



REVISTA BRASILEIRA DE ENERGIAS RENOVÁVEIS

AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO QUÍMICO DO EPICARPO DE AÇAÍ VISANDO A REMOÇÃO DE ANTIBIÓTICOS EM SOLUÇÃO AQUOSA¹

Jéssica Violin Berni²; Janaina Fernandes Medeiros²; João Pedro Vidotti de Cesaro³; Bruno Buzzo Damasceno³; Alexandre Diorio²; Fabiano Bisinella Scheufele⁴; Marcelo Fernandes Vieira⁵

¹Apresentado no 6º Simpósio de Biotecnologia na Agroindústria: 08 e 09 de junho de 2017 na UFPR; *Setor Palotina*;

²Doutorado em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá (UEM), jessica.v.b@hotmail.com, janainafmedeiros1@hotmail.com, diorio.alexandre@gmail.com

³Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá (UEM), joaopedrocesaro@gmail.com, brunobdamasceno@hotmail.com

⁴Professor do Departamento de Engenharia e Exatas, Universidade Federal do Paraná (UFPR) – Setor Palotina, fabianoscheufele@ufpr.br

⁵Professor do Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá (UEM), marcelofvieira@hotmail.com

Resumo

As contaminações das águas superficiais por antibióticos vêm causando um efeito negativo de longo prazo para a sustentabilidade ecológica prejudicando a vida aquática e a saúde humana. Neste contexto, a biossorção se configura como uma alternativa promissora para a remediação dessas águas contaminadas. Este trabalho teve como objetivo avaliar o melhor tratamento químico em relação à capacidade de adsorção da amoxicilina e da cefalexina pelo epicarpo do açaí. Inicialmente, foi determinado o ponto de carga zero (pH_{pcz}) do biossorbente, logo após, realizaram-se testes de adsorção em diferentes pHs (3, 5, 7 e 9) com diferentes tratamentos (H_3PO_4 e NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$)). A impregnação do material adsorbente com o ativador químico ocorreu na proporção de 10 gramas de sólido por litro de solução, a mistura foi aquecida a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos e desidratado a $110 \text{ }^\circ\text{C}$. Após 24 h, lavou-se o material com água destilada, a $100 \text{ }^\circ\text{C}$, até a estabilização do pH e posteriormente secagem à $110 \text{ }^\circ\text{C}$. Os resultados obtidos

demonstraram que o (pH_{pcz}) do biossorvente, com tratamento básico, foi de 5,9. O açaí com tratamento básico apresentou maior teor de remoção 95% para a cefalexina no pH 5. Verificou-se assim que a adsorção foi favorecida com o tratamento básico fazendo com que a carga superficial do biossorvente torna-se mais negativa, alterando o pH do açaí. Portanto, evidencia-se o ótimo potencial do epicarpo de açaí na remoção da cefalexina.

Palavras-chave: Epicarpo de açaí; Adsorção; Tratamento químico.

EVALUATION OF THE CHEMICAL TREATMENT OF AQUEÍ EPICARPO FOR THE REMOVAL OF ANTIBIOTICS IN AQUEOUS SOLUTION

Abstract

The contamination of surface water by antibiotics has been causing a negative long-term effect on sustainability thus damaging the aquatic life and human health. In this context, biosorption is a promising alternative for the remediation of antibiotic polluted waters. This work aimed to assess the best chemical treatment regarding the capacity for amoxicillin and cephalixin adsorption by the acai berry's epicarp. Initially, the pH of zero charge (pH_{pcz}) of the adsorbent was determined after which trials with different pHs (3, 5, 7 and 9) and treatments (H_3PO_4 ; 0.5 mol L^{-1} and NaOH ; 0.5 mol L^{-1}) were carried out. The adsorbent was impregnated in a solution with a chemical activator proportion of 10 grams of solid per liter. The mixture was heated at $80 \text{ }^\circ\text{C}$ for 30 minutes and dehydrated at $110 \text{ }^\circ\text{C}$. After 24 h, the material was washed with distilled water at $100 \text{ }^\circ\text{C}$ until constant pH and then dried at $110 \text{ }^\circ\text{C}$. The results demonstrated that the pH of zero charge of the biosorbent was 5.9 with basic treatment. The acai berry's epicarp with basic treatment revealed the highest cephalixin removal at $\text{pH}=5$, being 95% of the content removed. It is thus verified that the adsorption is favored with the basic treatment causing a negative net charge on the biosorbent's surface and changing the pH of the acai. Therefore, pointing out the great potential of the acai berry's epicarp for cephalixin removal.

Keywords: Acai berry's epicarp; Adsorption; Chemical treatment.

Introdução

Os antibióticos são a maior classe de fármacos utilizados para o tratamento e prevenção de infecções bacterianas. O uso generalizado desse fármaco tem chamado a atenção dos pesquisadores nos últimos anos devido seu descarte nos solos e águas (PEZOTI et al., 2016).

A amoxicilina e a cefalexina são antibióticos β -lactâmicos de grande importância comercial, por possuírem alta atividade bacteriana contra uma grande variedade de cepas (KANAKARAJU et al., 2015).

Esses antibióticos no meio ambiente são considerados uma preocupação emergente, pois a presença deles causa um efeito negativo de longo prazo para a sustentabilidade ecológica prejudicando a vida aquática pela toxicidade gerada e aumentando a resistência de bactérias, consequentemente afetando a saúde humana (CHAYID e AHMED, 2015).

A contaminação dos recursos hídricos advém do uso intenso e extensivo no tratamento de doenças em seres humanos e animais, sendo excretados na forma não metabolizada ou como metabólito ativo e induzidas (UTRILLA et al., 2013). Outra forma de contaminação é decorrente do descarte de antibióticos por efluentes de indústrias farmacêuticas, resíduos hospitalares, medicamentos terapêuticos e por estações de tratamento de águas residuais (CHEN et al., 2016; NASCIMENTO et al., 2014).

O tratamento tradicional de águas residuais geralmente não atinge uma eficiência necessária na remoção desses antibióticos dos corpos hídricos, especialmente pelo motivo de apresentarem dificuldades de tratamento/remoção de poluentes com baixa concentração (i.e. ppm ou ppb - valores comumente apresentados por fármacos nos sistemas aquáticos). Neste sentido, é necessário o desenvolvimento de tecnologias de tratamento mais eficazes e de baixo custo (AHMED et al., 2015).

Dentre os métodos estudados para a remoção desses fármacos do meio ambiente, a adsorção tem se destacado, por ser uma técnica eficiente, simples e de fácil operação. Adsorventes comerciais, como carvão ativado de origem vegetal e mineral, são bastante utilizados para o tratamento de águas residuais, devido a sua porosidade e capacidade de adsorção elevada. Mas seu uso pode inviabilizar economicamente o processo de adsorção, incentivando estudos para o desenvolvimento de adsorventes alternativos, como o biossorvente (AHMED et al., 2015; CHEN et al., 2016).

Neste contexto, geralmente os adsorventes oriundos de resíduos agroindustriais têm uma capacidade de adsorção menor, por serem deficitários em íons. Portanto, a melhora da capacidade de adsorção destes biossorventes pode ser feita pela introdução de alguns grupos iônicos na sua superfície, por meio de modificações químicas, desenvolvendo propriedades físico-químicas desejáveis dependendo da escolha do procedimento de ativação (CHEN e WU, 2004; DJILANI et al., 2012).

O uso de resíduos agroindustriais são interessantes tanto economicamente quanto ambientalmente, por ter baixo custo e serem reaproveitados, já que são dispostos de maneira inadequada nas ruas e aterros sanitários, dentre eles encontra-se o açaí, altamente disponível na região Norte do Brasil, uma vez que o estado do Pará se destaca como o maior produtor e consumidor.

Assim, a utilização do açaí como um biossorvente para a remoção dos antibióticos de soluções aquosas apresenta-se como alternativa promissora, no intuito de agregar valor a este resíduo e diminuir o impacto ambiental causado pelo uso desse fármaco. Portanto, o objetivo deste trabalho foi o estudo do tratamento químico do epicarpo de açaí visando a remoção da amoxicilina e da cefalexina em solução aquosa.

Material e Métodos

Material

Todos os produtos químicos utilizados neste estudo foram de grau analítico. NaOH, (Pureza de 97%), NaCl (Pureza de 99,5%) e H₃PO₄ (Pureza de 85%) foram adquiridos da F.Maia® e o HCl (Pureza de 37%) foi adquirido da Biotec®. A amoxicilina e a cefalexina, foram fabricados pelo laboratório FURP® e fornecidos pelo posto de saúde de Dracena-SP, Brasil e o epicarpo de açaí foi fornecido pela empresa Açaí Marajó (Bragança- Pará, Brasil). Os diagramas de especiação foram determinados utilizando o software Chemicalize (2017) no pKa plugin, desenvolvido pela ChemAxon.

Matéria-prima

Inicialmente, o epicarpo de açaí *in natura* foi seco a 105 °C por 24 horas, posteriormente foi triturado e separado em partículas de 48 e 32 mesh, utilizando peneiras tipo Tyler.

Tratamento químico do bioissorvente

Com o objetivo de aumentar a capacidade de adsorção foram realizados tratamentos químicos no bioissorvente *in natura*. Para isto, foram empregados tratamentos ácido e básico.

De acordo com a metodologia proposta por Kalavathy e Miranda (2010), para o tratamento ácido do bioissorvente foi utilizado o ácido fosfórico na concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e para o tratamento básico foi utilizado o hidróxido de sódio ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$). O adsorvente foi impregnado com o agente na proporção de $10 \text{ g}_{\text{sólido}} \text{ L}_{\text{solução}}^{-1}$. A solução foi aquecida a $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$, durante 30 min, utilizando uma chapa de aquecimento com agitação magnética. Para retirar o excesso da solução, o material sólido foi desidratado em estufa a $110 \text{ }^{\circ}\text{C}$, até a massa líquida estar evaporada. Em seguida, o adsorvente foi lavado com água destilada a $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$, para retirar o excesso de reagente, até que o pH da água de lavagem atingisse o pH da água destilada e por fim a massa de adsorvente foi seca em estufa a $110 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Ponto de carga zero dos bioissorventes (pH_{pcz})

A determinação do ponto de carga zero (pH_{pcz}) do epicarpo de açaí *in natura* e modificado foi realizado pelo método do “experimento dos 11 pontos” (REGALBUTO e ROBLES, 2004). O método consistiu em preparar 50 mL da solução de NaCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, a qual foram preparadas sob diferentes valores de pH inicial, na faixa de pH 2 a 10, e posteriormente adicionado 0,1 g do adsorvente. Com o auxílio de um pHmetro (GEHAKA® modelo PG1800), previamente calibrado com soluções padrões em pH 4,0 e 7,0, o pH das soluções foram ajustados utilizando soluções de NaOH $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e HCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Os experimentos foram realizados em *shaker* a $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e 150 rpm em duplicata. Os valores do pH de equilíbrio das amostras foram medidos após 24 h de contato.

Ensaio de adsorção

A amoxicilina (AMX) possui uma fórmula molecular de $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}$ e massa molecular de $365,4 \text{ g mol}^{-1}$ (PEZOTI et al., 2016). A cefalexina (CEF) possui uma fórmula molecular de $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$ e massa de $347,39 \text{ g mol}^{-1}$ (BANDPI et al., 2016). Ambos os antibióticos são solúveis em água e são susceptíveis a protonação ou desprotonação, devido à presença de grupamentos nas suas estruturas. Na estrutura química da amoxicilina há a presença do grupamento carboxila ($\text{pK}_{\text{a}1}=2,68$), amina ($\text{pK}_{\text{a}2}=7,49$) e fenol ($\text{pK}_{\text{a}3}=9,63$), enquanto que na estrutura da cefalexina tem-se o grupamento carboxila ($\text{pK}_{\text{a}1}=3,45$) e grupo amina ($\text{pK}_{\text{a}2}=7,47$). Na Figura 1 estão apresentadas as estruturas moleculares dos antibióticos.

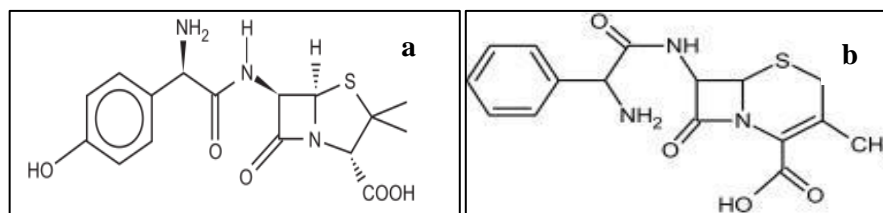


Figura 1: a) estrutura molecular da amoxicilina. b) estrutura molecular da cefalexina.

A variável que foi avaliada no estudo de adsorção foi o pH inicial das soluções (3, 5, 7 e 9) dos antibióticos e os biossorventes *in natura* e modificado quimicamente. O pH das soluções foi ajustado com HCl ou NaOH (0,1 mol L⁻¹).

Os experimentos de adsorção foram realizados em frascos Erlenmeyer de 125 mL, em que adicionou-se 0,1 g de adsorvente em 30 mL de solução dos antibióticos na concentração inicial de 50 mg L⁻¹, mantendo-se sob temperatura e agitação de 30 °C e 150 rpm, respectivamente, durante 24 h. Então, as soluções de antibiótico foram filtradas e suas concentrações determinadas por espectrofotometria UV-vis (Modelo-Genesys 10S, Thermo Scientific), no comprimento de máxima absorção de luz característico de cada antibiótico (AMX=229 nm e CEF=262 nm). A quantidade de antibiótico removida pelos materiais adsorventes foi calculada conforme o balanço de massa, expresso pela Equação (1):

$$q = \frac{V(C_0 - C)}{m_{ad}} \quad (1)$$

Em que, q é a quantidade de antibiótico adsorvida pelo adsorvente (mg g⁻¹), C_0 e C as concentrações iniciais e finais de antibiótico em solução (mg L⁻¹), respectivamente, V o volume de solução (L) e m_{ad} a massa de adsorvente utilizada em cada ensaio (g).

Resultados e Discussão

Tratamento químico do biossorvente

O pH da adsorção é um parâmetro o qual exerce muita influência da interação entre o adsorvente e o adsorvato. O pH inicial de uma solução pode causar alterações nas cargas de superfície, influenciando o grau de protonação dos grupos funcionais na superfície do adsorvente (SONG et al., 2015). Além disso, o pH do meio afeta a especiação das moléculas

em solução, conseqüentemente, modificando a intensidade das interações intermoleculares entre adsorbato e adsorbente.

Para a definição do melhor pH inicial das soluções de antibióticos juntamente com o tratamento químico do bioadsorbente, variaram-se os valores de pH inicial da solução em 3, 5, 7 e 9, sobre a porcentagem de remoção dos antibióticos.

Na Figura 2 são apresentados os resultados da porcentagem de remoção da amoxicilina para os diferentes tratamentos químicos empregados no epicarpo de açaí em função do pH da solução.

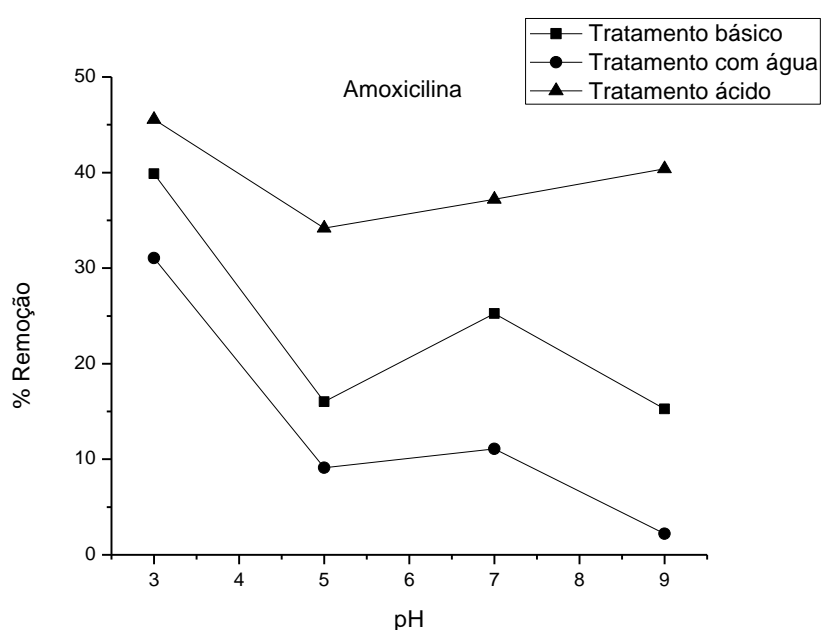


Figura 2: Efeito do pH inicial da solução sobre a adsorção da amoxicilina para os diferentes tratamentos químicos empregados no epicarpo de açaí. (Condições: 30 mL de solução de amoxicilina, 0,1 g de adsorbente, 150 rpm por 24 h na temperatura de 25 °C).

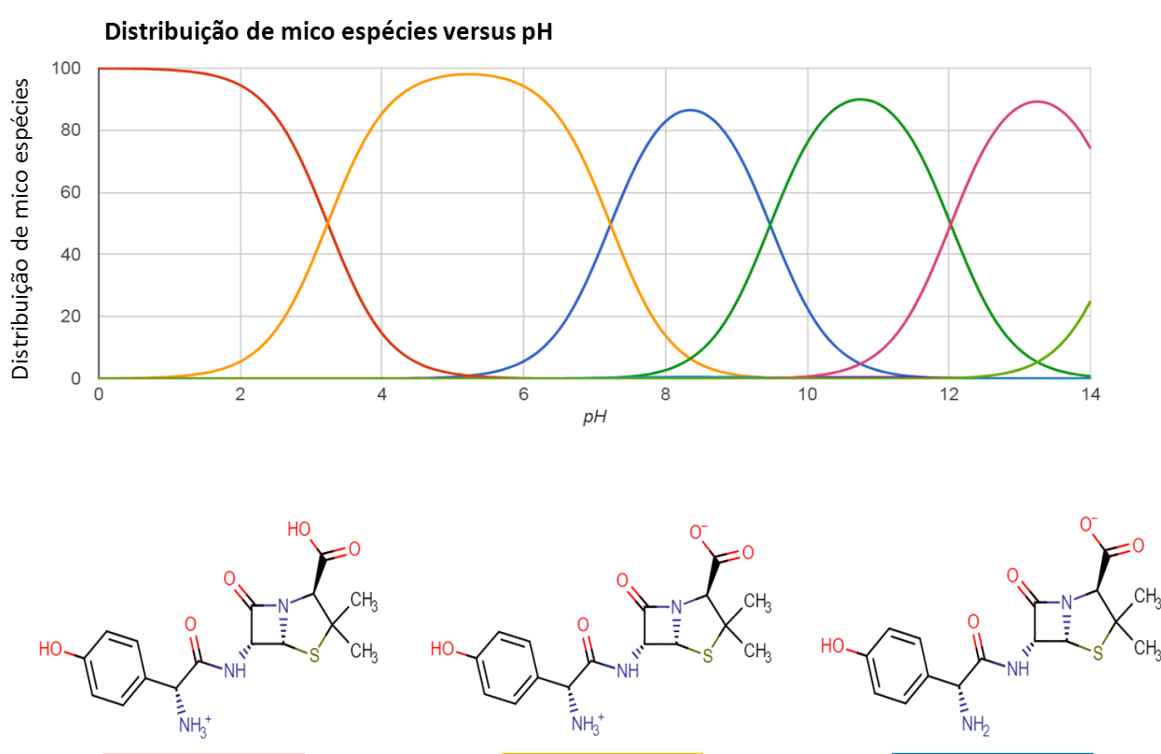
Observa-se pela Figura 2 que os três tratamentos realizados no epicarpo de açaí na adsorção da amoxicilina obtiveram maiores teores de remoção no pH 3, ou seja, a adsorção é favorecida em meios com caráter ácido.

Na Figura 3 apresentou-se a simulação do diagrama de especiação da amoxicilina em função dos valores de pH da solução.

Por meio da Figura 3, observa-se que nos valores de pH inferiores a 2, a molécula encontra-se majoritariamente na sua espécie catiônica, nos valores de pH entre 3 e 7, a espécie

zwitteriônica é predominante, ou seja, pode se comportar como ácido ou base. Finalmente, em valores de pH superiores à 7, as espécies de caráter aniônico se encontram presentes.

Com base nos valores de pKa, bem como, o diagrama de especiação da amoxicilina (Figura 3), verifica-se que nesta situação a amoxicilina apresenta caráter zwitteriônico (i.e. apresentando simultaneamente um grupo carboxilato - base conjugada do ácido carboxílico - e o grupo amina protonado). Desta forma, neste pH é possível que estes grupos aniônicos da amoxicilina sejam atraídos por meio de interações eletrostáticas com a superfície carregada positivamente.



Na Figura 4 apresentou-se os resultados da porcentagem de remoção da cefalexina para os diferentes tratamentos químicos empregados no epicarpo de açaí em função do pH da solução.

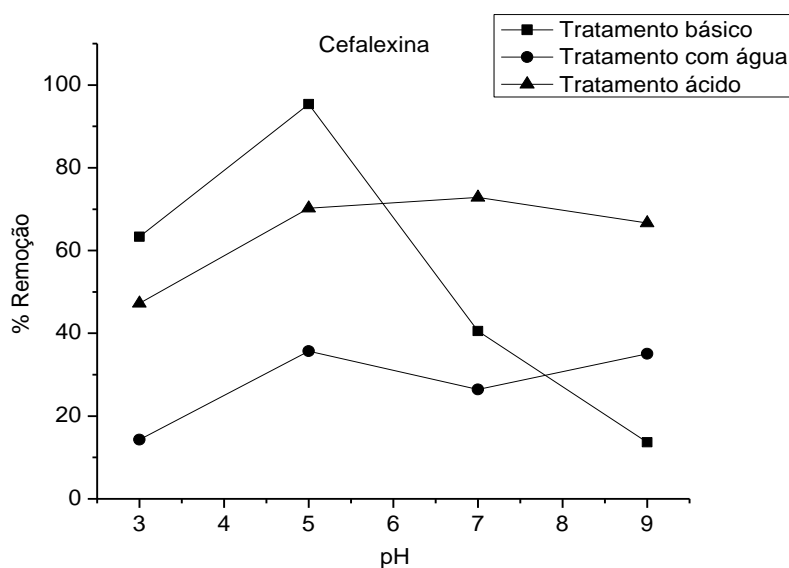


Figura 4: Efeito do pH inicial da solução sobre a adsorção da cefalexina para os diferentes tratamentos químicos empregados no epicarpo de açaí. (Condições: 30 mL de solução de cefalexina, 0,1 g de adsorvente, 150 rpm por 24 h na temperatura de 25 °C).

Os resultados apresentados na Figura 4 demonstraram que o processo de adsorção da cefalexina com o epicarpo de açaí foi favorecido em valores de pH ácidos. No valor de pH 5,0 obteve maior teor de remoção da cefalexina.

Comparando os resultados obtidos na Figura 2 e na Figura 4, verificou-se que os biossorventes em diferentes tratamentos obtiveram comportamentos discordantes em relação aos antibióticos. O epicarpo de açaí tratado com NaOH apresentou maior interação com a cefalexina, alcançando maior teor de remoção, 95%, em pH 5,0. Enquanto que para a amoxicilina, o maior teor de remoção, 45% em pH 3,0 com o epicarpo de açaí tratado com ácido fosfórico. Este efeito pode estar relacionado com as interações eletrostáticas que ocorrem devido às cargas opostas do adsorvato, que apresenta caráter zwitteriônico, e do adsorvente, pois, com as cargas iguais a remoção dos fármacos é desfavorecida, por causar repulsão eletrostática (NASCIMENTO et al. 2012).

Na Figura 5 apresentou-se a simulação do diagrama de especiação da cefalexina em função dos valores de pH da solução.

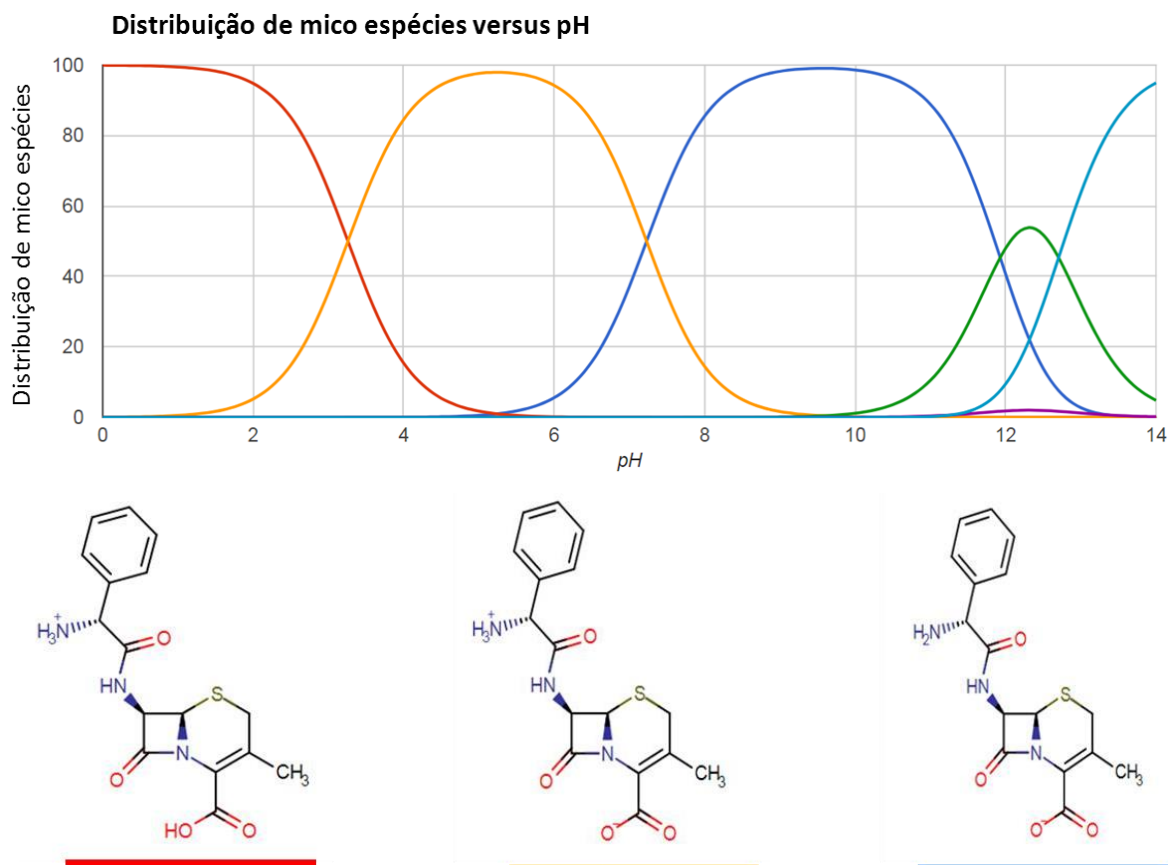


Figura 5: Diagrama de especiação da cefalexina em função do pH.

Para a cefalexina, pela Figura 5 observou-se um diagrama de especiação similar à amoxicilina (Figura 3), em valores de pH abaixo da neutralidade, apenas em pHs alcalinos uma menor quantidade de espécies aniônicas foi observada. Desta forma, similarmente, verificou-se que nos valores de pH inferiores a 2, a molécula encontrou-se majoritariamente na sua espécie catiônica, nos valores de pH entre 3 e 7, a espécie zwitteriônica é predominante. Posteriormente, para os valores superiores à 7, as espécies da cefalexina com caráter aniônico tomam lugar.

Ponto de carga zero dos bioissorventes (pH_{pcz})

Para a determinação da carga superficial do adsorvente realizou-se o experimento do ponto de carga zero do epicarpo de açaí *in natura* e do epicarpo de açaí submetido à tratamento básico. Na Figura 6 são apresentados o pH inicial e final obtidos para o epicarpo de açaí *in natura* e tratado com NaOH.

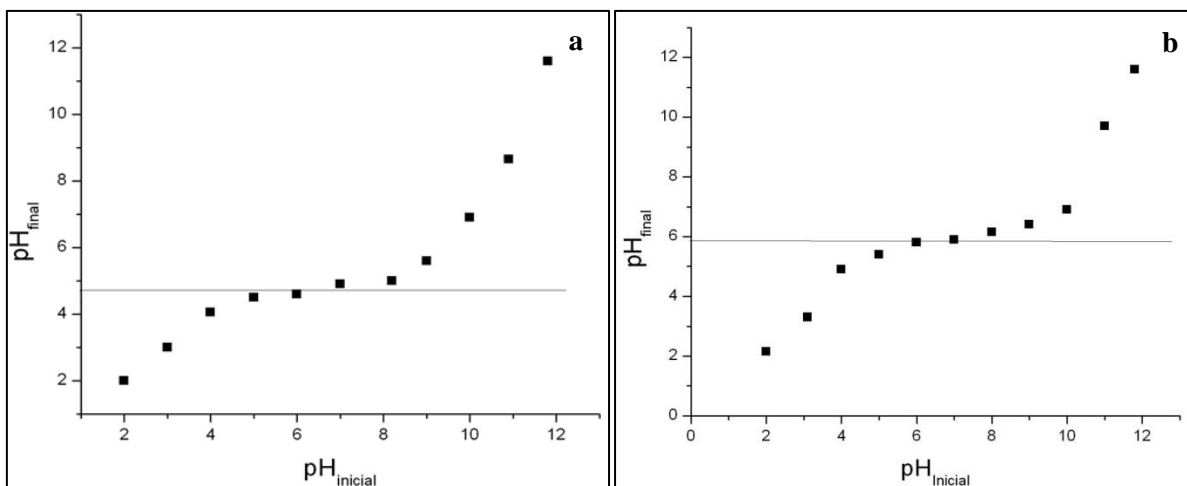


Figura 6: Determinação do pH_{pcz} do epicarpo de açaí a) *in natura* e b) após tratamento básico.

Observa-se na Figura 6 que o valor do ponto de carga zero do biossorvente *in natura* foi de aproximadamente 4,75. Em comparação, Rech (2014), trabalhando com a adsorção de íons metálicos, utilizando o caroço de açaí como adsorvente, obteve um valor de pH_{pcz} de 5,09.

Para o epicarpo de açaí tratado com NaOH o pH_{pcz} foi de 5,9, mostrando que o valor do pH_{pcz} do biossorvente aumenta após o tratamento básico. Pezoti et al. (2016), estudaram a remoção do azul do metileno utilizando a semente de goiaba *in natura* e modificada com NaOH como biossorvente, obtiveram um resultado de pH_{pcz} da semente *in natura* de 5,07 e um pH_{pcz} para a semente modificada de 7,54. Este efeito pode estar relacionado ao fato do hidróxido de sódio utilizado no tratamento fazer com que a carga superficial do biossorvente se torne mais negativa, alterando o pH do açaí e favorecendo a capacidade de adsorção.

A superfície do biossorvente é fortemente afetada pelo pH do meio, sendo que no pH_{pcz} a superfície apresenta carga residual nula, ao passo que a mesma se torna carregada positivamente em valores de pH da solução menores que o pH_{pcz} (PEZOTI et al., 2016).

Comparando a determinação do pH_{pcz} do epicarpo de açaí *in natura* e tratado com NaOH (Figura 6) com o efeito do pH inicial da solução sobre a adsorção da amoxicilina (Figura 2), pode-se concluir que em valores de pH inferiores ao pH_{pcz} espera-se um favorecimento na adsorção de ânions, devido às interações eletrostáticas. Por outro lado, a superfície se torna carregada negativamente em situações em que o pH da solução é maior que o pH_{pcz}, conseqüentemente, favorecendo a adsorção de cátions (AL-DEGS, 2008; ESSANDOH et al., 2015).

Neste contexto, comparando os resultados obtidos na Figura 6 com o efeito do pH inicial da solução sobre a adsorção da cefalexina em diferentes tratamentos, conforme apresentado na Figura 4, verifica-se que o processo de adsorção é favorecido quando o pH da solução (pH= 5,0) é menor que o pH_{pcz} do epicarpo de açaí tratado com base, tornando a superfície do bioissorvente positiva. Pelo diagrama de especiação da cefalexina (Figura 5), nesta faixa de pH a espécie em maior concentração é o zwitteriônico, indicando desta forma que nesta condição, ocorre uma atração eletrostática entre o bioissorvente com carga positiva e a cefalexina na forma zwitteriônica. No entanto, em valores de pH inferiores (pH = 3) houve uma diminuição na remoção do fármaco em solução. Apesar do comportamento similar de especiação da cefalexina e da amoxicilina, especialmente em valores ácidos de pH, é possível que a repulsão eletrostática entre a cefalexina carregada positivamente no grupamento amina protonado ocorra no pH 3, justificando tal comportamento.

Conclusões

A análise do ponto de carga zero (pH_{pcz}) do epicarpo de açaí *in natura* e tratado com NaOH mostrou que o valor do pH_{pcz} do bioissorvente aumenta após o tratamento básico. As análises de influência dos pHs das soluções e dos tratamentos químicos realizados no epicarpo de açaí, forneceram informações importantes em relação a interação dos antibióticos com os bioissorventes, mostraram que a cefalexina obteve uma maior interação com o epicarpo de açaí tratado com base. O processo de adsorção foi favorecido quando o pH da solução (pH 5,0) foi menor que o pH_{pcz} do epicarpo de açaí tratado com base, ocorrendo uma forte atração eletrostática entre o bioissorvente com carga positiva e a cefalexina na forma zwitteriônica. Portanto, o epicarpo de açaí modificado quimicamente com NaOH pode ser considerado um bioissorvente com grande potencial em aplicações que visam a remoção de antibiótico de solução aquosa.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) – Brasil, deixando nosso sincero agradecimento.

Referências

- AHMED, M. B; ZHOU, A, J; NGO, H. H; GUO, W. Adsorptive removal of antibiotics from water and wastewater: Progress and challenges. **Science of the Total Environmen**, v. 532, p. 112-126, 2015.
- AL-DEGS, Y. S; EL-BARGHOUTH, M. I; EL-SHEIKH, A. H; WALKER, G. M. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. **Dyes and Pigments**, v. 77, p. 16-23, 2008.
- BANDPI, M. A; MUSAWI, A. J. T; GHAHRAMANI, E; ZARRABI, M; MOHEBI, S; VAHED, S. A. Improvement of zeolite adsorption capacity for cephalexin by coating with magnetic Fe₃O₄ nanoparticles. **Journal of Molecular Liquids**, v. 218, p. 615-624, 2016.
- CHAYID, M. A; AHMED, M. J. Amoxicillin adsorption on microwave prepared activated carbon from *Arundo donax* Linn: Isotherms, kinetics, and thermodynamics studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, p. 1592-1601, 2015.
- CHEN, Y; WANG, F; DUAN, L; YANG, H; GAO, J. Tetracycline adsorption onto rice husk ash, an agricultural waste: Its kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Molecular Liquids**, v. 222, p. 487-494, 2016.
- CHEN, J.P. WU, S. Acid/Base-Treated Activated Carbons: Characterization of Functional Groups and Metal Adsorptive Properties. **Langmuir**, v.20, p.2233-2242, 2004.
- DJILANI, C., ZAGHDOUDI, R., MODARRESSI, A., ROGALSKI, M., DJAZI, F., LALLAM, A. Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste. **Chemical Engineering Journal**, v.189–190, p.203-212, 2012.
- ESSANDOH, M; KUNWAR, B; JR, C. U. P; MOHAN, D; MLSNA, T. Sorptive removal of salicylic acid and ibuprofen from aqueous solutions using pine wood fast pyrolysis biochar”, **Chemical Engineering Journal**, v. 265, p. 219-227, 2015.
- KANAKARAJU, D; KOCKLER, J; MOTTI, C. A; GLASS, B. D. Titanium dioxide/zeolite integrated photocatalytic adsorbents for the degradation of amoxicillin. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 166, P. 45-55, 2015.
- KALAVATHY, M. H., MIRANDA, L. R. Comparison of copper adsorption from aqueous solution using modified and unmodified *Hevea brasiliensis* saw dust. **Desalination**, v. 255, p.165–174, 2010.
- NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza. 2014.

PEZOTI, O; CAZETTA, A. L; BEDIN, K. C; SOUZA, L. S; MARTINS, A. C; SILVA, T. L; JUNIOR, O. O. S; VISENTAINER, J. V; ALMEIDA, V. C. NaOH-activated carbon of high surface area produced from guava seeds as a high-efficiency adsorbent for amoxicillin removal: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 288, p. 778-788, 2016.

RECH, A. L. **Biossorção de íons metálicos utilizando caroço de açaí (Euterpe oleracea Mart.) como adsorvente alternativo**. PPA/UNIOESTE – Campus de Marechal Cândido Rondon – PR, 129p. (Tese de Doutorado), 2014.

REGALBUTO, J. R; ROBLES, J. **The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation**. University of Illinois: Chicago, 2013.

SONG, W; GAO, B; ZHANG, T; XU, X; HUANG, X; YUE, Q. High-capacity adsorption of dissolved hexavalent chromium using amine-functionalized magnetic corn stalk composites. **Bioresource Technology**, v. 190, p. 550-557, 2015.

UTRILLA, J. R; POLO, M. S; GARCÍA, M. A. F; JOYA, G. P; PÉREZ, R. O. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. **Chemosphere**, v. 93, p. 1268-1287, 2013.