

Remoção de contaminantes persistentes com biorreator de membrana e adsorção em carvão ativado


Emerging contaminants removal using membrane bioreactor and activated carbon adsorption




- **Data de entrada:**
12/02/2019
- **Data de aprovação:**
27/07/2020

Josefa Daiana Araújo Lopes^{1*} | Gabriela Paupitz Mendes² | Amanda Paiva Farias³ | Rennio Felix de Sena¹ | Gilson Athayde Barbosa Júnior¹

DOI: <https://doi.org/10.36659/dae.2022.001>

ORCID ID

Lopes JDA  <https://orcid.org/0000-0002-4418-6375>
Mendes GP  <https://orcid.org/0000-0002-6960-5134>

Farias AP  <https://orcid.org/0000-0003-0336-5163>
Sena RF  <https://orcid.org/0000-0003-4975-3268>
Barbosa Júnior GA  <https://orcid.org/0000-0003-2815-7600>

Resumo

Os agrotóxicos são exemplos de contaminantes emergentes, que se tornaram um dos grandes desafios em termos de contaminação ambiental. Embora apresentem risco potencial à saúde humana, esses contaminantes ainda não estão incluídos nos programas de monitoramento de rotina. Além disso, os processos convencionais de tratamento de efluentes não removem esses compostos. Nesse contexto, o presente estudo teve como objetivo avaliar a capacidade de remoção dos herbicidas 2,4-D e Metribuzin (MTZ) em um efluente industrial, utilizando um biorreator de membrana de ultrafiltração (BRM-UF) seguido de pós-tratamento com carvão ativado. Soluções padrão dos herbicidas foram adicionadas ao BRM, e o permeado foi analisado por meio do espectrofotômetro UV-Vís. Cloreto de sódio foi utilizado como traçador e seu controle foi feito por meio do condutivímetro. Em seguida, foram feitos ensaios de adsorção com carvão ativado. De acordo com os resultados obtidos, pode-se afirmar que não foi verificado nenhum mecanismo de remoção dos herbicidas estudados. Logo, o BRM não foi efetivo na remoção destes. Já os carvões ativados utilizados no pós-tratamento apresentaram elevada eficiência na remoção do 2,4-D e MTZ.

Palavras-chave: Biorreator. Efluente industrial. Herbicidas. Ultrafiltração.

Abstract

Agrochemicals are examples of emerging contaminants. Although these contaminants are considered a potential risk to human health, they are not included in routine monitoring programs, and conventional treatment processes are not able to remove them. In this context, the goal of this study was to evaluate the removal capacity of 2,4-D and metribuzin (MTZ) herbicides in an industrial effluent. Treatment with continuous system of ultrafiltration membrane bioreactor (UF-MBR), followed by post-treatment with commercial activated carbon, were applied. Permeate analysis was performed through UV-Vis spectrophotometer. Sodium chloride was used as a tracer and controlled through the conductivity meter. According to the results, it is possible to demonstrate that, although herbicides removal was not achieved through the UF-MBR, the post-treatment with activated carbon presented high efficiency in the removal of 2,4-D and MTZ.

Keywords: Bioreactor. Industrial effluent. Herbicides. Ultrafiltration.

¹ Universidade Federal da Paraíba - João Pessoa - Paraíba - Brasil.

² Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - São Paulo - Brasil.

³ Universidade Federal de Campina Grande - Campina Grande - Paraíba - Brasil.

* **Autora correspondente:** daiana.agroeco15@gmail.com.

1 INTRODUÇÃO

Os contaminantes emergentes ganharam destaque na última década e vêm sendo abordados em diferentes aspectos por pesquisadores de todo mundo devido ao impacto que estes podem causar ao meio ambiente e à saúde humana (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017; ROMANO, 2018).

Dentre esses compostos, estão os agrotóxicos. Agrotóxicos apresentam características como alta hidrofobicidade, baixa reatividade no meio ambiente e elevado potencial de bioacumulação nos tecidos dos organismos vivos (SCHWARZENBACH; GSCHWEND; IMBODEN, 1995).

O consumo de herbicidas aumenta consideravelmente a cada ano, sobretudo após o desenvolvimento das sementes transgênicas (IBGE, 2015). De acordo com a Associação Brasileira de Saúde Coletiva (ABRASCO, 2012), os herbicidas representaram 45% do total de agrotóxicos comercializados no Brasil. Recentemente, os dois herbicidas mais usados no Brasil — o glifosato e o 2,4-D — foram classificados pela Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) como provável e possível carcinógeno, respectivamente (ALMEIDA et al., 2017).

O ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) é um herbicida caracterizado como disruptor endócrino pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 1997). Ou seja, 2,4-D apresenta potencial para alterar o funcionamento normal dos sistemas endócrinos, interferindo na síntese, secreção, transporte, ligação, ação ou eliminação de hormônios naturais responsáveis pela reprodução desenvolvimento e/ou comportamento humano (USEPA, 1997; USEPA, 2015). No Brasil, o 2,4-D pertence à Classe Toxicológica I, que agrupa compostos extremamente tóxicos (BRASIL, 1989).

O metribuzin (MTZ) também é classificado como um disruptor endócrino pela USEPA (2015). Apre-

senta alto potencial de contaminação de águas subterrâneas, além de ser potencial causador de efeito tóxico em animais e plantas (STUART et al., 2012). Estima-se que, somente nos Estados Unidos, mais de 1,2 milhão de kg de MTZ foi utilizado anualmente entre 1990 e 1994 (USEPA 2003). Entre 1992 e 2006, cerca de 8100 kg de MTZ foram utilizados na produção de soja somente no estado do Mississippi, nos Estados Unidos (THELIN; STONE, 2013).

O uso intensivo de pesticidas nas lavouras e seus comprovados malefícios ao meio ambiente e à saúde pública têm trazido à tona pesquisas relacionadas à identificação e à remoção desses compostos, bem como das principais rotas desses contaminantes para o ambiente aquático (RAIUMUNDO, 2011; BRAIBANTE; ZAPPE, 2012; AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013; REIS, 2015). Os pesticidas ainda não estão incluídos nos programas de monitoramento de rotina e ainda não existe legislação para regular a presença desses compostos no meio ambiente. Além disso, esses contaminantes emergentes não são removidos pelos tratamentos de efluente convencionais (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017). Portanto, é necessário dar continuidade aos estudos, a fim de avaliar formas de remoção e parâmetros importantes para constatar a eliminação/redução desses poluentes no meio ambiente.

Biorreatores de membrana (BRM) consistem na associação de tratamentos biológicos, como lodos ativados, com separação por membranas de Microfiltração (MF) ou Ultrafiltração (UF) (SANTOS, 2013; SUBTIL; HESPANHOL; MIERZWA, 2013). É uma tecnologia promissora para o tratamento de efluente doméstico e industrial. Entretanto, no Brasil, o emprego dos BRM ainda enfrenta barreiras, como o alto custo do sistema e a escassez de pesquisa na área, dentre outras (SUBTIL; HESPANHOL; MIERZWA, 2013).

Pesquisas desenvolvidas em alguns países, como os Estados Unidos e a Alemanha, apresentaram resultados satisfatórios no uso de BRM para o tratamento de efluente que continham contaminantes persistentes (GONZÁLEZ et al., 2006; WIJEKOON et al. 2013; NAVARATNA; SHU; JEGATHEESAN, 2016; GÜNDOĞDU et al., 2017). Tambosi et al. (2010) e Schröder et al. (2012), em trabalhos subsequentes, reportaram a eficiência de BRM na remoção de fármacos. Alguns autores, porém, verificaram a necessidade de um pós-tratamento, como o processo de adsorção em carvão ativado (NGUYEN et al., 2013; ALRH-MOUN et al., 2014).

Luo et al. (2014) afirmam que as tecnologias de tratamento avançadas de efluente, tais como adsorção com carvão ativado, processos oxidativos avançados e processos com biorreatores de membrana (BRM), têm demonstrado ser alternativas promissoras para a remoção desses contaminantes.

Diante do exposto, este trabalho teve como objetivo investigar a remoção dos herbicidas 2,4-D e Metribuzin (MTZ) em efluente industrial utilizando um biorreator de membrana de ultrafiltração (BRM-UF) em escala de laboratório. Foram realizados também ensaios de adsorção com carvão ativado, utilizando dois carvões granulares comerciais (Carbomafra e Dinâmica), a fim de propor o pós-tratamento do efluente por meio desse processo.

2 METODOLOGIA

2.1 Reagentes e soluções

As soluções aquosas foram preparadas utilizando os herbicidas 2,4-D (NUFARM Austrália Limi-

ted) e metribuzin (MTZ) (Sencor® 480 - Bayer CropScience). Ambos foram selecionados por se tratar de herbicidas bastante utilizados no Brasil, além de serem solúveis em água. As fórmulas moleculares e as propriedades e dos herbicidas estão apresentadas Tabela 1.

Tabela 1 – Propriedades e estrutura química dos herbicidas estudados (Adaptado de Honório (2013); Souza (2013); Kumar et al. (2013); Marsolla (2015)).

Herbicida	Fórmula Molecular	Massa Molar (g mol ⁻¹)	Solubilidade em água (g L ⁻¹)	Log K _{ow} [*]
2,4-D	C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃	221,04	0,6	0,83
Metribuzin	C ₈ H ₁₄ N ₄ OS	214,29	1,2	1,70

*O potencial de bioacumulação de uma substância orgânica é expresso pelo coeficiente de partição octanol-água (REGITANO; LEAL, 2010).

2.2 Condições operacionais do sistema de BRM-UF

O sistema do biorreator de membrana (BRM) utilizado neste estudo é constituído por um tanque retangular de acrílico, com capacidade para 12 L, e uma membrana do tipo placa plana de ultrafiltração, que opera de maneira submersa. Os diâmetros de poro da membrana variam entre 0,1-1,0 µm. O esquema do sistema BRM-UF está apresentado na Fig. 1. Inicialmente, o BRM foi inoculado com lodo proveniente de um sistema de tratamento aerado. Após o período de aclimação dos microrganismos às condições do BRM, o mesmo passou a ser alimentado com efluente do processamento de frutas de uma indústria produtora de sucos concentrados, localizada no Distrito Industrial de João Pessoa, Paraíba. A coleta do efluente foi realizada semanalmente, e o mesmo foi mantido sob refrigeração (4 °C) para ser utilizado conforme a necessidade do sistema.

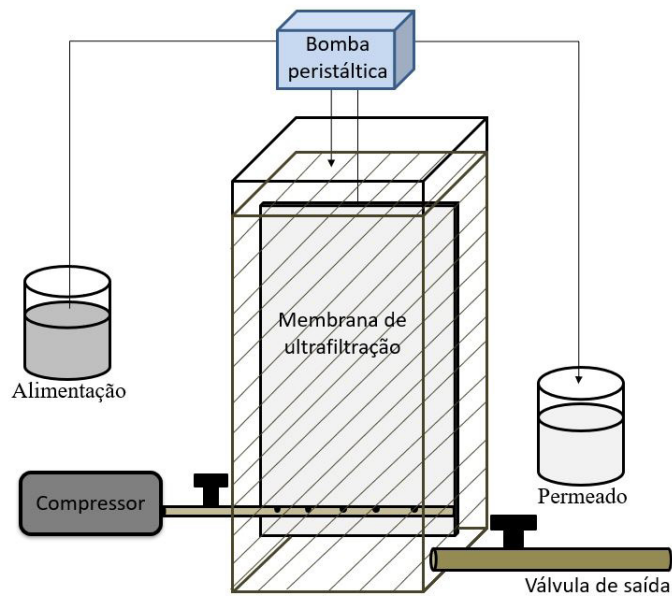


Figura 1 - Representação esquemática do BRM

2.3 Estudos da capacidade de remoção dos herbicidas pelo BRM-UF

Foram preparadas previamente curvas analíticas, e a faixa de concentração variou entre 0 e 10 mg L⁻¹ para cada pesticida ($R^2_{MTZ} = 0,999$ e $R^2_{2,4-D} = 0,998$). As diluições das soluções padrão (10 g L⁻¹) foram feitas utilizando o próprio permeado do BRM-UF. As leituras foram realizadas em espectrofotômetro UV-Vis/Mini 1240 (Shimadzu), nos comprimentos de onda de 202 nm e 294 nm para o 2,4-D e MTZ, respectivamente. Com a finalidade de obter uma concentração próxima a 2 mg L⁻¹ de 2,4-D e de MTZ no biorreator, adicionaram-se 2 ml das respectivas soluções padrão de cada herbicida no meio, diluídos em 100 ml de água. Também foram adicionadas 10 g de cloreto de sódio (NaCl) diluídas em 100 ml de água (concentração no biorreator próxima a 1 g L⁻¹), para servir de traçador ao longo do período estudado. O NaCl não é adsorvido pelo lodo, nem biodegradado e tampouco retido pelos poros da membrana, pois os íons (Na⁺ e Cl⁻) possuem tamanho menor do que 0,1 μm. Logo, é possível identificá-lo no permeado por meio da análise de condutividade elétrica. Os ensaios foram realizados com

rotação da bomba peristáltica igual a 20 rpm. As alíquotas de permeado foram retiradas em intervalos de tempo entre 0 e 96 horas, e armazenadas em ambiente refrigerado para posterior análise.

2.4 Caracterização e estudos da capacidade de remoção dos herbicidas com carvões ativados

Os carvões comerciais utilizados foram adquiridos das empresas Carbomafra (CACarb) e Dinâmica (CADin). Sua caracterização foi feita por meio de determinação da área superficial, tamanho e volume dos poros, a fim de correlacionar algumas dessas características com a capacidade máxima de adsorção dos agrotóxicos. Para tanto, os carvões utilizados nos ensaios foram caracterizados por adsorção de nitrogênio (N₂) a 77K, por meio do instrumento da MICROMERITICS, modelo ASAP 2020, conectado a um microcomputador. O método fundamenta-se nos trabalhos de Brunauer, Emmett e Teller (BET) (MEDEIROS, 2008). Então, foi pesado 0,25 g dos respectivos carvões e as amostras foram desgaseificadas a 300°C sob vácuo. Em seguida, os experimentos foram realizados, em

bateladas, utilizando diferentes quantidades de amostras secas de carvão ativado. Adicionaram-se 100 ml da solução padrão de 2,4-D ou Metribuzin (10 mg L^{-1}) aos erlenmeyers contendo as massas de carvão, e esses foram colocados em uma incubadora orbital (SL 221, SOLAB) a uma temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 6 e agitação de 250 rpm. Em intervalos de tempo pré-determinados, uma alíquota de 3 ml de cada amostra era retirada e quantificada no Espectrofotômetro UV-Vis.

3 METODOLOGIA

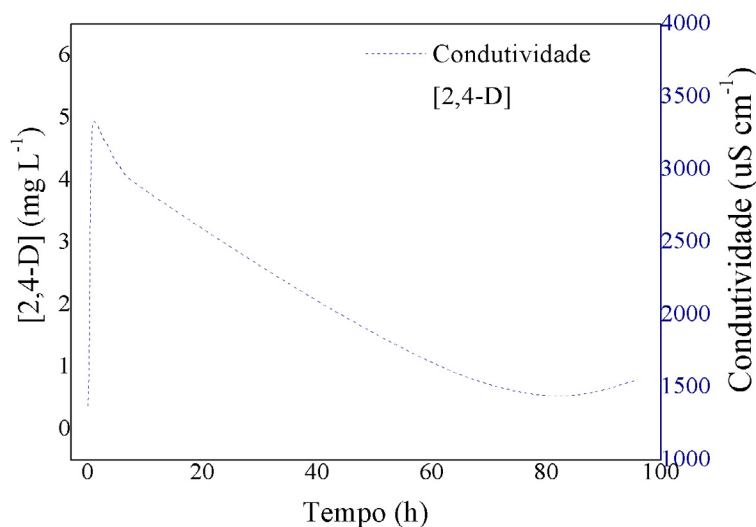
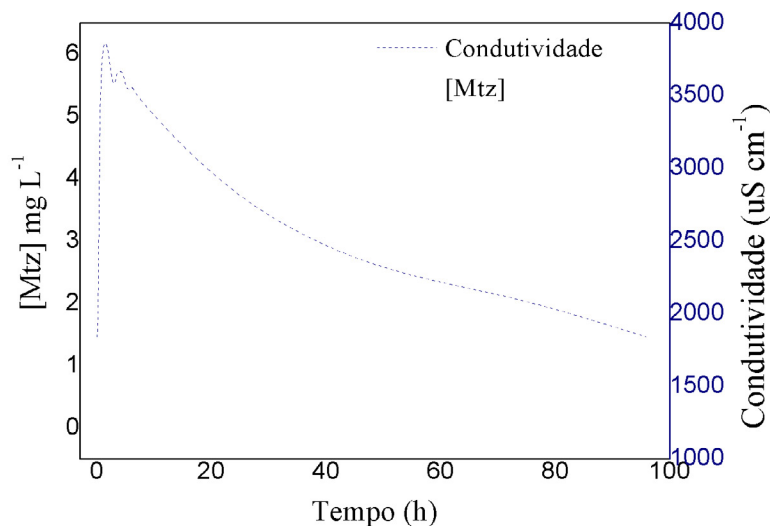
3.1 Mecanismos de remoção dos herbicidas em BRM

Diversos mecanismos podem promover a remoção de herbicidas em BRM, e a biodegradação realizada pelos microrganismos presentes no sistema é um deles. Schröder et al. (2012), ao estudar a eliminação de fármacos por meio de BRM, concluíram que a biodegradação proporcionou elevadas eficiências de remoção nas condições de maiores tempos de retenção do lodo. Navaratna, Shu e Jegatheesan (2016) também obtiveram resultados satisfatórios ao investigar a remoção do herbicida Ametrin presente em água residuária, por meio de um BRM. Esses autores concluíram que o sistema proporcionou uma elevada eficiência de remoção, e o principal mecanismo responsável foi a biodegradação.

Entretanto, como mostrado nas Fig. 2 e 3, é possível observar que o mesmo não ocorreu neste estudo. Inicialmente, foram identificadas baixas concentrações dos contaminantes, porém, em torno de 7 horas foi observado um aumento gradativo dessas concentrações ao longo do período estudado, para ambos os casos. Para o herbicida 2,4-D (Fig. 2), o máximo da concentração do composto no permeado foi identificado na amostra das 72 horas. Para o MTZ (Fig. 3), o máximo ocorreu em torno de 25 horas. Em seguida, verifica-se uma diminuição na concentração dos herbicidas. Por-

tanto, diante do comportamento observado tanto para o 2,4-D como para o MTZ, é importante destacar que ensaios com lodo ativado e consequente análise de resultados podem gerar interpretações equivocadas caso não sejam realizados em tempo de residência adequado do contaminante no sistema. Assim, sugere-se que os compostos foram inicialmente retidos/adsorvidos ao lodo ativado, o que não configura a degradação dos mesmos. Posteriormente, os compostos foram eliminados no meio e, por terem tamanho menor do que os poros da membrana, são liberados no permeado. Dessa forma, o lodo não se mostrou capaz de degradar os compostos.

A retenção pelos poros da membrana é outro importante mecanismo de remoção desses contaminantes. De acordo Plakas e Karabelas (2012), a remoção de agrotóxicos pelos processos com membranas é fortemente influenciada pelo tipo de membrana e pelas propriedades do composto. Corroborando essa afirmação, Souza (2013) obteve resultados satisfatórios ao estudar a remoção do 2,4-D pelo processo com membrana de nanofiltração, nos ensaios realizados com água ultrapura e água filtrada, proveniente de uma ETA. O tratamento promoveu uma remoção superior a 98,4% para as duas matrizes de estudo. Segundo a autora, esse resultado possivelmente está associado à exclusão por tamanho e à repulsão eletrostática entre o 2,4-D e a membrana. Tal fato pode ser um dos motivos pelos quais não foi observada a retenção do 2,4-D, já que a membrana de ultrafiltração utilizada neste estudo possui porosidade superior à da membrana de nanofiltração. Analisando o comportamento do composto traçador (NaCl), por meio da sua condutividade, nota-se que o NaCl começou a ser eliminado do sistema em menos de 10 horas após atingir a máxima condutividade observada no permeado, levando cerca de 80 horas para atingir valores próximos a sua remoção completa do sistema. Esse resultado indica que o tempo estipulado para o estudo (96 horas) foi adequado para renovar o conteúdo no interior do BRM.


Figura 2 - Condutividade e concentração do 2,4-D no permeado

Figura 3 - Condutividade e concentração do Metribuzin no permeado

3.2 Caracterização dos Carvões Ativados

A Área Superficial Específica e a distribuição da porosidade são parâmetros físicos utilizados para avaliar a capacidade de adsorção, devendo esses valores, estarem próximos ao índice de iodo. Com o traçado da isoterma BET (não mostrado aqui), pode-se observar que a maior parte da estrutura dos carvões é constituída por microporos. Os resultados das análises estão dispostos na Tabela 2.

Tabela 2 - Resultados da análise textural dos carvões ativados

Parâmetros de caracterização	CACarb	CADin
Área BET	823,3698 mg ² g ⁻¹	941,4877 mg ² g ⁻¹
Área de mesoporo	604,6662 mg ² g ⁻¹	698,7879 mg ² g ⁻¹
Área externa	218,7036 mg ² g ⁻¹	242,6998 mg ² g ⁻¹
Diâmetro médio dos poros	21Å	25Å
Volume de mesoporos	0,2801cm ³ g ⁻¹	0,3151 cm ³ g ⁻¹

De acordo com a classificação da International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC, 1985), os carvões mesoporosos são importantes

para a adsorção de moléculas grandes e proporcionam a maioria da área superficial para carvões impregnados com produtos químicos.

3.3 Ensaios de adsorção dos herbicidas com carvão ativado

A adsorção em carvão ativado é uma das alternativas tecnológicas que têm sido bastante utilizadas na remoção de contaminantes emergentes, como os herbicidas. De acordo com Rubio, Bergamasco e Yamaguchi (2016), a eficiência da

adsorção de contaminantes emergentes depende de suas características físico-químicas, principalmente solubilidade em água e coeficiente de partição octanol-água.

Os resultados obtidos nos ensaios comprovaram a eficiência do carvão ativado na remoção do 2,4-D (Fig. 4 e 5). Quanto às diferentes massas, nota-se que a adsorção aumenta na medida em que aumenta as massas do carvão. Esse comportamento é esperado, devido ao aumento no número de sítios ativos, proporcionado por maiores massas do adsorvente.

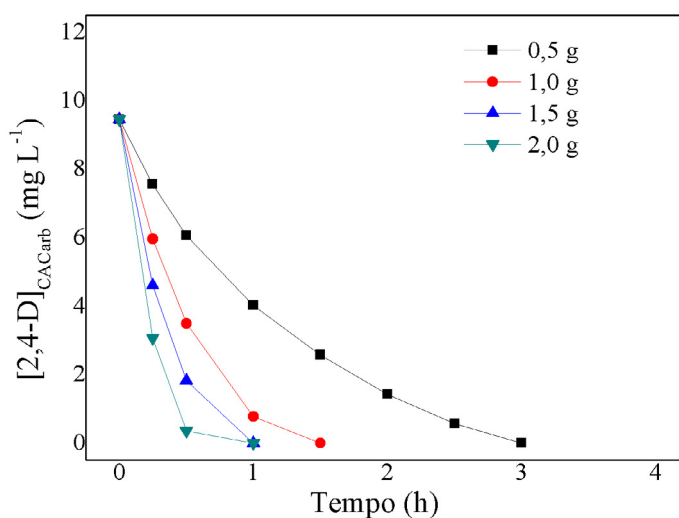


Figura 4 - Resultado do ensaio de adsorção do 2,4-D com o CACarb em diferentes massas

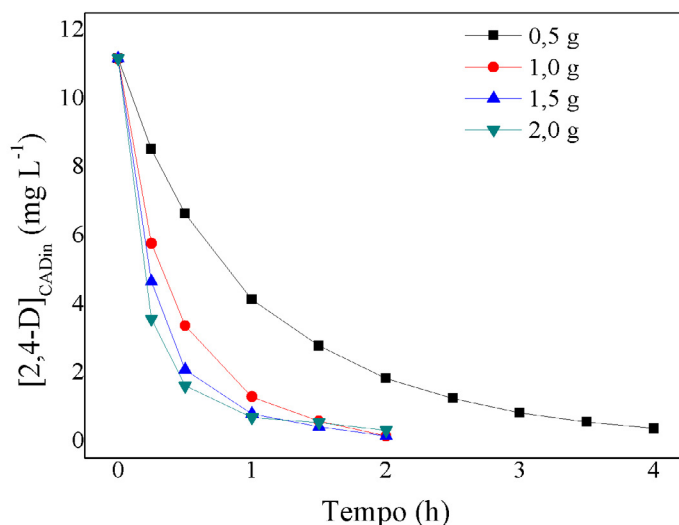


Figura 5 - Resultado do ensaio de adsorção do 2,4-D com o CADin em diferentes massas

Foi possível verificar também que, apesar de o CaDin possuir área superficial superior à do CACarb, a adsorção do herbicida foi mais rápida utilizando o CACarb (tempo máximo de 3 horas para 0,5 g de carvão). Em relação ao CaDin, a diferença de tempo necessário para atingir concentrações de 2,4-D próximas a zero foi de 1 hora. Nesse caso, a composição química superficial do carvão pode ter influenciado na capacidade de adsorção e, dessa forma, considerou-se o carvão CACarb mais adequado para o sistema em estudo. Além disso, pela Fig. 4, observa-se que 1,5 g de carvão CACarb é suficiente para atingir a remoção do 2,4-D em 1 hora.

De acordo com Rozário (2012), em função da alta solubilidade em água e do caráter polar, devido aos grupos funcionais presentes em sua estrutura, há uma menor tendência de adsorção do 2,4-D pelo carvão ativado, já que este é um adsorvente hidrofóbico. No entanto, pode-se afirmar que tais propriedades do herbicida não influenciaram na adsorção deste, provavelmente devido a algum composto presente no permeado utilizado como solvente. Corroborando os resultados apresentados, Pagliari (2016) também obteve

resultados satisfatórios ao investigar a remoção do 2,4-D em soluções aquosas, por meio da adsorção com dois carvões comerciais, um deles o Carbomafra, que também foi utilizado neste estudo. Observou-se uma remoção de aproximadamente 99% promovida pelo carvão da Carbomafra. Gorza (2012) avaliou a remoção do 2,4-D, clorpirifós, glifosato, e seus metabólitos, em uma planta piloto de tratamento de água convencional associada à pré-oxidação com dióxido de cloro, cloro e adsorção com CAG. O autor constatou a eficiência do CAG na remoção das concentrações remanescentes dos herbicidas estudados, bem como dos seus metabólitos. Os resultados da remoção do metribuzin (MTZ) utilizando os mesmos carvões em diferentes massas estão apresentados nas Fig. 6 e 7. Nota-se que ambos os carvões ativados foram eficientes na remoção do MTZ. Foi possível observar, ainda, que o aumento das massas influenciou não somente na concentração de equilíbrio, causando sua diminuição, mas também o tempo necessário para atingir o equilíbrio. Para 2,0 g de CaDin, menos de 30 minutos foram necessários para eliminar a concentração de MTZ no meio.

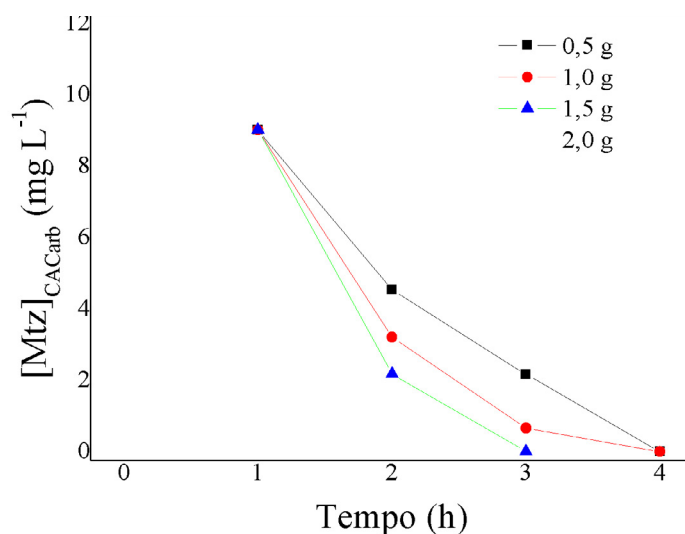


Figura 6 - Resultado do ensaio de adsorção do Metribuzin com o CACarb em diferentes massas

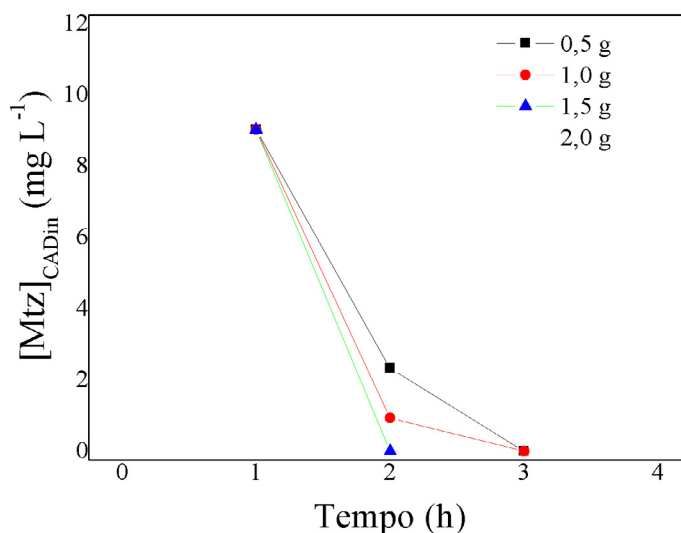


Figura 7 - Resultado do ensaio de adsorção do Metribuzin com o CADin em diferentes massas

Mangueira (2014) investigou a remoção do Metribuzin pela adsorção com diferentes carvões de endocarpo de coco da baía, e afirmou que esses foram eficientes na adsorção do MTZ. Entretanto, o carvão que obteve o melhor desempenho possuía baixa área superficial, enquanto neste estudo o melhor resultado do ensaio da adsorção do MTZ foi obtido com o CADin, cuja área superficial é superior ao CACarb (Tabela 2). De acordo com Salman; Njoku; Hameed (2011), a elevada área superficial e a natureza química da superfície dos carvões ativados favorecem a adsorção, razão pela qual essa técnica é amplamente utilizada. Em relação aos resultados obtidos para o MTZ e comparados ao 2,4-D, percebe-se que é necessário um tempo muito menor em relação a 0,5 g de ambos os tipos de carvão ativado utilizados.

4 CONCLUSÕES

Foi investigado, neste estudo, o desempenho de um biorreator de membrana de ultrafiltração para a remoção dos herbicidas 2,4-D e Metribuzin. Foi proposto, ainda, um pós-tratamento com dois carvões ativados comerciais. Apesar de esses processos serem conhecidos, esse trabalho buscou analisar o

sistema biológico associado à ultrafiltração, e os resultados obtidos apresentaram altas concentrações dos herbicidas 2,4-D e Metribuzin no permeado. Logo, é possível afirmar que o sistema BRM-UF não é indicado para o tratamento de efluente que contenha elevadas concentrações desses contaminantes.

Já os carvões ativados CACarb e CADin utilizados nos ensaios de adsorção dos herbicidas conferiram elevada eficiência à remoção dos mesmos, o que demonstra a eficácia desse processo para a remoção de contaminantes no tratamento ou no pós-tratamento de efluentes. O herbicida 2,4-D, com concentração inicial próxima a 11 mg L⁻¹, foi removido em aproximadamente 1 hora utilizando 1,5 g de carvão CACarb. O MTZ, por sua vez, com concentração inicial próxima a 9 mg L⁻¹, foi removido do sistema em meia hora, com o 1,5 g de carvão CADin.

Com isso, é comprovada a ineficiência de remoção desses compostos por meio de tratamentos convencionais em ETEs, onde lodo ativado é utilizado e demonstra a importância de investigar a remoção desses compostos por novas vias, utilizando pós-tratamento com carvão ativado, por exemplo, tendo em vista os potenciais danos que esses herbicidas podem causar ao meio ambiente e à saúde humana.

5 CONTRIBUIÇÃO DOS AUTORES

Todos os autores contribuíram de forma igualitária.

6 REFERÊNCIAS

- ABRASCO - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE SAÚDE COLETIVA. Dossiê ABRASCO- **Um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde, Parte 2: Agrotóxicos, saúde, ambiente e sustentabilidade**. Rio de Janeiro (2012).
- ALMEIDA, V. E. S. de.; FRIEDRICH, K.; TYGEL, A. F.; MELGAREJO, L.; CARNEIRO, F. F. Uso de sementes geneticamente modificadas e agrotóxicos no Brasil: cultivando perigos, **Ciência & Saúde Coletiva**, v.22, n.10, p.3333-3339, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/1413-812320172210.17112017>>. Acesso em: 20 dez. 2018.
- ALRHOUN, M. Efficiency of Modified Granular Activated Carbon Coupled with Membrane Bioreactor for Trace Organic Contaminants Removal International Journal of Chemical. **Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering**, v.8, n.1, 2014.
- AQUINO, S. F.; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. **Eng Sanit e Ambient**, v.18, n.3, p.187-204, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S1413-41522013000300002>>. Acesso em: 20 dez. 2018.
- BRAIBANTE, M. E. F.; ZAPPE, J. A. A Química dos Agrotóxicos. Química e Sociedade: **Química Nova na Escola**, Santa Maria, v.34, n.1, p.10-15, 2012. Disponível em: <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc34_1/03-QS-02-11.pdf>
- BRASIL. Lei nº 7.802 de 11 de julho de 1989. **Diário Oficial da União**, Brasília-DF, 12 de jul de 1989.
- GONZÁLEZ, S.; MULLER, J.; PETROVIC, M.; BARCELÓ, D.; KNEPPER, T. P. Biodegradation studies of selected priority acidic pesticides and diclofenac in different bioreactors. **Environmental Pollution**, p.926-932, 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.02.021>>. Acesso em: 20 dez. 2018.
- GORZA, N. L. **Remoção de agrotóxicos em uma instalação piloto de tratamento de águas de abastecimento do tipo convencional, associado à pré-oxidação e adsorção em carvão ativado granular**. 2012. 134f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2012.
- GÜNDOĞDU, M.; KABAYA, N.; YİĞİT, N. O.; KITIŞ, M.; PEK, T. O.; YÜKSEL, M. Effect of concentrate recirculation on the product water quality of integrated MBR - NF process for wastewater reclamation and industrial reuse. **Journal of Water Process Engineering** (2017).
- HONÓRIO, M. O. **Estudo da degradação do herbicida Metribuzin por meio do processo de ozonização**. 2013. 165f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.
- IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Indicadores de desenvolvimento sustentável: Brasil 2015**, 352p. Rio de Janeiro, (2015). Disponível em: <<http://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/livros/liv94254.pdf>>. Acesso em: Fev/2017.
- IUPAC. **Global availability of information on agrochemicals**. 2011. Disponível em: <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/index.htm>>. Acesso em: Fev/2017.
- KUMAR, Y. B.; SINGH, N.; SINGH, S. B. Removal of Atrazine, Metribuzin, Metolachlor and Alachlor by Granular Carbon. **Environ Anal Toxicol**, v.3, p.2-5, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.4172/2161-0525.1000196>>. Acesso em: 05 fev. 2017.
- LUO, Y.; GUO, W.; NGO, H. H.; NGHIEM, L. D.; HAI, F. I.; ZHANG, J.; LIANG, S.; WANG, X. C. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. **Science of the Total Environment**, p.619-641, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.065>> Acesso em: 20 dez. 2019.
- MANGUEIRA, E. S. V. **Produção de carvão ativado a partir de endocarpo de coco da baía (cocos nucifera) aplicado ao processo de adsorção do herbicida metribuzin**. 2014. 103f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana e Ambiental) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014.
- MARSOLLA, L. D. **Avaliação da adsorção do herbicida 2,4-D em carvão ativado em pó utilizando água com diferentes qualidades**. 2015.105f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal do Espírito Santo, 2015.
- MEDEIROS, L. L. **Remoção de cobre (II) de soluções aquosas por carvões ativados de bagaço de cana-de-açúcar e endocarpo de coco da baía isentos de tratamentos químicos superficiais**. 2008. 99f. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.
- MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, v.40, n.9, p.1094-1110, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170091>> Acesso em: 21 dez. 2019.
- NAVARATNA, D.; SHU, L.; JEGATHEESAN, V. Evaluation of herbicide (persistent pollutant) removal mechanisms through hybrid membrane bioreactors. **Bioresource Technology**, v.200, p.795-803, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.10.041>> Acesso em: mar. 2017.
- NGUYEN, L. N.; HAI, F. I.; KANG, J.; PRICE, W. E.; NGHIEM, L. D. Removal of emerging trace organic contaminants by MBR-based hybrid treatment processes. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v.85, p.474-482, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2013.03.014>> Acesso em: 20 mar. 2017.

- PAGLIARI, B. G. **Remoção de pesticidas em soluções aquosas utilizando os processos de adsorção em carvão ativado e ozonização**. 2016. 122f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2016.
- PLAKAS, V.; KARABELAS, A. J. Removal of pesticides from water by NF and RO membranes: A review. *Desalination*, v.287, p.255-265, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.08.003>>. Acesso em: 20 mar. 2017.
- REIS, D. P. dos. **Ultrafiltração aplicado à remoção do herbicida glifosato e do seu principal metabólito (AMPA) em águas de abastecimento: avaliação em escala de bancada**. 2015. 121f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2015.
- REGITANO, J. B.; LEAL, R. M. P. Comportamento e impacto ambiental de antibióticos usados na produção animal brasileira. *Rev. Bras. Ciênc. Solo*, v. 34, p. 601-616, 2010.
- ROMANO, L. E. **Desenvolvimento de metodologia para determinação de diclofenaco em águas superficiais**. 2018. 61f. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná (2018).
- ROZÁRIO, A. do. **Avaliação da remoção do ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) em águas através do uso de carvão granular (CAG) em pequenas colunas (escala experimental)**. 2012. 208 f. Dissertação (Mestrado em Poluição do Ar, Recursos Hídricos, Saneamento Ambiental) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2012.
- 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. *Rev. Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental*, v.20, n.1, p.450-455, 2016.
- SALMAN, J. M.; NJOKU, V. O.; HAMEED, B. H. Bentazon and carbofuran adsorption onto date seed activated carbon: kinetics and equilibrium. *Chem. Eng. J.*, v.173, p.361-368, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.07.066>>. Acesso em: 20 mar. 2017.
- SANTOS, L. S. **Avaliação do desempenho de um biorreator com membranas aeróbio com adição de carvão ativado em pó no tratamento de vinhoto**. 2013. 133f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio ambiente e Recursos Hídricos) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.
- SCHRÖDER, H. F.; TAMBOSI, J. L.; SENA, R. F. DE.; MOREIRA, R. DE F. P. M.; JOSÉ, H. J.; PINNEKAMP, J. The removal and degradation of pharmaceutical compounds during membrane bioreactor treatment. *Water Science & Technology*, v.65, n.5, p.833-839, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.2166/wst.2012.828>>. Acesso em: 20 mar. 2017.
- SCHWARZENBACH, R. P.; GSCHWEND, P. M.; IMBODEN, D. M. *Environmental Organic Chemistry*, 2nd ed., Wiley-Interscience: USA (1995).
- SOUZA, K. B. de. **Avaliação da remoção do ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) pelo sistema convencional de tratamento de água e pelo processo de nanofiltração**. 2013. 154f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2013.
- STUART, M.; LAPWORTH, D.; CRANE, E.; HART, A. Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. *Science of the Total Environment*, 416, p.1-21, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.11.072>>. Acesso em: 21 mar. 2017.
- 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*, n.8, v.3, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.4136/ambi-agua.1230>>. Acesso em: 20 mar. 2017.
- TAMBOSI, J. L.; SENA, R. F. DE.; FAVIER, M.; GEBHARDT, W.; JOSÉ, H. J.; SCHRÖDER, H. F.; MOREIRA, R. DE F. P. M. Removal of pharmaceutical compounds in membrane bioreactors (MBR) applying submerged membranes. *Desalination*, 261, p.148-156, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.05.014>>. Acesso em 03 nov. 2015.
- THELIN, G. P.; STONE, W. W. Estimation of annual agricultural pesticide use for counties of the conterminous United States, 1992-2009: **US Department of the Interior, US Geological Survey** (2013). Disponível em: <<https://doi.org/10.3133/sir20135009>>. Acesso em: 02 nov. 2015.
- USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Health effect support document for Metribuzin** (2003).
- USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Special Report on Environmental Endocrine Disruption: An Effects Assessment and Analysis**. Washington, D.C. (1997). Disponível em: <<http://www.epa.gov>>. Acesso em: nov/2015.
- USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Endocrine Disruptor Screening Program Tier 1 Screening Determinations and Associated Data Evaluation Records** (2015). Disponível em: <<https://www.epa.gov/endocrine-disruption/endocrine-disruptor-screening-program-tier-1-screening-determinations-and>>. Acesso em: maio/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*, 144, p.247-254, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.06.097>>. Acesso em: 20 mar. 2017.