

I-177 - REMOÇÃO DO HERBICIDA ÁCIDO 2,4 DICLOROFENOXIACÉTICO E DO SEU PRINCIPAL METABÓLICO 2,4 DICLOROFENOL POR MEIO DO PROCESSO DE NANOFILTRAÇÃO

Karoline Barros de Souza⁽¹⁾

Bióloga pela Universidade Federal do Espírito Santo. Mestranda em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal do Espírito Santo.

Waldiléia Pereira Leal⁽²⁾

Química Industrial pela Universidade Vale do Rio Doce. Mestranda em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal do Espírito Santo

Edumar Ramos Cabral Coelho⁽³⁾

Engenheira Civil pela Universidade Federal do Espírito Santo. Mestre em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos. Doutora em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos

Endereço⁽¹⁾: Av. Fernando Ferrari, 514 – Goiabeiras – Vitória – Espírito Santo – CEP: 29075-910 – Brasil – Tel: +55 (27) 4009-2165 - e-mail: karolinebarros.vix@gmail.com

RESUMO

O uso intensivo de agrotóxicos no país, tais como o ácido 2,4 diclorofenoxiacético, contribui para a contaminação de muitos mananciais utilizados para o abastecimento público. Entretanto, o sistema convencional de tratamento de água, amplamente utilizado no Brasil, é ineficiente na remoção destes compostos. Atualmente, o processo de nanofiltração tem sido aplicado com sucesso na remoção destes compostos, contribuindo para a produção de água tratada de melhor qualidade. Desta forma, o objetivo da presente pesquisa foi avaliar a remoção dos compostos 2,4 D e do seu metabólico 2,4 DCP através do processo de nanofiltração. Os experimentos foram realizados em dois tipos de água (água ultra pura e água filtrada) utilizando a membrana plana NF-90 sob fluxo tangencial ("cross-flow") a uma pressão de 7Bar. A água de alimentação foi preparada com uma concentração inicial de 2,4 D comercial de 60µg.L⁻¹, com pH igual a 7. No início e ao final de cada experimento foi realizada a determinação da permeabilidade hidráulica da membrana. Para todos os experimentos, observou-se alta taxa de rejeição do 2,4 D (superior a 96%) que pode estar associada ao peso molecular de corte e às cargas negativas da membrana NF-90. Além disto, observou-se que para os experimentos em água filtrada houve redução da permeabilidade hidráulica da membrana, relacionada com os maiores valores de condutividade elétrica e abs 254nm para esse tipo de água. Desta forma, a membrana de NF-90 pode ser utilizada com eficiência para a remoção dos compostos avaliados.

PALAVRAS-CHAVE: Ácido 2,4 Diclorofenoxiacético, 2,4 Diclorofenol, Nanofiltração.

INTRODUÇÃO

Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), o Brasil é considerado o maior consumidor mundial de agrotóxicos, respondendo, na América latina, por 86% dos produtos. O uso intensivo destes produtos contribui para agravos na saúde da população (tanto dos consumidores dos alimentos quanto dos trabalhadores que lidam diretamente com os produtos), na contaminação de alimentos e na degradação do meio ambiente. No ano de 2006, cinco ingredientes ativos representaram 66,2% do total de ingredientes ativos consumidos, sendo eles o glifosato, 2,4 ácido, atrazina, diurom e MSMA (IBGE, 2010).

Os agrotóxicos podem ser persistentes, móveis e tóxicos no solo, na água e no ar, tendendo a acumular-se no solo e na biota e seus resíduos podem chegar às águas superficiais por escoamento e às subterrâneas por lixiviação (IBGE, 2010), contribuindo para a contaminação das fontes de água (ZHANG et al., 2004), muitas delas utilizadas para abastecimento público. Em alguns casos, menos de 0,1% da quantidade de agrotóxicos aplicados alcançam o alvo, enquanto o restante tem potencial para se mover para outros compartimentos ambientais (LOURENCETTI et al., 2005).

O ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4 D) possui como ingrediente ativo o ácido ariloxialconóico, considerado o sexto lugar no ranking dos ingredientes ativos mais comercializados em 2009. Este ingrediente ativo é

classificado, de forma geral, como tóxico ao meio ambiente (classe III), sendo considerado altamente transportável, muito persistente e muito tóxico para organismos aquáticos (IBAMA, 2010).

O sistema convencional de tratamento de água (coagulação/floculação, sedimentação e filtração), ainda amplamente utilizado, é ineficiente na remoção dos resíduos de agrotóxicos (ORMAD et al., 2008). Além disto, a adição de algumas etapas, como oxidação e uso de carvão ativado, são considerados eficientes para remoção destes compostos, porém ainda existem problemas em algumas condições, como a saturação do carvão ativado e a formação de sub-produtos tóxicos (PLAKAS; KARABELAS, 2011).

Nos últimos anos, o processo de nanofiltração tem sido estudado como potencial meio de remoção de agrotóxicos. Entretanto, o Brasil ainda é inexperiente sobre a capacidade dos processos de separação por membranas para tratamento de água, o que induz ao desenvolvimento de conceitos equivocados sobre o desempenho e utilização desta tecnologia (MIERZWA, 2006). Além disto, ainda são raros os estudos que avaliem a remoção de agrotóxicos pelos processos de separação por membrana, como a nanofiltração, no Brasil.

Diante disto, o objetivo do presente trabalho é avaliar, em escala de bancada, a remoção do agrotóxico 2,4 D e do seu principal metabólico 2,4 Diclorofenol (2,4 DCP) através do processo de nanofiltração.

MATERIAIS E MÉTODOS

A eficiência de remoção do pesticida 2,4 D e do seu principal metabólico 2,4 DCP por nanofiltração foi avaliada em escala de bancada por um sistema de separação em membrana de fluxo tangencial ("cross-flow"). O presente estudo foi realizado no Laboratório de Saneamento Ambiental (Labsan) da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES).

Unidade de separação em membranas e membrana utilizada

Os experimentos de nanofiltração foram realizados em escala de bancada na Unidade de Micro/Ultra/Nanofiltração de Bancada (PAM Membranas Seletivas Ltda). O sistema utilizado era composto por um tanque de alimentação, uma célula de membrana plana de nanofiltração, uma bomba diafragma, um controlador de velocidade da bomba e um manômetro para controle da pressão. A pressão máxima suportada pelo sistema é de 10 Bar.

A membrana plana de nanofiltração utilizada para os ensaios foi a membrana NF-90 cuja caracterização do fabricante encontra-se na Tabela 1.

Tabela 1: Propriedades típicas da membrana NF-90.

Propriedade	Descrição
Geometria	Plana
Material	Poliamida
Temperatura máxima (°C)	45
Operação Máxima (Bar)	41
Rejeição Salina (2000ppm MgSO ₄)	97%

Solução de alimentação

Os experimentos de remoção do pesticida 2,4 D foram realizados com dois tipos de água: água ultra pura e em água pré-tratada (água filtrada) pela Estação de Tratamento de Água de Carapina (Serra/ES) da Companhia de Saneamento Espírito Santense (CESAN), sendo estes realizados em duplicata.

Para todos os experimentos, foi preparado um litro da solução de alimentação com a adição de aproximadamente 60µg.L⁻¹ do pesticida 2,4 D em sua forma comercial (DMA 806Br) cedido pela empresa DOW Chemical Company®. O pH da solução era ajustado a 7 com a adição de HCl 0,02 N e/ou NaOH 0,2 mol.L⁻¹.

Permeabilidade hidráulica da membrana

Antes de iniciar os experimentos, a membrana era imersa em água ultra pura durante 24 horas e posteriormente era realizado o ensaio de permeabilidade à água ultra pura em diferentes pressões, visando verificar o comportamento da membrana quanto ao fluxo do permeado. Para a realização da permeabilidade foram avaliadas seis diferentes pressões: 1,5, 3, 4, 5, 6 e 7 Bar. Em cada pressão, eram feitas coletas do permeado por um período de 5 minutos em triplicadas para avaliação do fluxo do permeado. O volume coletado era pesado em balança analítica e avaliado em relação a sua temperatura para posterior conversão em volume. O cálculo do fluxo do permeado (J_o) é indicado na Equação 1.

$$J_o = \frac{V}{A \cdot t}$$

equação (1)

Em que: J_o é o fluxo do permeado ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$), V é o volume coletado (L), inicialmente determinado em termos de massa, A é a área efetiva da membrana (m^2) e t o tempo de coleta determinado.

A permeabilidade hidráulica da membrana foi considerada como o coeficiente angular do gráfico fluxo do permeado *versus* pressão.

Teste de nanofiltração propriamente dito

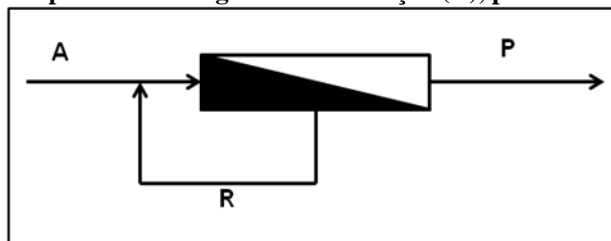
Após a realização da permeabilidade hidráulica, 1 L da solução de 2,4 D comercial era submetido ao sistema de nanofiltração a uma pressão de 7 Bar. Durante todo o experimento, eram avaliados a temperatura do permeado e a massa produzida em diferentes intervalos de tempo. O teste era realizada até a produção de aproximadamente 400 mL de permeado.

Após cada experimento, o teste de permeabilidade hidráulica era repetido com o intuito de verificar a ocorrência de *fouling* na membrana. Para cada experimento, uma nova membrana de nanofiltração foi utilizada.

Caracterização da água de estudo

Em todos os experimentos realizados a água de alimentação, o permeado e a água de retorno (Fig. 1) eram caracterizados de acordo com os parâmetros e metodologias da Tabela 2.

Figura 1: Esquema representando a água de alimentação (A), permeado (P) e água de retorno (R).



Além disto, foram feitas a detecção e a quantificação dos pesticidas 2,4 D, 2,4 DCP e 2,4,5 T através da cromatografia líquida de alta eficiência. A análise dos pesticidas foi realizada por cromatografia em fase reversa utilizando coluna C-18 (Waters XTerra® C18, 3,5 μm , 4,6 x 150mm). Como fase móvel, foi usada uma mistura de acetonitrila e tampão formiato de amônio 10 mM (pH = 2) (47:53, v/v) em condições isocráticas. A vazão da fase móvel foi de 1,2 mL.min⁻¹; a temperatura do forno da coluna utilizada foi de 30°C e o volume de injeção da amostra foi de 50 μL . Na Tabela 3, podem ser observados os limites de detecção e quantificação e a faixa linear da metodologia utilizada para a detecção destes compostos.

Tabela 2: Descrição dos parâmetros físico-químicos avaliados na água de estudo.

Parâmetro	Método	Referência	Equipamento
pH	Potenciométrico	4500 H ⁺ -APHA 2012	pHmetro digital de bancada – Denver Instrument UB-10
Temperatura (°C)	-	-	Termômetro de bulbo
Turbidez (uT)	Nefetométrico	2130 B-APHA 2012	Turbidímetro HACH 2100 P
Condutividade Elétrica (µS/cm ²)	Conduvímétrico	2510 B-APHA 2012	Conduvímeter Tecnopon mCA 150
Cor Aparente e Cor Real (uH)	Espectrofotométrico	2120 C-APHA 2012	Espectrofotômetro UV – VIS Spectro 580 UVP Marte
Abs 254 nm	Espectrofotométrico	5910 B – APHA 2012	Espectrofotômetro UV -VIS SPECTRO 580UVP_Marte
Alcalinidade (mg CaCO ₃ .L ⁻¹)	Titulométrico	2320 B-APHA 2012	Bomba de vácuo e pressão Q 355B – QUIMIS

Tabela 3. Limites de detecção e de quantificação e faixa de trabalho da metodologia de detecção e quantificação dos pesticidas.

Composto	LD (µg.L ⁻¹)	LQ (µg.L ⁻¹)	Faixa linear (µg.L ⁻¹)
2,4 D	2,60	20	20 - 150
2,4 DCP	4,23	20	20 - 150
2,4,5 T	4,71	20	20 - 150

A eficiência da membrana NF-90 na remoção do pesticida 2,4 D foi calculada em termos do Fator de Rejeição (R) o qual compara a concentração do composto no permeado com a concentração presente na água de alimentação (Equação 2).

$$R = 100 \times \left(1 - \frac{C_p}{C_a}\right) \quad \text{equação (2)}$$

Em que, C_p e C_a representam a concentração de 2,4 D no permeado e na alimentação, respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Permeabilidade hidráulica da membrana

A permeabilidade hidráulica das membranas utilizada dos testes de água ultra pura e água filtrada (Teste 1 e 2) pode ser observada nas Figuras 2, 3 e 4, respectivamente.

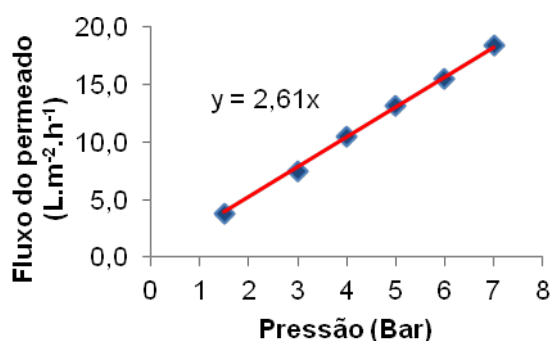


Figura 2. Permeabilidade hidráulica da membrana NF-90 usada para o experimento em água ultra pura.

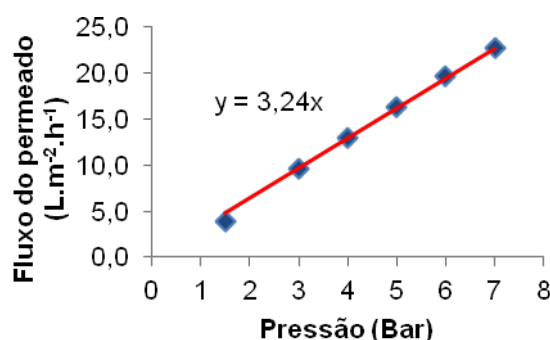


Figura 3. Permeabilidade hidráulica da membrana NF-90 usada para o Teste 1 em água filtrada.

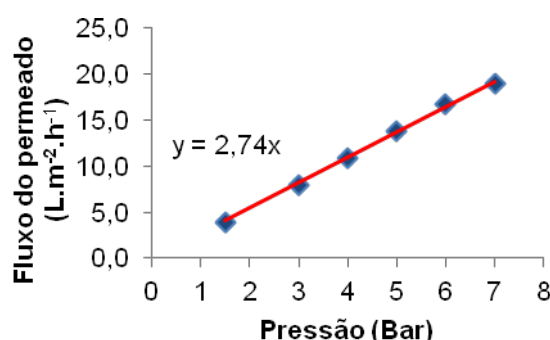


Figura 4. Permeabilidade hidráulica da membrana NF-90 usada para o Teste 2 em água filtrada.

Como pode ser observado através do coeficiente angular dos gráficos fluxo do permeado *versus* pressão, a permeabilidade hidráulica das membranas utilizadas foram diferentes para todos os testes realizados, sendo que no geral as membranas utilizadas para os experimentos em água filtrada tiveram maior permeabilidade. Esta variação na permeabilidade hidráulica da membrana provavelmente está relacionada ao processo de fabricação da mesma, já que todas foram realizadas com o mesmo tipo de água (ultra pura).

Teste de nanofiltração propriamente dito

As Figuras 5, 6 e 7 apresenta a variação do fluxo do permeado ao longo dos experimentos em água ultra pura e água filtrada, Teste 1 e 2, respectivamente. Observa-se para todos os experimentos o aumento do fluxo do permeado, sendo que após aproximadamente 60 minutos de operação do sistema de membrana este fluxo tende a se estabilizar.

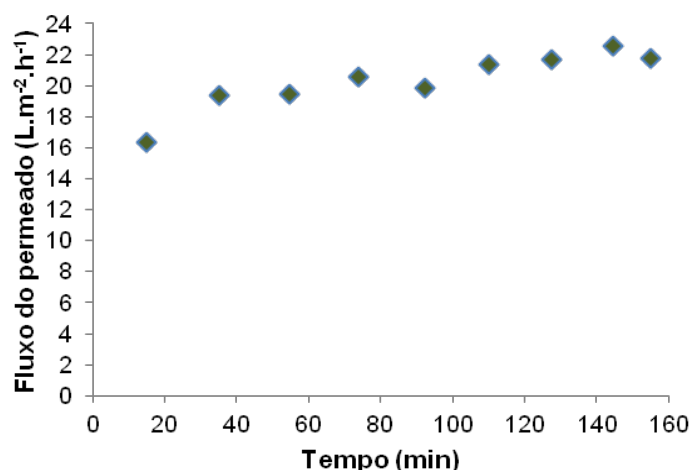


Figura 5. Fluxo do permeado durante o experimento de nanofiltração em água ultra pura.

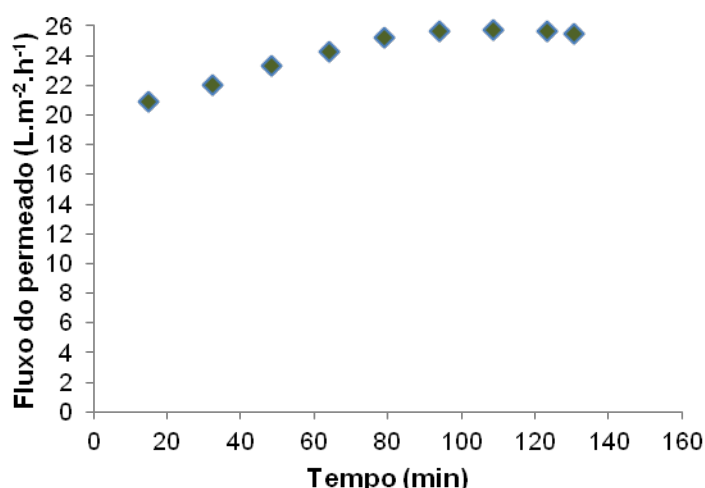


Figura 6. Fluxo do permeado durante o experimento de nanofiltração em água filtrada - teste 1.

Na Tabela 4, encontram-se os resultados da caracterização da água de alimentação, retorno e permeado para os experimentos em água ultra pura e filtrada (média). A partir destes resultados pode-se observar diferenças entre a água de alimentação, retorno e permeado, principalmente relacionado à turbidez, condutividade elétrica, cor aparente, abs 254nm e alcalinidade.

No experimento em água ultra pura, a nanofiltração impediu a passagem dos componentes presentes na água para o permeado, promovendo a concentração dos mesmos na água de retorno. Tal fato contribui para o aumento dos valores de turbidez, condutividade elétrica, cor aparente e alcalinidade na água de retorno. Entretanto, não houve grande alteração da turbidez no permeado produzido.

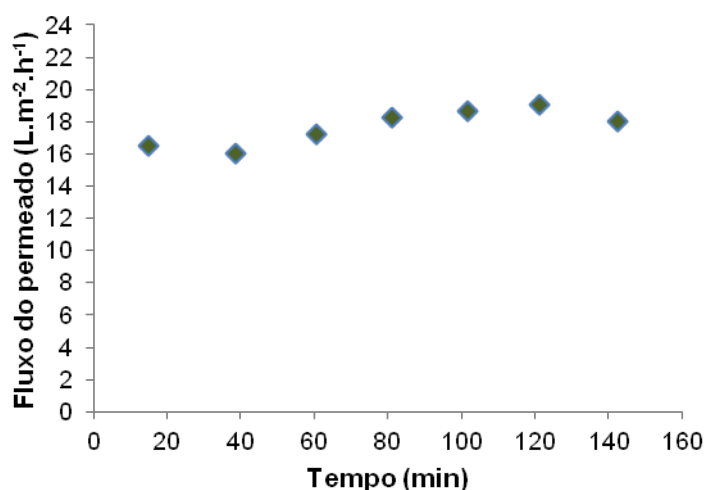


Figura 7. Fluxo do permeado durante o experimento de nanofiltração em água filtrada - teste 2.

Tabela 4. Caracterização físico-química da água de alimentação, retorno e permeado dos experimentos realizados.

Parâmetro	Água ultra pura			Água filtrada		
	Retorno	Alimentação	Permeado	Retorno	Alimentação	Permeado
pH	6,75	7,00	6,60	7,31	7,00	6,45
Temperatura (°C)	28,0	24,9	26,0	23,6	21,6	23,0
Turbidez (uT)	1,10	0,14	0,15	1,07	0,50	0,18
Condutividade Elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}^2$)	11,42	6,34	8,35	91,04	61,48	4,33
Cor Aparente (uH)	12	*	*	10	*	*
Cor Real (uH)	*	*	*	*	*	*
Abs 254 nm	0,000	0,000	0,000	0,038	0,008	0,000
Alcalinidade ($\text{mg CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$)	4,00	2,00	3,50	16,75	12,30	3,50

*não detectado

Nos experimentos em água filtrada, ocorreu aumento dos valores de turbidez, condutividade elétrica, cor aparente, abs 254 nm e alcalinidade na água de retorno. Além disto, observa-se que a nanofiltração promoveu a remoção dos componentes presentes na água de estudo, contribuindo para a redução dos parâmetros turbidez, condutividade elétrica, abs 254 nm e alcalinidade. Da mesma maneira, Zhang *et al* (2004) também observaram que além da remoção de pesticidas a nanofiltração promoveu a remoção de outros parâmetros, tais como pH, condutividade elétrica e abs 254nm, associando a redução dos valores de condutividade à rejeição de íons.

As concentrações dos pesticidas 2,4 D e 2,4 DCP nos diferentes experimentos encontram-se na Tabela 5. Com relação ao 2,4,5 T, os valores encontrados estavam abaixo do limite de detecção do método durante todos os experimentos realizados.

Tabela 5. Concentração dos pesticidas 2,4 D e 2,4 DCP nos experimentos.

Experimento		2,4 D	2, 4 DCP
Água ultra pura	Retorno	114,36 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	ALD
	Alimentação	63,30 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	ALD
	Permeado	ALD	ALD
Água filtrada - Teste 1	Retorno	105,81 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	ALQ
	Alimentação	58,43 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	ALD
	Permeado	ALD	ALD
Água filtrada - Teste 2	Retorno	110,21 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	ALD
	Alimentação	61,93 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	ALD
	Permeado	ALD	ALD

ALD: abaixo do limite de detecção; ALQ: abaixo do limite de quantificação.

Em todos os experimentos realizados, a membrana de NF-90 mostrou-se eficiente para a remoção do pesticida 2,4 D, sendo que o fator de rejeição para todos os experimentos foi superior a 96%. Ahmad *et al* (2008) avaliando a remoção do pesticida atrazina com a membrana NF-90 obteve remoção do composto superior a 90%.

A remoção de pesticidas por membranas de nanofiltração é influenciada por diversos fatores, tais como peso molecular de corte da membrana e peso molecular do composto, material da membrana, carga da membrana e do composto, composição da água de alimentação, entre outros (PLAKAS, KARABELAS, 2012).

A membrana NF-90 possui um peso molecular de corte (MWCO) igual a 200 Da (XU *et al*, 2006; YANGALI-QUINTANILLA *et al*, 2009) e é caracterizada por apresentar carga negativa em pH 7 (BELLONA, DREWES, 2005). O MWCO da membrana NF-90 contribuiu para os elevados valores de rejeição do 2,4 D (Massa molar: 221,04 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Além disto, as cargas negativas da membrana podem contribuir para minimizar a adsorção de compostos negativamente carregados (pK_a do 2,4 D = 2,85) e consequentemente contribuir para uma melhor rejeição do composto (PLAKAS, KARABELAS, 2012).

Com relação a formação do seu principal metabólico (2,4 DCP) ao longo dos experimentos nota-se que apenas no experimento em água filtrada (Teste 1) esse composto foi detectado, porém abaixo do limite de quantificação do método.

Permeabilidade hidráulica da membrana após o experimento

A Tabela 6 mostra uma comparação entre os valores de permeabilidade hidráulica obtidos no início e ao final de cada experimento.

Para o experimento em água ultra pura nota-se que houve um aumento da permeabilidade da membrana ao final do teste. O aumento da permeabilidade hidráulica e do fluxo de permeado (Fig. 4) mostra a necessidade de um maior tempo de compactação inicial da membrana de nanofiltração antes de dar início à coleta das amostras até a obtenção de um fluxo de permeado constante. Por outro lado, houve uma queda na permeabilidade hidráulica em ambos os experimentos em água filtrada. Para o Teste 1, esta queda foi igual a 10%, e para o Teste 2 a queda foi superior (20%).

Tabela 6. Comparação entre a permeabilidade hidráulica da membrana NF-90 antes e após cada experimento.

Experimento	Permeabilidade inicial	Permeabilidade após experimento
Água ultra pura	2,61	2,82
Água filtrada - Teste 1	3,24	2,91
Água filtrada - Teste 2	2,74	2,20

A redução do fluxo do permeado é consequência de diversos fatores que provocam o *fouling* de membrana, tais como a formação da camada de "cake" e adsorção do soluto sobre a membrana (BENITEZ *et al*, 2009), sendo que a presença de matéria orgânica na água é considerada o maior fator causador destas incrustações (LEE, LEE, 2007). Além disto, a redução deste fluxo pode estar relacionada a presença de íons na água como observado por Zhang *et al* (2004) que atribuíram a redução do fluxo em água da torneira e água do rio à adsorção de íons na membrana.

A água filtrada, proveniente da ETA, possui valor de abs 254nm e condutividade elétrica maiores do que os observados para a água ultra pura. Estes parâmetros podem ter contribuído para a redução do fluxo do permeado e consequente *fouling* das membranas utilizadas nos experimentos.

CONCLUSÃO

Com base nos experimentos realizados pode-se concluir que:

Antes de dar início aos próximos experimento com a membrana NF-90 é necessário um período de aproximadamente 60 minutos para que ocorra a estabilização do fluxo do permeado;

A membrana de nanofiltração NF-90 pode ser aplicada na remoção de pesticidas como o 2,4 D e de outros parâmetros tais como turbidez, condutividade elétrica, abs 254nm e alcalinidade, contribuindo para que as ETAs alcancem os parâmetros de potabilidade cada vez mais restritivos estabelecidos em lei;

A remoção do 2,4 D está relacionada com as características da membrana NF-90, bem como com as propriedades do próprio composto;

As características da água de estudo contribuíram para a ocorrência do *fouling* de membrana, podendo ser influenciado pela presença de matéria orgânica e de íons (condutividade elétrica) na água.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AHMAD, A. L. *et al.* The role of pH in nanofiltration of atrazine and dimethoate from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, v. 154, p. 633-638, 2008.
2. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - APHA. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21st. ed. Washington, 2005.
3. BELLONA, C. & DREWES, J. E. The role of membrane surface charge and solute physic-chemical properties in the rejection of organic acids by NF membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 249, p. 227-234, 2005.
4. BENITEZ, F. J. *et al.* Removal of phenyl-urea herbicides in ultrapure water by ultrafiltration and nanofiltration processes. *Water research* v. 43, p. 267-276, 2009.
5. IBAMA. *Produtos agrotóxicos e afins comercializados em 2009 no Brasil: uma abordagem ambiental*. Brasília: Ibama, 84 p., 2010.
6. IBGE. *Indicadores de Desenvolvimento Sustentável*. nº 7. 2010. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home/geociencias/recursosnaturais/ids/ids2010.pdf>>. Acesso em: 02 abr. 2013.
7. LEE, S. & LEE, C. Effect of membrane properties and pretreatment on flux and NOM rejection in surface water nanofiltration. *Separation and Purification Technology*, v. 58, p. 1-8, 2007.
8. LOURENCETTI, C. *et al.* Avaliação do potencial de contaminação de águas subterrâneas por pesticidas: comparação entre métodos de previsão de lixiviação. *Pesticidas: ecotoxicologia e meio ambiente*, v. 15, p. 1-14, 2005.
9. MIERZWA, J. C. Processos de Separação por Membranas para Tratamento de Água. In: PÁDUA, V. L. (coordenador) *Contribuição ao Estudo da Remoção de Cianobactérias e Microcontaminantes Orgânicos por Meio de Técnicas de Tratamento de Água para Consumo Humano*. Rio de Janeiro: ABES, 2006. Cap. 8, p. 335-380.
10. ORMAD, M. P. *et al.* Pesticides removal in the processo f drinking water production. *Chemosphere*, v. 71, p. 97-106, 2008.
11. PLAKAS, K. V. & KARABELAS, A. J. Removal of pesticide from water by MF e RO membranes - A review. *Desalination*, v. 287, p. 255-265, 2012
12. XU, P. *et al.* Effect of membrane fouling on transport of organic contaminants in NF/RO membrane applications. *Journal of Membrane Science*, v. 279, p. 165-175, 2006.
13. YANGALI-QUINTANILLA, V. *et al.* Rejection of pharmaceutically active compounds and endocrine disrupting compounds by clean and fouled nanofiltration membranes. *Water Research*, v. 43, p. 2349-2362, 2009.
14. ZHANG, Y. *et al.* Removal of pesticides by nanofiltration: effect of the water matrix. *Separation and Purification Technology*, v. 38, p. 163-172. 2004.