do herbicida glifosato utilizando carvão ativado impregnado com compostos metálicos de prata e cobre para a melhoria da qualidade da água. **Electronic Journal of Management, Education and Environmental Technology (REGET)**, v. 20, n. 1, p. 450-455, 2016.

RUEL, S. M.; CHOUBERT, J. M.; ESPERANZA, M.; MIÈGE, C.; NAVALÓN MADRIGAL, P.; BUDZINSKI, H.; ...; COQUERY, M. On-site evaluation of the removal of 100 micro-pollutants through advanced wastewater treatment processes for reuse applications. **Water Science and Technology**, v. 63, n. 11, p. 2486-2497, 2011.

SABIA, G.; FERRARIS, M.; SPAGNI, A. Effect of solid retention time on sludge filterability and biomass activity: Long-term experiment on a pilot-scale membrane bioreactor treating municipal wastewater. **Chemical engineering journal**, v. 221, p. 176-184, 2013.

SANTANA, G. M.; LELIS, R. C. C.; JAGUARIBE, E. F.; MORAIS, R. D. M.; PAES, J. B.; TRUGILHO, P. F. DEVELOPMENT OF ACTIVATED CARBON FROM BAMBOO (*Bambusa vulgaris*) FOR PESTICIDE REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTIONS. **CERNE**, v. 23, n. 1, p. 123-132, 2017.

SANTOS, A.; MA, W.; JUDD, S. J. Membrane bioreactors: two decades of research and implementation. **Desalination**, v. 273, n. 1, p. 148-154, 2011.

SANTOS, F. **Processos de nanofiltração e osmose inversa para pós-tratamento de efluente de biorreator à membrana**. Monografia (Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

SANTOS, J. C.; BATISTA, I. H.; BARROSO, H. S.; LIMA, J. M. S.; NETO, P. Q. C.; GHELFI, A.; PEREIRA, J. O. Biodegradation of the fungicide carbendazim by bacteria from *Coriandrum sativum* L. rhizosphere. **Acta Scientiarum. Biological Sciences**, v. 39, n. 1, 2017.

SCHNEIDER, R. P.; TSUTIYA, M. T. **Membranas Filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reúso**. 1 ed. São Paulo: ABES, 2001.

SIEGRIST, H.; JOSS, A. Review on the fate of organic micropollutants in wastewater treatment and water reuse with membranes. **Water Science and Technology**, v. 66, n. 6, p. 1369-1376, 2012.

SILVA, J. A. A. **A Regulação e o Mercado de Agrotóxicos no Brasil**. In: I Semana de Vigilância Sanitária no Congresso Nacional, 2012, Brasília.

SILVA, L. K. S. D.; FERREIRA, R. D. C. V. **Contaminantes emergentes e os seus efeitos nos seres vivos**. 2017. Disponível em: <<http://www.toledo.br/repositorio/handle/7574/128>>. Acesso em: 22 out. 2018.

SILVA, M. V.; SUBTIL, E. L.; MIERZWA, J. C.; HESPANHOL, I.; BARBOSA, I. M. Remoção de nitrogênio via nitrificação e desnitrificação simultânea (NDS) em biorreatores com membranas submersas (BRMS). In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 28. **Anais**. Rio de Janeiro: Riocentro, 2015.

SILVA, R. C.; BARROS, K. A.; PAVÃO, A. C. Carcinogenicity of carbendazim and its metabolites. **Química Nova**, v. 37, n. 8, p. 1329-1334, 2014.

SILVA, R. F.; SILVA, G. L.; SILVA, P. T.; SILVA, V. L. Identificação e Quantificação de Contaminantes Emergentes em Estações de Tratamento de Esgoto. **Revista Virtual de Química**, v. 8, n. 3, p. 702-715, 2016.

SINGH, S.; SINGH, N.; KUMAR, V.; DATTA, S.; WANI, A. B.; SINGH, D.; ...; SINGH, J. Toxicity, monitoring and biodegradation of the fungicide carbendazim. **Environmental chemistry letters**, v. 14, n. 3, p. 317-329, 2016.

SIPMA, J.; OSUNA, B.; COLLADO, N.; MONCLÚS, H.; FERRERO, G.; COMAS, J.; RODRIGUEZ-RODA, I. Comparison of removal of pharmaceuticals in MBR and activated sludge systems. **Desalination**, v. 250, n. 2, p. 653-659, 2010.

SUBTIL, E. L.; HESPANHOL, I.; MIERZWA, J. C. Biorreatores com membranas submersas (BRMs): alternativa promissora para o tratamento de esgotos sanitários para reúso. **Revista Ambiente & Água**, v. 8, n. 3, p. 129-142, 2013.

TCHOBANOGLIOUS, G.; BURTON, F. L.; STENSEL, H. D. **Wastewater engineering: treatment and reuse**. 4 ed. Boston: McGraw-Hill Higher Education, 2003.

THÁLISSON, S.; HUDSON, G.; EFRAIM, L.; REINALDO, F. Mcr-als Aplicado No Monitoramento Quantitativo Do Processo De Eletrodegradação Da Atrazina Usando Espectros Uv: Resultados Comparativos Com Hplc-dad Como Um Método De Referência. **Química Nova**, 2016.

TRINH, T.; VAN DEN AKKER, B.; COLEMAN, H. M.; STUETZ, R. M.; DREWES, J. E.; LE-CLECH, P.; KHAN, S. J. Seasonal variations in fate and removal of trace organic chemical contaminants while operating a full-scale membrane bioreactor. **Science of The Total Environment**, v. 550, p. 176-183, 2016.

United States Environmental Protection Agency (EPA). **Pesticides**. Disponível em: <<https://www.epa.gov/pesticides>>. Acessado em: 31/10/2017.

VIANA, P. Z. **Biorreator com membrana aplicado ao tratamento de esgotos domésticos: avaliação do desempenho de módulos de membranas com circulação externa**. 2004. 175f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

VON SPERLING, M. **Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias – Lodos Ativadas**. v. 4. Belo Horizonte: UFMG, 1997.

WESTLUND, P.; ISAZADEH, S.; THERRIEN, A.; YARGEAU, V. Endocrine Activities of Pesticides During Ozonation of Waters. **Bulletin of environmental contamination and toxicology**, v. 100, n. 1, p. 112-119, 2018.

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

XIAO, Y.; WAHEED, H.; XIAO, K.; HASHMI, I.; ZHOU, Y. In tandem effects of activated carbon and quorum quenching on fouling control and simultaneous removal of pharmaceutical compounds in membrane bioreactors. **Chemical Engineering Journal**, v. 341, p. 610-617, 2018.

YU, Z.; HU, Y.; DZAKPASU, M.; WANG, X. C.; NGO, H. H. Dynamic membrane bioreactor performance enhancement by powdered activated carbon addition: Evaluation of sludge morphological, aggregative and microbial properties. **Journal of Environmental Sciences**, v. 75, p. 73-83, 2019.

ZHANG, S.; ZUO, X.; XIONG, J.; MA, C.; HU, B. Effect of powdered activated carbon dosage on sludge properties and membrane bioreactor performance in a hybrid MBR-PAC system. **Environmental technology**, p. 1-10, 2017.

ZHAOA, X.; LIA, Y.; XUA, H.; WANGB, X.; CHENB, Z. Effect of dissolved oxygen concentrations on the operational efficiency of the powdered activated carbon-membrane bioreactor (PAC-MBR) and single membrane bioreactor (MBR). **Desalination and water treatment**, v. 93, p. 22-29, 2017.