

8º FÓRUM INTERNACIONAL ECOINOVAR Santa Maria/RS - 15, 16 e 17 de Outubro de 2019

Área: Inovação | Tema: Inovação, Sustentabilidade e Inclusão Social

CARACTERIZAÇÃO DO BIOPOLÍMERO DE CELULOSE E SUA APLICAÇÃO COMO BIOSSORVENTE ALTERNATIVO

CHARACTERIZATION OF THE CELLULOSE BIOPOLYMER AND ITS APPLICATION AS AN ALTERNATIVE BIOSORBENT

Mariele Dalmolin Da Silva, Pâmela Cristine Ludwig Muraro, Matheus Londero Da Costa e William Leonardo

Da Silva

RESUMO

Atualmente, a detecção de fármacos em estações de tratamento de águas residuárias, rios e na própria água potável é uma questão de interesse mundial. Os fármacos são atualmente considerados contaminantes presentes em águas, solos e sedimentos podendo causar diversos efeitos em organismos aquáticos e na saúde humana. Desse modo, é de expressa importância a utilização de novas tecnologias e/ou processos complementares ao tratamento convencional de esgotos para a remoção e degradação de compostos orgânicos (fármacos). Para amenizar este problema torna-se necessário a aplicação de tratamentos adicionais, um deles é a adsorção, que vem mostrando-se um método promissor e com alta eficiência. Entre as vantagens da adsorção, estão a simples operação e a possibilidade de utilização de materiais alternativos biopolímero de celulose, o que reduz o custo operacional, possibilita a regeneração dos adsorventes, sem geração de resíduos tóxicos. Assim, este trabalho tem por objetivo caracterizar a celulose como adsorvente alternativo para poluentes orgânicos, através do estudo cinético e isotermas de adsorção. Além disso, o biossorvente de celulose foi extraído quimicamente e caracterizado por porosimetria de nitrogênio e difração de raios X (DRX), a fim de avaliar suas propriedades texturais e estruturais. De acordo com os resultados característicos do biopolímero, a região cristalina foi demonstrada, o que indicou eficácia do processo de extração da celulose.

Palavras-Chave: Biopolímero, celulose, adsorção, fármaco

ABSTRACT

Currently, the detection of drugs in wastewater treatment plants, rivers and drinking water is a matter of worldwide concern. Drugs are currently considered contaminants present in waters, soils and sediments and can cause various effects on aquatic organisms and human health. Thus, it is extremely important the use new technologies and/or complementary processes to the conventional sewage treatment for the removal and degradation of organic compounds (drugs). To alleviate this problem, it is necessary to apply additional treatments, one of them is adsorption, which has been shown to be a promising method with high efficiency. Among the advantages of adsorption, there are the simple operation and the possibility of using alternative cellulose biopolymer materials, which reduces the operational cost and enables the regeneration of adsorbents, without toxic waste generation. Thus, this work aims to characterize cellulose as an alternative adsorbent for organic pollutants by kinetic study and adsorption isotherms. In addition, the cellulose biosorbent was chemically extracted and characterized by nitrogen porosimetry and X-ray diffraction (XRD) in order to evaluate its textural and structural properties. According to the characteristic results of the biopolymer, the crystalline region was demonstrated, which indicated effectiveness of the cellulose extraction process.

Keywords: biopolymer, cellulose, adsorption, drug

CARACTERIZAÇÃO DO BIOPOLÍMERO DE CELULOSE E SUA APLICAÇÃO COMO BIOSSORVENTE ALTERNATIVO

1 INTRODUÇÃO

A presença de fármacos em corpos hídricos tem recebido a devido atenção pelo motivo da incompleta remoção através dos processos convencionais de tratamento de águas residuárias, podendo ser excretados parcialmente de forma inalterada nas redes de esgotos domésticos e recursos hídricos, sendo já detectadas a partir dos níveis de ng L⁻¹ a µg L⁻¹ (REPICE et al., 2013).

Assim, os fármacos são atualmente considerados contaminantes onipresentes em águas, solos e sedimentos podendo causar diversos efeitos em organismos aquáticos e na saúde humana (KÜMMERER, 2009; SILVA et al., 2011). Desse modo, é de expressa importância a utilização de novas tecnologias e/ou processos complementares ao tratamento convencional para a remoção e degradação de compostos orgânicos (fármacos) na área de tratamentos de esgotos (ETEs) (CUNHA et al., 2016).

Dentre esses processos, a adsorção destaca-se como um método de tratamento promissor, com diversas aplicações na remoção de contaminantes de água e efluentes, dependendo do tipo de material utilizado (adsorvente) e do composto orgânico (adsorvato). Entre as suas vantagens, está a simples operação e com a possibilidade de utilização de materiais alternativos (biopolímero), reduzindo o custo operacional e possibilitando a regeneração dos adsorventes, além de não gerar resíduos tóxicos (AHMED et al., 2016; PACHECO et al., 2019). Por exemplo, um material de origem natural que vem sendo explorado é o biopolímero a partir da celulose, considerada uma fonte de matéria prima bastante abundante a qual representa cerca de 1,5x10¹² toneladas da produção total de biomassa por ano (SILVA et al., 2013; XIE et al., 2011).

Neste contexto, o presente trabalho tem por objetivo estudar a capacidade do material, biopolímero de celulose como adsorvente para um poluente orgânico (fármaco diclofenaco de sódio).

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 CELULOSE COMO BIOSSORVENTE

A celulose $(C_6H_{10}O_5)_n$ é o componente principal da parede celular dos vegetais, o qual apresenta a mesma estrutura em diversos tipos de biomassa, variando apenas o grau de polimerização (BENEVIDES, 2015). Além disso, a celulose microscristalina pura, é um polissacarídeo que apresenta enormes quantidades de grupos hidroxilas formadoras de ligação de hidrogênio, logo um biopolímero higroscópico. Assim, apresenta uma grande alternativa para a celulose ser um biossorvente.

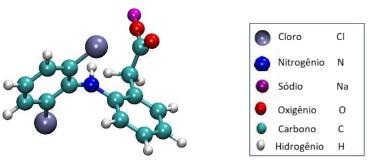
O biossorvente consiste em uma superfície sólida de matriz biológica envolvendo o dissolvido ou suspenso em solução aquosa, transformando-se na redução da concentração de adsorvato (GADD, 2009). Assim, na matriz biológica, acontece a captura dos íons por interações físico-químicas entre íons e grupos funcionais presentes nessa matriz (THOMÉ, 2008). Diversos materiais lignocelulósicos, como fibras vegetais, incluindo fungos, algas e resíduos (agro)industriais estão sendo utilizados na remoção de compostos orgânicos em águas

residuárias, devido a presença de grupos funcionais oxigenados, que funcionam como possíveis sítios de adsorção (ZHANG et al., 2014).

2.2 DICLOFENACO DE SÓDIO

O diclofenaco de sódio (DCF) ou ácido 2-[(2,6-diclorofenil)amino]acético tem a fórmula molecular C₁₄H₁₀Cl₂NNaO₂, na Figura 1 pode-se observar a estrutura química a qual é caracterizada por ser levemente ácido (pKa cerca de 4) e sua solubilidade depende do pH do meio, o que é ligeiramente solúvel em água, muito rapidamente solúvel em tampão fosfato (pH 6,8) e praticamente insolúvel em ácido clorídrico (pH 1,2) (BÉCKER, 2012; RODRIGUES, 2012). Além disso, este fármaco possui ação analgésica, anti-inflamatória, com rápida adsorção, ampla ligação às proteínas e o tempo de meia vida do composto é curto.

Figura 1 - Estrutura química do diclofenaco de sódio.



Fonte: Construção do Autor.

Após administração oral, acumula-se no líquido sinovial, sendo metabolizado no fígado por um membro da subfamília CYP2C em 4- hidroxidiclofenaco, e após a glicuronidação e sulfuração e seus metabólicos são excretados em torno de 65% pela urina e 35% por meio das fezes, sendo que 6% da dose é eliminada em uma forma inalterada (BRUNTON; LAZO; PARKER, 2006). Por meio disso, o fármaco original e seus metabólitos, são transportados pelo esgoto doméstico ou hospitalar até as ETEs.

Além disso, Morais e Nunes (2003) relatam que apenas um terço das 400 milhões de caixas de medicamentos vendidas por ano no Brasil tem prescrição médica, contribuindo para o crescimento de substâncias químicas nos ecossistemas aquáticos e terrestres, isto porque falta uma legislação que regulamente o descarte de medicamentos fora do prazo de validade ou em desuso.

Mesmo com todas essas evidências de que o DCF pode causar efeitos adversos, tanto ao homem quanto aos animais, ainda são raras as tentativas de se regulamentar a presença desse e de outros fármacos nos corpos hídricos e na água potável. Assim, é necessário a utilização de processos alternativos para o tratamento das águas residuárias com DCF, como a adsorção.

2.3 ADSORÇÃO

A adsorção é uma operação unitária de grande importância em um processo de separação e purificação, que consiste na adesão da molécula alvo (adsorvatos) à superfície de um material sólido (adsorvente), podendo ser física ou química.

O processo de adsorção é um fenômeno espontâneo, dependendo da natureza das forças envolvidos na separação por adsorção física e/ou adsorção química. No caso de adsorção física (fisissorção) é uma interação relativamente fraca, que pode ser as forças de Van der Waalls as quais são semelhantes às forças de coesão molecular. Já a adsorção química (quimiossorção) envolve a interação de elétrons entre as moléculas do composto adsorvato e a superfície do adsorvente, originando em uma reação química (DO NASCIMENTO et al., 2014). As diferenças entre adsorção física e química podem ser observadas na Tabela1.

Tabela 1- Diferenças entre adsorção física (ou fisissorção) e adsorção química (ou quimiossorção).

Adsorção Física	Adsorção Química	
Interações fracas: Forças de Van der	Interações fortes: Covalentes	
Waalls		
Não há transferências de elétrons	Há compartilhamento de elétrons para a formação de	
entre adsorvato e adsorvente	ligação química entre adsorvato e adsorvente	
Inespecifica	Altamente especifica	
Formação de multicamadas	Formação de monocamadas	
Não localizada	Localizada	
Rápida	Lenta	
Reversível	Irreversível	

Fonte: Adaptado de ATKINS; PAULA, 2012; FOGLER, 2002; DO NASCIMENTO et al., 2014.

De acordo com a Tabela 1, verifica-se que as diferenças entre as adsorções e a eficiência do processo depende principalmente das condições de temperatura, área superficial e pH da solução. Através disso, contrastando com os métodos convencionais de tratamento, o processo de adsorção é umas das alternativas de mais baixo custo e muito eficiente podendo ser uma grande oportunidade para tratamento de efluentes para a purificação da água residuária e de abastecimento (PASSOS, 2018).

2.3.1 Isoterma de Langmuir

A Isoterma de Langmuir é o modelo teórico mais simples para a adsorção em monocamada e representa a adsorção química em diferentes sítios considerando os seguintes pontos (LANGMUIR, 1918).

a. as moléculas de adsorvato são quimicamente adsorvidas por um número de sítios bem definidos;

- b. cada sítio somente pode reter uma única molécula;
- c. todos os sítios são energeticamente equivalentes;
- d. não há interações entre as moléculas adsorvidas em sítios vizinhos.

A isoterma de Langmuir aplicada à adsorção de líquidos tem a forma geral da Equação (1) (OZACAR, SENGIL, 2003).:

$$Q_{eq} = \frac{Q_{m\acute{a}x}.K_L.C_{eq}}{1+K_L.C_{eq}} \tag{1}$$

Onde:

Q_{eq}: quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente (mg g⁻¹);

Q_{máx}: quantidade máxima adsorvida, relacionada à cobertura de uma monocamada (mg g⁻¹);

K_L: constante de equilíbrio de adsorção ou constante de Langmuir (este parâmetro relacionado as forças de interação entre adsorvato e adsorvente);

C_{eq}: concentração de equilíbrio do soluto na solução (mg L⁻¹).

Linearizando a Equação (1), estima-se as constantes K_L e $Q_{m\acute{a}x}$, conforme a Equação (2).

$$\frac{1}{Q_{eq}} = \frac{1}{Q_{m\acute{a}x}.K_L.C_{eq}} + \frac{1}{Q_{m\acute{a}x}}$$
 (2)

Os valores de K_L e Q_{máx} avaliam a intensidade de adsorção e a capacidade máxima de adsorção de cada adsorvente. Embora derivada para explicar situações de adsorção reversíveis, a equação de Langmuir pode refletir adequadamente sistema de adsorção irreversível (BRANDÃO, 2006; BORBA, 2006). Além disso, a teoria de Langmuir foi inicialmente usada para adsorção de moléculas de gás sobre superfícies metálicas. Porém, esse modelo tem sido aplicado com sucesso a muitos outros processos de adsorção em fase aquosa (BARROS, 2001).

2.3.2 Isoterma de Freundlich

A Isoterma de Freundlich admite uma distribuição logarítmica de sítios ativos, que constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorbato. Assim, este modelo é muito aplicado em sistemas de adsorção heterogêneos, não admitindo a existência de uma monocamada (MEZZARI, 2002; CHEN, WANG, 2007). A equação de Freundlich é descrita pela Equação (3).

$$Q_{eq} = K_F. C_{eq}^{\frac{1}{n}}$$
 (3)

Onde:

K_F: constante de Freundlich, referente à capacidade da adsorção;

n: constante relacionada à intensidade de adsorção (adimensional).

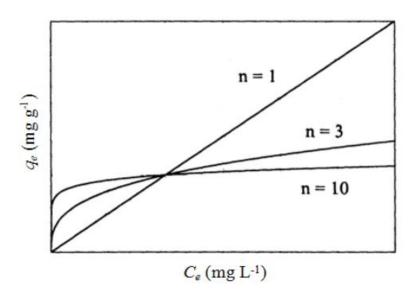
Linearizando a Equação (3), estima-se as constantes K_F e n, conforme a Equação (4).

$$logQ_{eq} = logK_F + \frac{1}{n}.logC_{eq}$$
 (4)

Destaca-se que K_F e n são características de cada sistema, além disso a adsorção é favorável quando 1< n< 10, ou seja, o valor de 1/n menor que 1. De acordo com Montanher (2009), o parâmetro K_F pode ser usado para comparar a adsorção de diferentes adsorvatos em um mesmo adsorvente, ou a adsorção de um mesmo adsorvato em diferentes adsorventes, de modo a estabelecer qual é o sistema com maior eficiência de adsorção.

O valor de n é geralmente maior do que 1 e quanto maior for esse valor menos linear torna-se a isoterma, assim a isoterma vai se aproximando de uma isoterma irreversível (DO, 1998). Em outras palavras, quanto mais próximo de 10 for o valor de n, maior é a probabilidade de que o processo de adsorção seja químico, pois a dessorção se torna mais difícil de ocorrer. A Figura 2 apresenta o efeito do parâmetro cinético n na isoterma de Freundlich.

Figura 2- Efeito dos diferentes valores da constante n na isoterma de Freundlich.



Fonte: MONTANHER, 2009.

3 METODOLOGIA

3.1 MATERIAIS

O biopolímero de celulose foi extraído conforme a metodologia (CASEY, 1980). Assim, incialmente, hidrata-se 50 g da folha branqueada em 1000 mL de água destilada por 24 horas, seguido da trituração do material com a água. A celulignina obtida deve ser deslignificada com uma solução de NaOH 1% por 12 horas, obtendo-se a polpa bruta. Por fim, essa deve ser seca

em uma estufa (DeLeo, Modelo: A53E) à 50°C por 12 horas/dia, durante 5 dias. Toda a quantidade de água utilizada para fazer o preparo foi destilada.

3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DO BIOPOLÍMERO

Para caracterização estrutural de cristalinidade da celulose foi utilizada a difração de raios X (DRX), e após foi feita a extração. A difração será realizada em um difratômetro de raios X (*Bruker Optics*, D2 *Advance*, Estados Unidos) com tubo de cobre (radiação K_{α-Cu} = 1,5418 Å), em uma faixa de 2θ de 10° a 70°, tensão de aceleração e corrente aplicada de 30 kV e 30 mA, respectivamente.

A adsorção gasosa de N_2 pelo método BET (*Brunauer-Emmett-Teller*) foi utilizada para determinação da área específica e volume de poros, por meio das isotermas de adsorção e dessorção. Previamente, as amostras foram desgaseificadas a uma pressão de 10^{-2} mbar com temperatura de 120 °C durante 12 h, em um equipamento Gemini 2375 da Micromeritics[®]. As áreas específicas ($S_{\rm BET}$) foram determinadas pela Equação de *Brunauer-Emmett-Teller* (Método BET), na faixa de P/P₀ = 0,05 a 0,35, enquanto os diâmetros e volumes de poros pela Equação *de Barret-Joyner-Halenda* (Método BJH).

4 RESULTADOS

4.1 Caracterização do biopolímero

A Tabela 2 apresenta os resultados da área superficial, volume e tamanho de poros do biossorvente, enquanto a Figura 3 demonstra a isoterma de adsorção/dessorção da celulose, sendo que a porosidade é uma das características utilizadas para avaliar o desempenho dos sólidos adsorventes. Conforme a IUPAC (1985), o biossorvente é um material mesoporo, visto que a Dp encontra-se entre 2 e 50 nm, além disso o volume do poro foi elevado que demonstra uma ótima adsorção para a difusão intra-párticula do fármaco até o sitio ativo. Na Figura 2 podemos observar uma isoterma do tipo III, caracterizando um material que contém mesoporos, o qual consiste no preenchimento dos poros, elevando o valor de adsorção para altos valores de P P_0^{-1} .

Tabela 2 – Área específica (S_{BET}), diâmetro (Dp) e volume (Vp) de poros do biossorvente celulose obtidos por porosimetria de N_2 .

Amostra	SBET (m ² g ⁻¹)	Vp (cm ³ g ⁻¹)	Dp (nm)
Celulose	205,9	0, 92	22,5

Fonte: Construção do autor.

700 600 - (, b 500 - 200

0,4

0,6

Figura 3 – Isoterma de adsorção/dessorção do biossorvente celulose

0,2

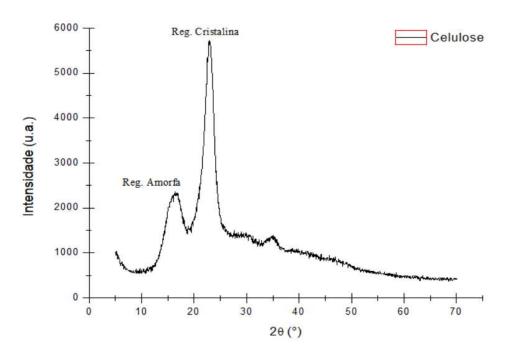
Fonte: Construção do Autor.

Como observado, quanto maior porosidade do material e menor a cristalinidade maior serpa a sua capacidade de adosrção. Portanto, a Figura 4 apresenta o difratograma do biossorvente celulose que identificar as fases amorfas e cristalinas do material, como em 16° identifica a região amorfa. Assim, demonstra que extração do biossorvente celulose foi realizado com sucesso .

8,0

1,0

Figura 4 – Difratograma da extração da celulose.



Fonte: Construção do autor.

4.2 Ensaios de adsorção

O presente trabalho encontra-se em fase inicial de elaboração, onde está sendo realizado a extração de celulose para posterior caracterização e avaliação da capacidade de adsorção do fármaco diclofenaco de sódio puro.

5 CONCLUSÕES

Com o presente trabalho será possível avaliar a capacidade de adsorção do diclofenaco de sódio utilizando um biossorvente de celulose, o qual espera-se que seja uma alternativa para a remoção deste fármaco. Além disso, a celulose extraída apresentou uma considerável área superficial (205,9 m² g⁻¹), além de ser um material mesoporoso (Dp = 22,5 nm), sendo está característica também observada na isoterma de adsorção obtida através da porosimetria de nitrogênio que se obteve uma isoterma do tipo III, está sendo características de materiais macro e mesoporos, significativa porosidade (Vp = 0,92 cm³ g⁻¹) e fases cristalinas características da celulose comercial sendo que em 16° mostra-se a região amorfa e o pico de 22-23° mostra a região cristalina mostrando a eficácia do processo de extração da celulose. Desse modo, o biopolímero de celulose pode ser indicado para utilização como um adsorvente alternativo.

REFERÊNCIAS

AHMED, A.A.A.; TALIB, Z.A.; HUSSEIN, M.Z. Synthesis and Optimization of Electric Conductivity and Thermal Diffusivity of Zinc-Aluminum Hydroxide (Zn-Al-NO3-LDH) Prepared at Different pH Values. **Materials Today: Proceedings**, v. 3, n. 2, p. 130-144, 2016.

ATKINS, P.; PAULA, J. **Físico-Química**, 9. ed, Rio de Janeiro: LTC Editora, 2012. BARROS, A.R.B. **Remoção de íons metálicos em água utilizando diversos adsorventes.** 2001, 89 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, 2001.

BARROS, A.R.B. **Remoção de íons metálicos em água utilizando diversos adsorventes.** 2001, 89 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, 2001.

BÉCKER, R.W. Determinação de anti-inflamatórios em efluente urbano na região de **Porto Alegre-RS por SPE, Derivatização e CG-MS**. 2012, 184 p. Tese (Mestrado). Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

BENEVIDES, L.C. **Pirólise do bagaço de laranja: Análise cinética dos estágios de secagem e devolatização**. 80 p. Dissertação (Mestrado em Energia) — Programa de Pós-Graduação em Energia, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, Espirito Santo, 2015.

BORBA, C. E. Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo. 2006, 145 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-

Graduação em Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Campinas, Campinas, São Paulo, 2006.

BRANDÃO, P.C. Avaliação do Uso do bagaço de cana como adsorvente para remoção de contaminantes derivados do petróleo, de efluentes. 2006, 147 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) — Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, Minas Gerais, 2006.

BRUNTON, L.L.; LAZO, J.S.; PARKER, K.L. As bases farmacológicas da terapêutica. 11.ed, Rio de Janeiro: McGraw-Hill Interamericana do Brasil, 2006.

CHEN, H.; WANG, A.Q. Kinetic and isothermal studies of lead ion adsorption onto palygorskite clay. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 307, p. 309-316, 2007.

CASEY, J.P. **Pulp and Paper. Chemistry and Chemical Technology**. 3. ed, New York: Wiley Interscience, 1980.

CUNHA, D.L. et al. Regulation of the synthetic estrogen 17α-ethinylestradiol in water bodies in Europe, the United States, and Brazil. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 32, p.01-06, 2016.

DO, D.D. Adsorption analysis: equilibria and kinetics. **Londres: Imperial College Press**, v. 2, p. 1-18, 1998.

DO NASCIMENTO, R.F. et al. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 1 ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas**. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

GADD, G.M. Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 84, n. 1, p. 13-28, 2009.

KÜMMERER, K. The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use - present knowledge and future challenges. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 2354-2366, 2009.

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

MEZZARI, I.A. **Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas**. 2002. 117 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) — Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, 2002.

MONTANHER, S. F. Utilização da biomassa de bagaço de laranja como material sorvente de íons metálicos presentes em soluções aquosas. 2009. 135 f. Tese (Doutorado

em Química) - Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, 2009.

OLIVEIRA, F.R. Estudo da adsorção de cromo hexavalente em altas concentrações. 2013. 80 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) — Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 2013.

OZACAR, M.; SENGIL, I.A. Adsorption of reactive dyes on calcined alunite from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 98, p. 211-224, 2003.

PACHECO, I.S. Remoção dos contaminantes emergentes Diclofenaco e Ibuprofeno por adsorção em argilas aniônicas: processo em batelada. 2019. 86 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, Minas Gerais, 2019.

REPICE, C. et al. Licit and illicit drugs in a wastewater treatment plant in Verona, Italy. **Science of the Total Environment,** v. 463–464, p. 27–34, 2013.

SILVA, B.F. et al. Occurrence and distribution of pharmaceuticals in surface water, suspended solids and sediments of the Ebro river basin, Spain. **Chemosphere**, v. 85, p. 1331-1339, 2011.

SILVA, L.S. et al. Dye anionic sorption in aqueous solution onto a cellulose surface chemically modified with aminoethanethiol. **Chemical Enginnering Journal**, v. 218, p. 89-98, 2013.

THOMÉ, L.C.P. **Bioacumulação de íons de Pb**²⁺ **na Macrófita Salvinia Auriculata**. 2008. 110 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, Paraná, 2008.

XIE, K.; ZHAO, W.; HE, X. Adsorption properties of nano-cellulose hybrid containing polyhedral oligomeric silsesquioxane and removal of reactive dyes from aqueous solution. **Carbohydrate Polymers,** v. 83, p. 1516–1520, 2011.

ZHANG, Y. et al. Characterization of H₃PO₄ -Treated Rice Husk Adsorbent and Adsorption of Copper (II) from Aqueous Solution. BioMed Res. Intern, v. 2014, p.1-8, 2014.