

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
ENGENHARIA DE BIOPROCESSOS DE BIOTECNOLOGIA

SCHALINE WINCK ALBERTI

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE
ESCAMAS DE PEIXE PARA REMOÇÃO DE 2,4-D DE MEIOS AQUOSOS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Toledo
2019

SCHALINE WINCK ALBERTI

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE
ESCAMAS DE PEIXE PARA REMOÇÃO DE 2,4-D DE MEIOS AQUOSOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador: Fabiano Bisinella Scheufele

Coorientador: Cleverson Busso

Toledo
2019

TERMO DE APROVAÇÃO

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE ESCAMAS DE PEIXE PARA REMOÇÃO DE 2,4-D DE MEIOS AQUOSOS

Por

SCHALINE WINCK ALBERTI

Esse trabalho de conclusão de curso foi apresentado no dia vinte e oito de novembro de dois mil e dezenove, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel, no Curso de Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Toledo. *A candidata foi arguida* pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo relacionados.

Após deliberação, a banca Examinadora considerou o *trabalho Aprovado*.

Prof. Dr. Fabiano Bisinella Scheufele (Orientador)
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof. Dr. Gustavo Ferreira Coelho

Prof. Dr. Robson Luciano de Almeida
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

**A versão assinada encontra-se arquivada na Coordenação da Especialização*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus e aos meus pais – Reni e Jacir, por terem possibilitado essa oportunidade a mim. Agradeço por todo o esforço, amor e apoio que me deram, serei eternamente grata, amo vocês!

Agradeço também ao meu namorado Jackson Willian por estar ao meu lado em todos os momentos me apoiando.

A Kêissedy Hübner por ter me auxiliado nos experimentos do TCC, e por ter me aguentado até o final, muito obrigada!

Agradeço a todos os familiares que estiveram ao meu lado durante esse período.

Agradeço ao meu orientador Fabiano B. Scheufele pela disponibilidade, paciência e inspiração para a vida. Levarei seus ensinamentos comigo, obrigada por tudo.

Ao meu coorientador Cleverson Busso que me auxiliou na execução deste projeto, obrigada pelos seus ensinamentos.

A UNIOESTE por fornecer espaço em seus laboratórios, e a UTFPR por todo suporte.

Obrigada!

RESUMO

A crescente utilização de agrotóxicos tem gerado uma série de problemas de saúde e ambientais graves a longo prazo, pois estes são comumente aplicados incorretamente nas plantações agrícola e em doses excessivas. Desta forma, dado seu caráter persistente, tais compostos acabam atingindo os recursos hídricos e acumulando-se no ambiente. Em geral, os tratamentos disponíveis nas estações de tratamento de água não são suficientemente eficazes para removê-los ou promover sua degradação e, conseqüentemente, amenizar seus efeitos. Neste contexto, verifica-se atualmente uma grande necessidade para o desenvolvimento de tecnologias eficientes e de baixo custo para o tratamento deste tipo de composto. Dentre as técnicas de tratamento, processos de adsorção possuem elevado potencial, devido à possibilidade de aplicação para poluentes em baixas concentrações, teores comumente apresentados por tais compostos nos corpos hídricos. No que se refere à adsorção, a maior parte dos custos associados ao processo envolvem o material adsorvente, desta forma, a produção de materiais adsorventes de baixo custo e eficazes para determinado fim é uma etapa crítica do processo. Diante disto, o objetivo desta pesquisa foi empregar escamas de peixe como material percussor para produção de carvão ativado com a finalidade de aplicar na remoção do herbicida 2,4-D de meios aquosos. Após a produção de dois carvões ativados (carvão ativo pré-carbonizado: CAPC e carvão ativado de escama *in natura*: CAIN) realizou-se testes preliminares para avaliar a capacidade de adsorção em função do pH (2; 4; 6,5; e 10). Posteriormente, para o melhor carvão ativado e na melhor condição de pH realizou-se estudos de cinética de adsorção em diferentes concentrações iniciais (5, 10, 20, 30 e 50 mg/L), visando obter dados de equilíbrio; e temperaturas (30, 40 e 50°C), visando obter dados termodinâmicos, para suportar o entendimento dos mecanismos envolvidos no processo. Além disso, os carvões ativados foram caracterizados em termos de análise termogravimétrica (TGA), ponto de carga zero (pH_{pcz}), espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Verificou-se que o CAPC em pH 6,5 apresentou maior capacidade de adsorção, apesar de ter apresentado potencial de adsorção em uma ampla faixa de pH. A partir do estudo cinético, observou-se um tempo de equilíbrio de aproximadamente 6h para a temperatura de 30°C e 12 h para 40 e 50°C, sendo que a máxima capacidade de adsorção ($q = 11,49$ mg/g) ocorreu em 30°C. Além disso, os dados de equilíbrio foram melhor descritos pelo modelo de BET, o qual está associado à adsorção em multicamadas e, ainda, a entalpia de adsorção ($\Delta H_{ads} = -39,6$ kJ/mol) característico de adsorção exotérmica e fisissorção. De maneira geral, o carvão ativado produzido apresentou eficiência na remoção do herbicida, bem como características desejáveis como, por exemplo, versatilidade em uma ampla faixa de pH e condições brandas de temperatura, o que traz vantagens práticas para emprego em sistemas de tratamento. Desta forma, com base nos resultados obtidos neste trabalho, bem como caráter residual e abundância, o carvão ativado a partir da escama de peixe apresenta potencial para aplicação no tratamento de águas e até de efluentes industriais contendo o 2,4-D.

Palavras-chave: adsorção, carvão ativado, escamas de peixe, herbicidas.

ABSTRACT

The growing use of pesticides has generated a number of serious health and environmental problems in the long term, as they are commonly applied incorrectly on agricultural plantations and in excessive doses. Thus, given their persistent feature, such compounds end up affecting water resources and accumulating in the environment. In general, the available treatments for water treatment plants are not effective enough to remove or degrade such compounds and consequently to mitigate their effects. In this context, currently, there is a great need for the development of efficient and low-cost technologies for the treatment of this type of compound. Amongst the treatment techniques, adsorption processes have high potential, due to the possibility of application to pollutants in low concentrations, which are commonly presented by such compounds in water bodies. With regard to the adsorption technique, most of the costs associated with the process involve the adsorbent material, hence the production of low-cost and effective adsorbent materials for a given purpose is a critical step in the process. In view of this, the objective of this research was to use fish scales as a precursor material for the production of activated carbon in order to apply in the removal of the 2,4-D herbicide from aqueous media. After the production of two activated carbons (pre-carbonized active carbon: PCAC and fish scale *in natura* activated carbon: CAIN), preliminary tests were performed to evaluate the adsorption capacity as a function of pH (2; 4; 6.5; and 10). Subsequently, for the best activated carbon at the optimal pH condition, adsorption kinetic studies were performed in different initial concentrations (5, 10, 20, 30 and 50 mg/L), in order to obtain equilibrium data; and in different temperatures (30, 40 and 50°C), in order to obtain thermodynamic data, to support the understanding of the mechanisms involved in the process. In addition, the activated carbons were characterized in terms of thermogravimetric analysis (TGA), point of zero charge (pH_{pcz}), infrared spectroscopy with Fourier Transform (FTIR). It was verified that the CAPC at pH 6.5 presented higher adsorption capacity, although it presented adsorption potential in a wide pH range. From the kinetic study, it was observed an equilibrium time of approximately 6 h for the temperature of 30°C and 12 h for 40 and 50°C, and the maximum adsorption capacity ($q = 11.49 \text{ mg/g}$) occurred at 30°C. In addition, the equilibrium data were better described by the BET model, which is associated with multilayer adsorption and also with adsorption enthalpy ($\Delta H_{\text{ads}} = -39.6 \text{ kJ/mol}$) characteristic of exothermic and physisorption adsorption. In general, the activated carbon produced showed efficiency in removing the herbicide, and desirable characteristics such as versatility over a wide range of pH and mild temperature conditions, which brings practical advantages for use in treatment systems. Thus, based on the results obtained in this work, as well as the residual character and abundance, the activated carbon from the fish scale presents potential for application in the treatment of water and even of industrial effluents containing the 2,4-D.

Keywords: adsorption, activated carbon, fish scales, herbicides.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Consumo de insumos agrotóxicos (IA) 2000-2017.	14
Figura 2 - (a) Estrutura Química; e (b) Geometria Molecular do 2,4-D.	16
Figura 3 - Microestrutura de um carvão ativado.	20
Figura 4 - Etapas de transferência de massa envolvidas na cinética de adsorção.	26
Figura 5 - Comportamentos típicos de isotermas de adsorção.	27
Figura 6 - Análise termogravimétrica (a) Escama – atmosfera N ₂ (b) Escama – Atmosfera ar sintético e (c) pré-carbonizado – atmosfera N ₂	37
Figura 7 - Espectroscopia de infravermelho do CAPC antes e depois do processo de adsorção.	38
Figura 8 - Dimensões moleculares do 2,4-D.	41
Figura 9 - Perfil de solubilidade da molécula do herbicida 2,4-D em função do pH do meio (Simulações de dinâmica molecular).	42
Figura 10 - Varredura de solução de 2,4-D a 10 mg L ⁻¹ em diferentes pHs.	43
Figura 11 - Teste de adsorção do CAPC e CAIN em função do pH.	44
Figura 12 - pH _{pcz} , ponto isoelétrico e dissociação da molécula.	46
Figura 13 - Dados experimentais de cinética de adsorção do 2,4-D pelo CAPC nas temperaturas de: (a) 30°C, (b) 40°C e (c) 50°C. (Condições: $T = 30^{\circ}\text{C}$, $\omega = 150 \text{ rpm}$, pH 6,5).	47
Figura 14 - Dados de equilíbrio de adsorção do 2,4-D pelo CAPC em função da temperatura.	49
Figura 15 - Dados de equilíbrio de adsorção do 2,4-D nas temperaturas de: (a) 30°C, (b) 40°C e (c) 50 °C.	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação toxicológica de acordo com DL _{50%} e cor.....	13
Tabela 2 - Aplicação do 2,4-D de acordo com as culturas específicas, limites máximos de resíduos e intervalo de segurança.....	17
Tabela 3 - Resumo das bandas de adsorção de IR e os grupos funcionais associados observados para o CAPC.....	40
Tabela 4 - Valores dos parâmetros estimados para as isotermas aos dados de equilíbrio de adsorção do 2,4-D pelo CAPC.....	51

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
2	OBJETIVOS	12
2.1	Objetivo Geral	12
2.2	Objetivos Específicos	12
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
3.1	Agrotóxicos	13
3.1.1	Contaminação de Recursos Hídricos por Agrotóxicos	14
3.1.2	Ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D)	16
3.2	Legislação e Tratamento	18
3.3	Adsorventes	19
3.4	Adsorção	23
3.4.1	Fatores que influenciam na adsorção	24
3.4.2	Cinética de adsorção	25
3.4.3	Equilíbrio de adsorção	27
3.4.3.1	Modelo de Langmuir	28
3.4.3.2	Modelo de Freundlich	28
3.4.3.3	Modelo de BET	28
3.5	Considerações finais sobre a Revisão Bibliográfica	29
4	MATERIAIS E MÉTODOS	30
4.1	Obtenção e Preparo dos Materiais	30
4.1.1	Escamas de peixe	30
4.1.2	Adsorbato	30
4.2	Produção do Carvão Ativado	30
4.3	Caracterização do carvão ativado	31
4.3.1	Ponto de Carga Zero	31
4.3.2	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	31
4.3.3	Análise termogravimétrica (TGA)	31
4.4	Caracterização da molécula do 2,4-D (Simulações de dinâmica molecular)	32
4.5	Experimentos de adsorção	32
4.6	Cinética de adsorção	33
4.7	Equilíbrio de Adsorção	33
4.8	Parâmetros termodinâmicos	33

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
5.1	Caracterização dos carvões ativados	35
5.1.1	Análise Termogravimétrica (TGA)	35
5.1.2	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	38
5.2	Caracterização da molécula do 2,4-D (Simulações de dinâmica molecular)	40
5.3	Estabelecimento de metodologia analítica.....	42
5.4	Teste preliminar de adsorção (Efeitos dos tipos de carvão e pH inicial).....	43
5.5	Cinética de adsorção.....	46
5.6	Equilíbrio de adsorção e parâmetros termodinâmicos	48
6	CONCLUSÃO.....	53
7	PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS	54
	REFERÊNCIAS.....	55
	APÊNDICE A - Espectrofotometria de absorção molecular do 2,4-D em diferentes concentrações e: (a) pH 2; (b) pH 4; (c) pH 6,5 e (d) pH 10.....	61
	APÊNDICE B – Curvas de calibração do 2,4-D em função do pH.....	62

1 INTRODUÇÃO

O agronegócio é uma das principais atividades econômicas nacionais e, com o aumento na demanda por bens agrícolas, busca-se a otimização para a produção destes. No entanto, o aumento de demanda nessa área gera impactos no ambiente devido ao excessivo e indiscriminado uso de agrotóxicos. A crescente utilização dessas substâncias químicas na produção de alimentos tem gerado uma série de problemas como contaminação de seres vivos e meio ambiente. Tudo isso pode ser notado pela perda da biodiversidade e da qualidade dos recursos hídricos.

Grande parte desses produtos químicos é altamente tóxica e apresentam alta eficácia no combate a algumas pragas, sendo muitas vezes destinados para controlar outras culturas das quais não são recomendadas, além de serem aplicados em doses muito maiores do que o definido pelo fabricante. A resultante do uso abusivo de agrotóxicos traz sérias consequências ao meio ambiente e à saúde humana, podendo causar efeitos que não foram previstos na liberação desse produto.

Os impactos provocados pelos agrotóxicos variam de acordo com a concentração da substância no local/ambiente, podendo entrar em contato com os seres humanos através da ingestão de alimentos contaminados, água e inalados pelo ar. Dentre os problemas causados destacam-se intoxicação alimentar, náuseas, vômitos, vertigens, a longo prazo aumentam o risco de câncer e desenvolvimento de problemas neurológicos.

Nos anos de 2014 a 2017 foram detectados uma mistura de agrotóxicos presente na água utilizada para o consumo em mais de 90% das cidades do Paraná, sendo o segundo estado brasileiro que registra a presença de 27 tipos diferentes de pesticidas na água, perdendo somente para São Paulo. Dentre tais os agrotóxicos, 11 são associados ao desenvolvimento de problemas de saúde, como câncer, disfunção endócrina e malformação fetal. Em Curitiba – capital do Paraná - houve a detecção de 27 substâncias diferentes na água, sendo que todas estão dentro dos limites brasileiros, no entanto, se considerar os critérios europeus, 19 agrotóxicos presentes na água estariam acima do nível permitido (RIBEIRO, 2019).

Os tratamentos aplicados nas Estações de Tratamento de Água (ETA's), comumente, tratamentos primários (físicos) e secundários (biológicos), não são suficientemente eficazes para amenizar os efeitos causados pelos defensivos agrícolas, que geralmente são persistentes, sendo necessário a busca por alternativas de tratamentos viáveis na remoção desses poluentes. Métodos como adsorção, troca iônica, radiação ultravioleta (UV), nanofiltração e muitos outros

têm sido pesquisados para aplicação como tratamento complementar. A adsorção por carvão ativado tem apresentado grande potencial de aplicação, devido à sua alta eficiência na remoção dos poluentes e fácil aplicação, especialmente para soluções com níveis de concentração traço (ppm ou ppb), que é uma restrição para outros métodos de tratamento. Entretanto, o processo de adsorção pode apresentar um custo elevado, o qual geralmente está associado à produção do material adsorvente. Neste sentido, pesquisadores visam o desenvolvimento alternativo na produção de carvões ativados buscando materiais de baixo custo e com alta capacidade de adsorção como, por exemplo, resíduos industriais e agrícolas, biossorventes que estão disponíveis em grande quantidade, acessíveis, que apresentem regenerabilidade e estabilidade.

O Estado do Paraná é maior produtor de peixes do Brasil, com uma produção de cerca de 112 mil toneladas por mês, sendo a maior parte produzida no oeste do Paraná (SUZI, 2018). Essa alta produção chama atenção pois disponibiliza uma quantidade abundante de escama de peixe, sendo assim, um potencial adequado para estudo como adsorvente, uma vez que é um resíduo sem utilidade comercial e em grande quantidade.

Desde modo, sabendo que os agrotóxicos são utilizados em grandes quantidades na região e País se torna de interesse o estudo na remoção dessa substância de corpos hídricos contaminados, aplicando as escamas de Tilápia como um material precursor com potencial para desenvolver um adsorvente.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho teve como objetivo o desenvolver e caracterizar o carvão ativado a partir de escamas de peixe e avaliar sua capacidade de remoção do 2,4-D de soluções aquosas.

2.2 Objetivos Específicos

- Produzir carvão ativado a partir das escamas de peixe;
- Caracterizar o adsorvente fisicamente e quimicamente;
- Avaliar a influência de condições operacionais (e.g. pH, temperatura) sobre a capacidade de remoção de agrotóxico;
- Obter dados experimentais de cinética de adsorção em sistema batelada utilizando diferentes concentrações do agrotóxico;
- Obter de dados experimentais de equilíbrio e termodinâmica de adsorção em sistema batelada;
- Empregar modelagem matemática para analisar o comportamento dos dados experimentais visando a descrição e compreensão dos mecanismos envolvidos no processo de adsorção.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Agrotóxicos

Os agrotóxicos são substâncias utilizadas para beneficiamento agrícola visando proteger plantações e pastagens de fungos, ervas daninhas e qualquer ser indesejável. De acordo com a Lei nº 7802, Art. 2, Inciso I os agrotóxicos são produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos empregados nos setores agrícolas como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento, que visam prevenir a ação danosa de seres vivos na produção agrícola (BRASIL, 1989).

O potencial toxicológico dos agrotóxicos é definido a partir da dosagem letal ($DL_{50\%}$), ou seja, quantidade de substância necessária para matar 50% dos indivíduos (*i.e.* definida a partir de testes laboratoriais), na Tabela 1 pode-se observar a classificação toxicológica, esta é determinada em miligrama da substância por quilograma corporal (BRAIBANTE e ZAPPE, 2012). A utilização inadequada e realizada de forma incorreta dos agrotóxicos pode acarretar em problemas de saúde podendo ter efeitos agudos e crônicos, de acordo com a exposição ao produto.

Tabela 1 - Classificação toxicológica de acordo com $DL_{50\%}$ e cor.

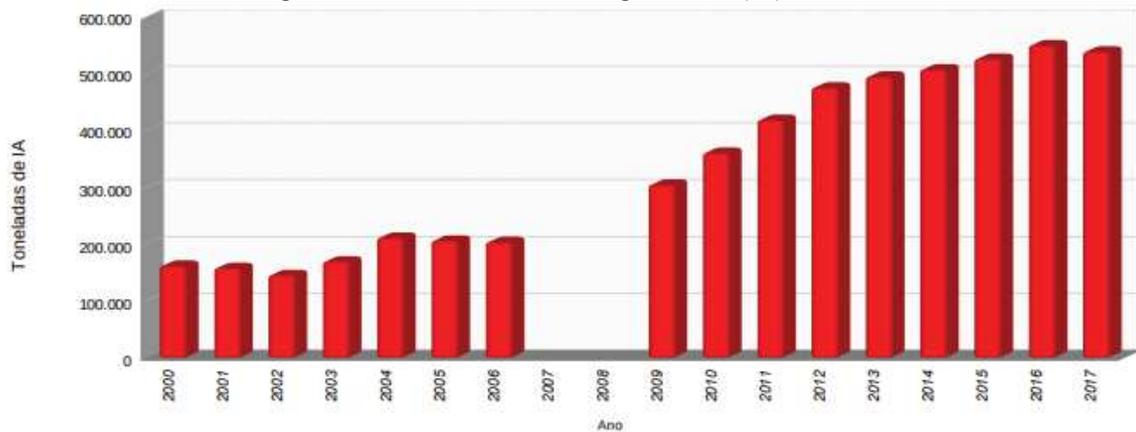
Classe Toxicológica	Toxicidade	$DL_{50\%}$ (mg/kg)	Faixa colorida
I	Extremamente tóxico	≤ 5	Vermelha
II	Altamente tóxico	Entre 5 e 50	Amarela
III	Mediamente tóxico	Entre 50 e 500	Azul
IV	Pouco tóxico	Entre 500 e 5000	Verde

Fonte: Baseado em (BRAIBANTE e ZAPPE, 2012).

O agronegócio depende da utilização de agrotóxicos, o qual vem aumentando o seu consumo nos últimos anos (Figura 1), entre os anos 2000 a 2012, no Brasil, obteve-se um crescimento de vendas em 194,09% (IBAMA, 2000-2012), em 2008 a taxa de importação de princípios ativos foi de 400% e a de produtos formulados 700% (CARNEIRO et al., 2015). Em 2010 o Brasil era o maior produtor de agrotóxicos seguido dos EUA, sendo que de 22% de empresas instaladas na América Latina 19% estavam no Brasil. A junção de empresas através

de acordos comerciais como a de agrotóxicos e de sementes, unindo interesses, faz com que este mercado cresça cada vez mais (CARNEIRO et al., 2015).

Figura 1 - Consumo de insumos agrotóxicos (IA) 2000-2017.



Fonte: (IBAMA, 2018).

Nota: Os dados informados pelas empresas referentes aos anos de 2007 e 2008 não foram sistematizados pelo IBAMA.

Com o crescimento da demanda do mercado consumidor a indústria tem ampliado a sua produção, de acordo com (CANCIAN, 2019) só em 2018 foram aprovados 450 registros de novos produtos, o número de maior registros dos últimos 13 anos, seguido de 139 registros no ano de 2015. No entanto, a aprovação de tantos agrotóxicos não acompanha o controle e impacto de tais na saúde e meio ambiente.

3.1.1 Contaminação de Recursos Hídricos por Agrotóxicos

O descarte de lixos tóxicos de efluentes industriais, esgotos domésticos e derrames acidentais de lixos químicos lançados na biota aquática contribuem para a contaminação desse ecossistema com uma ampla escala de metais pesados, agrotóxicos, compostos orgânicos, entre outros agentes tóxicos. O nível desses compostos no ambiente aquático tem aumentado de forma preocupante comprometendo a saúde dos seres vivos. Os xenobióticos de origem agrícola são os principais contaminantes, como resíduos de fertilizantes e agrotóxicos, pois quando utilizados em campo aberto podem atingir os corpos hídricos através da água da chuva, da irrigação e percolação no solo, também podem ser levados através da pulverização e depositando-se em rios chegando até o lençol freático (ARIAS et al., 2007).

Os impactos da contaminação variam de acordo com a concentração da substância no ambiente podendo causar efeitos como alteração fisiológica e até a morte, quanto maior o tempo de exposição maior o impacto de forma negativa afetando crescimento e reprodução das espécies infectadas (ARIAS et al., 2007). Diversos produtos tóxicos registrados para uso no controle de uma determinada praga são utilizados em outras finalidades devido à sua alta eficácia e em doses maiores do que a recomendada pela legislação, sendo assim, o efeito toxicológico sobre o meio ambiente e seres vivos vai além dos estudos realizados para a validação do produto, podendo causar sérios danos ao longo do tempo (DELLAMATRICE e MONTEIRO, 2014)

O estudo realizado por Ferreira e colaboradores (2016) no aquífero Jandaíra localizado no Ceará mostra o quanto esse recurso hídrico está sendo afetado pelo agronegócio, este estado é um grande produtor no mercado da fruticultura tendo uma posição elevada na exportação de frutas no Brasil. Só no primeiro semestre de 2015 75,5% dos municípios do estado do Ceará decretaram situação de emergência decorrente da falta de água para consumo humano, 80% dos poços explorados do aquífero são privados, 56% são destinados apenas para a agricultura e responsáveis por 60% de sua descarga total. Esses números evidenciam o quanto a toxicidade tem sido elevada devido a intensa utilização desses produtos.

Em 2010 na cidade de Lucas do Rio Verde – Mato Grosso consumiu-se cerca de 5,1 milhões de litros de agrotóxicos, estudos realizados entre os anos de 2007 a 2010 demonstram os riscos a exposição, só em 2010 a exposição ambiental foi de 136 litros de agrotóxicos por habitante; pulverizações por avião e trator realizadas a menos de 10 metros de fontes de água potável, criação de animais e pessoas; contaminação de 83% dos poços de água potável em escolas, em 56% das amostras de chuva e em 25% das amostras de ar (i. e. monitoradas durante 2 anos) (CARNEIRO et al., 2015).

O uso de agrotóxicos no Paraná corresponde a 14% do consumo brasileiro, caracterizando-se como um dos estados que mais faz uso destes produtos, sendo que 50% dos agrotóxicos consumidos no estado são: glifosato, atrazina, acefato, 2,4-D e epoxiconazol/piraclostrobina, dentre os defensivos utilizados destaca-se o glifosato, com 27%, seguido da atrazina (7,41%). O consumo crescente devido ao avanço do agronegócio tem exposto a população à contaminação dada a expansão das fronteiras agrícolas e, conseqüentemente, aproximação aos centros urbanos e recursos hídricos (SANCHEZ, 2017).

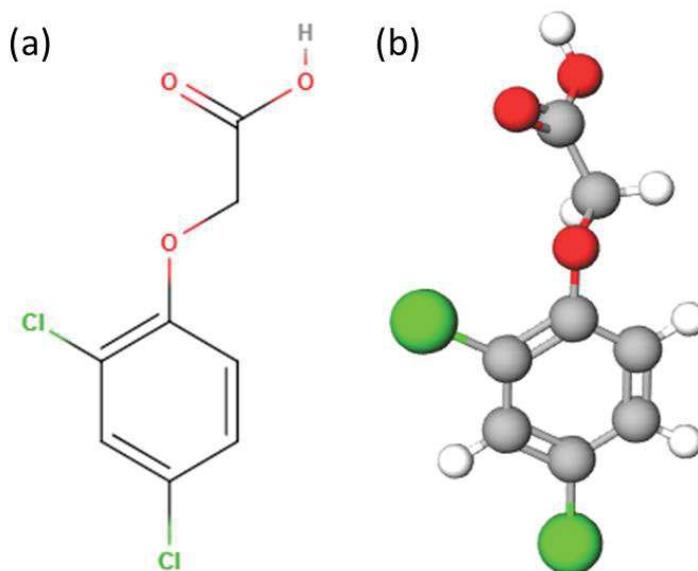
A contaminação das águas de rios, córregos e da água da chuva afetam não somente às áreas cultivadas. Pelos rios, lençóis freáticos e outros corpos d'água os agrotóxicos podem ser

transportados por distâncias significativas. Dependendo do tamanho e fluxo do rio o alcance da contaminação é relativamente alto, afetando cidades e impactando de forma significativa sobre a saúde humana e dos demais seres vivos dos arredores (DELLAMATRICE e MONTEIRO, 2014), (MOREIRA, et al., 2012).

3.1.2 Ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D)

O ácido 2,4-diclorofenoxiacético, popularmente conhecido por 2,4-D, é um ácido orgânico forte que possui fórmula molecular $C_8H_6Cl_2O_3$ (MM = 221,0 g/mol). O 2,4-D, sob condições ambientais, apresenta-se como um sólido cristalino e extremamente solúvel em água. A solubilidade dessa substância varia de acordo com o pH, apresentando uma diminuição em valores de pH ácidos, isso acontece devido à formação da espécie não dissociada. Além disso, 20°C o 2,4-D é solúvel em etanol, éter dietílico, tolueno, xileno e heptano. Na Figura 2 são apresentadas a estrutura química e a geometria molecular do 2,4-D.

Figura 2 - (a) Estrutura Química; e (b) Geometria Molecular do 2,4-D.



Fonte: O Autor, (2019).

Esse defensivo agrícola é um herbicida seletivo e usado para o controle de ervas daninhas. Pode ser persistente em ambiente aquático e não deve ser bioacumulado, podendo apresentar efeitos negativos na reprodução e desenvolvimento (IUPAC, 2019). O 2,4-D é um herbicida empregado no cultivo de uma grande gama de culturas. Na Tabela 2, pode-se observar o uso do 2,4-D em diversas culturas bem como o limite máximo de resíduos – LMR (*i.e.*

quantidade máxima de resíduo de determinado pesticida que pode ser aceita em cada alimento destinado ao consumo humano) (ANVISA, 2016).

Tabela 2 - Aplicação do 2,4-D de acordo com as culturas específicas, limites máximos de resíduos e intervalo de segurança.

Culturas	Aplicação	LMR (mg/kg)	Intervalo de segurança
Arroz	Pré/Pós-emergência	0,2	(1)
Aveia	Pré/Pós-emergência	0,2	(1)
Café	Pré/Pós-emergência	0,1	30 dias
Cana-de-açúcar	Pré/Pós-emergência	0,1	(2)
Centeio	Pré/Pós-emergência	0,2	(1)
Cevada	Pré/Pós-emergência	0,2	(1)
Eucalipto	Erradicação da cultura		Uso não alimentar
Milheto	Pré/Pós-emergência	0,2	(3)
Milho	Pré/Pós-emergência	0,2	(3)
Pastagem	Pré/Pós-emergência		Uso não alimentar
Soja	Pré/Pós-emergência	0,1	(4)
Sorgo	Pré/Pós-emergência	0,2	(1)
Trigo	Pré/Pós-emergência	0,2	(1)

Fonte: Baseado em (ANVISA, 2016).

Nota: (1) Intervalo de segurança não determinado por ser de uso até a fase de emborrachamento; (2) Intervalo de segurança não determinado por ser de uso em pré e pós-emergência até três meses após o plantio ou corte; (3) O intervalo de segurança para a cultura do milho/milheto convencional é não determinado por ser de uso desde a fase pré-emergência até o milho/milheto atingir a altura de 25 cm. Para o milho geneticamente modificado que expressa resistência ao 2,4-D, o intervalo de segurança é de 70 dias, quando o agrotóxico for aplicado em pós-emergência das plantas infestantes e da cultura; (4) O intervalo de segurança para a cultura da soja é não determinado quando o agrotóxico for aplicado em pós-emergência das plantas infestantes e pré-emergência da cultura. O intervalo de segurança para a cultura da soja geneticamente modificado que expressa resistência ao 2,4-D, é de 56 dias, quando o agrotóxico for aplicado em pós-emergência das plantas infestantes e da cultura.

As vias de exposição a esse herbicida podem ser orais, inalatórias, oculares e dérmicas, podendo causar sérios danos como problemas cardiovasculares, respiratório, neurológico, gastrointestinal, hepático, hidro-eletrofílico, hematológico, dermatológico, muscoesquelético, endócrino, e a exposição aguda pode ser fatal, envolvendo desde pequenas irritações até a falência múltipla de órgãos. A toxicocinética do 2,4-D é estudada em animais de laboratório, no entanto os mecanismos de toxicidade em humanos não são totalmente conhecidos (AGRO IMPORT DO BRASIL LTDA, c2019).

De acordo com estudos epidemiológicos é possível observar que o 2,4-D, assim como outros agrotóxicos, apresentam mecanismos de carcinogenicidade como alterações na proliferação celular, morte celular, efeitos genotóxicos, estresse oxidativo, imunossupressão, inflamação crônica e modulação de efeitos mediados por receptor. Os efeitos que mais apresentam resultados positivos são os genotóxicos que resultam em danos cromossômicos,

sendo o principal mecanismo para o desenvolvimento de Linfoma não-Hodgkin (câncer hematológico) (IARC MONOGRAPHS, 2018). Logo pode-se concluir que se a substância é carcinogênica qualquer exposição à substância pode ocasionar câncer, sendo assim, não deve haver um limite de exposição que seja de fato seguro.

3.2 Legislação e Tratamento

A exposição aos produtos tóxicos é um problema de saúde pública sendo que a contaminação dos recursos hídricos deve ser controlada, a Portaria GM/MS nº 36, de 19 de janeiro de 1990, estabelece a obrigatoriedade do monitoramento de agrotóxicos na água, apresentando normas e padrão da potabilidade da água para o consumo humano, estipulando valores máximos permissíveis (VMP) das características físicas, organolépticas e químicas (BRASIL, 1990). Em complementação tem-se a Portaria MS nº 1.469, de 29 de dezembro de 2000, Art. 12 que dispõe das características das substâncias químicas na água e seus VMPs, expressando substâncias inorgânicas, orgânicas, praguicidas, desinfetantes e produtos secundários da desinfecção (BRASIL, 2000). Revisando as portarias anteriores tem-se a Portaria MS nº 518, de 25 de março de 2004 e atualmente tem-se a Portaria MS nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011 (BRASIL, 2013). Na Tabela 3 pode-se observar o padrão de potabilidade para alguns agrotóxicos, sendo no total 27 agrotóxicos controlados, contidos na água de acordo com a Portaria nº2.914, Anexo VII.

Em âmbito nacional, não há limites legais estabelecidos somente para o princípio ativo 2,4-D em águas ou solo. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA) estabelece como nível máximo de contaminante na água potável o limite de 0,07 mg/L de 2,4D (ESTADOS UNIDOS DA AMÉRICA, 2017). Entretanto, a Comunidade Econômica Européia (EEC) estabelece como “concentração máxima admissível” para qualquer agrotóxico em água potável, como substâncias individuais, o limite de 0,1 µg/L, desde que a concentração total de agrotóxicos não ultrapasse 0,5 µg/L (CONSELHO DA UNIÃO EUROPEIA, 1998).

Tabela 3 - Padrão de potabilidade para substâncias químicas.

Agrotóxicos	Unidade	VMP
2,4 D + 2,4,5 T	µg/L	30
Alaclor	µg/L	20
Aldicarbe + Aldicarbesulfona + Aldicarbesulfóxido	µg/L	10
Aldrin + Dieldrin	µg/L	0,03
Atrazina	µg/L	2,0
Carbendazim + benomil	µg/L	120
Carbofurano	µg/L	7,0
Clordano	µg/L	0,2
Clorpirifós + clorpirifós-oxon	µg/L	30
DDT+DDD+DDE	µg/L	1,0
Diuron	µg/L	90
Endossulfan (α β e sais)	µg/L	20
Endrin	µg/L	0,6
Glifosato + AMPA	µg/L	500

Fonte: Baseado em (BRASIL, 2011).

O tratamento de águas para o abastecimento e consumo humano deve garantir que a concentração desses compostos seja reduzida aos níveis estabelecidos pela legislação, no entanto, nas estações de tratamento de água (ETAs) que utilizam da coagulação, floculação, decantação, filtração e desinfecção não são suficientes para remoção sendo necessário processos alternativos. Métodos como a radiação ultravioleta (UV) e nanofiltração por membranas são opções, porém demandam tempo e possuem um custo elevado, tornando-se essencial a pesquisa por métodos mais acessíveis. O uso de carvão ativado como adsorvente acoplado ao tratamento convencional, ou não, tem mostrado alta eficiência na remoção desses compostos químicos (PEREIRA, PEREIRA e BOTTREL, 2018).

3.3 Adsorventes

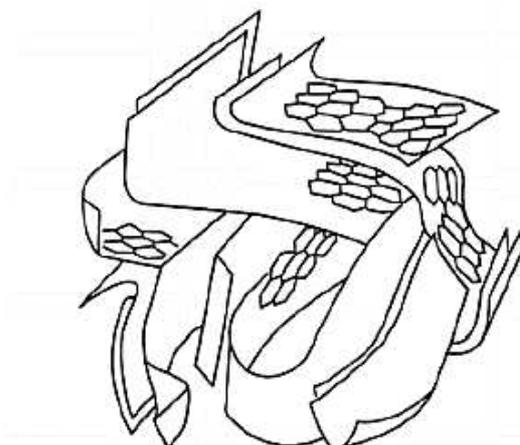
Adsorventes são materiais que mantêm um soluto em sua superfície por meio de interações, que podem ser de natureza física ou química. Dentre os materiais adsorventes mais comuns, destacam-se a sílica, carvão ativado, alumina, diversas argilas e zeólitas (FOUST et

al, 1982). A classificação destes sólidos é dada de acordo com o tamanho dos poros, pois estes influenciam na capacidade de adsorção facilitando a entrada das espécies (íons ou moléculas) adsorvidas, e sua polaridade definindo afinidade, hidrofílicos ou hidrofóbicos, com o adsorvato (BRANDÃO, 2006). Dentre os materiais citados o carvão ativado é bastante utilizado para a remoção de substâncias químicas de efluentes industriais devido a sua capacidade de adsorver uma ampla gama de substâncias como, por exemplo, corantes orgânicos, agrotóxicos e metais pesados. Tal afinidade é conferida aos carvões ativados devido às suas características químicas e morfológicas (MOREIRA, 2010), no entanto, o processo de adsorção é uma operação unitária extremamente específica, de forma que os aspectos químicos e morfológicos do adsorvente devem ser especificamente designados e controlados para cada adsorvato e aplicação.

Os carvões são constituídos de lâminas carbônicas de cadeias curtas e distorcidas empilhadas de forma irregular e unidas formando uma rede tridimensional. Os espaços ociosos entre essas lâminas formam a microporosidade do carvão, comparável a uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores e assim sucessivamente, fornecendo assim à superfície dos carvões ativados condições necessárias para que a adsorção ocorra (SILVA, 2015), conforme representado na Figura 3. Esta estrutura também pode ser chamada de turboestática, na qual, a desordem nas camadas é causada pela presença de heteroátomos como oxigênio e hidrogênio, e por defeitos, como sítios desocupados no carvão ativado (SCHMIDT, 2011).

Os carvões, após passarem por um processo de ativação, podem apresentar elevada área superficial e porosidade, a qual pode ser classificada em microporos ($d_p < 2\text{nm}$), mesoporos ($2\text{ nm} < d_p < 50\text{ nm}$) e macroporos ($d_p > 50\text{ nm}$) (THOMMES, et al., 2015).

Figura 3 - Microestrutura de um carvão ativado.



Fonte: (SILVA, 2015).

Os carvões ativados são utilizados para purificar, desintoxicar, filtrar, descolorir, separar ou concentrar materiais em diversificadas áreas, podem apresentar forma granulada ou em pó. A diferença entre eles é o tamanho, 44 µm do pó e 0,6 a 4 mm do granular, influenciando assim na velocidade da adsorção (FERNANDES, 2005).

Estes materiais são amplamente utilizados, no entanto, podem apresentar alguns aspectos desfavoráveis como, por exemplo, a não seletividade, perda da capacidade de adsorção, ineficácia na adsorção de certas substâncias e, principalmente, custo elevado – dependendo do material precursor empregado. Entretanto, a obtenção de carvões ativados a partir de resíduos industriais e materiais naturais tem sido pesquisada visando potencializar/melhorar esses aspectos, trazendo novas produções de adsorventes com alta eficácia (SILVA, 2015). Dentre os resíduos utilizados para a produção de carvões ativados encontram-se: biomassa do caule de bananeira na adsorção de resíduos farmacêuticos (KOERICH, 2016); bambu para remoção de pesticidas (SANTANA et al., 2017); escama de peixe no tratamento de solução aquosa contaminada com azul de metileno (HUANG et al., 2014); cascas de coco, de arroz, de nozes, carvões minerais, madeiras, ossos, caroços de pêssegos, de damasco, e muitos outros materiais carbonáceos podem ser utilizados para a produção de carvão ativado (FERNANDES, 2005). Estes apresentam vantagens em relação ao carvão ativado comercial como: custo reduzido por serem resíduos e estarem disponíveis em grandes quantidades, normalmente tem origem regionalizada minimizando custos com transporte, vem de fontes renováveis e apresentam alta eficiência (MOREIRA, 2010).

3.3.1 Escamas de peixe como adsorvente

Escamas de peixe são resíduos industriais, disponíveis em grande quantidade, que apresentam características desejáveis à um material adsorvente (NEVES et al., 2018). Estas normalmente são descartas no lixo ou são utilizadas para artesanato, no entanto, estudos sobre sua caracterização e morfologia a apontam como um material do tipo compósito natural mostrando ser um biomaterial em potencial (CORTES, 2010).

As escamas são constituídas por duas regiões: colágeno e hidroxiapatita [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$], tanto os peixes de água doce ou marítimos possuem a estrutura consideravelmente parecidas, variando, apenas, na quantidade e tipos de minerais de acordo com o ambiente aquático (IKOMA et al., 2003). O colágeno é uma proteína abundante nos vertebrados e representa 25% das proteínas totais, é responsável pela cicatrização de fraturas e regeneração óssea, por esses motivos é amplamente utilizada na alimentação, materiais

biomédicos, farmacêuticos e cosméticos (CORTES, 2010) (RIBEIRO, 2014). A hidroxiapatita é um mineral natural, que também pode ser sintetizado, e apresenta alta capacidade de adsorver e/ou absorver moléculas, possibilitando sua aplicação em diversas áreas (COSTA et al., 2009).

Durante a carbonização o colágeno fornece a fonte de carbono enquanto a hidroxiapatita serve como modelo para formar uma porosidade específica na estrutura, desenvolvendo assim um carbono poroso que possui alta área superficial (HUANG et al., 2014).

3.3.2 Processo de carbonização e ativação

O carvão ativado é obtido através de duas etapas, carbonização e ativação. O processo de carbonização consiste na preparação do material carbonáceo, onde, são majoritariamente removidos componentes voláteis e gases leves (CO , H_2 , CO_2 , CH_4) produzindo um material mais rico em carbono e com estrutura porosa primária para favorecer sua ativação. Nesta etapa, é realizado um tratamento térmico em atmosfera inerte (ambiente livre de oxigênio) e em temperaturas elevadas (400°C), as propriedades morfológico-texturais e químicas do produto carbonizado depende da taxa de aquecimento, temperatura de carbonização, fluxo do gás de arraste e da matéria-prima empregada. Apesar desta etapa formar um material poroso, a capacidade de adsorção pode ainda ser baixa, pois como resultado da carbonização ocorre a decomposição de alcatrões (*i.e.* mistura altamente complexa de compostos químicos, que se forma durante a queima, devido à combustão incompleta dos materiais orgânicos (IARC, 1986)), ou outros produtos da decomposição, que podem bloquear parcialmente a microporosidade formada (FERNANDES, 2005). Desta forma, comumente, empregam-se métodos de ativação nos materiais carbonizados.

No processo de ativação do carvão deseja-se torná-lo adequado, para favorecer o processo de adsorção, quanto à algumas características como: distribuição dos poros, área superficial específica, atividade química e resistência mecânica. O processo de ativação pode ser químico ou físico. A ativação pelo método químico utiliza reagentes como ácido fosfórico ou ácido sulfúrico, cloreto de zinco, hidróxido de potássio, hidróxido de sódio sob aquecimento entre 400 a 800°C (SOARES, 2001). Durante este processo ocorre o transporte de reagente da superfície das partículas, difusão no interior dos poros, quimissorção na superfície dos poros, reação com o carbono, dessorção dos produtos da reação e difusão desses produtos na superfície das partículas, abrindo os poros obtidos durante processo de carbonização, sendo a porosidade do material dependente da temperatura em que o processo ocorre e do agente ativante (KAWAHIGASHI, 2012).

A ativação física ocorre na presença de gases oxidantes com vapor d'água, dióxido de carbono, ar ou qualquer mistura desses gases obtendo-se uma reação de gaseificação do carvão sob temperaturas entre 800 a 1000°C. Neste processo, ocorre a difusão do gás oxidante pelo material, adsorção do gás oxidante na superfície, reações de oxidação na superfície, dessorção do produto, difusão dos gases produtos para fora do material (SOARES, 2001). A ativação física produz uma estrutura tipo fenda bastante fina apropriada para adsorção de gases, já a ativação química gera poros grandes mais apropriados para adsorção em fase líquida (FERNANDES, 2005). A vantagem da ativação química é o baixo custo de energia e temperaturas menores, contudo o processo físico gera menos subprodutos em baixas concentrações como CO e CO₂ (KAWAHIGASHI, 2012).

3.4 Adsorção

A adsorção consiste em uma operação de transferência de massa em que uma substância presente em uma fase fluida (líquida ou gasosa) é retida sobre uma superfície sólida. Denomina-se a substância adsorvida como adsorbato e o material sólido, que interage com o adsorbato é denominado adsorvente (SILVA, 2015). Termodinamicamente classifica-se o processo de adsorção em duas categorias, sendo diferenciados pelas intensidades das forças envolvidas no processo, são eles fisissorção ou adsorção física e a quimissorção ou adsorção química (PERUZZO, 2003).

A fisissorção é geralmente relacionada às interações intermoleculares fracas como, por exemplo, forças de van de Waals. Desta forma, a fisissorção é comumente reversível por se tratar de forças relativamente fracas entre os grupos funcionais superficiais presentes no sólido adsorvente e a substância adsorvida (SILVA, 2015). Por sua vez, na quimissorção são formadas ligações químicas, ocorrendo transferência de elétrons, entre o adsorbato e o adsorvente, ou ainda, devido à composição sinérgica de diferentes forças intermoleculares relativamente fortes (e.g. interações eletrostáticas, pontes de hidrogênio), que globalmente podem atingir intensidades elevadas e características de quimissorção (RIBEIRO, 2014). O processo de quimissorção para gases é irreversível e endotérmico (*i.e.* é favorecido pelo aumento de temperatura). No entanto, para líquidos o processo pode ser tanto endo- ou exotérmico, pois o caráter e a intensidade da ligação do adsorbato à superfície do adsorvente depende de diversas interações moleculares, sendo este mecanismo mais complexo.

A adsorção é um método amplamente utilizado no tratamento de água e efluentes, sendo bastante eficiente, possui algumas vantagens em relação à outras técnicas como custo inicial

reduzido, flexibilidade, simplicidade, fácil operação, maior remoção de substâncias orgânicas e não resulta na formação de substâncias nocivas (SCHEUFELE, 2014), desde que o material adsorvente possua características físicas e químicas desejáveis e específicas para uma determinada finalidade. Alguns fatores resultantes do tipo e condições de carbonização e ativação do material precursor empregado na produção do carvão influenciam na capacidade de adsorção e na afinidade adsorbato-adsorvente, sendo eles, volume e distribuição dos poros, forma dos poros, existência de grupos funcionais de superfície, dentre outros. Além disso, as condições operacionais empregadas no processo de adsorção como, por exemplo, pH, temperatura, tempo de contato, velocidade e agitação, exercem influência sobre o potencial de adsorção (KURODA et al., 2005).

3.4.1 Fatores que influenciam na adsorção

Para que o processo de adsorção ocorra há o envolvimento de forças físicas e químicas, as quais influenciam no processo, tais como as características do adsorvente: área superficial, distribuição do tamanho dos poros, conteúdo de cinzas, densidade, tipo de grupos funcionais presentes na superfície; natureza do adsorbato: polaridade, hidrofobicidade, tamanho da molécula, solubilidade e pH. Além disso, as condições operacionais, também podem influenciar a cinética e equilíbrio de adsorção, como: temperatura, polaridade do solvente, velocidade de agitação, relação sólido-líquido, tamanho das partículas, concentração inicial do adsorbato, força iônica do meio e presença de outras espécies que podem competir pelo sítio ativo (FERNANDES, 2005).

A temperatura é um dos fatores mais importantes a ser considerado, pois esta afeta a velocidade de adsorção, no qual um aumento na temperatura causa uma maior energia cinética o que provoca aumento na taxa de difusão na fase fluida e intrapartícula do adsorbato e afeta também a solubilidade e potencial químico. Com a elevação da temperatura a viscosidade da solução conseqüentemente diminui, além de alterar o estado de equilíbrio da adsorção (NASCIMENTO et al., 2014). Este parâmetro também pode ser utilizado para identificar as características e o mecanismo envolvido no processo de adsorção, no qual a partir de dados de equilíbrio da adsorção em diferentes temperaturas pode-se determinar propriedade termodinâmicas como a energia de Gibbs (ΔG_{ads}), entalpia (ΔH_{ads}) e entropia (ΔS_{ads}) (SCHEUFELE, 2014).

A velocidade de agitação num sistema sólido-líquido tende a acelerar o processo de transferência de massa, tendo em vista que seu aumento causa uma redução da resistência à

transferência de massa externa (*i.e.* no filme de líquido estagnado em torno da partícula) decido à redução da espessura da camada limite associada às tensões viscosas do fluido sobre a superfície. Logo, um acréscimo na velocidade de agitação causa redução da resistência à transferência de massa na difusão externa e, conseqüentemente, leva à um aumento na taxa de adsorção (SILVA, 2015).

A carga superficial do adsorvente e a ionização do adsorbato são influenciados pelo pH da solução, o qual influencia a afinidade adsorbato-adsorvente no processo de adsorção. O ponto de carga zero (pH_{PZC}) caracteriza-se como a situação em que o adsorvente apresenta uma carga residual nula, ou seja, o número de cargas positivas (H^+) é igual ao número de cargas negativas (OH^-). Sendo que, valores de pH da solução inferiores ao pH_{PZC} resulta em uma carga superficial positiva do carvão, favorecendo a adsorção de espécies de caráter negativo (*i.e.* ânions). Ao contrário, para valores de pH de solução superiores ao pH_{PZC} favorecem a adsorção de cátions, por resultarem em uma carga superficial negativa ao carvão (SILVA, 2015). A teoria que sustenta a técnica de determinação do ponto de carga zero assume que os prótons H^+ e os grupamentos hidroxílicos OH^- constituem íons determinantes em potencial. O adsorvente em solução aquosa pode adsorver íons OH^- ou H^+ . A carga superficial de cada partícula adsorvente dependerá do pH da solução, esta variável é importante pois, para a adsorção ocorrer é necessário que as cargas do adsorbato e do adsorvente sejam opostas para que ocorra interação atrativa entre elas, caso contrário ocorrerá uma repulsão entre o adsorbato e a superfície do material (NASCIMENTO et al., 2014).

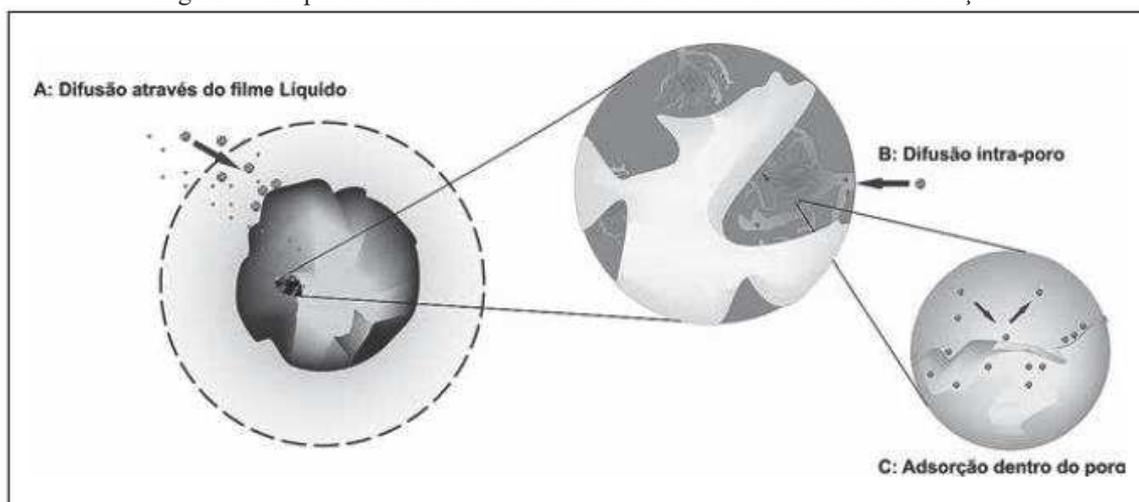
3.4.2 Cinética de adsorção

De acordo com Nascimento e colaboradores (2014) a cinética de adsorção é expressa como a taxa de remoção do adsorbato na fase fluida em relação ao tempo, envolvendo transferência de massa dos componentes da massa líquida para o interior do adsorvente. A cinética de adsorção é conduzida pelas seguintes etapas de transferência de massa sucessivas, que também podem ser observados na Figura 4:

- A) Transferência de massa externa (ou Difusão no filme): a qual corresponde a transferência da molécula do adsorbato por difusão através da fase fluida até a superfície externa da partícula adsorvente, por intermédio de uma camada de fluido estagnado que envolve a partícula.

- B) Transferência de massa interna (ou Difusão Intrapartícula): a qual está associada à transferência de massa do adsorbato pela difusão no interior dos poros e na superfície do sólido adsorvente.
- C) Adsorção na superfície: a qual corresponde à adsorção – propriamente dita – do adsorbato em um sítio ativo na superfície do adsorvente.

Figura 4 - Etapas de transferência de massa envolvidas na cinética de adsorção.



Fonte: (NASCIMENTO, et al., 2014).

O processo de transferência de massa interna (B) normalmente é a etapa limitante do processo de adsorção, sendo significativamente influenciada pelas condições operacionais, e pelas propriedades morfológicas e texturais, bem como das características da molécula de adsorbato. Já as etapas (A) e (C), geralmente ocorrem mais rapidamente. Essas etapas abrangem, (A) o conjunto de resistências à difusão do adsorbato na solução até a superfície do carvão ativado, (C) a resistência associada ao processo de retenção do adsorbato em um sítio ativo disponível (KOERICH, 2016). No entanto, deve-se ressaltar que a etapa controladora da cinética do processo é extremamente dependente das condições operacionais, portanto, as etapas (A) e (C) também podem ser limitantes em condições específicas de operação.

De modo geral, a eficiência da adsorção está relacionada não apenas à capacidade de remoção, mas também o tempo de operação necessário para atingir tal capacidade (*i.e.* é desejável uma cinética favorável para o processo). Em um processo de adsorção em sistema fechado e batelada a concentração do soluto na fase fluida diminui até alcançar o tempo de equilíbrio, atingindo o equilíbrio dinâmico do sistema, no qual a remoção do soluto da solução

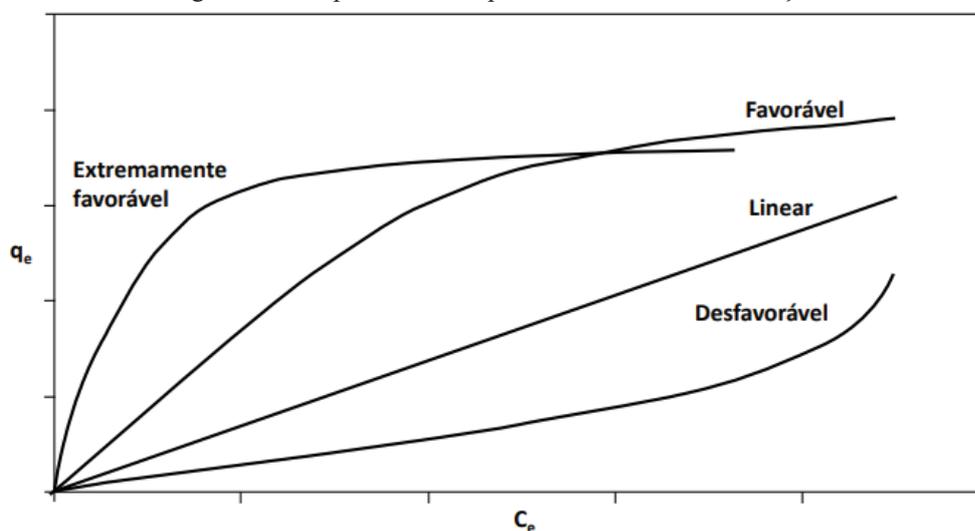
cessa. Nesta condição, obtém-se a quantidade adsorvida q_e , e, conseqüentemente, a capacidade de adsorção do adsorvente nas condições estudadas (RIBEIRO, 2014).

3.4.3 Equilíbrio de adsorção

As isotermas de adsorção representam a relação de equilíbrio dinâmico entre as fases sólida e fluida. O estudo destas indicam a capacidade máxima de adsorção do adsorvente, afinidade com o adsorbato e fornece informações sobre o mecanismo do processo adsortivo. Os dados experimentais de equilíbrio de adsorção são obtidos em diferentes concentrações e temperatura constante (KOERICH, 2016).

A obtenção de uma isoterma de adsorção é determinada por meio da adição de uma massa (m) de adsorvente em um certo volume (V) de uma série de soluções em diferentes concentrações iniciais (C_0) conhecidas. Quando o equilíbrio é atingido tem-se a concentração final (C_e) de soluto na solução. Tendo estas informações pode-se plotar um gráfico de q_e versus C_e , conforme Figura 5. O comportamento dos dados de equilíbrio indica a capacidade e a afinidade envolvida no processo de adsorção.

Figura 5 - Comportamentos típicos de isotermas de adsorção.



Fonte: Adaptado de (NASCIMENTO et al., 2014).

Dentre os possíveis comportamentos de equilíbrio de adsorção, a isoterma côncava para baixo (isoterma favorável) caracteriza um processo bastante favorável de adsorção, representando remoção eficiente da substância da solução, mesmo em baixas concentrações de adsorbato. Ao contrário a isoterma côncava para cima indica um processo desfavorável. Na

isoterma linear a capacidade de adsorção do adsorvente não apresenta um limite máximo, sendo comumente verificada para sistemas diluídos (baixas concentrações). A isoterma que apresenta comportamento constante independente da concentração é um caso extremo das isotermas favoráveis, sendo denominada isoterma irreversível, a qual apresenta elevadas capacidades de adsorção para valores baixos de concentração (RIBEIRO, 2014). As isotermas de adsorção podem ser expressas por modelos de isotermas como as de Langmuir, Freundlich e BET (FERNANDES, 2005).

3.4.3.1 Modelo de Langmuir

A isoterma de Langmuir é um modelo teórico que considera que a adsorção ocorre em monocamada, sobre sítios equivalentes energeticamente, considerando um limite de adsorção para a fase sólida (q_{max}), na qual as moléculas são adsorvidas desprezando qualquer força de interação sobre estas (LANGMUIR, 1918). Na Equação 1 é apresentado o modelo matemático que representa a isoterma de Langmuir.

$$q_e = \frac{q_{max}K C_e}{1 + K C_e} \quad (1)$$

Em que:

q_e - quantidade do soluto adsorvido no adsorvente no equilíbrio (mg/g);

q_{max} - capacidade máxima de adsorção (mg/g);

K - constante de afinidade adsorbato/adsorvente (constante de Langmuir) (L/mg);

C_e - concentração do adsorbato na fase líquida no equilíbrio (mg/L).

3.4.3.2 Modelo de BET

A equação de Brunauer, Emmet e Teller (BET) considera a possibilidade de adsorção em multicamadas, eles explicam o fenômeno de adsorção utilizando o mesmo princípio de Langmuir (*i.e.* adsorbato se liga à sítios ativos na superfície do adsorvente). No entanto, este modelo considera também a possibilidade de adsorção em multicamadas (*i.e.* por meio de interações adsorbato-adsorbato) (PERUCH, 1997). A equação BET para a adsorção física é dada pela Equação 3.

$$q_e = \frac{q_m K_S C_e}{(1 - K_L C_e)(1 + (K_S - K_L) C_e)} \quad (3)$$

Em que:

q_m – capacidade máxima de adsorção na monocamada (mg/g);

K_S – constante de equilíbrio para adsorção em monocamada (*i.e.* análogo à constante de afinidade de Langmuir) (L/mg);

K_L - constante de equilíbrio de adsorção em multicamada (L/mg).

3.5 Considerações finais sobre a Revisão Bibliográfica

Diversos trabalhos têm sido realizados utilizando carvão ativado a partir de escamas de peixe para remoção de espécies poluidoras de efluentes, assim como pesquisas relacionadas à remoção de agrotóxicos a partir de carvões ativados provenientes de diversos materiais naturais.

Na literatura encontra-se diversas aplicações como, uso da escama de peixe como biossorvente para remoção de corantes têxteis (RIBEIRO, 2014); carvão ativado a partir de escamas de peixe para a remoção de corante – azul de metileno, demonstrando-se um material com alto desempenho para tratamento de água residuais (HUANG et al., 2014); estudos de remoção de agrotóxicos (furadan, metribuzin, 2,4-D) empregando uma espécie de Bambu (*Bambusa vulgaris*) para desenvolver o carvão ativado (SANTANA et al., 2017); e uma outra pesquisa desenvolvida utilizando carvão ativado granular (comercial) com leito de areia a fim de realizar a filtração para a remoção do herbicida atrazina (COELHO e BERNARDO, 2012).

Existem pouquíssimas informações na literatura sobre o uso de escamas de peixe como precursor para a produção de carvões ativados visando sua aplicação na remoção de agrotóxicos. Sendo que, a escama de peixe é um resíduo abundante na região é interessante seu estudo para aproveitamento, valorização e aplicações para fins mais nobres.

Desta forma, visando compreender e viabilizar um processo que seja eficaz, se faz necessário o levantamento de dados de cinética e equilíbrio, bem como da influência de condições operacionais, subsidiando informações para o projeto, otimização e aumento de escala de sistemas de tratamento de água contendo tal contaminante.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Obtenção e Preparo dos Materiais

4.1.1 Obtenção e preparo das escamas de peixe

As escamas de peixe da espécie *Oreochromis niloticus* (Tilápia) foram cedidas pela Cooperativa COPISCES, localizada na cidade de Toledo-PR.

Inicialmente lavou-se as escamas em água corrente, em seguida, colocou-se em contato com solução de hipoclorito de sódio 5% durante 24 horas. Após esse período, as escamas foram imersas em água destilada. Após a lavagem, colocou-se as escamas em estufas a 60°C até a obtenção de massa constante e, posteriormente, armazenadas em sacos plásticos à temperatura ambiente

4.1.2 Adsorbato

Utilizou-se o princípio ativo, 2,4-diclorofenoxiacético (2,4 D), grau-padrão analítico, marca Sigma Aldrich, 31518-250 mg, PESTANAL, analytical standard.

Para a realização dos experimentos, inicialmente, preparou-se uma solução de estoque de 500 mg L⁻¹ e a partir desta realizou-se as diluições de acordo com as condições necessárias à cada um dos experimentos.

A concentração do herbicida em a fase líquida foi determinada com a absorbância máxima da luz por espectrofotometria de absorção molecular UV-vis (Genesys 10UV, Scanning). A relação entre absorbância e concentração do herbicida foi obtida por uma curva de calibração em concentrações de 2,4-D até 100 mg/L, dentro da faixa linear de acordo com a lei de Lambert – Beer, $\lambda=280$ nm.

4.2 Produção do Carvão Ativado

Preparou-se dois carvões ativados CAPC -carvão ativo pré-carbonizado e CAIN -carvão ativo da escama *in natura*, conforme as seguintes metodologias.

Para o CAPC a escama de peixe limpa e seca foi pré-carbonizada a 330°C por 3 horas em mufla sob atmosfera oxidativa (*i.e.* ar). Misturou-se o material pré-carbonizado com KOH na relação de massa de 1:1, e realizou-se o procedimento padrão.

Procedimento padrão: realizou-se ativação sob atmosfera controlada de N₂ a 950°C por 1 h, com rampa de aquecimento de 10°C/min (Forno FIVE PQ 10P – EDG – Unioeste – *Campus*

Toledo). Após resfriamento, lavou-se os produtos ativados com HCl (5 mol L⁻¹) e água deionizada quente até que o valor de pH se tornasse neutro, e depois aquecido em um forno a vácuo a 120°C por 24 h para obtenção do carvão ativado à base de escama de peixe. A metodologia utilizada é baseada em Huang et al. (2014).

Já para o CAIN misturou-se diretamente a escama *in natura* com KOH na relação 1:1 e realizou-se o procedimento padrão. Testou-se também, a escama *in natura* e o pré-carbonizado como materiais adsorventes.

4.3 Caracterização do carvão ativado

4.3.1 Ponto de Carga Zero

A avaliação do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) do carvão ativado foi realizada utilizando o método do experimento dos 11 pontos (REGALBUTO e ROBLES, 2004). O método consiste em colocar 50 mL de soluções aquosas de NaCl 0,01 mol L⁻¹, preparadas sob diferentes valores de pH inicial, na faixa de 2 a 12, em contato com 50 mg do carvão ativado e mantidos em contato durante 24 h sob agitação controlada e temperatura de 30°C em mesa agitadora orbital tipo *shaker*. Após as 24 horas de contato das soluções como adsorvente mediu-se os valores pH de equilíbrio e com isto traçou-se um gráfico pela variação de pH (Δ pH) *versus* pH inicial, definindo o ponto de carga zero.

4.3.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A determinação dos grupos funcionais presentes no carvão ativado foi feita por meio da espectroscopia de absorção na região do infravermelho da escama *in natura* e do carvão ativo antes e depois da adsorção. As amostras foram pastilhadas com brometo de potássio (KBr) e misturadas até ocorrer a formação de um fino filme. A análise foi realizada em um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (PerkinElmer – Frontier), que operou na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹, com resolução de 4,0 cm⁻¹.

4.3.3 Análise termogravimétrica (TGA)

O comportamento da degradação térmica da matéria-prima foi avaliado por meio de análises termogravimétricas realizada em um equipamento TG-DTG (PERKIN-ELMER, STA-600). Aproximadamente 10 mg de cada amostra foram colocados em um porta-amostra de porcelana, e então aquecidos de 30°C à 900°C. A taxa de aquecimento usada foi 10°C min⁻¹, e

o gás de arraste sob uma vazão volumétrica de 20 mL min⁻¹. O gás de arraste utilizado na análise termogravimétrica foi para a escama *in natura* - atmosfera inerte (N₂) e atmosfera oxidativa (ar sintético), e para a escama *in natura* pré-carbonizada - atmosfera inerte (N₂).

4.4 Caracterização da molécula do 2,4-D (Simulações de dinâmica molecular)

As propriedades estruturais (geometria molecular) e cálculo de especiação e solubilidade foram realizados por meio de simulações de dinâmica molecular no *Software Marvin 17.28* (CHEMAXON, 2017).

4.5 Experimentos de adsorção

Os experimentos de adsorção foram conduzidos em sistema batelada, com os dois carvões produzidos (CAIN, CAPC), bem como da escama *in natura* (ESIN) e nos pHs 2; 4; 6,5 e 10, em frascos Erlenmeyer de 250 mL contendo 20 mL de solução de 2,4-D, nos quais adicionou-se 20 mg dos carvões ativados. Todos os ensaios foram mantidos sob agitação e temperatura controladas em mesa orbital agitadora tipo *shaker*, durante um período de 24 horas. Posteriormente, uma alíquota da solução de 2,4-D foi retirada para determinação da concentração final da solução por espectrofotometria UV-VIS (Genesys 10UV, Scanning), no comprimento de máxima absorção de luz ultravioleta característico do agrotóxico ($\lambda = 280$ nm). Para isto, elaborou-se uma varredura em diferentes concentrações e conseqüentemente uma curva de calibração relacionando absorvância e concentração, empregando a diluição necessária para permanecer dentro da região de linearidade da Lei de Lambert-Beer. Para o cálculo a quantidade de 2,4-D adsorvida empregou-se o balanço de massa, expresso pela Equação (4).

$$q = \frac{V(C_0 - C)}{m} \quad (4)$$

Em que:

q - quantidade de soluto adsorvida pelo adsorvente (mg/g);

C_0 e C_e - concentrações iniciais e finais de soluto em solução (mg/L);

V - volume da solução (L);

m - massa do adsorvente utilizada em cada ensaio (g).

4.6 Cinética de adsorção

Após a definição da melhor condição de pH inicial e o melhor carvão, realizou-se os experimentos da cinética de adsorção, também conduzidos em sistema batelada, em diferentes concentrações iniciais de 2,4-D (5; 10; 20; 30 e 50 mg L⁻¹), para a obtenção do tempo de equilíbrio. No levantamento de dados experimentais de cinética de adsorção também realizou-se em três diferentes temperaturas (30, 40 e 50°C), visando à obtenção dos parâmetros termodinâmicos do processo adsorptivo, especificamente o calor de sorção (ΔH_{ads}). Calculou-se a quantidade de 2,4-D adsorvida pelo carvão ativado conforme a Equação (4). Durante os experimentos cinéticos amostras eram periodicamente coletadas em tempos predeterminados (5 min, 10 min, 15 min, 30 min, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 5 h, 6 h, 8 h, 11 h, 12 h, 22 h, 23 h e 24 h), e posteriormente submetidas à leitura UV-Vis para determinação das concentrações remanescentes na fase líquida.

4.7 Equilíbrio de Adsorção

Obteve-se os dados de equilíbrio a partir dos experimentos cinéticos sob diferentes concentrações, possibilitando analisar o tempo de equilíbrio do processo em cada condição experimental, bem como o comportamento das isotermas de adsorção, as quais foram interpretadas de acordo com os dados experimentais, com o auxílio do *software* Origin.

4.8 Parâmetros termodinâmicos

Para a avaliação do caráter termodinâmico do processo, em termos da dependência da temperatura (*i.e.* endo ou exotérmico), assim como a natureza das energias associadas à interação adsorbato-adsorvente (quimissorção ou fisissorção), determinou-se o calor de sorção (ΔH_{ads}) a partir dos dados de equilíbrio de adsorção em diferentes temperaturas. Para isto, empregou-se a Lei de Henry, a qual descreve a relação de equilíbrio entre as fases sólida e fluida na hipótese de diluição infinita, tendo em vista que a determinação dos parâmetros termodinâmicos, apresenta uma precisão confiável caso as moléculas sejam neutras e o sistema seja diluído. Caso contrário, a determinação dos parâmetros termodinâmicos à partir de constantes de equilíbrio advindas das isotermas apresenta desvios significativos devido ao fato da não consideração do coeficiente de atividade e da força iônica do meio (Liu, 2009; Scheufile et al., 2016).

Neste sentido, tendo em vista que a Lei de Henry é uma simplificação de isotermas mais gerais, válida apenas para sistema diluídos, é possível obter o parâmetro da constante de Henry (K_H) a partir dos parâmetros obtidos das isotermas, desde que considere-se a hipótese da diluição infinita (*i.e.* $C_e \rightarrow 0$). Esta metodologia foi empregada por Blanco et al. (2017), na qual determinou-se a constante de Henry (K_H) a partir relação de equilíbrio entre as concentrações de adsorbato na fase sólida e líquida, conforme a Equação 5.

$$K_H = \lim_{C_e \rightarrow 0} \left(\frac{q_e}{C_e} \right) \quad (5)$$

Desta forma, seguindo a metodologia empregada por Blanco, et al., (2017), a constante de Henry (K_H) pode ser encontrada aplicando a definição da Isoterma de Langmuir (Equação 1), a qual se reduz à Lei de Henry para sistemas diluídos resultando na Equação 6.

$$K_H = \lim_{C_e \rightarrow 0} \left(\frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \frac{1}{C_e} \right) = q_{max} K_L \quad (6)$$

Em que:

q_{max} – capacidade máxima de adsorção (mg/g);

K_L – constante de afinidade de adsorção (L/g);

C_e – Concentração do adsorbato no equilíbrio na fase líquida (mg/L).

De maneira similar, empregou-se neste trabalho o mesmo procedimento, porém considerando-se os parâmetros estimados pela isoterma BET para a determinação da constante de Henry. A isoterma BET, assim como a de Langmuir, é uma isoterma fenomenológica, no entanto esta considera a possibilidade de adsorção em multicamadas além da adsorção na monocamada (*i.e.* superfície do adsorvente). Desta forma, a isoterma de BET é mais abrangente, de forma que, caso não haja adsorção em multicamadas, esta se reduz à isoterma de Langmuir. Neste sentido, assim como a isoterma de Langmuir se reduz à Lei de Henry, para sistemas diluídos a isoterma de BET também se reduz à Lei de Henry. Desta forma, empregando-se à isoterma BET a hipótese de diluição infinita, obtêm-se a Equação 7.

$$K_H = \lim_{C_e \rightarrow 0} \left(\frac{q_m K_S C_e}{(1 - K_L C_e)(1 + (K_S - K_L) C_e)} \frac{1}{C_e} \right) = q_m K_S \quad (7)$$

Em que:

q_m – capacidade de adsorção associado à saturação da monocamada (mg/g);

K_L – constante de afinidade de adsorção na multicamanda (L/g);

K_S – constante de afinidade de adsorção na monocamada (L/g);

C_e – Concentração do adsorbato no equilíbrio na fase líquida (mg/L).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Serão apresentados primeiramente as caracterizações - análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), e o ponto de carga zero (pH_{pcz}) será apresentado posteriormente na seção 5.4, seguido do teste preliminar de adsorção, cinética, equilíbrio e termodinâmica de adsorção.

5.1 Caracterização dos carvões ativados

5.1.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

Considerando os carvões ativados produzidos, sendo eles um com o processo de pré-carbonização em ar (carvão ativo pré-carbonizado: CAPC) e outro apenas com a atmosfera em N_2 (carvão ativo da escama *in natura*: CAIN). Desta forma, a produção dos carvões, para o CAPC obteve-se um rendimento de 52,4% na pré-carbonização e de 73,04% após a ativação em atmosfera inerte, totalizando um rendimento global – *i.e.* após ambas etapas – de 38,27%. Já para o CAIN o rendimento foi consideravelmente menor, 23,54%. Estes valores podem ser interpretados juntamente com a análise de TGA, no qual conseguimos visualizar a perda de massa relacionada com o aumento da temperatura, Figuras 6a, 6b e 6c. Observa-se que o rendimento da escama sob atmosfera inerte (N_2 – Figura 6a) foi consideravelmente superior ao rendimento da escama sob atmosfera oxidativa (ar sintético – Figura 6b), comportamento já esperado tendo em vista que as reações de combustão são inibidas em atmosfera inerte, de forma que a biomassa sofre outros tipos de reações de degradação térmica mais amenas. Além disso, observou-se, nos resultados de TGA para a escama pré-carbonizada, um rendimento elevado (\approx 60-70%), condizente com os resultados obtidos na produção dos carvões.

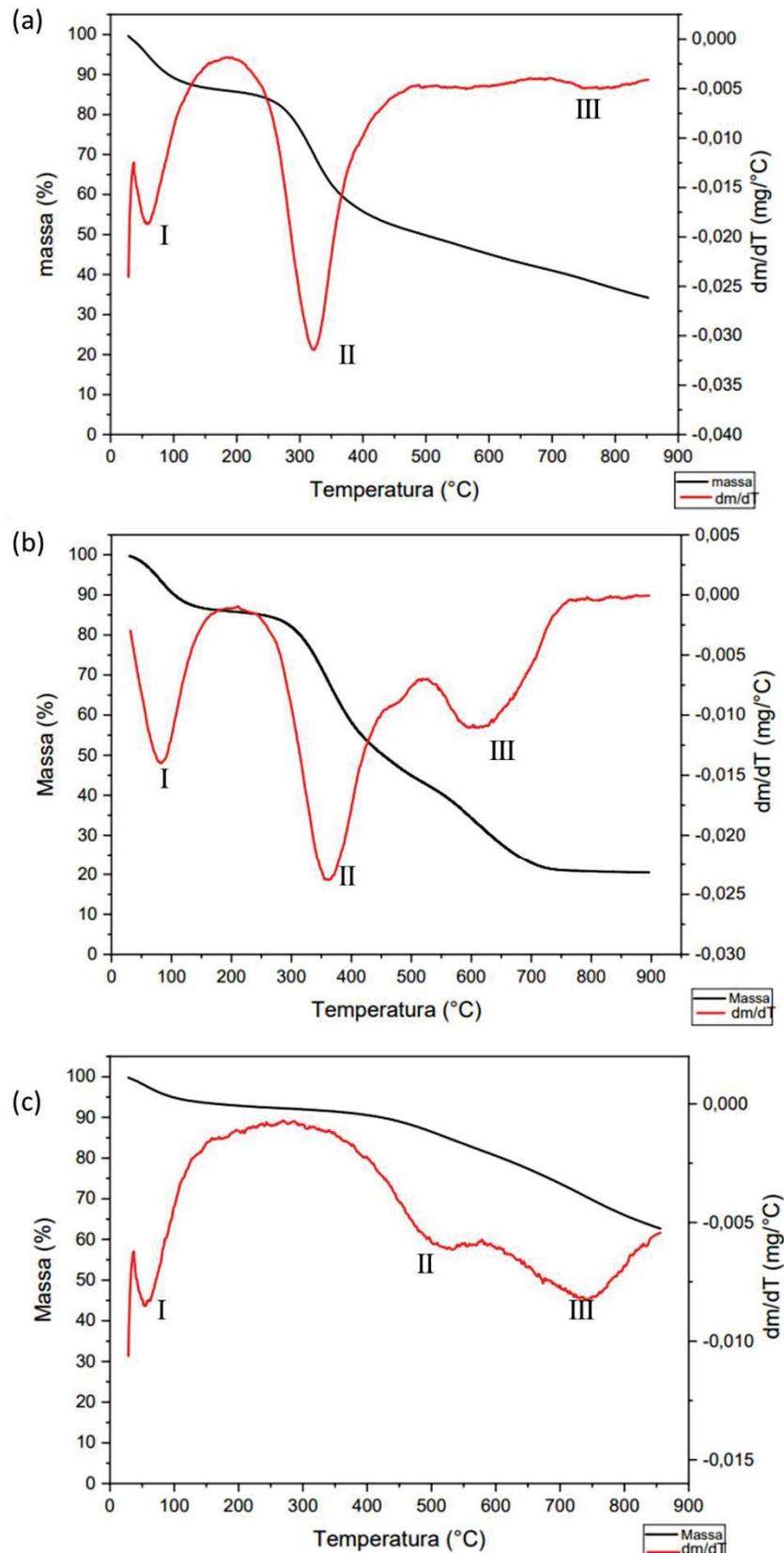
A partir dos dados de termogravimetria, realizando-se a derivada, obteve-se os perfis DTG, os quais permitem visualizar diferentes regiões de perda de massa associados à degradação térmica do material (“eventos térmicos”). Desta forma, analisando-se os resultados de DTG de forma geral, verifica-se na região I, uma queda de massa que está relacionada com perda de água do material, apresentando uma temperatura em torno de 100°C, já na região II pode-se associar a decomposição de proteínas do colágeno, e na região III a perda de massa resultante da carbonização da matéria orgânica (600 à 800°C). A massa residual, provavelmente, corresponde à fase inorgânica da escama, majoritariamente composta por hidroxiapatita (FERRUZZI, 2017). Pode-se observar também que sob atmosfera inerte (N_2) a

região III é pouco expressiva, isso porque boa parte da matéria orgânica não é degradada em atmosfera inerte, ao contrário da atmosfera oxidativa onde praticamente toda matéria orgânica entra em combustão, resultando apenas a fração inorgânica. De acordo com o aumento da temperatura observar-se a perda de massa em cada região de, 6,4% (82°C), 25,3% (362°C) e 34,7% (605°C) para a escama em ar; 5,3% (58°C), 23% (320°C) e 34,3% (780°C) para escama em N₂, e para o pré-carbonizado em atmosfera inerte 2,2% (54°C), 13,1% (530°C) e 14% (740°C). As temperaturas apresentadas são o pico de temperatura máxima em cada região.

Com base nestes dados é notório a causa do rendimento do CAPC ter sido maior, devido a utilização da carbonização primeiramente em atmosfera oxidativa e posteriormente inerte, sendo que o pré-carbonizado apresenta uma perda consideravelmente menor em N₂ (37%), ao contrário da escama *in natura* em N₂ que perde até o fim do processo 65% em massa. Nota-se, também, que a região II corresponde ao local de maior perda de massa para a escama *in natura*, tanto em atmosfera inerte quanto em ar, já para o pré-carbonizado (em N₂) as regiões II e III apresentaram perdas aproximadamente iguais, isso acontece devido ao pré-carbonizado ter ficado por 3h a 330°C em ar, fazendo com que liberasse todos os componentes voláteis.

O estudo realizado por SANKAR, et al., (2007), apresentou perda de massa de 15,5%, 51,1% e 33,5% nas regiões I, II e III, respectivamente. Essa diferença pode estar relacionada à espécie de peixe, sendo o estudo deste autor com a espécie *Lates calcarifer* (popularmente conhecido como Barramundi). Já, Ferruzi (2017), estudando processos de calcinação de escama de tilápia, obtiveram uma perda de 8% (30 a 170°C), 30% (250 a 370°C) e 22% (370 a 650°C), para as regiões I, II e III, se aproximando mais do visto neste trabalho.

Figura 6 - Análise termogravimétrica (a) Escama – atmosfera N₂ (b) Escama – Atmosfera ar sintético e (c) pré-carbonizado – atmosfera N₂.

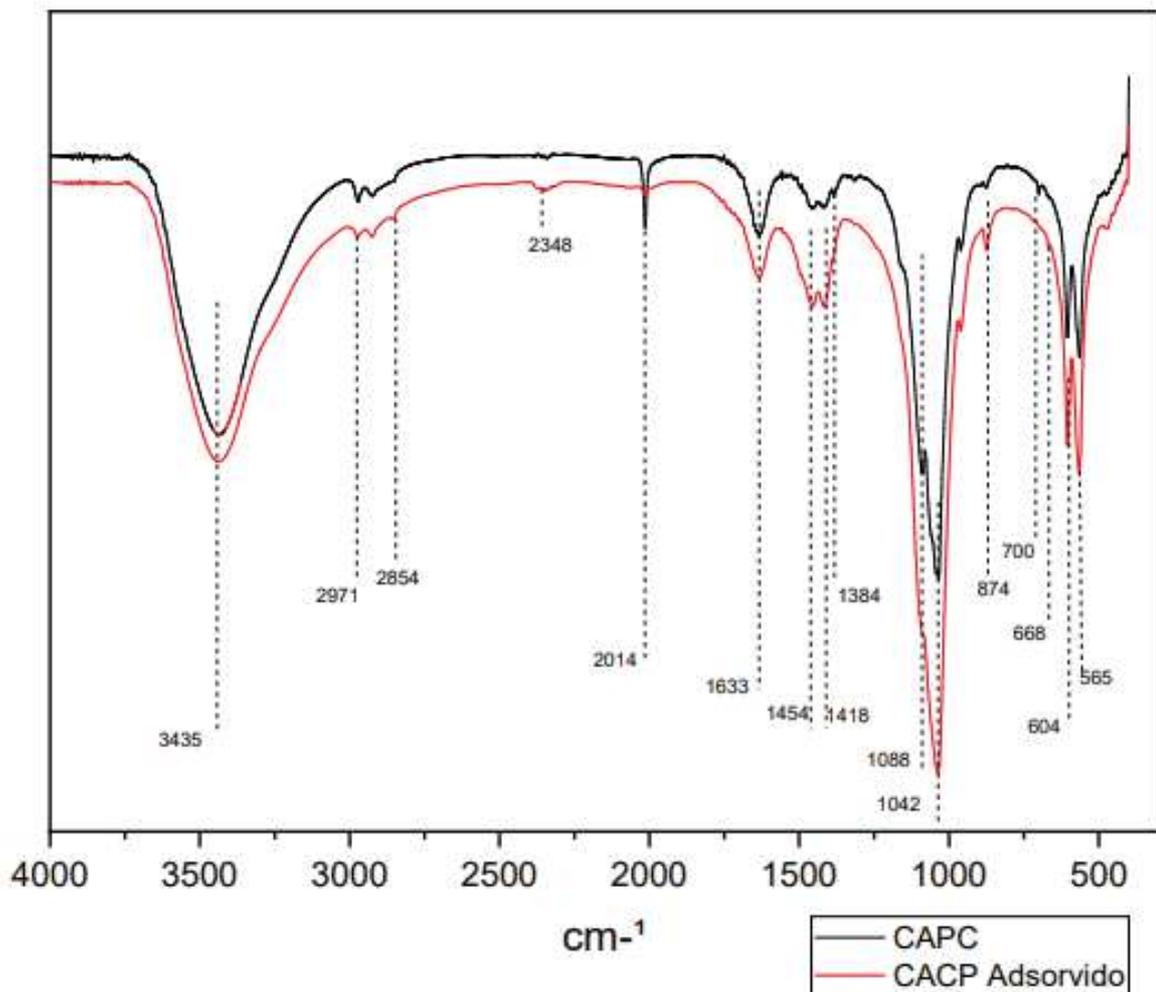


Fonte: O Autor (2019).

5.1.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Realizou-se a espectroscopia de infravermelho do CAPC antes e depois da adsorção, conforme a Figura 7, a fim de caracterizar quimicamente o carvão ativado (identificar os grupos funcionais na superfície do carvão), bem como investigar as possíveis interações moleculares envolvidas no processo de adsorção.

Figura 7 - Espectroscopia de infravermelho do CAPC antes e depois do processo de adsorção.



Fonte: O Autor (2019).

Na Tabela 3 está representado o resumo dos possíveis grupos funcionais identificados nos espectros. Primeiramente, observa-se uma banda intensa e larga em 3435 cm^{-1} que está relacionada à O-H e/ou amidas associadas as estruturas de aminoácidos (colágeno). Em 2014 cm^{-1} têm-se ligações P-H associadas à estrutura de apatitas (e.g. hidroxiapatita), nota-se que

após o processo de adsorção esta banda diminui quase que inteiramente, isso provavelmente se deve a sua lixiviação para o meio aquoso, tal comportamento já foi reportado na literatura (RIBEIRO et al., 2015); já a banda em 1633 cm^{-1} pode ser correspondente à C=C, C=O, amidas, carbonatos e a água absorvida.

Nota-se que após a adsorção as bandas 1454 e 1418 cm^{-1} ficaram mais intensas indicando, desse modo, tal modificação de intensidade de bandas pode ser um indicativo de um possível sítio ativo onde ocorreram interações entre o adsorbato e o adsorvente. Estas bandas estão relacionadas à grupos funcionais como: amidas primárias, grupos carbonatos, C-N do colágeno, COO- (ácido carboxílico) e deformação CH. Desta forma, considerando-se a presença destes grupos funcionais na superfície, bem como os grupos funcionais presentes na molécula do 2,4-D, acredita-se que as interações adsorbato-adsorvente podem estar ocorrendo via ponte de hidrogênio, principalmente entre os grupos amida do colágeno com o carboxilato no 2,4-D (tendo em vista que esta é a espécie majoritária no pH 6,5) (YANG, YAN, *et al.*, 2007).

Em 1088 cm^{-1} ocorre uma diminuição da banda que pode estar associada a lixiviação do fosfato para o meio aquoso. Já as bandas em 1042 , 874 , 700 , 668 , 604 e 585 cm^{-1} podem ser associadas aos seguintes grupos funcionais C-O, C-C, C-OH, C-O-C, éter aromático, carbonato da hidroxiapatita, N-H, além de vibrações de flexão fora do plano CH, deformação do anel fenil, ligações com cloro, amidas e halogênios.

Tabela 3 - Resumo das bandas de adsorção de IR e os grupos funcionais associados observados para o CAPC.

cm⁻¹	Grupamento	Referências
3435	O-H, amidas	(SUN, et al., 2004)
2971-2854	C-H	(YANG, et al., 2007)
2014	P-H	(AMORNASKCHAI, 2015)
1633	Água absorvida, C=O, C=C, Amida, carbonato	(SUN, et al., 2004), (NADEEM, ANSARI e KHALID, 2007) (YANG, et al., 2007), (RIBEIRO, et al., 2018)
1454	Amidas I, Grupos carbonatos, C-N	(RIBEIRO, et al., 2018)
1384	Deformação C-H e N-H	(MOVASAGHI, REHMAN e REHMAN, 2008)
1418	Íons carbonato, COO ⁻ Acido carboxílico, Deformação CH,	(MOVASAGHI, REHMAN e REHMAN, 2008)
1088	Fosfato	(MOVASAGHI, REHMAN e REHMAN, 2008), (RIBEIRO, et al., 2018)
1042	C-O, C-C, C-OH, C-O-C Éter aromático (anel-O- CH2)	(SUN, et al., 2004) (LORDELLO, 2017)
874	CO ₃ ²⁻	(RIBEIRO, et al., 2018)
700	N-H	(SMIDT e MEISSL, 2006)
668	Vibrações de flexão fora do plano CH	(MOVASAGHI, REHMAN e REHMAN, 2008)
604-565	Deformação do anel fenil, ligações com cloro, amidas, halogênios	(MOVASAGHI, REHMAN e REHMAN, 2008), (LORDELLO, 2017)

Fonte: O Autor (2019).

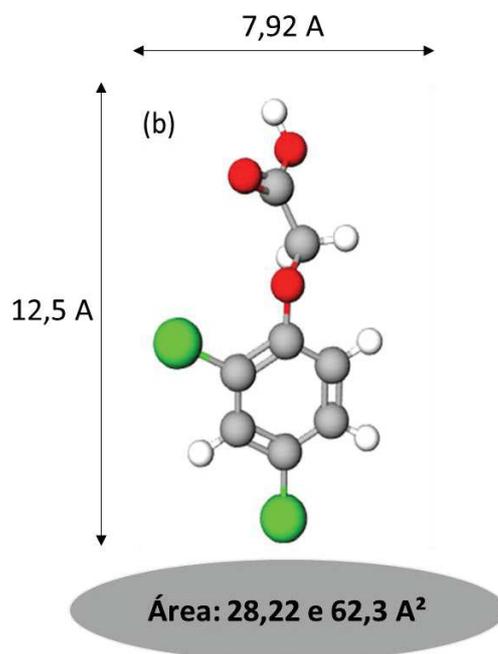
5.2 Caracterização da molécula do 2,4-D (Simulações de dinâmica molecular)

Empregando simulações de dinâmica molecular, determinou-se parâmetros geométricos da molécula do 2,4-D, estimou-se a solubilidade da molécula (Figura 9) e o diagrama de especiação (e cargas moleculares) em função do pH (Figura 12).

Desta forma, a partir das simulações, obteve-se os parâmetros geométricos da molécula: mínima e máxima área de projeção molecular (28,22 e 62,30 Å², respectivamente), assim como os diâmetros moleculares: 7,92 Å (mínimo) e 12,5 Å (máximo), Figura 8.

A dimensões moleculares são importantes, pois no caso de moléculas orgânicas, tais dimensões não são negligenciáveis, podendo haver efeitos de impedimento estérico caso o diâmetro dos poros dos carvões apresente dimensões similares às da molécula do adsorbato (Hadi et al., 2015). Tais efeitos, impactam nos mecanismos difusivos de transferência de massa e, conseqüentemente, na cinética do processo de adsorção.

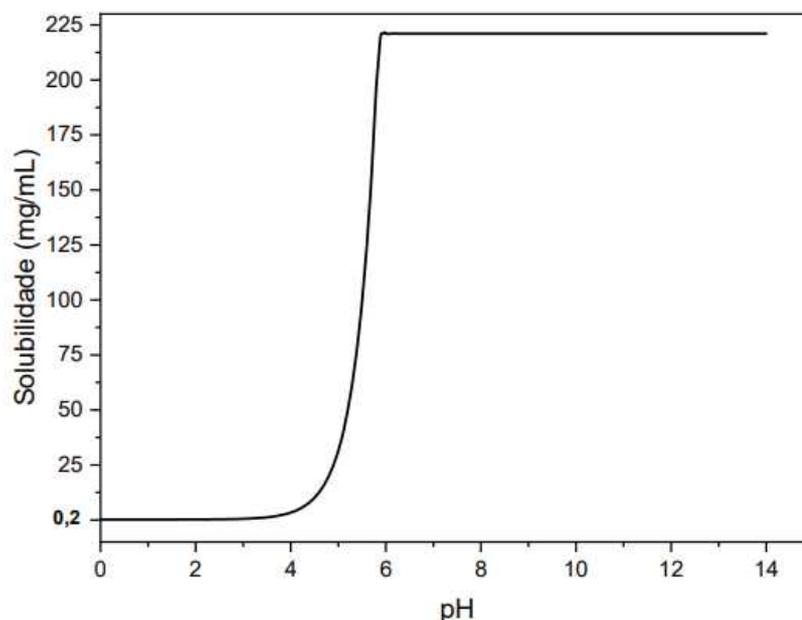
Figura 8 - Dimensões moleculares do 2,4-D.



Fonte: O Autor (2019).

Para avaliar a solubilidade do 2,4-D em água, sob diferentes condições de pH, obtiveram-se os perfis de solubilidade pelas simulações de dinâmica molecular, conforme apresentado na Figura 9. É possível notar que a solubilidade aumenta significativamente com a elevação do pH, o que pode ser explicado pela dissociação da molécula em espécies de caráter aniônico (vide Figura 12), as quais possuem maior solubilidade em água, conforme mencionado no item 3.1.2.

Figura 9 - Perfil de solubilidade da molécula do herbicida 2,4-D em função do pH do meio (Simulações de dinâmica molecular).



Fonte: O Autor (2019).

Verificando-se que o 2,4-D possui uma alta solubilidade em água pode-se determinar a região de trabalho para estabelecer a metodologia analítica, uma vez que, abaixo de pH 4 a solubilidade fica em torno de 0,2 mg/mL e acima de pH 6 \approx 215 mg/mL.

5.3 Estabelecimento de metodologia analítica

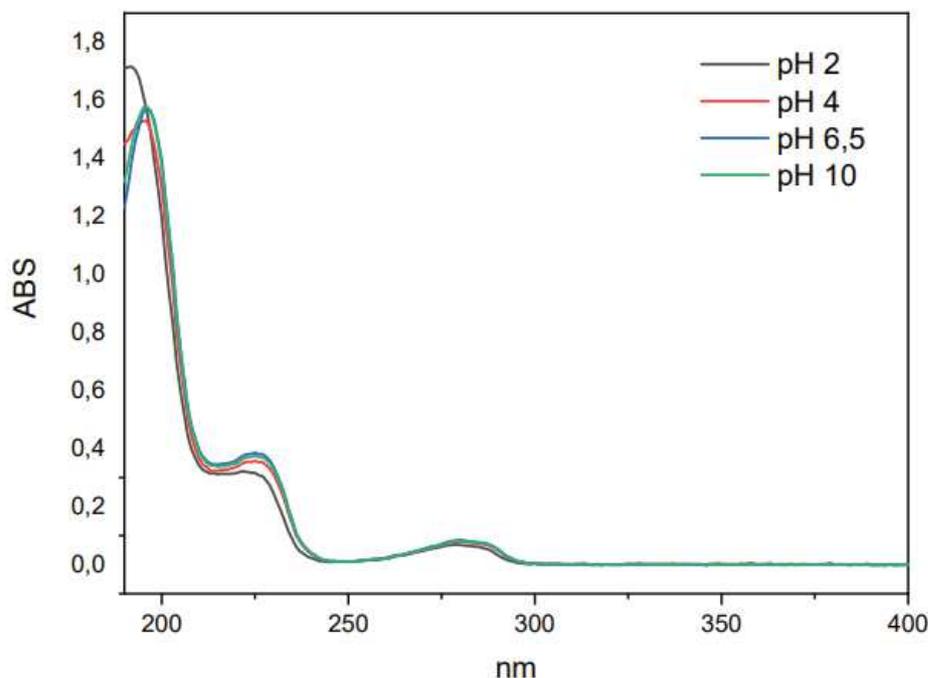
Além das simulações de dinâmica molecular, visando estabelecer uma metodologia analítica de quantificação do 2,4-D por espectrofotometria UV-Vis, foram realizadas varreduras (espectrofotometria de absorção molecular na região do UV) das soluções em diferentes concentrações e condições de pH (Apêndice A) a fim de analisar o perfil de absorção do 2,4-D no espectrofotômetro e sua dependência com o pH, e assim, obter-se as curvas de calibração para quantificação do 2,4-D.

Na Figura 10, apresenta-se a varredura em 10 mg L^{-1} nos pHs avaliados, na qual verificam-se três picos de absorção em torno de 190 nm, 224 nm e 280 nm, como pode-se observar mesmo apresentando semelhantes varreduras estas tem pequenas variações de acordo com o pH e, a região em 280 nm é a qual mais se assemelham. Desta forma, as análises de quantificação do 2,4-D foram realizadas no comprimento de onda de 280 nm.

Além disso, nota-se que apesar de terem a mesma concentração denotam pequenas distinções. Deste modo, para a quantificação do 2,4-D, considerou-se diferentes curvas de

calibração para cada pH de trabalho obtidos em $\lambda = 280 \text{ nm}$, senso estas: pH 2: $y = 0,0065x - 0,0011$, pH 4: $y = 0,0071x + 0,0029$, pH 6,5: $y = 0,0064x - 0,0016$ e pH 10: $y = 0,0075x - 0,0041$. Os gráficos correspondentes a cada curva encontram-se no Apêndice B.

Figura 10 - Varredura de solução de 2,4-D a 10 mg L^{-1} em diferentes pHs.



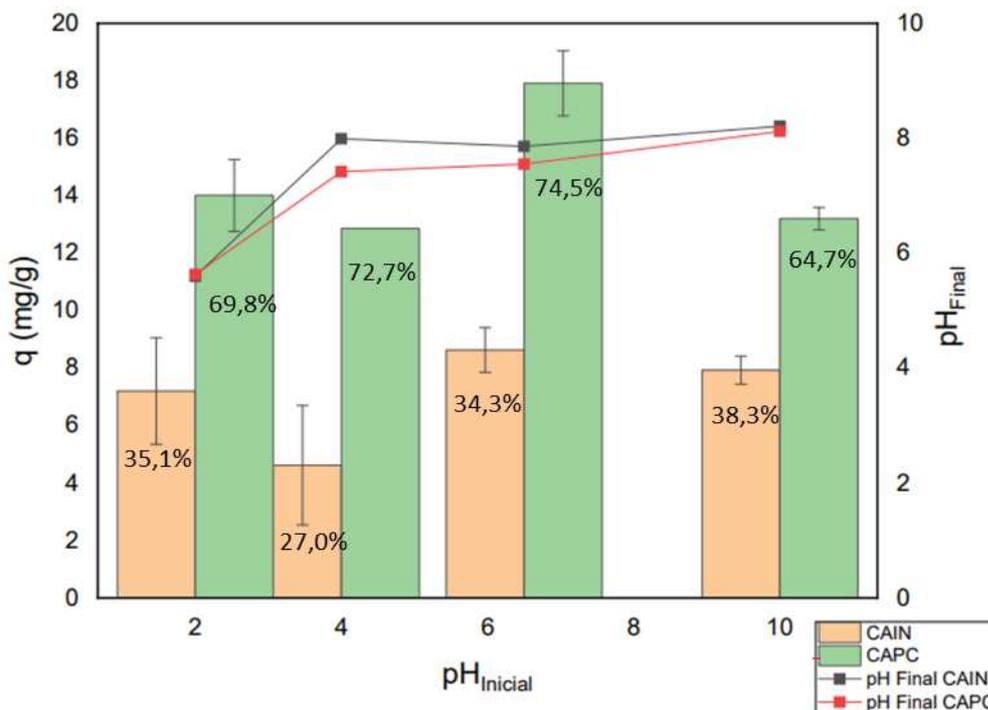
Fonte: O Autor (2019).

5.4 Teste preliminar de adsorção (Efeitos dos tipos de carvão e pH inicial)

Inicialmente, realizou-se um teste preliminar de adsorção com os carvões produzidos afim de selecionar qual apresentava maior capacidade de adsorção do 2,4-D, na Figura 11 estão expressos os resultados. Como observado, o CAPC desempenhou melhor resultado em relação ao CAIN, este resultado provavelmente se deve ao processo de produção onde ocorre a formação da estrutura porosa do carvão e a perda de massa devido à decomposição do material. Desta forma, tendo em vista que o CAIN apresentou uma elevada degradação térmica (vide análises TGA – Figura 6, Seção 5.1.1), resultando majoritariamente na fração inorgânica das escamas, as quais apresentam uma baixa porosidade.

Além disso, para fins de comparação, também se testou a escama *in natura* e o material somente pré-carbonizado como adsorventes (dados não apresentados), no entanto, não apresentaram nenhum potencial de remoção do 2,4-D.

Figura 11 - Teste de adsorção do CAPC e CAIN em função do pH.
(Condições: $T = 30^{\circ}\text{C}$, $\omega = 150 \text{ rpm}$, $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$).



Fonte: O Autor (2019).

Avaliando-se a Figura 11, verifica-se que a melhor condição de pH para o processo de adsorção foi em 6,5, $q \approx 19 \text{ mg/g}$ (74,5%), este comportamento está relacionado às interações eletrostáticas entre a molécula do 2,4-D e a superfície do carvão ativado, tendo em vista que tanto a carga da molécula é influenciada devido à sua especiação para cada condição de pH, quanto o carvão ativado tende à apresentar diferentes cargas residuais superficiais, também devido à especiação dos grupos funcionais superficiais frente aos diferentes valores pH do meio. Desta forma, devido à relação entre a especiação e ponto isoelétrico da molécula do herbicida com o ponto de carga zero (pH_{pcz}) do carvão, os quais podem ser visualizados na Figura 12, as interações eletrostáticas de atração ou repulsão podem favorecer ou desfavorecer a adsorção do 2,4-D em cada condição de pH. Apesar disso, observa-se o CAPC apresentou capacidade de adsorção em todas as condições de pH do meio, o que indica que outras interações moleculares podem também contribuir para o processo de adsorção (*e.g.* ligações de H).

Na Figura 12 são apresentados conjuntamente os resultados obtidos pela análise de ponto de carga zero (pH_{pcz}) do CAPC, bem como as simulações de especiação da molécula do 2,4-D, incluindo a carga molecular, em função do pH do meio.

Analisando-se os dados do pH_{pcz} , verificou-se um valor igual à 7,5 (Figura 12), indicando que, quando o carvão se encontra em contato com um meio neste pH, a superfície do carvão é neutra. Além disso, verifica-se que abaixo desse pH o carvão pode começar a apresentar uma carga superficial positiva aumentando essa característica conforme o pH diminui, e já acima do pH 7,5 o carvão apresenta cargas superficiais negativas sendo mais evidentes acima do pH 10 (AL-DEGS et al., 2008).

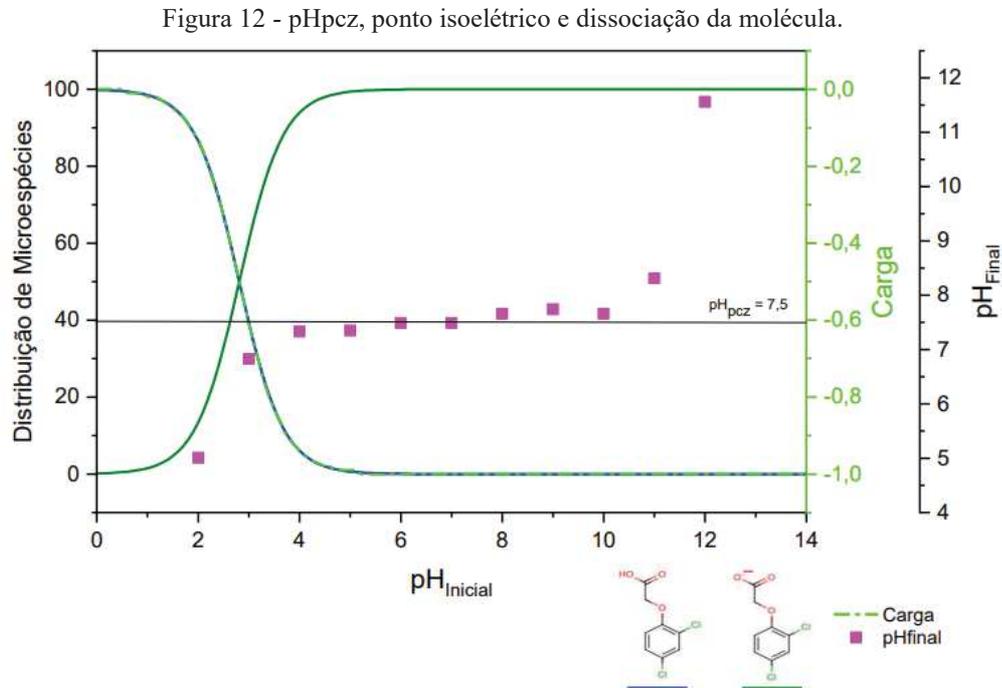
O pH_{pcz} é o ponto onde o carvão apresenta carga nula, ou seja, sua superfície se encontra neutra. Na pesquisa de (RIBEIRO, 2014) o valor do pH_{pcz} para a escama de peixe (Tilápia) *in natura* foi de 7,64. Já para (OLIVEIRA, 2009) e (CORTES, 2010) foi de 6,9, para escamas do peixe Piau. Diante disso, pode-se dizer que esses valores de pH_{pcz} são característicos devido à composição química das escamas, e a pequena variação deve-se a preparação do carvão e a espécie do peixe.

Analisando-se os perfis de carga e especiação verifica-se que acima do pH 4, a molécula do 2,4-D passa a apresentar cargas negativas ($pK_a \approx 2,8$). Por outro lado, em valores de pH inferiores, a molécula encontra-se como não dissociada, sendo que no pH 2 a maior parte das moléculas é neutra.

Desta forma, comparando-se os resultados de adsorção (Figura 11), o qual foi analisado em 4 diferentes pHs, com os resultados de especiação apresentados na Figura 12 é possível estabelecer uma relação com o potencial de adsorção. Para valores de pH abaixo de 4 as moléculas do 2,4-D encontram-se majoritariamente neutras enquanto a superfície do carvão com carga residual positiva ($pH < pH_{pcz}$). Para valores de pH muito alcalinos ($pH = 10$) as moléculas de 2,4-D encontram-se com caráter aniônico (forma dissociada) ao passo que para o carvão apresenta carga também negativa, desta forma uma repulsão eletrostática irá ocorrer, explicando a redução da capacidade de adsorção no pH 10 (vide Figura 11). Já para valores de pH próximos à neutralidade verifica-se que a superfície do carvão apresenta carga residual neutra e o adsorbato com caráter negativo. Em tal condição não ocorrem repulsões eletrostáticas, portanto, a adsorção do herbicida é favorecida.

Desta forma, com base nos resultados de adsorção, bem como de interpretação entre as cargas características das moléculas de 2,4-D, bem como da carga residual do carvão em cada condição de pH, optou-se por realizar os experimentos de cinética e equilíbrio de adsorção no pH 6,5, que foi mais favorável para a adsorção do 2,4-D. Além disso, tal resultado traz uma vantagem prática, tendo em vista que valores próximos à neutralidade são comumente encontrados nos corpos hídricos. Deve-se ressaltar ainda que o CAPC apresenta uma larga faixa

de pH com potencial de adsorção, o que proporciona a este adsorvente uma versatilidade de operação em função desta variável.

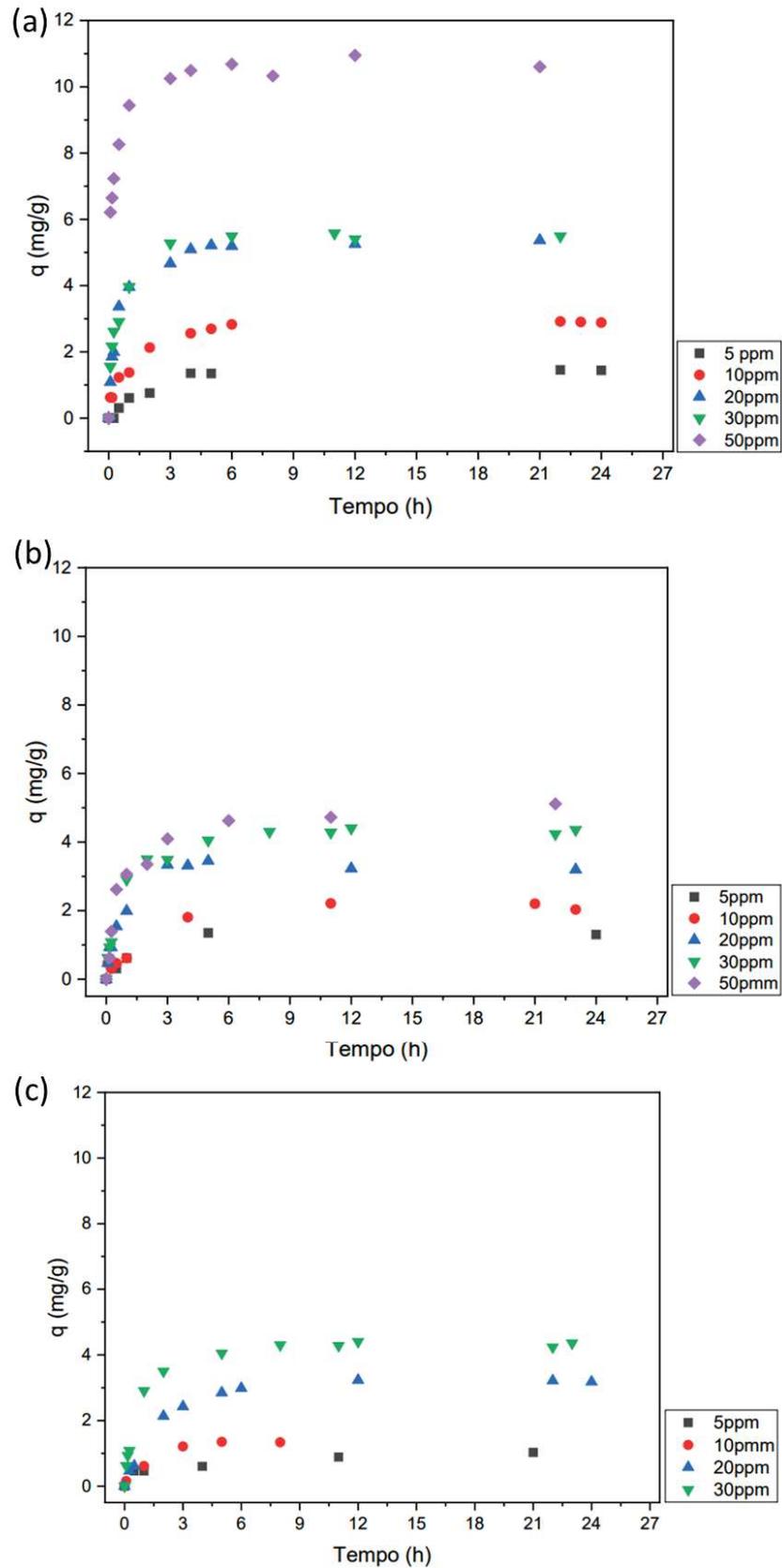


Fonte: O Autor (2019).

5.5 Cinética de adsorção

Na Figura 13 estão apresentados os resultados da cinética de adsorção do 2,4-D pelo CAPC para as diferentes temperaturas avaliadas (30, 40 e 50 °C) nas diferentes concentrações iniciais. Não se estudou em temperaturas menores devidos as condições dos equipamentos disponíveis. Observou-se que para as temperaturas de 40 e 50°C o tempo de equilíbrio ocorreu entre 10 a 12 h, já para 30°C o equilíbrio ocorreu aproximadamente em 6 h, indicando um uma cinética favorável. Além disso, na temperatura de 30°C obteve-se as maiores capacidades de adsorção ($q = 11,49$ mg/g), em que o processo é favorecido em baixas temperaturas, caracterizando o processo como exotérmico. Nota-se também que com a elevação da concentração a capacidade de adsorção aumentou. Isso ocorre devido a relação força-motriz que aumenta conforme a concentração (KOERICH, 2016).

Figura 13 - Dados experimentais de cinética de adsorção do 2,4-D pelo CAPC nas temperaturas de: (a) 30°C, (b) 40°C e (c) 50°C. (Condições: $T = 30^\circ\text{C}$, $\omega = 150 \text{ rpm}$, $\text{pH } 6,5$).



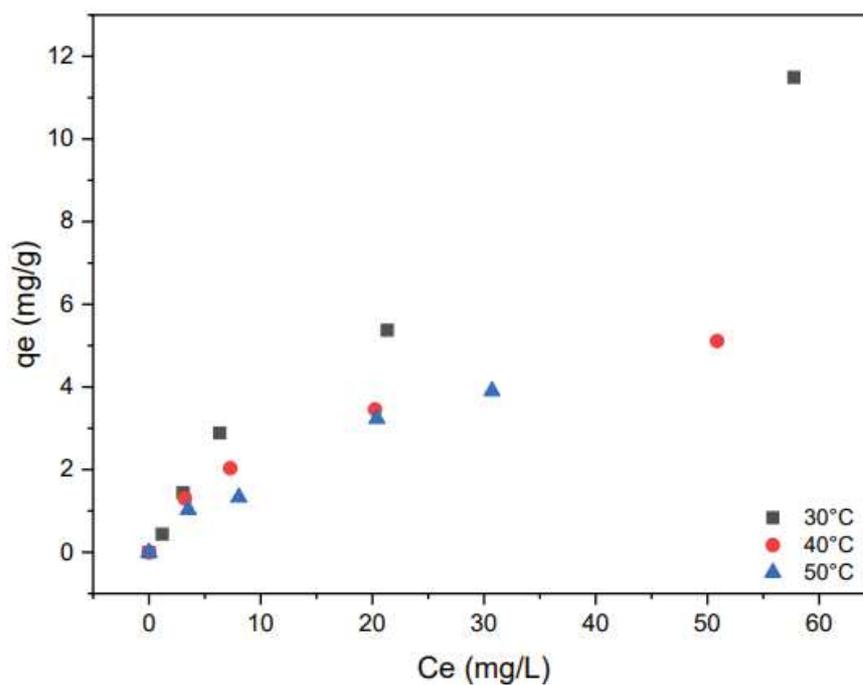
Fonte: O Autor (2019).

Na Figura 13c, não são apresentados os resultados da cinética na concentração de 50 ppm (em 50°C), a qual demonstrou um comportamento anômalo, se encontrando a capacidade de adsorção em torno de 2 mg/g, esse valor pode estar relacionado a erros experimentais que pode estar associado ao desfavorecimento da adsorção nessa temperatura. De modo geral, a maior capacidade de adsorção foi em 30°C ($q = 11,49$ mg/g no pH 6,5). Já em pesquisas para remoção de 2,4-D utilizando de carvão ativo granular comercial tem-se uma capacidade $q = 15,1$ mg/g utilizando solução de água ultrapura e diminuindo para $q = 7,43$ mg/g quando utilizou-se água apenas filtrada, as soluções encontravam-se em pH 6,5 (COELHO e DO ROZÁRIO, 2019), se assemelhando ao sistema em que foi trabalhado. E com carvão ativo a partir de *Bamboo*, $q = 274,70$ mg/g, $\text{pH}_{\text{pcz}} 2,41$ (SANTANA, et al., 2017), apresentando um caráter mais ácido podendo causar uma maior atração com o herbicida que se apresenta positivo em pHs baixos, as cargas opostas favorecem a adsorção. Não se encontrou artigos com carvão ativado de escama de peixe para remoção de outros agrotóxicos para comparações. A variação de capacidade de adsorção se deve ao material precursor do carvão, o modo de preparo, a afinidade adsorvente-adsorbato, mas principalmente devido à concentração inicial, na qual valores muito baixos foram utilizados neste trabalho. De forma que a força motriz para transferência de massa é baixa. De qualquer forma, verifica-se que o carvão apresenta afinidade com o 2,4-D, mesmo em baixas concentrações. É importante mencionar que os sistemas contaminados com agrotóxicos costumam apresentar concentrações de ordens muito inferiores (até ppb).

5.6 Equilíbrio de adsorção e parâmetros termodinâmicos

A partir da obtenção dos dados cinéticos, com o tempo de equilíbrio atingido, é possível obter a relação de equilíbrio por meio dos dados de C_e versus q_e (Figura 14), podendo observar-se, então, o comportamento da isoterma de adsorção, a qual se caracteriza como um perfil de isoterma favorável. Pela Figura 14, é possível também verificar o favorecimento do processo de adsorção para as menores temperaturas.

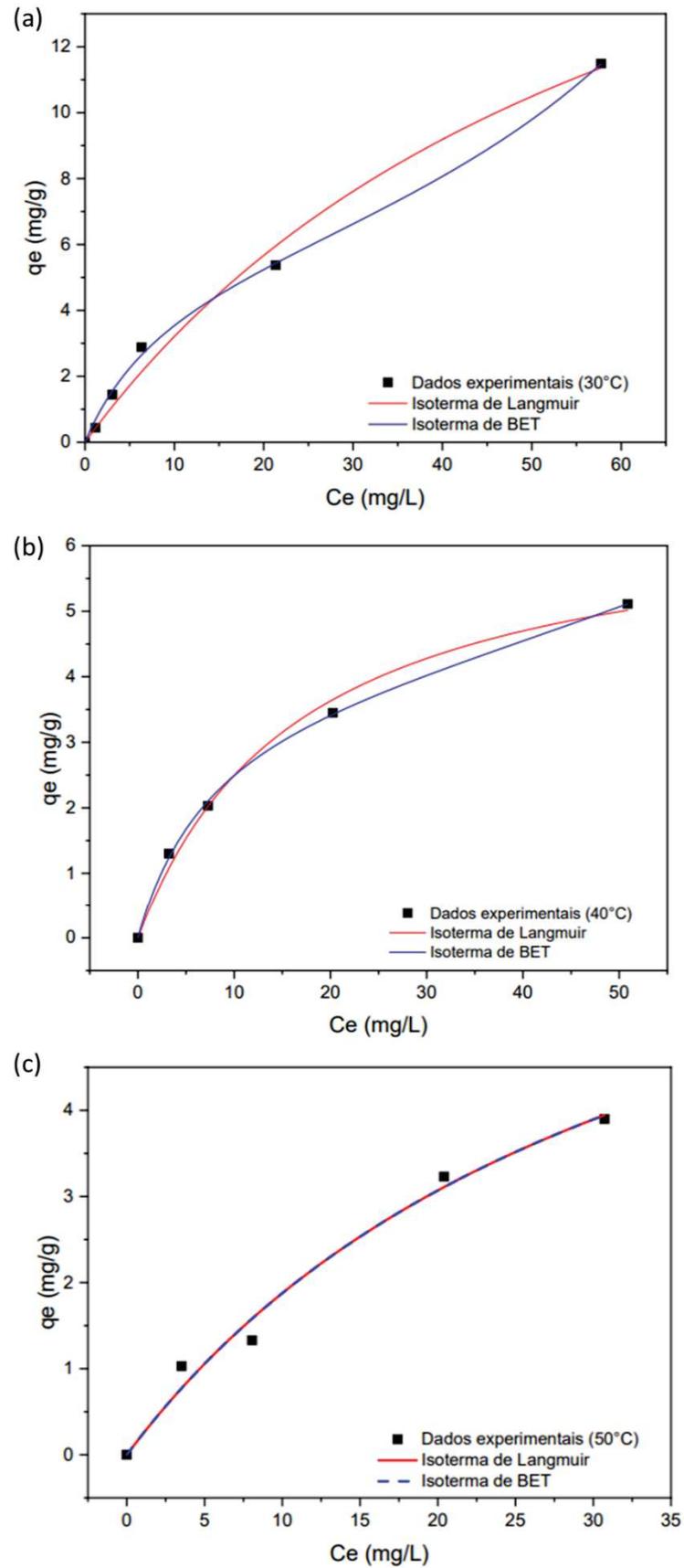
Figura 14 - Dados de equilíbrio de adsorção do 2,4-D pelo CAPC em função da temperatura.



Fonte: O Autor (2019).

Para melhor compreender o mecanismo da adsorção realizou-se o ajuste da Isoterma de Langmuir e BET aos dados experimentais sob as diferentes temperaturas para avaliar o comportamento de equilíbrio e termodinâmico do processo, conforme apresentado na Figura 15, na qual é possível visualizar o melhor ajuste do modelo BET aos dados experimentais. Na Tabela 4 pode-se observar os valores dos parâmetros estimados para as Isotermas de BET e Langmuir, respectivamente. Deste modo, é possível averiguar que o equilíbrio adsorção do 2,4-D pelo CAPC é descrito adequadamente pelo modelo de BET, com base no coeficiente de correlação (R^2) obtido.

Figura 15 - Dados de equilíbrio de adsorção do 2,4-D nas temperaturas de: (a) 30°C, (b) 40°C e (c) 50 °C.



Fonte: O Autor (2019).

Tabela 4 - Valores dos parâmetros estimados para as isotermas aos dados de equilíbrio de adsorção do 2,4-D pelo CAPC.

Modelo	Parâmetros	Temperatura		
		30°C	40°C	50°C
Langmuir	q_{\max} (mg/g)	24,27 ± 5,20	6,66 ± 0,45	8,42 ± 2,23
	K (L/mg)	0,0152 ± 0,005	0,0599 ± 0,01	0,0287 ± 0,012
	R ²	0,989	0,993	0,986
	χ^2	0,262	0,033	0,0484
BET	q_m (mg/g)	5,902 ± 0,68	4,064 ± 0,32	8,42 ± 2,23
	Ks (L/mg)	0,1091 ± 0,026	0,130 ± 0,02	0,0287 ± 0,013
	K _L	0,0091 ± 7,96×10 ⁻⁴	0,0056 ± 8,71×10 ⁻⁴	0
	R ²	0,999	0,999	0,986
	χ^2	0,0451	0,0049	0,0484
Constante de Henry	K _H (m ³ /kg)	0,6439	0,5283	0,2417
Entalpia de Adsorção	ΔH_{ads} (kJ/mol)		-39,605	

Fonte: O Autor, 2019.

Tendo em vista o melhor ajuste da isoterma de BET aos dados experimentais de equilíbrio, verifica-se que o processo de adsorção do 2,4-D pode seguir um mecanismo de adsorção em multicamada, especialmente para a temperatura de 30°C, na qual visualiza-se um perfil sigmoidal da isoterma, bem como pode ser verificado pelos valores estimados para a constante de equilíbrio em multicamada (K_L). Em 50°C a constante de equilíbrio de adsorção em multicamada (K_L) foi zero, indicando que o processo de adsorção nesta temperatura se dá exclusivamente por um mecanismo de monocamada. Apesar disso, observa-se que maior parte da adsorção está associada à saturação da monocamada, pois constata-se também que a capacidade máxima de adsorção em monocamada, indicada em 30°C, foi de $q_m = 5,902$ mg/g, sendo assim, de acordo com o valor obtido experimentalmente nota-se que 50% da adsorção ocorreu em multicamada. O princípio de adsorção em multicamada baseia-se na teoria de quando todos os sítios ativos disponíveis estão ocupados, ocorre duas ou mais camadas na superfície, através da ligação entre as moléculas (NASCIMENTO, et al., 2014).

Com base nos parâmetros de equilíbrio obtidos pela isoterma de BET é possível obter-se a entalpia de adsorção do processo ($\Delta H_{ads} = -39,605$ kJ/mol). O valor negativo indica adsorção exotérmica e considerando a magnitude do calor de adsorção, tendo em vista que o valor foi inferior à $|\Delta H_{ads}| < 40$ kJ/mol, considera-se que processo ocorre por fisissorção, ou seja, a adsorção na monocamada ocorre por forças intermoleculares mais fracas e não uma ligação química propriamente dita (SCHEUFELE, et al., 2016). Apesar disso, o valor foi muito

próximo ao limite entre quimissorção e fisissorção, o que possivelmetne indica que várias interações moleculares podem atuar sinergisticamente no processo de adsorção. Huang et al. (2014), obteve um $\Delta H_{ads} = 8,52$ kJ/mol, em sistema de batelada, também sendo um processo de adsorção por fisissorção, no entanto, endotérmico.

6 CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, é possível afirmar que o CAPC possui potencial na remoção do 2,4-D de meios aquosos, demonstrando características desejáveis para um material adsorvente, como cinética favorável e afinidade adsorbato-adsorvente. Desta forma, o CAPC demonstra eficiência na remoção do herbicida da água, com uma capacidade experimental de 11,5 mg/g em pH 6,5 em 30°C. Além disso, escama de peixe como material precursor para preparo do carvão ativado configura-se como uma boa alternativa, sendo um material abundante na região, de fácil acesso e de baixo custo apresenta um alto potencial para ser empregado no tratamento de águas. Ademais, a faixa de trabalho que pode ser empregada para o processo de adsorção é vantajosa, pois a maioria do efluentes industriais e água estão dentro desta margem, 30°C e $4 < \text{pH} < 10$.

Além disso, especificamente, foi possível concluir que:

- O método de ativação foi eficaz na melhoria da capacidade de adsorção do 2,4-D em comparação à escama de peixe *in natura* e o material somente pré-carbonizado;
- O estudo de adsorção em função do pH, associado aos resultados de especiação da molécula do 2,4-D e ponto de carga zero do CAPC, permitiu identificar as espécies presentes e suas possibilidades de interação de carga com a superfície do adsorvente, contribuindo para a identificação dos mecanismos responsáveis pela adsorção;
- A cinética de adsorção mostrou-se favorável, especialmente, para a temperatura de 30°C caracterizando o processo como exotérmico;
- O equilíbrio de adsorção indicou a possibilidade de adsorção em múltiplas camadas (descrito pela isoterma de BET) na temperatura de 30°C levando ao aumento da capacidade de adsorção;
- Por meio da análise termodinâmica associado às interações identificadas no FTIR, foi possível identificar que o processo adsorptivo é governado por interações moleculares físicas, principalmente por pontes de hidrogênio, sendo as interações eletrostáticas pouco expressivas para este sistema.

O levantamento de dados cinéticos, equilíbrio e termodinâmicos permite, além da plena compreensão dos fenômenos envolvidos no processo, o subsídio de dados para o projeto, otimização e aumento de escala de equipamentos de adsorção.

7 PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- Além dos resultados obtidos até o presente momento, este trabalho tem perspectiva de desdobramento em novos temas de pesquisa como, por exemplo:
- Realizar a caracterização textural do CAPC e a interação da estrutura de poros do adsorvente com as dimensões moleculares do 2,4-D;
- Investigar o processo de adsorção do 2,4-D em colunas de leito fixo, visando a operação em modo contínuo;
- Realizar a modelagem matemática da cinética de adsorção do 2,4-D no CAPC, visando a investigação dos mecanismos de transferência de massa (difusionais e de adsorção na superfície);
- Realizar modificações nos métodos de ativação (e.g. ativações químicas, modificações nas condições operacionais) dos carvões produzidos pela escama de peixe;
- Investigar o potencial de adsorção de outros agrotóxicos comumente encontrados nos corpos hídricos e sua interação em sistemas multicomponentes.

REFERÊNCIAS

AGRO IMPORT DO BRASIL LTDA. 2,4-D AGROIMPORT. **Agência de Defesa Agropecuária do Paraná (ADAPTAR)**, c2019. Disponível em: <http://www.adapar.pr.gov.br/arquivos/File/defis/DFI/Bulas/Herbicidas/24DAGROIMPORT_010719.pdf>. Acesso em: 2019.

AL-DEGS, Y. S. et al. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. **Dyes and Pigments**, v. 77, n. 1, p. 16-23, 2008. ISSN <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2007.03.001>.

ANVISA. D27++24-D.pdf (Versão 1.7). **Agência Nacional de Vigilância Sanitária**, 2016. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/resultado-de-busca?p_p_id=101&p_p_lifecycle=0&p_p_state=maximized&p_p_mode=view&p_p_col_id=column-1&p_p_col_count=1&_101_struts_action=%2Fasset_publisher%2Fview_content&_101_assetEntryId=2837693&_101_type=document&redirect=http>. Acesso em: 04 Setembro 2019.

ARIAS, A. R. L. et al. Utilização de bioindicadores na avaliação de impacto e no monitoramento de rios e córregos por agrotóxicos. **Ciência, Saúde coletiva**, Rio de Janeiro, v. 12, n. 1, Jan-Mar 2007.

BLANCO, S. P. D. M. et al. Kinetic, equilibrium and thermodynamic phenomenological modeling of reactive dye adsorption onto polymeric adsorbent. **Chemical Engineering Journal**, v. 307, p. 466-475, 2017. ISSN <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.104>.

BRAIBANTE, M. E. F.; ZAPPE, J. A. A Química dos Agrotóxicos. **Química Nova na Escola**, v. 34, n. 1, p. 10-15, Fevereiro 2012.

BRANDÃO, P. C. **Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente para remoção de contaminantes, derivados do petróleo, de efluentes**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia. 2006.

BRASIL. Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989. **Lei de Agrotóxicos**, 1989. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/LEIS/L7802.htm>. Acesso em: 13 Abril 2019.

BRASIL. **PORTARIA Nº 36, DE 19 DE JANEIRO DE 1990**. Ministério da Saúde. Brasília. 1990.

BRASIL. **Portaria Federal no 1.469/2000 - Dispõe sobre procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e à vigilância da qualidade da água para consumo humano. Estabelece padrões de potabilidade da água**. Secretaria de Vigilância em Saúde/MS. Brasília. 2000.

BRASIL. **PORTARIA Nº 2.914, DE 12 DE DEZEMBRO DE 2011 - Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade**. Ministério da Saúde. Brasília. 2011.

BRASIL. Monitoramento de agrotóxicos na água para consumo humano no Brasil, 2011. **Boletim Epidemiológico**, Brasília, v. 44, n. 10, 2013.

CANCIAN, N. Registro de Agrotóxico no Brasil Cresce e Atinge Maior Marca em 2018. **Folha de São Paulo**, 2019. Disponível em: <<https://www1.folha.uol.com.br/mercado/2019/03/registro-de-agrotoxicos-no-brasil-cresce-e-atinge-maior-marca-em-2018.shtml>>. Acesso em: 17 Abril 2019.

CARNEIRO, F. et al. **Dossiê Abrasco - Um Alerta Sobre os Impactos dos Agrotóxicos na Saúde**. Rio de Janeiro/São Paulo: Abrasco, 2015.

CHEMAXON. Soluções e serviços de software para química e biologia. **ChemAcon**, 2017. Disponível em: <<http://www.chemaxon.com>>. Acesso em: 25 Outubro 2019.

COELHO, E. R. C.; BERNARDO, L. D. Remoção de atrazina e metabólitos pela filtração lenta com leito de areia e carvão ativado granular. **Eng Sanit Ambient**, Vitória - ES, v. 17, n. 3, p. 269-276, Jul/Set 2012.

COELHO, E. R. C.; DO ROZÁRIO,. Remoção do 2,4-D em amostras de águas pela adsorção em leitos fixos de carvão ativo granular em escala reduzida. **Eng Sanit Ambient**, Vitória - ES, v. 24, n. 3, p. 453-462, Maio/Jun 2019. ISSN DOI: 10.1590/S1413-41522019182897.

CONSELHO DA UNIÃO EUROPEIA. DIRECTIVA 98/83/CE DO CONSELHO de 3 de Novembro de 1998 relativa à qualidade da água destinada ao consumo humano. **Jornal Oficial das Comunidades Europeias**, União Europeia, Novembro 1998.

CORTES, G. K. D. R. **Síntese e Caracterização de Híbridos à Base de Alginato de Sódio e Escamas de Peixe para Uso na Remoção de Espécies Poluentes**. Dissertação de Mestrado (Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Sergipe. São Cristóvão. 2010.

COSTA, A. C. F. M. et al. Hidroxiapatita: Obtenção, caracterização e aplicações. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Campina Grande - PB, v. 4, p. 29-38, Novembro 2009. ISSN SSN 1809-8797.

DELLAMATRICE, P. M.; MONTEIRO, T. R. Principais aspectos da poluição de rios brasileiros por pesticidas. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 18, n. 12, p. 1296-1301, Setembro 2014.

ESTADOS UNIDOS DA AMÉRICA. Regulamentos Nacionais de Água potável Primária. **Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA)**, 2017. Disponível em: <<https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations>>. Acesso em: 05 Outubro 2017.

FERNANDES, R. **Adsorventes Alternativos para Remoção de Fenol em Solução Aquosa**. Dissertação (Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC. Florianópolis. 2005.

FERREIRA, M. J. M. et al. Gestão e uso dos recursos hídricos e a expansão do agronegócio: água para quê e para quem? **Ciência & Saúde Coletiva**, Fortaleza, v. 21, p. 743-752, Março 2016.

FERRUZZI, A. C. S. **Obtenção de apatita a partir das escamas do peixe tilápia do nilo (*Oreochromis niloticus*) empregando o processo de calcinação.** Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo -PR. 2017.

FOUST, S. A. et al. **Princípios das Operações Unitárias.** 2º. ed. Rio de Janeiro: Editora AS, 1982.

HADI, P. et al. Significance of “effective” surface area of activated carbons on elucidating the adsorption mechanism of large dye molecules. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 2, p. 1029-1037, JUN 2015. ISSN <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.03.005>.

HUANG, Z. et al. High-performance fish-scale-based porous carbon for the removal of methylene blue from aqueous solution. **Royal Society of Chemistry**, Pequim, China, v. 4, Abril 2014.

IARC. Tobacco Smoking. **International Agency for Research on Câncer Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans**, Lyon, França, v. 38, Fevereiro 1986.

IARC MONOGRAPHS. DDT, LINDANE, AND 2,4-D. **International Agency for Research on Cancer - World Health Organization**, Lyon, France, v. 13, 2018.

IBAMA. **Boletim de Comercialização de Agrotóxicos e Afins.** Ibama - Sede. Brasília. 2000-2012.

IBAMA. **Relatórios de Comercialização de Agrotóxicos**, 25 junho 2018. Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/phocadownload/qualidadeambiental/relatorios/2017/Grafico-Consumo_agrotoxicos_2000-2017.pdf>. Acesso em: 17 Abril 2019.

IKOMA, T. et al. Microstructure, mechanical, and biomimetic properties of fish scales from *Pagrus major*. **Journal of Structural Biology**, v. 142, p. 327-333, Janeiro 2003. ISSN DOI:10.1016/S1047-8477(03)00053-4.

IUPAC. ácido 2,4-diclorofenoxiacético. **International Union of Pure and Applied Chemistry**, 2019. Disponível em: <<https://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/4.htm>>. Acesso em: 04 Setembro 2019.

JUNIOR, O. P. D. A. et al. Revisão das propriedades, usos e legislação do ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D). **Cad.Pesq.**, São Luiz, v. 13, n. 1, p. 60-70, jan/jun 2002.

KAWAHIGASHI, F. **Aplicabilidade do Pós-Tratamento de Lixiviado de Aterro Sanitário por Adsorção em Carvão Ativado Granular e Avaliação Ecotoxicológica.** Universidade Estadual de Londrina. Londrina - PR. 2012.

KOERICH, A. B. **Adsorção de Ciprofloxacina por Carvões Ativados Produzidos a partir de Biomassa Residual de Caule de Bananeira.** Universidade Federal do Paraná. Palotina. 2016.

KURODA, E. K. et al. I-072 – Caracterização e escolha do tipo de carvão ativado a ser empregado no tratamento de águas contendo microcistinas. **23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, São Carlos-SP, 2005.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918.

LIU, Y. Is the free energy change of adsorption correctly calculated? **J. Chem. Eng.**, v. 54, p. 1981-1985, 2009. ISSN <https://doi.org/10.1021/je800661q>.

LORDELLO, A. **Tabela-IR**. Universidade Federal do Paraná. [S.l.]. 2017.

MOREIRA, C. et al. Contaminação de águas superficiais e de chuva por agrotóxicos em uma região do estado do Mato Grosso. **Ciência & Saúde Coletiva**, Rio de Janeiro, v. 17, n. 6, Junho 2012.

MOREIRA, D. R. **Desenvolvimento de Adsorventes Naturais para Tratamento de Efluentes de Galvanoplastia**. Dissertação (Engenharia e Tecnologia de Materiais). Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul - PUCRS. Porto Alegre. 2010.

MOVASAGHI, Z.; REHMAN, S.; REHMAN, I. U. Fourier Transform Infrared (FTIR) - Spectroscopy of Biological Tissues. **Applied Spectroscopy Reviews**, n. 43, p. 134-179, 2008. ISSN DOI: 10.1080/05704920701829043.

NADEEM, R.; ANSARI, T. M.; KHALID, A. M. Fourier Transform Infrared Spectroscopic characterization and optimization of Pb(II) biosorption by fish (*Labeo rohita*) scales. **ScienceDirect**, n. 156, p. 64-73, Dez 2007.

NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NEVES, C. V. et al. Phenomenological modeling of reactive dye adsorption onto fish scales surface in the presence of electrolyte and surfactant mixtures. **Environmental Technology**, v. 39, n. 19, p. 2467-2483, 2018. ISSN DOI: 10.1080/09593330.2017.1356876.

OLIVEIRA, C. D. S. **Estudo cinético e termodinâmico da interação de corantes aniônicos com escamas do peixe Piau (*Leporinus elongatus*)**. Universidade Federal de Sergipe. São Cristóvam. 2009.

PEREIRA, A. R.; PEREIRA, R. D. O.; BOTTREL, S. E. C. Remoção dos agrotóxicos incluídos na Portaria 2914/2011 em ETAs. **Revista DAE**, Ouro Preto -MG, v. 66, n. 210, Junho 2018.

PERUCH, B. M. G. **Adsorção de corantes Têxteis em solução aquosa sobre carvão ativado e alumina ativada**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis - SC. 1997.

PERUZZO, L. C. **Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis - SC. 2003.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. **The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation**. University of Illinois at Chicago. [S.l.]. 2004.

RIBEIRO, C. **Adsorção do Corante Reativo Azul 5G Utilizando Escama de Peixe como Adsorvente**. Dissertação de Mestrado (Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo-PR. 2014.

RIBEIRO, C. et al. Characterization of *Oreochromis niloticus* fish scales and assessment of their potential on the adsorption of reactive blue 5G dye. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 482, p. 693-701, October 2015. ISSN <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.05.057>.

RIBEIRO, et al. A comprehensive evaluation of heavy metals removal from battery industry wastewaters by applying bio-residue, mineral and commercial adsorbent materials. **J Mater Sci**, n. 53, p. 7976-7995, 2018. ISSN <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2150-6>.

RIBEIRO, G. Água consumida pelos paranaenses está contaminada com agrotóxicos. **Tribuna Paraná**, 2019. Disponível em: <https://www.tribunapr.com.br/noticias/parana/agua-consumida-pelos-paranaenses-esta-contaminada-com-agrotoxicos/>. Acesso em: 27 Maio 2019.

SANCHEZ, I. No Paraná, 14% do consumo de agrotóxicos no Brasil. **Associação dos Fiscais da Defesa Agropecuária do Estado do Paraná (AFISA - PR)**, 2017. Disponível em: <https://www.afisapr.org.br/noticias/963-no-paran%C3%A1,-14-do-consumo-de-agrot%C3%B3xicos-no-brasil>. Acesso em: 26 Abril 2019.

SANKAR, S. et al. Preparation and partial characterization of collagen sheet from fish (*Lates calcarifer*) scales. **International Journal of biological Macromolecules**, v. 42, p. 6-9, 2007.

SANTANA, G. M. et al. Development of Activated Carbon from Bamboo (*Bambusa vulgaris*) for Pesticide Removal from Aqueous Solutions. **Cerne**, Lavras-MG, v. 23, n. 1, p. 123-132, Março 2017.

SCHEUFELE, F. B. **Estudo da REmoção do Corante Reativo Azul 5G Utilizando Bagaço de Cana-de-Açúcar como Adsorvente**. Tese de Doutorado (Engenharia Química). Universidade Estadual de Maringá. Maringá-PR. 2014.

SCHEUFELE, F. et al. Monolayer–multilayer adsorption phenomenological model: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 1328-1341, Set 2016. ISSN <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.085>.

SCHMIDT, C. G. **Desenvolvimento de filtros de carvão ativado para remoção do cloro da água potável**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grange do Sul. Porto Alegre. 2011.

SILVA, N. P. **Utilização de Diferentes Materiais como Adsorventes na Remoção de Nitrogênio Amoniacal**. Dissertação (Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria - RS. 2015.

SMIDT, E.; MEISSL, K. The applicability of Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy in waste management. **ScienceDirect**, n. 27, p. 268-276, 2006.

SOARES, Á. G. **Adsorção de Gases em Carvão Ativado de Celilignina**. Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas. Campinas-SP. 2001.

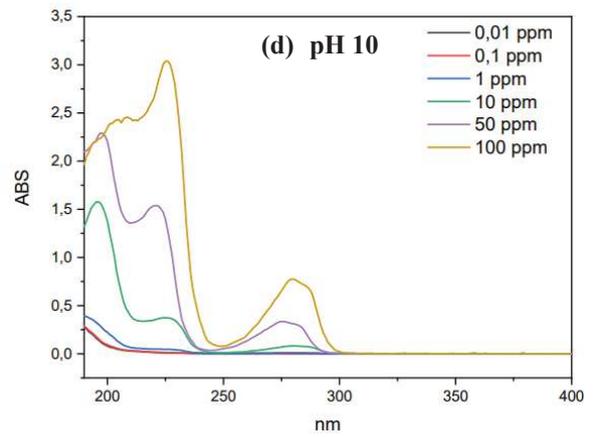
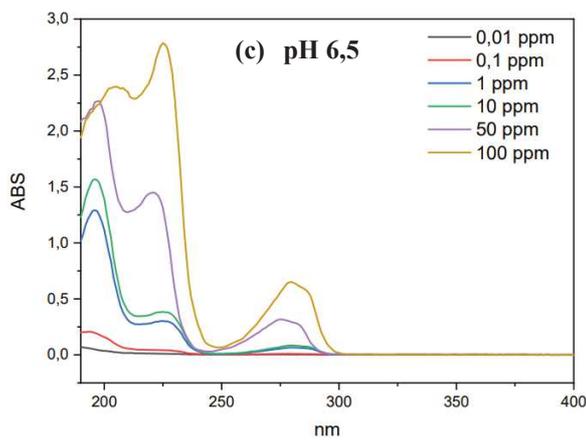
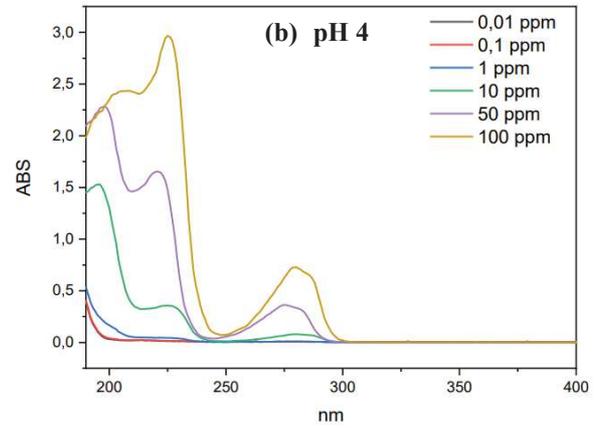
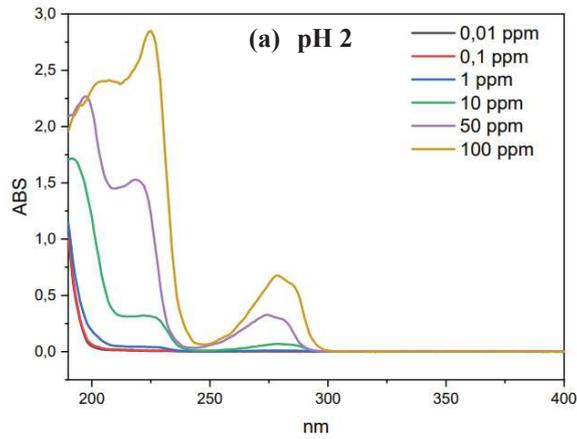
SUN, J. X. et al. Fractional extraction and structural characterization. **CArbohydrate Polymers**, China, n. 56, p. 195-204, 2004.

SUZI, L. 1º Encontro regional de piscicultura promove novas tecnologias e métodos de produção para os pisciculturas de Toledo. **Toledo - Prefeitura**, 2018. Disponível em: <<https://www.toledo.pr.gov.br/noticia/1o-encontro-regional-de-piscicultura-promove-novas-tecnologias-e-metodos-de-producao-para-os>>. Acesso em: 06 dez. 2019.

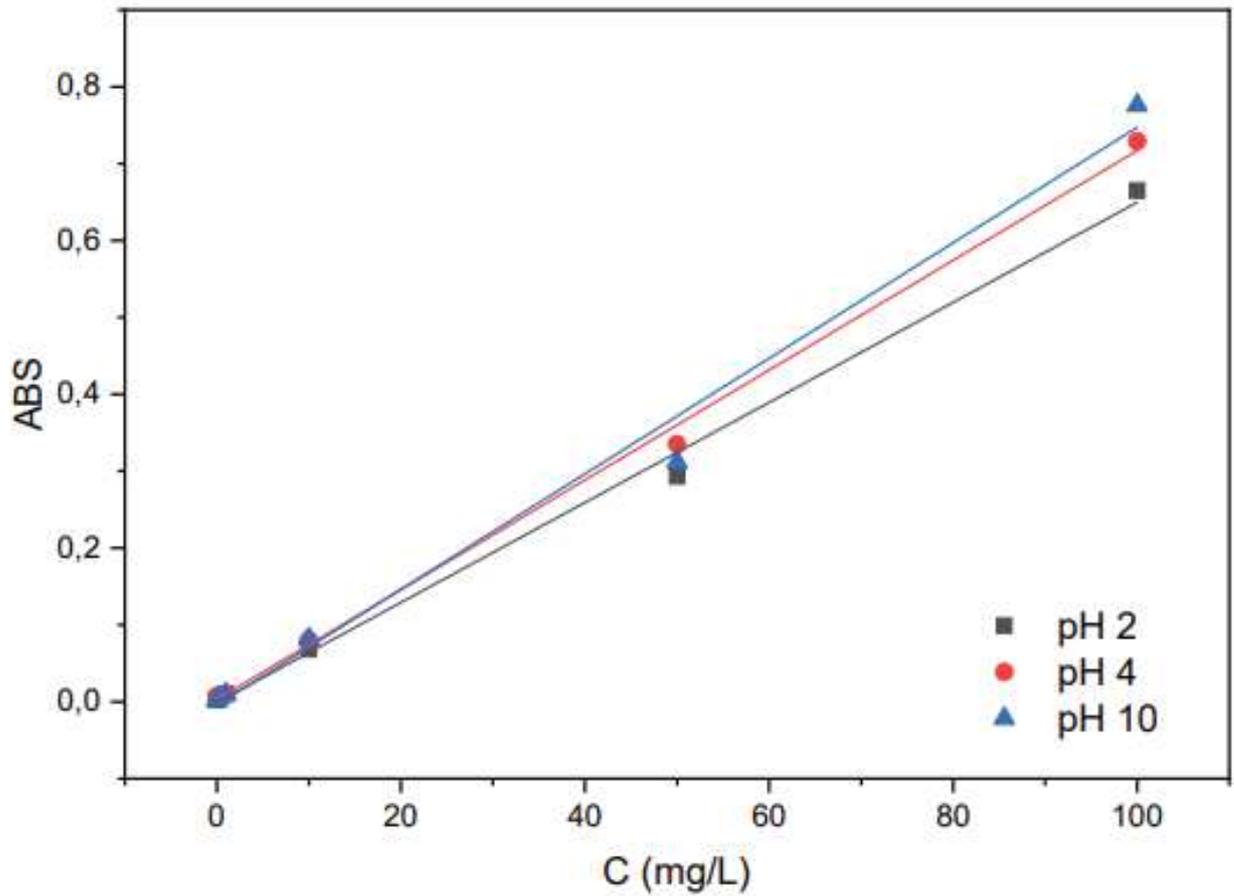
THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **IUPAC Technical Report**, 30 Abril 2015.

YANG, H. et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **ScienceDirect**, China, p. 1781-1788, 2007.

APÊNDICE A - Espectrofotometria de absorção molecular do 2,4-D em diferentes concentrações e: (a) pH 2; (b) pH 4; (c) pH 6,5 e (d) pH 10.



APÊNDICE B – Curvas de calibração do 2,4-D em função do pH.



Equation	y = a + b*x		
	pH 2	pH 4	pH 10
Plot			
Weight	No Weighting		
Intercept	-0,00111 ± 0,00901	0,0029 ± 0,00724	-0,00412 ± 0,01714
Slope	0,00651 ± 1,96651E-	0,00714 ± 1,58025E-	0,00751 ± 3,73991E-
Residual Sum of Square	0,00128	8,26567E-4	0,00463
Pearson's r	0,99818	0,99902	0,99508
R-Square (COD)	0,99636	0,99805	0,99019
Adj. R-Square	0,99545	0,99758	0,98774

