

Remoção de agrotóxicos por biorreator de membrana e carvão ativado em efluente industrial

Pesticides removal by membrane bioreactor and activated carbon in industrial effluent

• **Data de entrada:**
26/03/2019

• **Data de aprovação:**
08/12/2020


Thiago Santos de Almeida Lopes^{1*} | RENNIO FÉLIX DE SENA¹ | GILSON BARBOSA ATHAYDE JUNIOR¹

DOI: <https://doi.org/10.36659/dae.2022.033>

ORCID ID

Lopes TSA  <https://orcid.org/0000-0002-0270-6133>

Sena RF  <https://orcid.org/0000-0003-4975-3268>

Athayde Junior GB  <https://orcid.org/0000-0003-2815-7600>

Resumo

Este estudo teve como objetivo avaliar o potencial de um biorreator de membrana (MBR) piloto para a remoção de agrotóxicos, de formas individual e aliada com o uso de carvão ativado em pó (CAP). A estabilidade do MBR foi monitorada por meio dos parâmetros DQO, pH, SST e permeabilidade. A adição de agrotóxicos foi programada para gerar concentrações de 20 µg.L⁻¹ de 2,4-D, carbendazim e diuron e 1,5 µg.L⁻¹ de atrazina no biorreator. A remoção de agrotóxicos pelo MBR foi avaliada mediante quatro experimentos com variações de TDH (20 e 25 h) e adição de 0,5 g.L⁻¹ de CAP. O MBR demonstrou robustez e estabilidade ao manter a qualidade do permeado mesmo sob elevadas variações de DQO e teor de biomassa. Contudo, promoveu apenas uma remoção parcial dos agrotóxicos estudados. O CAP otimizou a eficácia do sistema; no entanto, foi observada uma perda gradual das eficiências com o tempo, o que destaca a necessidade de mais estudos acerca da duração e da confiabilidade deste material.

Palavras-chave: 2,4-D. Atrazina. Carbendazim. Diuron. Pesticidas.

Abstract

This study aimed to evaluate the potential of a pilot membrane bioreactor (MBR) for the removal of pesticides, individually and allied with the use of powdered activated carbon (PAC). The stability of the MBR was monitored by the parameters COD, pH, TSS and permeability. The addition of agrochemicals was programmed to generate concentrations of 20 µg.L⁻¹ of 2,4-D, carbendazim and diuron and 1.5 µg.L⁻¹ of atrazine in the bioreactor. The removal of pesticides by MBR was evaluated by four experiments with variations of HDT (20 and 25 h) and addition of 0.5 g.L⁻¹ of PAC. MBR demonstrated robustness and stability by maintaining permeate quality even under high COD and biomass content. However, it promoted only a partial removal of the pesticides studied. The PAC optimized the efficiency of the system; however, a gradual loss of efficiencies was observed over time, which highlights the need for further studies on the duration and reliability of this material.

Keywords: 2,4-D. Atrazine. Carbendazim. Diuron. Pesticides.

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

*Autor correspondente: thiago.s.16@hotmail.com.

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 de água 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, nas águas superficiais e subterrâneas, de substâncias conhecidas como contaminantes emergentes (CEs), decorrentes das atividades humanas (CANELA et al., 2014).

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

Dentre os CEs, um grupo que tem despertado cada vez mais interesse na comunidade científica são os agrotóxicos, devido a seu uso intensivo nas lavouras em escala mundial (ESTRELA et al., 2016). A preocupação no meio científico com o poder nocivo desses compostos 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), Oliveira et al. (2017) e Ruel et al. (2011) apontam diversas tecnologias que têm sido estudadas para este fim, dentre elas os biorreatores de membrana (MBRs).

Essa tecnologia combina processos biológicos e de membranas, principalmente de micro (MF) e ultrafiltração (UF) (SUBTIL et al., 2019). Uma vez que o tamanho efetivo dos poros é geralmente inferior a $0,1 \mu\text{m}$, esses sistemas produzem um efluente de excelente qualidade e substancialmente desinfetado (incluindo a remoção total da maioria das bactérias e parcial de vírus), enquadrando-se em padrões de reúso (ALKMIM et al., 2015; SANTOS et al., 2011; SUBTIL et al., 2013).

A elevada contenção de sólidos suspensos, mesmo em baixas temperaturas, e a rejeição de compostos com alto peso molecular, promove a maior degradação destes no MBR e evita que sejam lançados junto ao efluente tratado. No tocante ao tratamento de águas residuárias por sistemas convencionais, os MBRs possuem vantagens como baixa área de ocupação, produção reduzida de lodo e resistência às variações de carga afluente (CHANG et al., 2011; GOMES et al., 2015; MONSALVO et al., 2014).

Os mecanismos de remoção de agrotóxicos em MBRs são fortemente influenciados por suas estruturas moleculares, envolvendo fatores como hidrofobicidade ($\log D$) e a presença de grupos receptores de elétrons (EWGs) ou doadores de elétrons (EDGs). EWGs anexados aos anéis aromáticos tornam a estrutura molecular mais estável e menos reativa, enquanto os EDGs aumentam a probabilidade de esses anéis sofrerem transformações. Compostos com ambos os grupos apresentam níveis variáveis de remoção (MARTÍ-CALATAYUD et al., 2020).

Para compostos hidrofóbicos ($\log D > 3,2$) a adsorção no lodo é o principal mecanismo de remoção nos MBRs e está associada à presença de EWGs (biodegradação $< 70\%$; adsorção $> 50\%$) e EDGs (biodegradação $> 75\%$; adsorção $< 20\%$) na estrutura molecular. Em compostos com $\log D < 3,2$, a adsorção é mínima e a biodegradação é o mecanismo de remoção dominante, cuja efi-

ciência também está associada à existência de EWGs (biodegradação < 50%) e EDGs (biodegradação > 70%) (MARTÍ-CALATAYUD et al., 2020; WIJEKOON et al., 2013).

Diante disso, estudos apontam que, apesar de os MBRs apresentarem potencial para o tratamento biológico avançado de efluentes contendo agrotóxicos, uma remoção completa destes pode não ser alcançada, tornando necessária a associação dos MBRs com outras tecnologias de tratamento, como a adsorção em carvão ativado (BALABANIC et al., 2010; CHOUBERT et al., 2011; LÓPEZ et al., 2010; RUEL et al., 2011).

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 por meio 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). Seu potencial para a remoção de CEs, inclusive agrotóxicos, é relatado na literatura. Além disso, o uso combinado de carvão ativado em pó (CAP) com MBRs pode diminuir o *fouling* das membranas, o que aumenta a durabilidade das mesmas (AHMED et al., 2017; SIEGRIST e JOSS, 2012).

Neste seguimento, e baseado na premissa que a eficácia da tecnologia MBR para a remoção de CEs ainda é inconclusiva, este trabalho teve como objetivo avaliar a remoção dos agrotóxicos 2,4-D, atrazina, carbendazim e diuron por meio de um MBR piloto, de formas individual e combinada com a inserção de CAP no reator biológico, durante o tratamento de efluentes de uma indústria de processamento de frutas.

2 METODOLOGIA

2.1 Estrutura e operação do MBR piloto

O MBR piloto (Fig. 1) consistiu de um módulo de ultrafiltração (siClaro FM622, Martin Membrane Systems) com membranas à base de polietersulfona (PES), área superficial de 25 m² e geometria do tipo placa plana, submerso em um tanque biológico com volume útil de 4,7 m³ e preenchido com lodo ativado. O sistema contava com um filtro de mangas para remoção de sólidos grosseiros (tratamento preliminar), capacidade de tratamento de 7,5 m³·d⁻¹ e foi instalado em uma indústria de processamento de frutas situada no Distrito Industrial de João Pessoa, Paraíba, onde operava oito horas por dia.

No MBR, o módulo de membranas era mantido em um compartimento separado e sob a aeração constante de um compressor de ar (com capacidade de 20 m³·h⁻¹), 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 oxigênio dissolvido (OD < 2 mg·L⁻¹), em um regime de aeração intermitente.

A unidade era alimentada com efluente da indústria de processamento de frutas (Tabela 1). Para ajustar a relação C:N:P à 200:5:1, realizava-se adição de ureia fertilizante (CH₄N₂O) e ácido fosfórico P.A (H₃PO₄) no biorreator. Descargas de lodo eram efetuadas a fim de manter a concentração de sólidos suspensos totais (SST) em torno de 15 g·L⁻¹. Esse parâmetro foi adotado como indicador do teor de biomassa no MBR após estudos preliminares realizados no mesmo, que revelaram proximidade entre seus valores e os de sólidos suspensos voláteis (SSV).

Diversas informações, como pressão transmembrana (PTM), concentração de oxigênio dissolvido no lodo e vazões de entrada e saída, eram coletadas automaticamente por meio de sondas

e continuamente gravadas em um computador de registro de dados, que possibilitava o controle online de todas as bombas e parte das válvulas presentes no sistema.

O fluxo de permeado e o tempo de detenção hidráulica foram ajustados para $300 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ e

20 h, respectivamente. O aumento da PTM foi usado como indicativo de *fouling*. Para reduzir os efeitos desse fenômeno, adotou-se a filtração em ciclos, com 2 minutos de relaxamento a cada 10 minutos de operação da bomba de permeado.

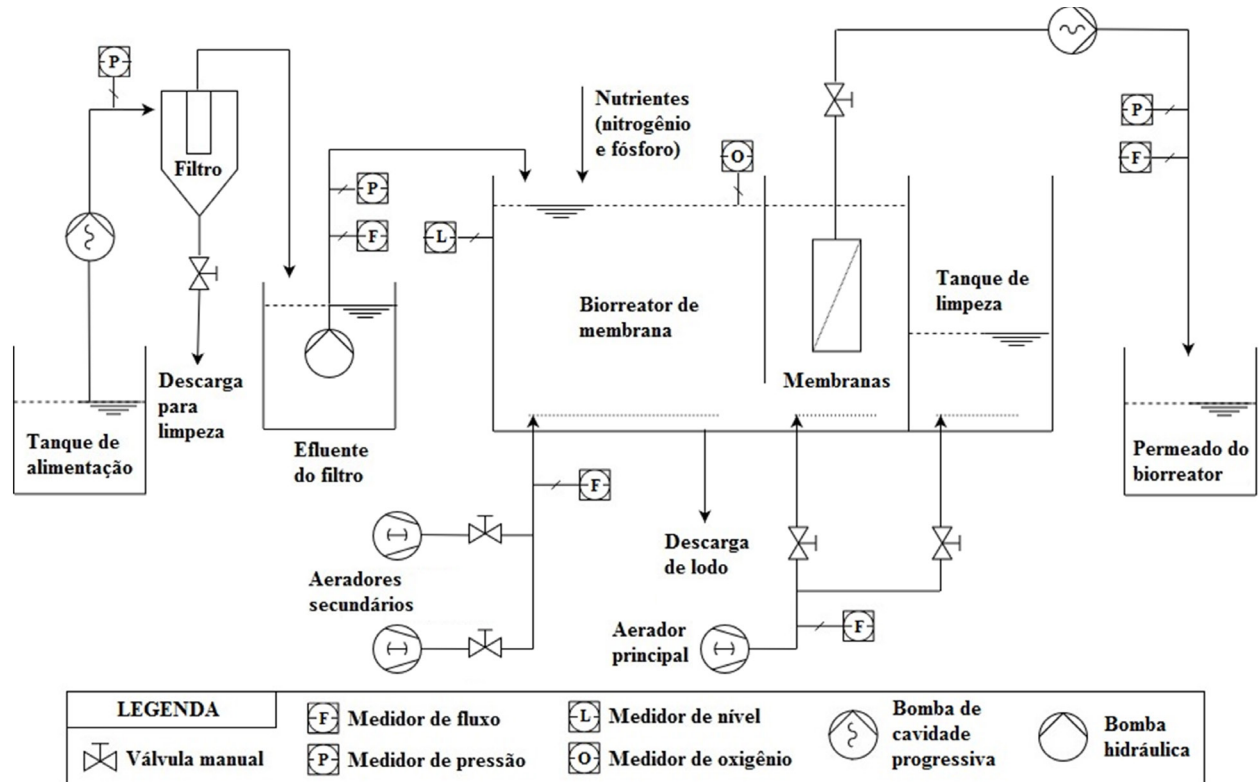


Figura 1 - Representação esquemática do MBR piloto e da etapa preliminar de tratamento

Tabela 1 - Características físico-químicas do efluente bruto durante o período de estudo

Parâmetro	Unidade	Mínimo	Máximo	Média	Desvio
Demanda química de oxigênio (DQO)	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	2630,10	6900,00	4313,95	709,87
Demanda bioquímica de oxigênio ($\text{DBO}_{5,20}$)	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	1943,00	3904,00	3067,20	603,44
Nitrogênio total	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	13,00	37,67	30,20	6,57
Fósforo total	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	8,50	28,50	17,37	5,32
Condutividade elétrica	$\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$	1,70	3,12	2,54	0,32
pH	-	4,72	5,99	5,29	0,19

2.2 Procedimento experimental

O estudo teve duração total de 226 dias. O desempenho do MBR foi monitorado por meio de análises de DQO, pH e SST, realizadas conforme

as prescrições do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA; AWWA; WPCF, 2012). Além disso, com base nos dados de vazão de permeado e PTM, foram determinados

o fluxo permeado (Eq. 1) e a permeabilidade das membranas (Eq. 2). As amostras foram coletadas em três pontos distintos: antes do tratamento preliminar (efluente bruto), no tanque biológico (lodo) e na saída deste (permeado).

$$J = Q/A \quad (1)$$

Onde J corresponde ao fluxo permeado ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$), Q à vazão de permeado ($L \cdot h^{-1}$) e A à área superficial das membranas (m^2).

$$J = L \cdot PTM \quad (2)$$

Onde J é o fluxo permeado ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$), L é a permeabilidade das membranas ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$) e PTM é a pressão transmembrana (bar).

Entre os dias 93 e 132 do estudo, foram efetuados quatro experimentos com agrotóxicos (Tabela 2) a fim de avaliar a capacidade do MBR para a remoção desses compostos, com e sem a introdução de CAP no biorreator. Cada teste apresentou duração de cinco dias e, durante os mesmos, a unidade se manteve em operação por 24 horas diárias.

Tabela 2 - Experimentos com agrotóxicos realizados no MBR piloto

Experimento	TDH (h)	CAP ($g \cdot L^{-1}$)
I	20	-
II	25	-
III	20	0,5
IV	25	0,5

2.3 Introdução e determinação de agrotóxicos no MBR

A introdução de agrotóxicos no MBR ocorreu por meio da inserção contínua de solução estoque para gerar concentrações de $20 \mu g \cdot L^{-1}$ de 2,4-D, carbendazim e diuron e $1,5 \mu g \cdot L^{-1}$ de atrazina no efluente de alimentação. A solução era adicionada automaticamente, de forma proporcional à vazão de entrada, medida por meio de um sensor. Amostras foram coletadas para verificar a preci-

são desse procedimento. Antes da adição, todos os agrotóxicos estudados se apresentaram em concentrações inferiores a $0,12 \mu g \cdot L^{-1}$ no efluente bruto.

Os agrotóxicos utilizados no estudo figuraram nos boletins anuais dos 10 mais vendidos no Brasil, entre os anos de 2009 e 2017, conforme dados do Ibama. Além disso, com o intuito de evitar o lançamento dessas substâncias em teores que pudessem comprometer a qualidade da água para consumo humano, as concentrações empregadas foram inferiores às definidas no Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017, que dispõe dos padrões de potabilidade.

A extração em fase sólida (SPE) foi aplicada para extrair os agrotóxicos das amostras, conforme a metodologia de Donato et al. (2015) e mediante o uso de cartuchos Oasis® HLB (60 mg). Os volumes de efluentes utilizados em cada extração foram de 20 mL para efluente de alimentação e 100 mL para permeado. Após a eluição das amostras, os agrotóxicos foram quantificados por meio da cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas sequencial (LC-MS/MS).

2.4 Limpezas químicas das membranas

As limpezas químicas das membranas eram realizadas a cada 90 dias ou conforme necessidade, estabelecida de acordo com a redução da permeabilidade. Durante esses processos, o módulo de membranas era retirado do tanque biológico e acondicionado em um recipiente separado, no qual era submetido à ação de solução ácida (ácido cítrico, com pH entre 2,5-3,0 ou ácido fosfórico, pH 2), alcalina (hidróxido de sódio, pH 10) e/ou oxidativa (hipoclorito de sódio, $400-1500 mg \cdot L^{-1}$) por 2-3 horas para cada solução. Após a limpeza, o módulo retornava ao biorreator e a operação recomeçava.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Monitoramento do desempenho do MBR

A Fig. 2 ilustra as concentrações de DQO no efluente bruto e no permeado do MBR, bem como as eficiências de remoção durante o período de estudo. Conforme o gráfico, pode-se ob-

servar que a DQO do efluente bruto variou entre 2630-6900 mg.L⁻¹ e o MBR apresentou uma remoção média de 99%, o que reforça o potencial dessa tecnologia para a produção de efluente com excelente qualidade, como apontado por Alkmim et al. (2015), Santos et al. (2011) e Subtil et al. (2013).

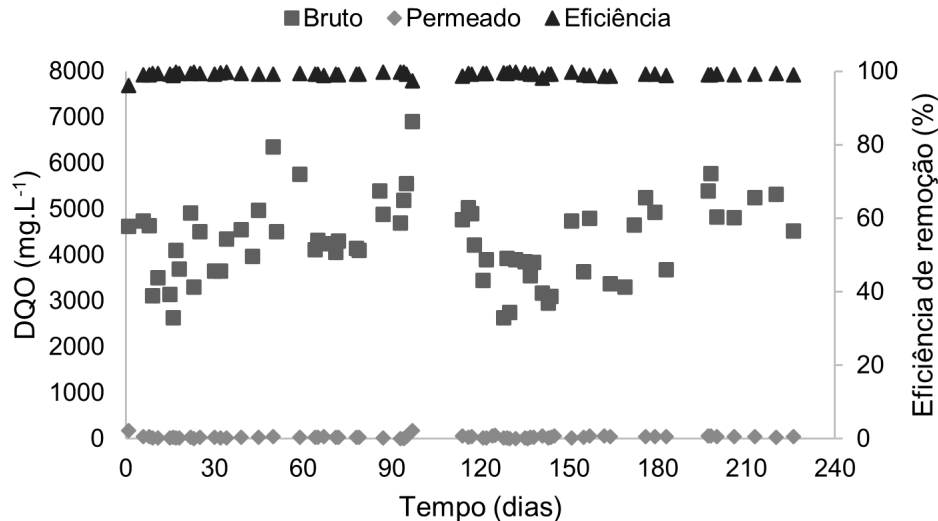


Figura 2 - Concentrações de DQO do efluente bruto e do permeado e eficiências de remoção

A Fig. 3 retrata as variabilidades dos parâmetros pH, no efluente bruto e no permeado do MBR, e concentração de SST (biomassa) no biorreator, durante o período de estudo. Pode-se observar que os valores de pH no permeado apresenta-

ram menores variações que no efluente bruto e se mantiveram na média de $7,81 \pm 0,14$. Por outro lado, o teor de biomassa oscilou entre 9,0 e 26,9 g.L⁻¹, mesmo com o controle do respectivo parâmetro para manter seu valor em torno de 15 g.L⁻¹.

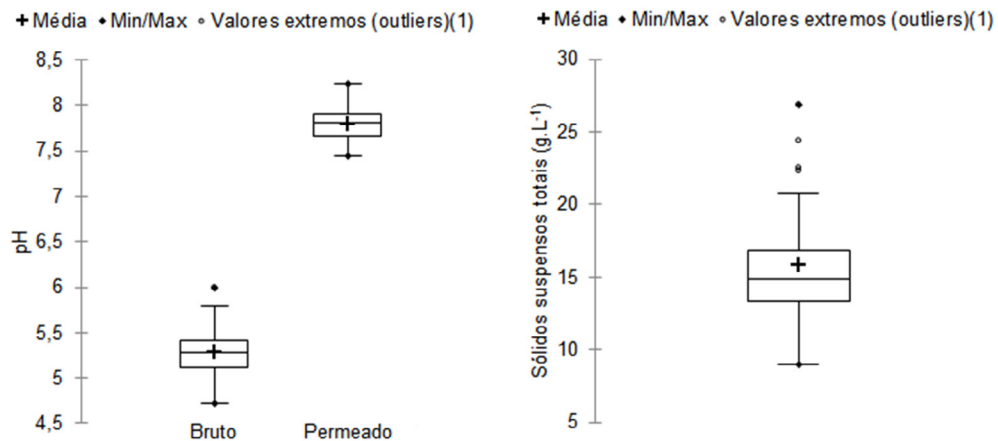


Figura 3 - Variabilidades dos parâmetros pH e concentração de SST no MBR

A partir dos dados de DQO, pH e SST obtidos durante o período de estudo, é possível constatar a estabilidade e a robustez do MBR piloto que, apesar das variações na DQO e no pH do efluente bruto e na concentração de biomassa no tanque biológico, apresentou desempenho constante no tocante à remoção da carga orgânica.

Tais características foram notadas por Lu et al. (2019), que avaliaram a performance de um MBR piloto de bactérias fotossintetizantes, tratando efluentes de cervejaria, durante 440 dias, sob diversas condições de carga de alimentação, tempe-

ratura 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 MBR piloto, instalado em uma indústria petroquímica, e relataram que a qualidade do permeado foi mantida mesmo sob condições transitórias repentinas e drásticas. Esses estudos corroboram a robustez do MBR observada neste trabalho.

A Fig. 4 ilustra o comportamento da permeabilidade das membranas do MBR durante o tempo de estudo.

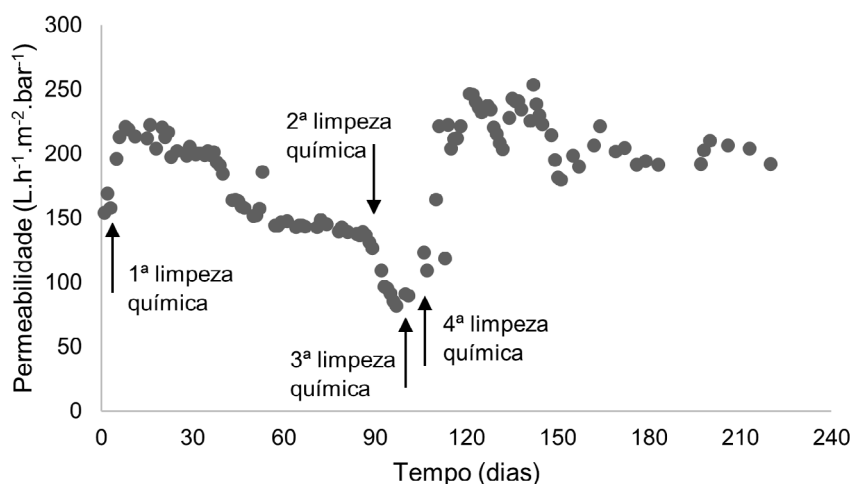


Figura 4 - Variação da permeabilidade das membranas do MBR

Antes do início dessa pesquisa, o sistema estava em operação por 90 dias, o que resultou na redução da permeabilidade de $400 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ (valor de fábrica) para $154 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$, indicando a formação de incrustações. Por esse motivo, a primeira limpeza química foi realizada no dia 4 deste estudo, com ácido cítrico e hidróxido de sódio, onde a permeabilidade aumentou para $220 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$, não retornando ao seu valor original de fábrica. Isso pode ter acontecido pela formação de *fouling* irreversível ou ineficiência dos agentes químicos utilizados.

No dia 90 realizou-se uma nova limpeza química, de forma análoga à primeira. Porém, não se observou recuperação da permeabilidade, que continuou a decair. Por isso, substituiu-se o hidróxido de sódio por hipoclorito de sódio a $400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e foi efetuado um novo procedimento de limpeza, no 101º dia, cujo resultado também não foi satisfatório.

Comportamento semelhante foi notado no estudo de Fraga et al. (2017), que aplicaram um MBR piloto no tratamento de efluentes de uma

indústria de laticínios e realizaram limpezas químicas das membranas com hipoclorito de sódio a $750 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e ácido clorídrico em pH 3. Os autores relataram que a permeabilidade do sistema reduziu gradualmente entre os intervalos de limpezas e jamais retornou ao seu estado inicial, apresentando valores cada vez menores devido ao progresso das incrustações.

No atual estudo, foi necessário realizar mais um procedimento de limpeza química, no dia 104, com aumento da concentração de hipoclorito de sódio para $1500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e adição de uma etapa com ácido fosfórico. Esse procedimento recuperou a permeabilidade das membranas de 90 para $253 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$, sendo eficiente para a remoção das incrustações irreversíveis, resistentes à aeração.

Todavia, Da Costa et al. (2013) apontam que reagentes químicos podem interagir com o mate-

rial das membranas e provocar alterações nas estruturas poliméricas das mesmas, durante os eventos de limpeza. Esse fator, combinado ao *fouling* irrecuperável, pode constituir os motivos pelos quais ocorre a deterioração das membranas e a permeabilidade não é recuperada ao valor original.

3.2 Avaliação da remoção de agrotóxicos

A Tabela 3 traz os níveis iniciais médios de agrotóxicos durante os quatro experimentos realizados neste estudo. Pode-se observar que as concentrações dosadas ($20 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de 2,4-D, carbendazim e diuron, e de $1,5 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de atrazina) não foram precisamente alcançadas. Porém, o andamento desse estudo não foi prejudicado, sendo os valores presentes na Tabela 3 utilizados para os cálculos das eficiências de remoção.

Tabela 3 - Concentrações médias de agrotóxicos no efluente de alimentação do MBR

Experimento	Concentração média na alimentação do MBR ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)			
	2,4-D	Atrazina	Carbendazim	Diuron
I	$21,65 \pm 0,20$	$2,70 \pm 0,26$	$10,18 \pm 1,39$	$18,40 \pm 0,65$
II	$21,70 \pm 1,96$	$4,28 \pm 1,05$	$18,78 \pm 1,31$	$15,80 \pm 2,60$
III	$19,50 \pm 1,30$	$2,86 \pm 0,09$	$18,00 \pm 1,00$	$15,05 \pm 0,45$
IV	$17,85 \pm 1,75$	$2,62 \pm 0,68$	$18,75 \pm 0,95$	$15,40 \pm 1,00$

A Fig. 5 ilustra os experimentos I e II. No primeiro, com TDH = 20h, as concentrações de agrotóxicos no permeado começaram a estabilizar somente após 50 horas de operação. Isso deve ter acontecido em função da adaptação do MBR e da biomassa aos novos compostos. Conforme os resultados, o carbendazim demonstrou ser

biodegradável pelos microrganismos do MBR, com uma eficiência média 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.

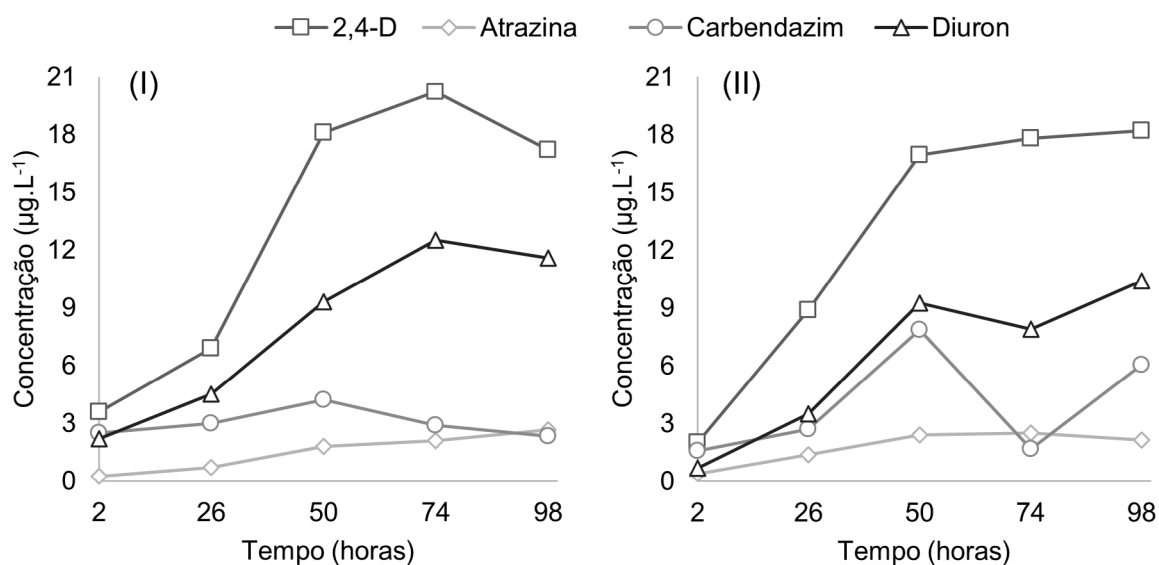


Figura 5 - Concentrações de agrotóxicos no permeado do MBR durante os experimentos: (I) TDH = 20 h e (II) TDH = 25 h

No experimento II, com TDH = 25 h, as concentrações de agrotóxicos no permeado também começaram a estabilizar somente depois de 50 horas de operação. Isso deve ter ocorrido devido à realização de limpezas químicas das membranas após o experimento I, o que fez com que o sistema ficasse parado por duas semanas e precisasse se adaptar novamente. Com base nos resultados, pode-se constatar que o aumento do TDH elevou 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, as remoções promovidas pelo MBR foram apenas parciais, o que ressalta a necessidade da utilização de outra tecnologia de tratamento para otimizar a remoção de agrotóxicos.

Ghoshdastidar et al. (2012) avaliaram a remoção de cinco pesticidas organoclorados por um MBR de bancada e observaram que as concentrações no permeado necessitaram de pelo menos dois dias para estabilizarem, em virtude da adaptação da biomassa. Isso condiz com os resultados do

presente estudo, onde o tempo necessário para estabilização das concentrações no permeado foi de 50 horas. Apesar disso, as eficiências de remoção obtidas, entre 15 e 72%, podem indicar que uma adaptação completa dos microrganismos aos compostos estudados não foi alcançada durante os 5 dias de cada experimento.

Os quatro agrotóxicos estudados possuem $\log D < 3,2$. Neste caso, o mecanismo de remoção dominante no MBR é a biodegradação. Com relação ao 2,4-D, sua estrutura contém uma ligação éter (que atua como EDG) com um anel aromático do lado esquerdo contendo um átomo de cloro na posição orto (que atua como EWG). A forte eletronegatividade desse cloro enfraquece a ligação éter e favorece a biodegradação do 2,4-D no MBR (GHOSHDASTIDAR; TONG, 2013). Diante disso, González et al. (2006) e Ghoshdastidar e Tong (2013) obtiveram, em MBRs piloto e de bancada, respectivamente, eficiências médias entre 93-99%, após 3-5 dias de aclimatação da biomassa. Porém, no presente estudo, a máxima remoção de 2,4-D alcançada foi de 19%, em TDH de 25 h. Esse resultado foi obtido após um período de 50 ho-

ras, inferior aos dos trabalhos supracitados, o que reforça a influência e a importância de maiores tempos de adaptação dos microrganismos para a remoção deste composto.

Com relação à atrazina, Wijekoon et al. (2013), Phan et al. (2014) e Monsalvo et al. (2014), por meio de MBRs de escala laboratorial, alcançaram remoções médias inferiores a 36%, em TDHs entre 24-26 h e SST entre 5,0-10,4 g·L⁻¹. No presente estudo, a remoção média de atrazina chegou a 45% em TDH de 25 h. Tal eficiência, superior às dos trabalhos mencionados, pode ter sido obtida devido às maiores concentrações de biomassa do experimento em questão (entre 9,0-19,4 g·L⁻¹). Apesar disso, a remoção ainda foi parcial, o que pode ser atribuído ao fato de que a atrazina é hidrofílica e possui EWGs fortes em sua estrutura molecular, o que dificulta sua biodegradação em MBRs (PHAN et al., 2014).

O carbendazim possui em sua estrutura molecular um grupo carbamato ligado ao anel aromático, o que o torna menos estável quimicamente (MARTÍ-CALATAYUD et al., 2020). Contudo, Singh et al. (2016) apontam que poucas cepas microbianas são capazes de tolerar e degradar esse agrotóxico. Assim, Santos et al. (2017) isolaram bactérias *Stenotrophomonas* sp. e cultivaram em meio sintético contendo carbendazim como única fonte de carbono, obtendo uma remoção máxima de 68,9% deste composto. De forma semelhante, Alvarado-Gutiérrez et al. (2017) isolaram duas comunidades microbianas e alcançaram eficiências de remoção de carbendazim de 90 e 95%. No presente estudo, foram obtidas no MBR, em TDHs de 20 e 25 h, remoções médias de 69 e 72% deste composto, respectivamente. Tais valores condizem com os dos estudos supracitados

e apontam para a existência de bactérias degradantes de carbendazim na biomassa do MBR.

No tocante ao diuron, Choubert et al. (2011) observaram uma remoção média de 46% em um MBR piloto. Analogamente, Phan et al. (2015) relataram eficiências médias de remoção de 28 e 98% para MBRs de escala piloto e real, respectivamente, onde a maior eficácia do MBR de larga escala foi atribuída à melhor combinação entre as zonas anóxicas e aeróbias do mesmo. O diuron apresenta os dois tipos de grupos na sua estrutura: EWG (cloro) e EDG (amida), que contribuem para a variação em sua faixa de remoção (MARTÍ-CALATAYUD et al., 2020). 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. Em se tratando de um MBR piloto, essa eficiência poderia, ainda, ser otimizada por meio de um melhor controle sob as zonas anóxicas e aeróbias do mesmo.

Os experimentos III e IV estão ilustrados na Fig. 6. No experimento III, com TDH = 20 h e adição de 0,5 g·L⁻¹ de CAP, as concentrações no permeado apresentaram estabilidade desde o início da operação, o que pode ter ocorrido devido à introdução contínua de agrotóxicos desde o experimento anterior. No entanto, começaram a aumentar com 98 horas de operação, indicando uma possível saturação do CAP. Por esse motivo, as eficiências médias de remoção foram baseadas no período entre 26-74 horas. Comparado ao experimento I, a inserção de CAP no MBR otimizou as remoções de 2,4-D, atrazina, carbendazim e diuron, que apresentaram valores médios de 33, 30, 95 e 88%, respectivamente.

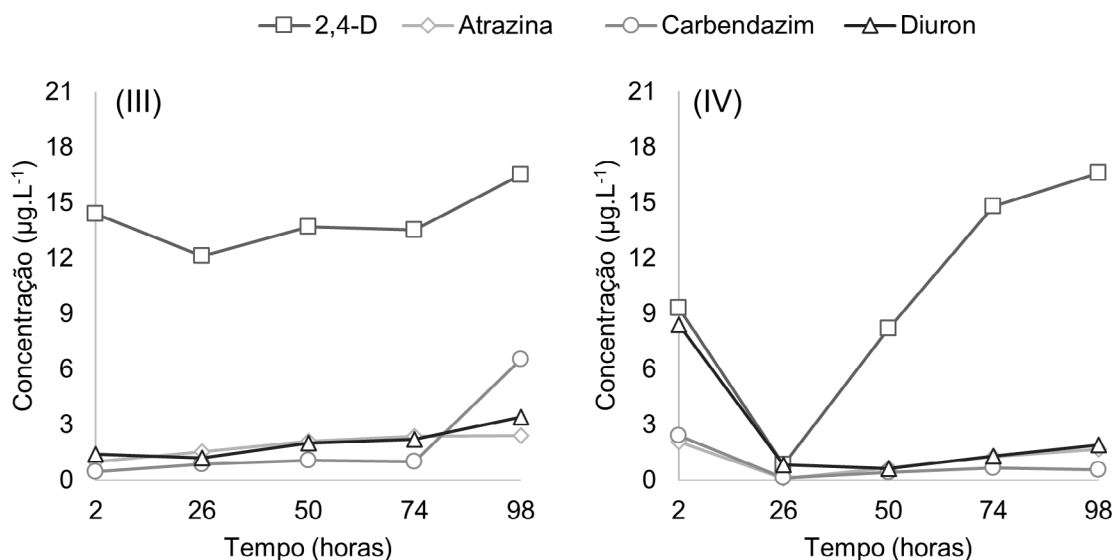


Figura 6 - Concentrações de agrotóxicos no permeado do MBR durante os experimentos: (III) TDH = 20 h + 0,5 gCAP·L⁻¹ e (IV) TDH = 25 h + 0,5 gCAP·L⁻¹

No Experimento IV, com TDH = 25 h e adição de 0,5 g·L⁻¹ de CAP no biorreator, pode-se observar que as concentrações no permeado apresentaram níveis mínimos em 26 horas de operação, com exceção do diuron. Isso pode ter ocorrido em virtude de tal período ser próximo ao TDH aplicado no experimento, o que fez com que as amostras coletadas correspondessem aos primeiros volumes de efluente que entraram em contato com o CAP. Após esse tempo, os teores de agrotóxicos no permeado aumentaram, gradualmente, até o término do teste, o que indica a saturação do material adsorvente. Todavia, 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 56, 75, 98 e 94% para 2,4-D, atrazina, carbendazim e diuron, respectivamente, entre 26-74 horas.

A Tabela 4 reúne as concentrações médias de agrotóxicos no permeado do MBR durante os

quatro experimentos, bem como suas respectivas médias de remoção, onde pode-se observar, de modo geral, que a remoção de agrotóxicos pelo MBR foi melhorada com o aumento do TDH e uso de CAP. Zhaoa et al. (2017) afirmam que esse adsorvente incrementa a biodegradação, pois promove a aderência e o transporte de microrganismos na medida em que atua na adsorção de substâncias perigosas. Já Yu et al. (2019) relatam que a aplicação de CAP em MBRs pode promover o enriquecimento de bactérias com capacidade para degradar compostos orgânicos relativamente complexos. Além disso, Zhang et al. (2017) definiram o uso desse 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. Os estudos supracitados destacam o potencial da utilização de CAP em MBRs, onde, além da otimização nas remoções de CEs, o desempenho do sistema pode ser aprimorado.

Tabela 4 - Concentrações médias de agrotóxicos no permeado do MBR e eficiências médias de remoção durante os períodos de operação de 50-98 h para os Experimentos I e II e 26-74 h para Experimentos III e IV

Experimento	2,4-D		Atrazina		Carbendazim		Diuron	
	C ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	R (%)	C ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	R (%)	C ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	R (%)	C ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	R (%)
I	18,50 \pm 1,26	15	2,19 \pm 0,36	19	3,14 \pm 0,79	69	11,13 \pm 1,35	39
II	17,65 \pm 0,52	19	2,36 \pm 0,15	45	5,20 \pm 2,58	72	9,18 \pm 1,02	42
III	13,10 \pm 0,71	33	1,99 \pm 0,34	30	0,98 \pm 0,08	95	1,80 \pm 0,43	88
IV	7,94 \pm 5,71	55	0,67 \pm 0,48	75	0,40 \pm 0,23	98	0,91 \pm 0,29	94

Notas: C = Concentração média; R = Eficiência média de remoção.

4 CONCLUSÃO

A partir dos quatro experimentos com agrotóxicos, foi possível observar que o MBR em escala piloto promoveu apenas uma remoção parcial dos compostos estudados, o que torna necessário o emprego de outras tecnologias aliadas ao mesmo para alcançar uma remoção completa. Neste sentido, avaliou-se o potencial da inserção de carvão ativado em pó no MBR, que promoveu a otimização do tratamento e proporcionou remoções superiores a 94% para carbendazim e diuron. No entanto, a mesma eficácia não foi alcançada para 2,4-D e atrazina. Além disso, foi observada uma perda gradual das eficiências, no decorrer do tempo de estudo, em virtude da possível saturação do CAP, o que destaca a necessidade de mais estudos acerca da duração e confiabilidade deste material.

5 AGRADECIMENTO

Os autores agradecem à Capes, pelo subsídio ao PPGECAM/UFPB, e ao CNPq pelo apoio financeiro (processo de financiamento 423869/2016-7 - Projeto Universal). Também agradecem à Enviro-Chemie GmbH, por meio do projeto BRAMAR, ao Ministério Federal de Educação e Pesquisa da Alemanha (BMBF) e à Financiadora de Estudos e Projetos (Finep), pelo suporte técnico e financeiro.

6 CONTRIBUIÇÃO DOS AUTORES

Conceitualização: Lopes TSA; **Metodologia:** Lopes TSA e Sena RF; **Investigação:** Lopes TSA;

Redação: Primeira versão: Lopes TSA; **Redação: Revisão & Edição:** Lopes TSA, Sena RF e Athayde Junior GB; **Aquisição de Financiamento:** Sena RF e Athayde Junior GB; **Supervisão:** Sena RF e Athayde Junior.

7 REFERÊNCIAS

- 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. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.04.045>
- 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.
- 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. <https://doi.org/10.1007/s00449-016-1717-3>
- APHA; AWWA; WPCF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 22. ed. Washington, D.C.: American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, 2012.
- 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. <http://dx.doi.org/10.1590/S1413-41522013000300002>
- 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. <https://doi.org/10.2495/etox100041>

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017. Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF.

CANELA, M. C.; JARDIM, W. F.; SODRÉ, F. F.; GRASSI, M. T. **Caféina 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. <https://doi.org/10.1111/j.1747-6593.2009.00213.x>

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. <https://doi.org/10.2166/wst.2011.009>

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.

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. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.10.015>

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. <http://dx.doi.org/10.5935/0103-5053.20150192>

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. <http://dx.doi.org/10.17807/orbital.v1i1.716>

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. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.11.025>

GHOSHASTIDAR, 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. <https://doi.org/10.1080/03601234.2012.669334>

GHOSHASTIDAR, 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. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1498-z>

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. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.02.021>

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: 30/01/2019.

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. <https://doi.org/10.1080/01496395.2010.487465>

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. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.268>

MARTÍ-CALATAYUD, M. C.; HEßLER, R.; SCHNEIDER, S.; BOHNER, C.; YÜCE, S.; WESSLING, M.; SENA, R. F.; ATHAYDE JÚNIOR, G. B. Transients of micropollutant removal from high-strength wastewaters in PAC-assisted MBR and MBR coupled with high-retention membranes. **Separation and Purification Technology**, p. 116863, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116863>

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. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.11.026>

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. <https://doi.org/10.18540/jcecvl3iss2pp144-157>

- 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. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.03.094>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2015.02.010>
- 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. <https://doi.org/105902/2236117019991>
- 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. <https://doi.org/10.2166/wst.2011.470>
- 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. <http://dx.doi.org/10.1590/01047760201723012256>
- SANTOS, A.; MA, W.; JUDD, S. J. Membrane bioreactors: two decades of research and implementation. **Desalination**, v. 273, n. 1, p. 148-154, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.07.063>
- 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. <https://doi.org/10.4025/actascibiolsci.v39i1.34067>
- 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. <https://doi.org/10.2166/wst.2012.285>
- 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. <https://doi.org/10.1007/s10311-016-0566-2>
- 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. <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.1230>
- SUBTIL, E. L.; SILVA, M. V.; LOTTO, B. A.; MORETTO, M. R. D.; MIERZWA, J. C. Pilot-scale investigation on the feasibility of simultaneous nitrification and denitrification (SND) in a continuous flow single-stage membrane bioreactor. **Journal of Water Process Engineering**, v. 32, p. 100995, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100995>
- WIJEKON, 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. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.06.097>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.03.003>
- 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. <https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1417493>
- 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. <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.21460>