

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

CRISTIAN RAFAEL ANDRIOLLI

**UTILIZAÇÃO DE SÍLICA MESOPOROSA MAGNÉTICA MODIFICADA
PARA ADSORÇÃO DO FÁRMACO TETRACICLINA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

MEDIANEIRA

2018

CRISTIAN RAFAEL ANDRIOLLI

**UTILIZAÇÃO DE SÍLICA MESOPOROSA MAGNÉTICA MODIFICADA
PARA ADSORÇÃO DO FÁRMACO TETRACICLINA**

Trabalho de conclusão de curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II, do curso superior de Licenciatura em Química do Departamento Acadêmico de Licenciatura em Química – DAQUI – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de Licenciado em Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Renata M. Giona.

Coorientador: Prof^o. Dr^o. Ismael L. Costa Jr.

MEDIANEIRA

2018

TERMO DE APROVAÇÃO

UTILIZAÇÃO DE SÍLICA MESOPOROSA MAGNÉTICA MODIFICADA PARA ADSORÇÃO DO FÁRMACO TETRACICLINA

Por

Cristian Rafael Andriolli

Esse trabalho de conclusão de curso foi apresentado às quinze horas e quarenta e cinco do dia vinte e nove de novembro de dois mil e dezoito, como requisito parcial para a obtenção do diploma de graduação do curso de Licenciatura em Química, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo relacionados. Após deliberação, a banca examinadora considerou o trabalho **aprovado**.

Prof^ª. Dr^ª. Renata Mello Giona (Orientadora – DAQUI – UTFPR/MD)

Prof. Dr. Ismael L. Costa Júnior (Coorientador – DAQUI – UTFPR/MD)

Prof. Dr. Daniel Walker Tondo (Banca – DAQUI – UTFPR/MD)

Prof. Dr. Tiago de Oliveira Brito (Banca – DAQUI – UTFPR/MD)

***A versão assinada encontra-se arquivada na Coordenação do curso de
Licenciatura em Química**

Dedico este trabalho aos meus pais, amigos, colegas, professores e em especial a minha irmã por todo apoio e auxílio prestado durante toda a minha trajetória.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por estar sempre presente em minha vida, me iluminando e protegendo em meus caminhos e escolhas.

A minha família, meu pai, Paulo Romeu Andriolli, minha mãe, Marli Inês Dutra Andriolli e minha irmã Cristiane Maria Andriolli Schneider, pelo amor, apoio, paciência, orações, compreensão, auxílio em todos os momentos que precisei e por acreditarem no meu potencial, independentemente de quais sejam minhas escolhas, sem vocês eu não teria chegado até aqui.

Em especial à minha orientadora, Prof^a. Dr^a Renata Mello Giona e ao meu coorientador, Prof^o. Dr^o Ismael L. Costa Júnior, pelos: ensinamentos, compreensão, disponibilidade, apoio e grande colaboração em guiar-me pelo desenvolvimento desta pesquisa e pela oportunidade de fazer parte do grupo de pesquisa.

Aos professores do curso de Licenciatura em Química (Departamentos de química, ciências humanas, física e matemática), pelas valiosas contribuições em minha formação e pelos ensinamentos compartilhados, em especial as Professoras Shiderlene Vieira de Almeida, Dayse Grassi Bernardon e Claudimara Cassoli Bortoloto, por acreditarem no meu potencial e possibilitarem o aprimoramento de meus conhecimentos pedagógicos.

A Universidad Pedagógica Nacional (UPN) – Colômbia, por tão receptivamente me receber em seu país e em sua instituição, aos professores do departamento de química, em especial Yolanda L. Ospina, Martha E. V. Hernández e Luis A. P. Castro, pelos ensinamentos prestados, aos colegas de Licenciatura em Química, ao Colegio Distrital Rafael Bernal Jiménez pela oportunidade de realizar meu estágio obrigatório.

Aos amigos, pelo apoio e incentivo sempre que precisei, em especial aos colegas de casa, Eleomar, Guilherme e Eduardo, aos colegas de química, Márcia, Jândeysel, Larissa, Omar, Natália, Gabriela, Suelen, Luciane e Ana, aos colegas das engenharias, Cristina, Pamella, Alan, Carol, Ingridy, Amanda, Dayane e Mônica.

A Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) Campus Medianeira, pela infraestrutura e fomento financeiro, em especial a bolsa de permanência estudantil que permitiu minha estadia e realização deste curso de graduação.

Enfim, agradeço a todos aqueles que de alguma forma fizeram parte de minha trajetória acadêmica.

“A grandeza de um ser humano não está no quanto ele sabe, mas no quanto ele tem consciência que não sabe. O destino não é frequentemente inevitável, mas uma questão de escolha. Quem faz escolha, escreve sua própria história, constrói seus próprios caminhos. Os sonhos não determinam o lugar onde vocês vão chegar, mas produzem a força necessária para tirá-los do lugar em que vocês estão. Sonhem com as estrelas para que vocês possam pisar pelo menos na Lua”

(Augusto Cury)

RESUMO

ANDRIOLLI, Cristian Rafael. **Utilização de sílica mesoporosa magnética modificada para a adsorção do fármaco tetraciclina**. 2018. 93f. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, 2018.

Os antibióticos pertencem a classe de fármacos utilizados em grande escala para o tratamento e prevenção de doenças. O antibiótico tetraciclina (TC), é amplamente utilizado como bactericida e em terapia animal e, quando descartado inadequadamente pode provocar mudanças irreversíveis e de longo prazo no genoma de microrganismos, tornando-os resistentes a sua presença. Dessa forma, neste trabalho estudou-se a utilização de partículas magnética recobertas por sílica mesoporosa, modificadas por CTAB (brometo de cetiltrimetil amônio) para a remoção do fármaco TC em soluções aquosas. Para isso, foram otimizadas as variáveis pH, massa do adsorvente e concentração do contaminante TC por meio de um delineamento experimental e foi avaliado o seu efeito no processo adsorptivo, para posterior realização dos ensaios de adsorção, avaliando a cinética, isoterma, natureza da interação e reutilização do adsorvente. A otimização indicou que as condições experimentais ótimas para a realização do processo foram de massa igual a 0,029 g de partícula magnética, pH igual a 4,4 e concentração do contaminante TC de 16 ppm, prevendo um percentual de remoção máximo de 71,99%. O tempo de contato para que atinja o equilíbrio do processo foi de 960 minutos, resultando em uma eficiência de 83,23% removendo 1,78 mg g⁻¹. Os dados experimentais se adequaram ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Para as isotermas de adsorção, o modelo de Freundlich foi o que melhor descreveu os dados experimentais, indicando uma eficiência de 72,35% removendo 17,85 mg g⁻¹ em uma temperatura de 31,2°C, e com o parâmetro R_L entre $0 < R_L < 1$ caracterizando adsorção favorável.

Palavras chave: Tetraciclina. Magnetita. Adsorção. Água - Poluição.

ABSTRACT

ANDRIOLLI, Cristian Rafael. **Utilization of modified mesoporous silica magnetic for adsorption of tetracycline drug.** 2018. 93f. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, 2018.

Antibiotics belong to the class of drugs used on a large scale for the treatment and prevention of diseases. The antibiotic tetracycline (TC) is widely used as a bactericide and in animal therapy and when improperly discarded can lead to irreversible and long-term changes in the genome of microorganisms, making them resistant to its presence. Thus, in this work the use of magnetic particles covered by mesoporous silica, modified by CTAB (cetyltrimethyl ammonium bromide) for the removal of the TC drug in aqueous solutions was studied. For this, the variables pH, adsorbent mass and TC contaminant concentration were optimized by means of an experimental design and its effect on the adsorption process was evaluated for subsequent adsorption tests, evaluating the kinetics, isotherms, nature of the interaction and reuse of the adsorbent. The optimization indicated that the optimal experimental conditions for the process were mass equal to 0.029 g of magnetic particle, pH equal to 4.4 and concentration of contaminant TC of 16 ppm, predicting a maximum removal percentage of 71.99%. The contact time to reach the equilibrium of the process was 960 minutes, resulting in an efficiency of 83.23% removing 1.78 mg g⁻¹. The experimental data were adequate to the kinetic model of pseudo-second order. For adsorption isotherms, the Freundlich model best described experimental data, indicating an efficiency of 72.35% by removing 17.85 mg g⁻¹ at a temperature of 31.2 ° C, and with parameter R_L between 0 < R_L < 1 characterizing favorable adsorption.

Keywords: Tetracycline. Magnetite. Adsorption. Water - Pollution.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Grupo da tetraciclina, estruturas químicas.....	23
Figura 2 – Estrutura química da TC com os respectivos pKas.....	24
Figura 3 – Diagrama de distribuição do antibiótico tetraciclina em função do pH.....	25
Figura 4 – Possíveis rotas de Fármacos no Meio Ambiente.....	26
Figura 5 – Representação ilustrativa da formação de hemimicelas (a), admicelas (b) e agregados micelares (c) sob a superfície da partícula magnética.....	31
Figura 6 – Isotermas de adsorção para diferentes processos.....	33
Figura 7 – Etapas da Cinética de Adsorção.....	36
Figura 8 – A: Rendimento da reação química; B: Alavancagem da reação química.....	39
Figura 9 – Espectro de soluções de TC entre os comprimentos de onda de 300 nm a 440 nm.....	47
Figura 10 – Curva de calibração das soluções de TC em água (UV/VIS com feixe duplo).....	48
Figura 11 – Espectro de soluções de TC entre os comprimentos de onda de 300 nm a 440 nm.....	49
Figura 12 – Curva de calibração das soluções de TC em água (UV/VIS com feixe simples).....	49
Figura 13 – Diagrama de Pareto para a eficiência na remoção da TC para o DoE I.....	51
Figura 14 – Diagrama de Pareto para a eficiência na remoção da TC para o DoE II.....	53
Figura 15 – Diagrama de Pareto para a eficiência na remoção da TC para o DCCR.....	55
Figura 16 – A) Superfície de resposta e B) contorno para a interação entre pH e [TC]. C) Superfície de resposta e D) contorno para a interação pH e massa. E) Superfície de resposta e F) contorno para a interação Massa e [TC].....	57
Figura 17 – Quantidade adsorvida pela massa do adsorvente em função do tempo em minutos.....	60
Figura 18 – Ajustes dos dados utilizando o modelo linear de pseudo-primeira ordem.....	61

Figura 19 – Ajustes dos dados utilizando o modelo linear de pseudo-segunda ordem.....	61
Figura 20 – Quantidade de TC adsorvida por grama de adsorvente em função da concentração de TC no equilíbrio para ajuste na isoterma de Langmuir.....	63
Figura 21 – Quantidade de TC adsorvida por grama de adsorvente em função da concentração de TC no equilíbrio para o ajuste na isoterma de Freundlich.....	64
Figura 22 – Representação da formação de agregados micelares no processo de adsorção.....	66
Figura 23 – Quantidade de TC adsorvida em partículas sintetizadas com e sem modificação de CTAB.....	67
Figura 24 – Porcentagem de TC removida em função dos ciclos de análises e o pH.....	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Categorização de alguns poluentes orgânicos emergentes.....	20
Tabela 2 – Concentração médias detectadas em diferentes estudos.....	25
Tabela 3 – Classificação dos principais processos oxidativos avançados (POAs).....	28
Tabela 4 – Classificação dos Poros de Matérias Adsorventes.....	29
Tabela 5 – Relação do parâmetro R_L e as possibilidades de isothermas de adsorção.....	34
Tabela 6 – Fatores experimentais e variáveis codificadas do planejamento experimental 2^3 inicialmente elaborado.....	42
Tabela 7 – Valores codificados e reais do delineamento experimental (DCCR).....	42
Tabela 8 – Análise da Variância (ANOVA) para o DoE Fatorial completo 2^3 inicial I.....	50
Tabela 9 – Análise da Variância (ANOVA) para o DoE Fatorial completo 2^3 inicial II.....	52
Tabela 10 – Matriz do DCCR com os fatores (reais e codificados) e as respostas quanto a eficiência de remoção da tetraciclina (TC).....	54
Tabela 11 – Análise de Variância do Ajuste dos Dados Experimentais e Equações preditas pelo Modelo Quadrático para o Estudo do Efeito do pH, Concentração da TC e Massa da partícula magnética sobre a Adsorção da Tetraciclina (TC).....	56
Tabela 12 – Condições ótimas segundo o DCCR.....	58
Tabela 13 – Avaliação da adsorção de TC variando-se o tempo de contato entre a partícula adsorvente e o contaminante.....	59
Tabela 14 – Parâmetros cinéticos para a remoção de TC.....	62
Tabela 15 – Parâmetros de adsorção de TC obtidos pelo modelo de isoterma de Langmuir.....	63
Tabela 16 – Parâmetros de adsorção de TC obtidos pelo modelo de isoterma de Freundlich.....	64
Tabela 17 – Reutilização da partícula $Fe_3O_4@SiO_2/CTAB$ após experimentos de batelada.....	69

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA - Análise da variância.

CTAB – Surfactante catiônico brometo de cetiltrimetil amônio.

DCCR - Delineamento composto central rotacional.

DoE - Delineamento experimental.

ETAs - Estação de tratamento de água.

ETDI - Estação tratamento despejo industrial.

ETEs - Estação de tratamento de esgoto.

IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada.

OMS - Organização Mundial da Saúde.

OVAT - Uma-variável-de-cada-vez.

POAs - Processos oxidativos avançados.

POEs - Poluentes orgânicos emergentes.

TC – Tetraciclina.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	18
2.1 OBJETIVO GERAL	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1 POLUENTES EMERGENTES.....	19
3.2 ANTIBIÓTICOS	21
3.2.1 Tetraciclina (TC).....	22
3.3 ROTAS DE DISPERSÃO DE POLUENTES EMERGENTES E PROCESSOS DE TRATAMENTO.....	26
3.3.1 Processos Oxidativos Avançados (POAs).....	27
3.3.2 Adsorção	28
3.3.2.1 Carvão Ativado.....	29
3.3.2.2 Partícula FeO ₃ @SiO ₂ /CTAB como Adsorvente.....	30
3.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	32
3.4.1 Isoterma de Langmuir.....	33
3.4.2 Isoterma de Freundlich.....	34
3.5 MODELOS CINÉTICOS	35
3.5.1 Pseudo Primeira ordem.....	36
3.5.2 Pseudo Segunda ordem.....	37
3.6 DELINEAMENTOS EXPERIMENTAIS (DoE)	37
4 METODOLOGIA	40
4.1 SÍNTESE DAS PARTÍCULAS MAGNÉTICAS.....	40
4.1.1 Síntese da Magnetita (Fe ₃ O ₄).....	40
4.1.2 Recobrimento com Sílica Mesoporosa (Fe ₃ O ₄ @SiO ₂).....	41
4.1.3 Modificação com CTAB (Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /CTAB).....	41
4.2 CARACTERIZAÇÃO	42
4.3 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL (DoE)	42
4.4 QUANTIFICAÇÃO E TESTES DE ADSORÇÃO DA TETRACICLINA.....	44
4.5 QUANTIFICAÇÃO E TESTES DE DESSORÇÃO DA TETRACICLINA.....	45
4.6 VARIÁVEIS DOS TESTES DE BATELADA	45

4.7 TRATAMENTO GRÁFICO DOS RESULTADOS	46
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1 CURVAS DE CALIBRAÇÃO	47
5.1.1 Espectrofotômetro de Absorção Molecular UV/VIS com Feixe Duplo	47
5.1.2 Espectrofotômetro de Absorção Molecular UV/VIS com Feixe Simples.....	48
5.2 OTIMIZAÇÃO DAS VARIÁVEIS pH, MASSA E CONCENTRAÇÃO NA INTERAÇÃO DO FÁRMACO TETRACICLINA E A PARTÍCULA MAGNÉTICA (Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /CTAB).....	50
5.2.1 Delineamento Experimental Fatorial I	50
5.2.2 Delineamento Experimental Fatorial II	52
5.2.3 Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR).....	54
5.3 AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DE TC POR TESTES DE BATELADA.....	59
5.3.1 Efeito da Variação de Tempo e Modelos Cinéticos.....	59
5.3.2 Variação da Concentração de TC e Modelos de Isotermas de Adsorção	62
5.3.3 Natureza da interação do antibiótico com o adsorvente: influência do surfactante catiônico CTAB.....	65
5.4 ESTUDO INICIAL DA DESSORÇÃO	68
6 CONCLUSÃO	70
REFERÊNCIAS.....	72
APÊNDICE.....	86
APÊNDICE A – Curva de Calibração das soluções de TC em água (UV/VIS com feixe duplo)	86
APÊNDICE B – Curva de Calibração das soluções de TC em água (UV/VIS com feixe simples).....	87
APÊNDICE C – Delineamento Experimental Fatorial (DoE) I	88
APÊNDICE D – Delineamento Experimental Fatorial (DoE) II	89
APÊNDICE E – Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR)	90

1 INTRODUÇÃO

O crescimento populacional acentuado e a urbanização nas últimas décadas, têm colaborado para a poluição da fauna e flora, principalmente pelo aumento na produção agrícola e nas atividades industriais, conseqüentemente elevando a geração de resíduos agrícolas, doméstico e industriais. Esses, quando não tratados e descartados de maneira adequada, apresentam um elevado potencial poluidor (DURIGAN, VAZ, PERALTA-ZAMORA, 2012).

O descarte de efluentes industriais em águas residuais no meio ambiente pode ser considerada uma preocupação pública, já que as características químicas desses resíduos podem variar entre compostos orgânicos e inorgânicos com risco em potencial sobre a população e os ecossistemas (ARAÚJO *et al.*, 2016).

No contexto atual, a comunidade científica tem chamado a atenção para os POEs (Poluentes orgânicos emergentes). Esses são definidos como compostos químicos, naturais ou sintéticos, que normalmente não são monitorados no ambiente devido à falta de regulamentação, porém apresentam potenciais riscos em causar adversidades tanto ecológicas como a saúde da população. Considerando que as estações de tratamento de esgoto e de água são projetadas apenas para a remoção de poluentes convencionais, existe a preocupação de que os processos empregados não sejam capazes de removerem efetivamente os POEs (GEISSEN *et al.*, 2015).

Os produtos farmacêuticos são de grande preocupação devido a extensa produção e utilização, resultando em sua liberação contínua no meio ambiente de moléculas inalteradas e metabólitos em grande escala (EBELE, ABDALLAH, HARRAD, 2017).

De acordo com Dagherir e Drogui (2013), os antibióticos pertencem a uma classe de produtos farmacêuticos utilizados em grande escala para o tratamento e prevenção de doenças tanto na medicina humana quanto medicina animal. Dos antibacterianos mais empregados, encontram-se as tetraciclinas, sendo amplamente utilizadas na agricultura e em tratamento terapêuticos, introduzidas nos meados de 1940. Sendo uma das classes de antibióticos mais baratas disponíveis atualmente, serão cada vez mais usadas contra doenças parasitárias (ROBERTS, 2003).

A tetraciclina (TC-C₂₂H₂₄N₂O₈) foi sintetizada por processos biológicos e químicos nas décadas 1940-1950 e é amplamente utilizada na terapia de infecções humanas e animais (BORGHI; PALMA, 2014; CHOPRA; ROBERTS, 2001).

Estudos apontam que o descarte inadequado de medicamentos farmacêuticos, principalmente antibióticos, caracterizam potenciais riscos para a saúde humana e ecológica, já que a maioria das tecnologias tradicionais de tratamento de água e de águas residuais são ineficazes ou inúteis contra tais contaminantes (ANTÓN-HERRERO *et al.*, 2017; BALARAK, MOSTAFAPOUR, AZARPIRA, 2016; CHAO *et al.*, 2015; FERNÁNDEZ-CALVIÑO *et al.*, 2014).

Os antibióticos, quando exposto ao meio ambiente, podem sofrer degradação oxidativa quando susceptíveis a agentes naturais como a luz solar. Os produtos da oxidação de antibacterianos como a tetraciclina pode ser mais tóxico que o composto original contra bactérias existentes no ambiente ou ainda provocar o fenômeno da resistência à antimicrobianos. (BOXALL, 2004; BORGHI; PALMA, 2014; KHETAN; COLLINS, 2007). Desse modo, é de grande importância o desenvolvimento de métodos eficazes para a remoção de contaminantes químicos presentes na água.

Nessa perspectiva, diversos métodos vêm sendo estudados como, degradação e floculação com ferro zerovalente em nanoescala (FU *et al.*, 2015), coagulação e sedimentação (SAITOH, SHIBATA, HIRAIDE, 2014), processos avançados de oxidação e redução por radiação gama (PEÑALVER *et al.*, 2012), nanofiltração por membranas (KOYUNCU *et al.*, 2008), além do uso de diferentes adsorventes como: carvão ativado por H₃PO₄ (MARZBALI *et al.*, 2016), carvão ativado oxidado (QIN *et al.*, 2018), óxido de alumínio (CHEN; HUANG, 2010), fibras compostas de alginato em óxido de grafeno/cálcio (ZHU *et al.*, 2018), dentre outros.

A adsorção é um processo simples e efetivo, sendo utilizada como um método eficiente na remoção de produtos farmacêuticos de água e águas residuais (ADRIANO *et al.*, 2005; GAO, *et al.*, 2012; JI *et al.*, 2009). Diferentes estudos foram desenvolvidos como já descritos em Dorigon *et al.*, (2017), utilizando material magnético como adsorvente. Uma das vantagens da utilização desse material é a facilidade em ser isolado do meio aquoso contaminado, por meio da aplicação de um campo magnético externo, visto que a grande maioria dos contaminantes encontrados nos efluentes não são magnéticos (ZHANG *et al.*, 2008).

Nesse sentido, as partículas de óxido de ferro (Fe₃O₄) segundo Zhang *et al.*, (2013), são muito convenientes para esse tipo de sistema de transferência de massa

já que podem ser facilmente separadas da fase aquosa a partir da aplicação de um campo magnético externo.

Tendo em vista os impactos ambientais em diferentes ecossistemas provocados pelo uso indiscriminado de antibióticos, além da crescente busca por novas tecnologias como os estudos de partículas magnéticas, este trabalho tem por objetivo, o preparo e utilização de partículas magnéticas de óxido de ferro recobertas por sílica mesoporosa modificada com o surfactante catiônico brometo de cetiltrimetil amônio (CTAB, do inglês *Cetyl trimethyl ammonium bromide*) para um estudo das interações do fármaco tetraciclina em soluções aquosas.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o desempenho de um adsorvente composto por óxido de ferro magnético (magnetita, Fe_3O_4) recoberto por sílica mesoporosa e modificado pelo surfactante catiônico brometo de cetiltrimetil amônio (CTAB), para adsorção do antibiótico tetraciclina (TC) em soluções aquosas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Utilizar Delineamentos Experimentais para otimizar as condições de massa do adsorvente, pH e concentração na utilização do óxido de ferro recobertas por sílica mesoporosa e modificadas pelo brometo de cetiltrimetil amônio (CTAB) para remoção do fármaco tetraciclina (TC).
- Analisar e avaliar a capacidade de adsorção por meio de um estudo das interações do antibiótico tetraciclina e das partículas magnéticas sintetizadas, variando a concentração do contaminante e o tempo de contato para ajustes matemáticos.
- Investigar a natureza da interação do antibiótico TC com o adsorvente, verificando a influência do surfactante catiônico CTAB por bateladas.
- Avaliar a capacidade de reutilização das partículas magnéticas para aplicação em processo de tratamento por bateladas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 POLUENTES EMERGENTES

Atualmente, diversos compostos orgânicos sintéticos têm sido detectados em águas superficiais, como consequência das atividades humanas. Esses compostos são chamados de poluentes orgânicos emergentes (POEs), uma vez que foram recentemente analisados e podem ser encontrados em matrizes biológicas e ambientais, podendo afetar adversamente a saúde do meio ambiente e da população (BERNABEU *et al.*, 2012; MURRAY *et al.*, 2010).

Os POEs também chamados de micro contaminantes emergentes, por serem detectados em concentrações da ordem de $\mu\text{g.L}^{-1}$ e ng.L^{-1} , não estão listados em normativas ambientais e em programas de monitoramento, já que, a legislação vigente no Brasil dispõe somente sobre os contaminantes identificados e detectados a vários anos (BOLONG *et al.*, 2009), embora existam muitas pesquisas voltadas para a identificação e quantificação ambiental destes micro contaminantes. (MELO *et al.*, 2009; KÜMMERER 2009; BOGER *et al.*, 2015)

Nas estações de tratamento de água (ETAs) e de esgoto (ETEs), são empregados os métodos convencionais tanto para tratar a água que é servida a população como para o esgoto que é liberado ao meio ambiente. São adotados os seguintes métodos de remoção de contaminantes: eliminação de sólidos grosseiros, adsorção em sólidos suspenso, sedimentação, coagulação, biodegradação aeróbica (por meio de lodo ativado ou filtro biológico), degradação química por processos de hidrólise ou nitrificação e pôr fim a desinfecção (LIMA *et al.*, 2014; MONTAGNER, VIDAL, ACAYABA, 2017)

No contexto brasileiro, as primeiras pesquisas relacionadas a poluentes surgiram em 2000, com o trabalho de Lanchote *et al.* (2000), realizando um estudo no córrego Espriado localizado na região de Ribeirão Preto (São Paulo), para a determinação de pesticidas da classe das triazinas.

Quanto as consequências da presença desses micropoluentes no meio ambiente, existem poucas informações, porém, em estudos iniciais (SILVA *et al.*, 2016; GÓMEZ *et al.*, 2008; EBELE, ABDALLAH, HARRAD, 2017) mesmo em

concentrações baixas, os microcontaminantes permanecem no ambiente ativos, podendo causar modificações na reprodução de animais e humanos, afetando o sistema endócrino desses seres vivos.

Nesse grupo de microcontaminantes estão os surfactantes, compostos estrogênicos, fármacos de diferentes classes (como por exemplo, antibióticos, reguladores lipídicos, analgésicos, anti-inflamatórios, hormônios), e entre outros. Muitos desses já foram identificados em águas do continente europeu (RICHARDSON, 2012; AQUINO, BRANDT, CHERNICHARO, 2013). Alguns poluentes emergentes estão apresentados pela Tabela 1.

Tabela 1 - Categorização de alguns poluentes orgânicos emergentes.

CLASSES DAS SUBSTÂNCIAS	EXEMPLOS
Produtos farmacêuticos	
- Antibióticos (uso humano ou veterinário)	Trimetiprim, tetraciclina, sulfametoxazol, ciprofloxacina, lincomicina.
- Analgésicos e anti-inflamatórios	Cetoprofeno, diclofenaco, indometacina, paracetamol, ácido acetilsalicílico, ibuprofeno.
- Drogas de uso psiquiátrico	Diazepam, paroxetina, carbamazepina, fluoxetina.
- Reguladores lipídicos e seus metabólitos	Ácido fenofíbrico, benzafibrato, ácido clofíbrico.
Hormônios e esteroides	Etinilestradiol, estrona, mestranol, dietilestilbestrol, estriol, progesterona, testosterona.
Produtos de higiene pessoal	
- Fragrâncias	Nitropolicíclicos, macrocíclicos, policíclicos, almíscares nitrados.
- Protetores solares	Benzofenona, cânfora metilbenzilideno, parabenos.
Antissépticos	Clorofeno, triclosano.
Agrotóxicos	Hexaclorobenzeno, atrazina, clordano, dieldrin, simazina.
Drogas de abuso	Cocaína, anfetaminas, 3,4-metileno-dioximetanfetamina (MDMA)
Surfactantes	Etoxilados (APEO), compostos perfluorados, alquilfenóis lineares, carboxilados (SPC)
Aditivos industriais	Ácido nitriloacético (NTA), Ácido etilendiaminotetraacético (EDTA)

Fonte: adaptado de BARCELÓ (2003); BILA; DEZOTTI, (2003); SILVA, COLLINS (2011); TAMPOSI *et al.*, (2010).

Dentre os POEs encontrados, os produtos farmacêuticos têm se destacado, já que são desenvolvidos para serem persistentes, preservando sua natureza química a

fim de servir como propósito terapêutico, porém, aproximadamente 50% a 90% de uma dosagem do fármaco é eliminado de forma inalterada e persiste no meio ambiente, podendo causar transtornos ao meio ambiente (BILA; DEZOTTI, 2003).

Os fármacos de modo geral, se descartados no meio ambiente podem gerar adversidades, principalmente devido aos efeitos tóxicos, existem certas classes de fármacos, como os antibióticos, que podem provocar mudanças irreversíveis e de longo prazo no genoma de microrganismos, tornando-os resistentes em sua presença, mesmo que em concentrações baixas do antibacteriano (KLAVARIOTI, MANTZAVINOS, KASSINOS, 2009).

Nos últimos anos, houve um aumento acentuado no consumo e produção de medicamento no Brasil e no mundo, surgindo preocupações ambientais em torno deste tema, já que cerca de 3000 compostos diferentes são utilizados como ingredientes ativos dos fármacos em todo o mundo. A Organização Mundial da Saúde (OMS ou do inglês *World Health Organization, WHO*) têm promovido políticas mundiais sobre esta problemática principalmente quanto ao uso de antimicrobiano devido ao fato de estes promoverem o aumento na quantidade de bactérias resistentes (RICHARDSON, KIMURA, 2018; QUADRA *et al.*, 2016; MONTAGNER, VIDAL, ACAYABA, 2017).

3.2 ANTIBIÓTICOS

Os antibióticos são compostos sintéticos ou naturais que possuem a capacidade de inibir o crescimento ou causar a morte de microrganismos, como fungos, protozoários e bactérias (GUIMARÃES, MOMESSO, PUPO, 2010; KÜMMERER, 2009). Segundo Wannmacher (2004), mais de 50% das prescrições de antibacterianos são inapropriadas além de 2/3 dos antibióticos são usados sem prescrição médica em muitos países.

As bactérias em específico conforme Sahoo *et al.* (2010), se expostas a concentrações baixas de antibacterianos, estas vão gradualmente se tornando tolerantes, já que segundo estudos (BILA, DEZOTTI, 2003; MONTAGNER, VIDAL, ACAYABA, 2017) os fármacos de modo geral não são totalmente removidos durante os processos convencionais de tratamento de esgoto (ETEs) e de água (ETAs).

Os antibióticos, quando descartados em usinas de tratamento de esgoto podem gerar problemas graves, incluindo o impacto em organismos fotossintéticos aquáticos e a disseminação em genes resistentes aos antibióticos entre microrganismos, já que a maioria das unidades de tratamentos não estão preparadas para realizar o tratamento de antibióticos em águas residuais (RAKSHIT *et al.*, 2014; REGITANO; LEAL, 2010; ZHU, HAOTIAN *et al.*, 2018).

Esses antibióticos são removidos para o meio ambiente em grandes quantidades devido à falta de processos de tratamento de água residuais, já que 90% de uma dose de um antibiótico pode ser excretada através das fezes ou urina (TURKU; SAINIO; PAATERO, 2007). Além disso, um fator agravante é que o antibiótico tetraciclina é um dos mais utilizados estando em segundo lugar quanto a produção e consumo no mundo (CHEN; LIU; DONG, 2018; LIU *et al.*, 2017; ZHU *et al.*, 2018).

3.2.1 Tetraciclina (TC)

As tetraciclinas são um grupo importante de antibacterianos, sendo que as estruturas químicas das diferentes tetraciclinas estão representadas na Figura 1.

Quanto as estruturas, existem quatro reações de instabilidade química que podem ocorrer nas tetraciclinas, a primeira reação é a conversão para anidrotetraciclina via desidratação, isso ocorre sob condições ácidas, quando exposta a pH 4,0 ocorrerá a segunda reação produzindo uma forma inativa. A terceira reação acontece em meio básico, a tetraciclina "abrirá" seu anel e formará a isotetraciclina, enquanto que a última reação que pode ocorrer é a fototoxicidade, ocorrendo a substituição na posição 7 pelo cloro formando a Clorotetraciclina (MOHAMMED-ALI, 2012; WU, FASSIHI, 2005; HALLING-SORENSEN, SENGELOV, TJORNELUND, 2002)

Em 1945, foi sintetizada pela bactéria *Streptomyces aureofaciens*, o primeiro membro da família das tetraciclinas, a clortetraciclina por Benjamin Duggar. Após dois anos (1947), a segunda tetraciclina foi isolada, conhecida por oxitetraciclina foi sintetizada pela bactéria *Streptomyces rimosus*. Por fim em 1953, por meio de processos biológicos e químicos, obteve-se a molécula de tetraciclina que possui a

estrutura mais simples dessa família de antibacterianos (PEREIRA-MAIA, SILVA, ALMEIDA, 2010).

O antibiótico de tetraciclina é classificado como droga segura, apresentando baixo custo e toxicidade, na maioria dos casos, pode ser administrado por via oral, é comercialmente conhecido como Sumycin, Terramycin, Tetracyn e Panmycin (BUTH, 2009).

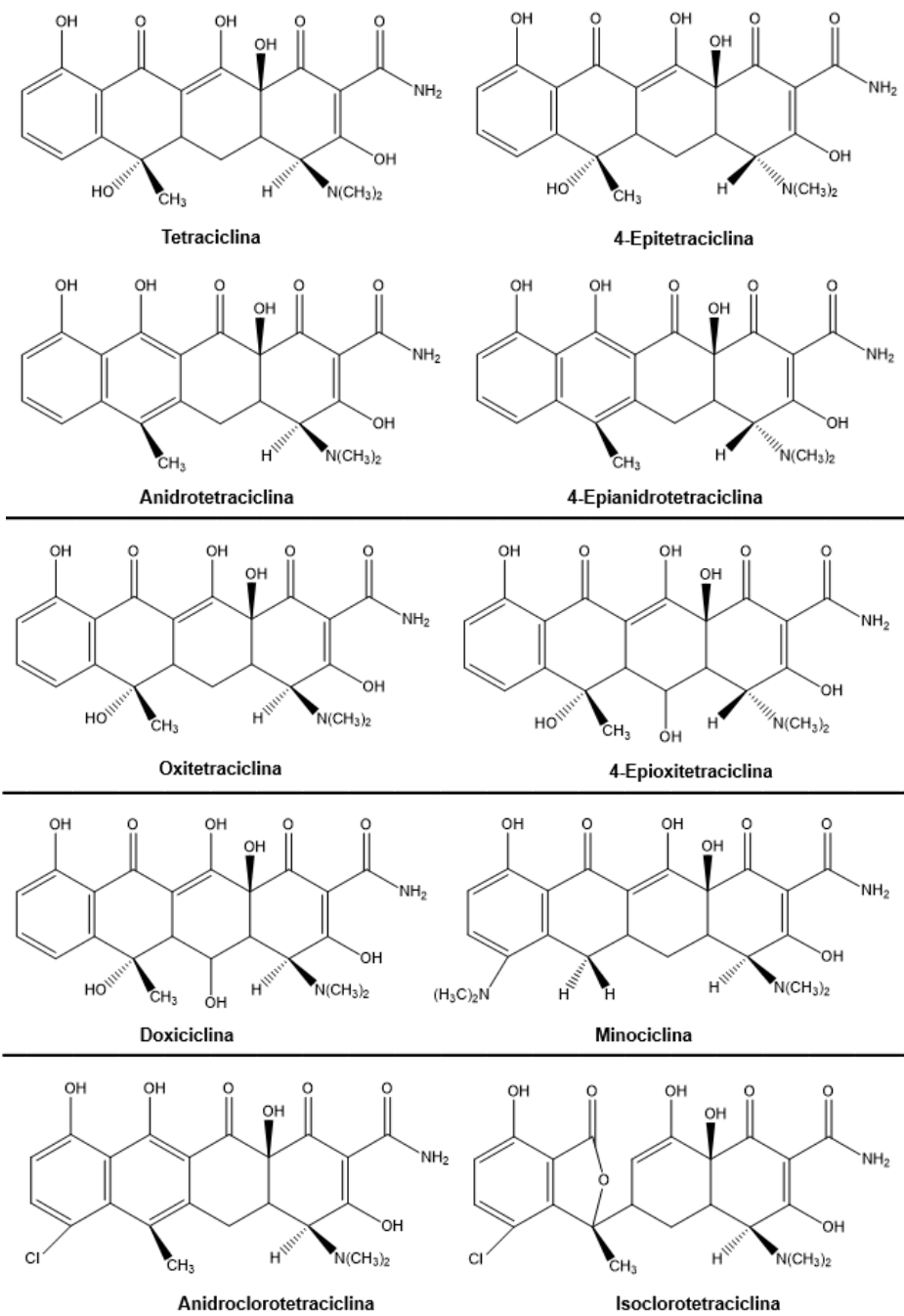


Figura 1 – Grupo da tetraciclina, estruturas químicas.
Fonte: Adaptado de JI et al., 2009.

Além do consumo humano, as tetraciclina podem ser utilizadas na terapia animal a fim de promover o crescimento e tratar infecções, a clortetraciclina e a oxitetraciclina são derivadas da tetraciclina e nos Estados Unidos são antibacterianos autorizados, usados no crescimento para bovinos (JEONG *et al.*, 2010).

Conforme os dados do estudo de Wirtz, Dreser, Gonzales (2010), as tetraciclina foram o terceiro antibacteriano mais consumido no Brasil no ano de 2007, representando cerca de 23 kg/dia para consumo humano. Sua estrutura química possibilita um grande número locais de ligação e, em solução, as tetraciclina formam com facilidade complexos metálicos (principalmente com cálcio (II), magnésio (II) e platina (II)) (PEREIRA-MAIA, SILVA, ALMEIDA, 2010).

O antibiótico de tetraciclina quando utilizando em concentrações mais elevadas pode exercer efeito bactericida e em concentrações normais, é usado como bacteriostáticos - auxiliando na inibição da síntese proteica pela ligação à fração 30S do cromossomo bacteriano, o que impede a ligação do tRNA, interferindo no suprimento e conectando as proteínas formadoras de aminoácidos (BORGHI, PALMA 2014).

A molécula de TC apresenta três pKas de protonação, como demonstra a estrutura química da Figura 2.

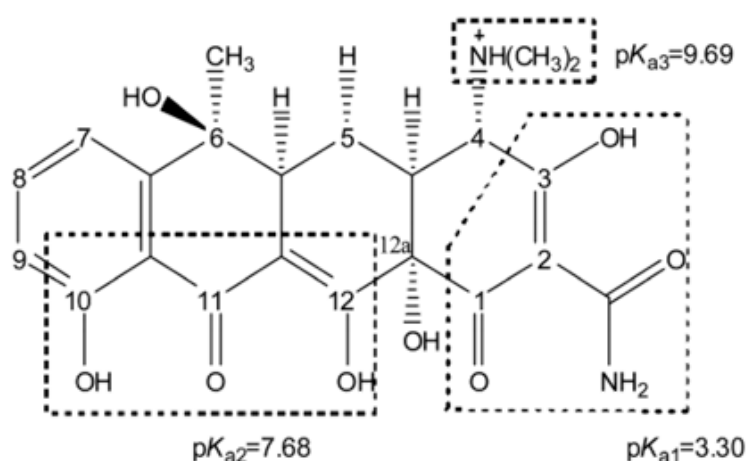


Figura 2 – Estrutura química da TC com os respectivos pKas.
Fonte: DUAN *et al.*, 2014.

Conforme as Figura 2 e 3, quando a solução de tetraciclina apresenta pH abaixo do valor de pK_{a1} (3,30), a espécie predominante de tetraciclina é a TCH_3^+ com cargas positivas. Quando o pH da solução aumenta de 3,30 (pK_{a1} de tetraciclina) para 7,68 (pK_{a2}), as espécies predominantes de tetraciclina dentro dessa faixa de pH, são TCH_2^{\pm}

e TCH^- , por último, quando o pH aumentar de 7,68 (pK_{a2} de tetraciclina) para 9,69 (pK_{a3}), dentro desta faixa de pH, as espécies predominantes de tetraciclina são TCH^- e TC^{2-} .

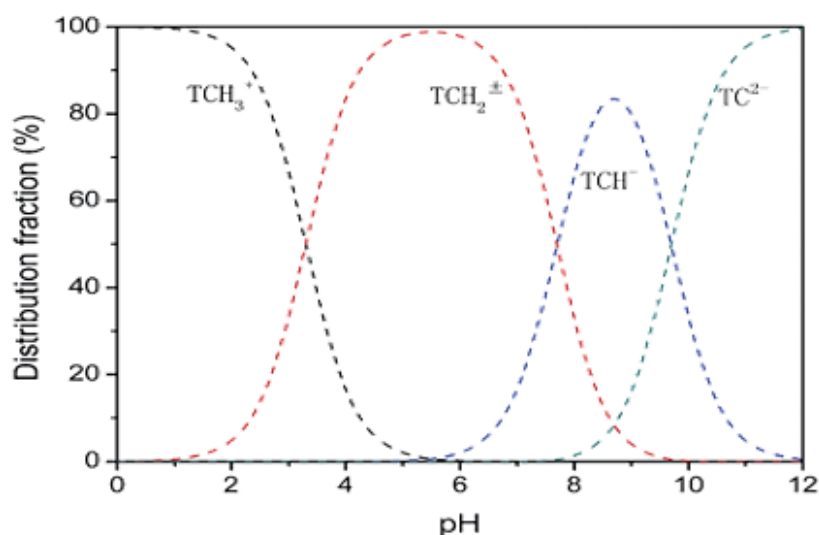


Figura 3 – Diagrama de distribuição do antibiótico tetraciclina em função do pH.
Fonte: WU *et al.*, (2015).

Alguns estudos em diversos países vêm comprovando a presença da tetraciclina em ecossistemas aquáticos. A Tabela 2 apresenta as concentrações médias detectadas em alguns países incluindo o Brasil.

Tabela 2 – Concentração médias detectadas em diferentes estudos.

Fármaco	Concentração média ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Matriz	Referência
TETRACICLINA (Antibiótico)	0,010 $\mu\text{g L}^{-1}$	Água Superficial/Itália	CALAMARI <i>et al.</i> , (2003)
	0,11 $\mu\text{g L}^{-1}$	Água Superficial/EUA	KOLPIN <i>et al.</i> , (2002)
	2,1 ng L^{-1}	Água Superficial/China	JIA <i>et al.</i> , (2009)
	0,98 ng L^{-1}	Efluente de ETE/Canadá	MIAO <i>et al.</i> , (2004)
	0,25 $\mu\text{g L}^{-1}$	Efluente de ETE/Portugal	PENA <i>et al.</i> , (2010)
	1,2 a 4,2 $\mu\text{g L}^{-1}$	Água Superficial/Alemanha	BILA, DEZOTTI, (2003)
	0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$	Água/UK	BOXALL, (2004)
	5 ng L^{-1}	Água Superficial/Brasília	SODRÉ, DUTRA, SANTOS, (2018)

Fonte: Adaptado de Melo *et al.*, (2009).

Conforme Locatelli e Sodr  (2011), foi realizado um estudo no Rio Atibaia, no estado de S o Paulo, para a determina o da concentra o de diferentes antibi ticos, dentre eles a tetraciclina, e foi encontrada a concentra o de 11 ng L^{-1} .

3.3 ROTAS DE DISPERSÃO DE POLUENTES EMERGENTES E PROCESSOS DE TRATAMENTO

Segundo Klatter, Schaefer, Hempel (2017), os produtos farmacêuticos têm sido amplamente utilizados na medicina veterinária e humana, o que vem gerando uma quantidade significativa desses produtos que são excretados de forma inalterada por meio das urinas e fezes, ou ainda na forma de metabólitos.

As rotas de contaminação dos fármacos são provenientes da medicina veterinária, humana, agricultura e da indústria, como ilustrado na Figura 4.

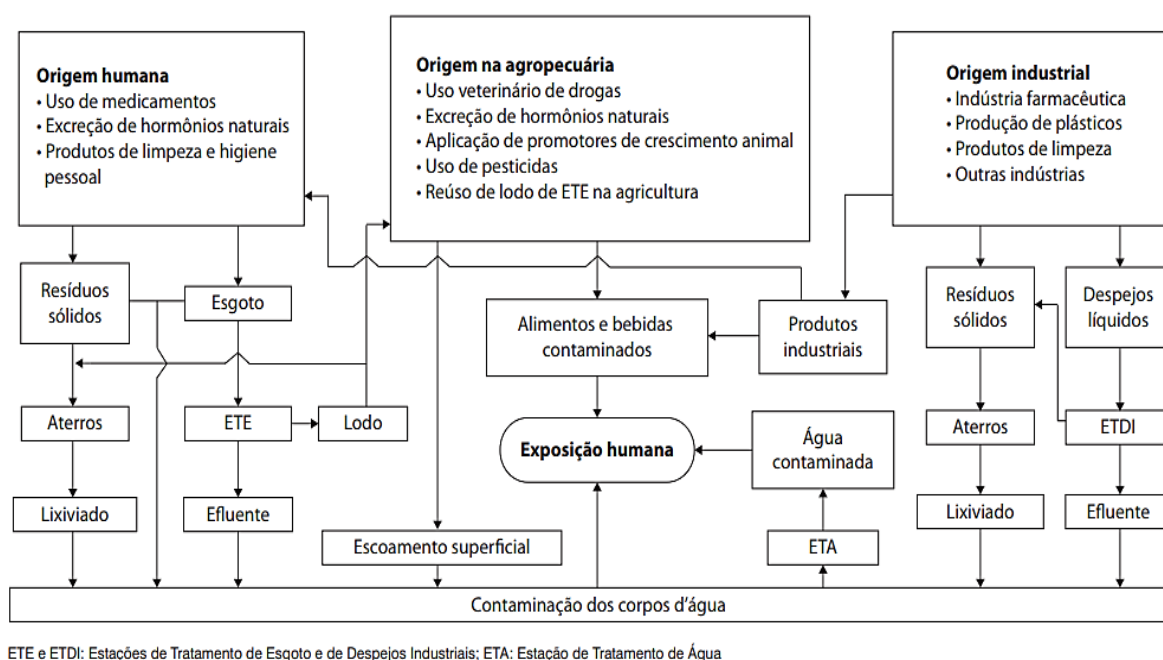


Figura 4 – Possíveis Rotas de Fármacos no Meio Ambiente.
Fonte: AQUINO; BRANDT; CHERNICARO, 2013.

A presença de fármacos como analgésicos, anti-inflamatórios, antibióticos (tetraciclina, sulfametoxazol, trimetoprima, etc.), hormônios e pesticidas têm sido detectados em esgotos domésticos, águas subterrâneas e águas superficiais (HERNANDO *et al.*, 2006; MELO *et al.*, 2009).

Estudos indicam que, dentre as técnicas mais utilizadas para a remoção de antibióticos, destacam-se a precipitação coagulativa, tecnologia de fenton, biorremediação, oxidação química e a adsorção (CHOI; KIM; KIM, 2008; HUBER *et al.*, 2005; PI *et al.*, 2017; RIVERA-UTRILLA *et al.*, 2013).

3.3.1 Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Nos últimos anos, os processos oxidativos avançados (POAs) vem se destacando quanto ao desenvolvimento de novas tecnologias destinadas para o tratamento de águas e águas residuais, já que os POAs são processos alternativos de tratamento capazes de realizar a degradação de espécies orgânicas por meio da ação do radical hidroxila (HO^{\bullet}), transformando parcialmente ou totalmente os poluentes orgânicos (POEs) em espécies mais simples como água, dióxido de carbono, ânions inorgânicos ou substâncias com toxicidade menor e que são facilmente degradadas por tecnologias mais simples (ARAÚJO *et al.*, 2016; VALLEJO *et al.*, 2015; VERLICCHI, AUKIDY, ZAMBELO, 2015).

Existem diferentes tecnologias que podem ser eficientes na degradação de POEs, como fotólise, fotocatalise, ozonólise, oxidação Fenton, bioderagação, entre outros (VALLEJO *et al.*, 2015). A tecnologia de Fenton por exemplo, conforme MELO *et al.* (2009), é caracterizada como um processo avançado de oxidação que não necessita a aplicação de catalisadores na forma sólida e por irradiação, uma vez que, durante o processo são gerados radicais hidroxila a partir da decomposição de H_2O_2 catalisada por íons Fe^{2+} , porém, a solução precisa ser ácida para que o processo apresenta uma eficiência maior, já que, em valores de pH superiores a 3,00 fazem com que o Fe (III) precipite na forma de hidróxido insolúvel o que é indesejável neste processo.

Existem estudos que utilizam para o tratamento de poluentes emergentes os processos de Foto-Fenton e Fenton, no entanto existe a desvantagem da aplicabilidade deste método já que o mesmo deve ser realizado em pH ácido, porém, existem formas de modificação do mecanismo que favorece a formação de espécies de ferro altamente oxidadas ao invés de radicais hidroxilas (HUG, LEUPIN, 2003; VERMILYEA, VOELKER, 2009; PHAM *et al.*, 2009; BERNABEU *et al.*, 2012).

Dessa forma, os processos avançados de oxidação têm ganhado destaque em decorrência do grande potencial de contribuição para os processos adotado nas estações de tratamento de efluentes, uma vez que, os radicais hidroxilas possuem baixa seletividade e alta reatividade, podendo agir na oxidação química de um grande número de substâncias (MELO *et al.*, 2009). A tabela 3 ilustra os principais tipos de processos oxidativos conhecidos.

Tabela 3 – Classificação dos principais processos oxidativos avançados (POAs).

Sistemas irradiados ou Fotoativados	Homogêneos	O ₃ /UV H ₂ O ₂ /UV Ultra-Som UV/Ultra-Som H ₂ O ₂ /Ultra-Som Feixe de elétrons Foto-Fenton
	Heterogêneos	SC/O ₃ /UV SC/H ₂ O ₂ /UV
Sistemas não-Irradiados ou Não fotoativados	Homogêneos	O ₃ H ₂ O ₂ O ₃ /H ₂ O ₂
	Heterogêneos	Eletro-Fenton

* SC: Semicondutor (TiO₂, ZnO, entre outros).

Fonte: COSTA; CANGERANA, 2016.

A detecção e identificação de diferentes poluentes emergentes (POEs) têm sido realizadas principalmente devido a melhoria na instrumentação associada ao desenvolvimento de novos métodos analíticos, viabilizando o estudo dos impactos causados pelos POEs no meio ambiente (SILVA, COLLINS, 2011).

3.3.2 Adsorção

As estações de tratamento de água (ETAs) do Brasil, são projetadas de forma convencional visando a potabilização e clarificação da água, por meio dos processos de coagulação, floculação, sedimentação, filtração e desinfecção (LIMA *et al.*, 2014). Os tratamentos convencionais de água não são confiáveis para a remoção de poluentes orgânicos emergentes (POEs), tornando necessário o uso de técnicas alternativas avançadas para o tratamento da água, sendo sugerido em alguns estudos devido ao baixo custo e alta eficiência o uso da adsorção (TAMBOSI, 2008; BRASCHI *et al.*, 2010; GAO *et al.*, 2012; LI, ZHANG, 2010).

A adsorção é caracterizada como um processo que envolve a interação entre uma ou mais espécies, conhecidas como adsorvato com outra espécie que contém sítios de adsorção, denominado adsorvente. Dependendo da força entre as moléculas envolvidas no processo, a adsorção pode ser classificada como química ou física (MURARI, 2016).

A quimissorção ou adsorção química, envolve o compartilhamento de elétrons

entre as moléculas do adsorvato e da superfície do adsorvente, resultando numa reação química e tornando o processo irreversível (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Já a adsorção física ou fisissorção, acontece por meio de interações de Van der Waals entre a superfície sólida e as unidades do adsorvato, como as forças tem caráter fraco, o processo pode ser reversível (TAFAREL, RUBIO, 2010).

Existem alguns fatores que podem influenciar na capacidade da adsorção, tais como: temperatura, razão sólido-líquido, tamanho das partículas, velocidade de agitação, concentração inicial, natureza do adsorvente, área superficial, ionização do adsorvato e solubilidade do adsorvato (TAFAREL, RUBIO, 2010; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

3.3.2.1 Carvão Ativado

Nos processos de adsorção são utilizados uma variedade de materiais como adsorventes, tais como sílica gel, carvão ativado, alumina, zeólitas sintéticas e diversas argilas (OLIVEIRA *et al.*, 2002; PEREIRA, 2010).

O carvão ativado possui uma estrutura altamente porosa e desenvolvida, utilizado amplamente como adsorvente em processos de adsorção, principalmente devido a estrutura micro-cristalina que eleva a porosidade interna e como consequência sua área de contato (PEREIRA, 2010).

Quando o carvão é ativado o mesmo apresentará uma porosidade que é caracterizada como micro, meso e macroporosidade, todos os carvões ativados possuem os três tipos de poros, o que diferenciará serão os processos de fabricação e as variações nas proporções de acordo com o precursor adotado (CLAUDINO, 2003).

Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC (1985), a porosidade de materiais adsorventes é classificada conforme o diâmetro (Tabela 4).

Tabela 4 – Classificação dos Poros de Matérias Adsorventes.

Diâmetro	Classificação
> 50 nm (500 Å)	Macro poros
2 nm (20 Å) e 50 nm (500 Å)	Meso poros
< 2 nm (20 Å)	Micro poros

Fonte: IUPAC (1985).

O carvão ativado é um dos adsorventes mais utilizados e comuns para a remoção de poluentes orgânicos em soluções aquosas, visto que, possui um baixo custo, facilidade de manuseio, alta afinidade e capacidade de ligação devido a sua área superficial. No entanto, na remoção de antibióticos em soluções aquosas o carvão ativado apresenta deficiências significativas, principalmente na cinética de sorção que é lenta e as dificuldades na regeneração, devido aos microporos fechados, de formato irregular e altamente porosos com distribuições de tamanho de poro largo (JI *et al.*, 2009).

3.3.2.2 Partícula FeO₃@SiO₂/CTAB como Adsorvente

O processo de adsorção é considerado um método significativamente eficaz na remoção de antibacterianos em água ou esgoto, porém, existe uma demanda crescente para o desenvolvimento de adsorventes com baixo custo energético (PENG *et al.*, 2016).

Nessa perspectiva, estudos apontam que a aplicação de adsorventes magnéticos no tratamento de água, possibilita um transporte com alta capacidade de adsorção em materiais como os antibióticos, o que fornecerá um adsorvente extremamente econômico e eficiente (LI, KE *et al.*, 2013; PI *et al.*, 2017; TÜZMEN *et al.*, 2010; YAN *et al.*, 2018).

Para Fungaro, Yamaura, Graciano (2010), os adsorventes magnéticos são compostos por duas técnicas de separação, uma a adsorção e outra magnética em um processo simples, já que, os adsorventes com propriedades magnéticas apresentam sítios ativos com afinidades pelos adsorvatos, removendo microcontaminantes como os antibióticos por meio da adsorção com o uso de um ímã que favorece a aplicação de um campo magnético externo facilitando a separação do adsorvente do meio aquoso contaminado, dispensando a filtração ou centrifugação geralmente empregada na separação sólido-líquido.

Dessa forma, em alguns casos, observa-se a oxidação parcial das partículas e, para não comprometer as suas propriedades magnéticas, tem-se efetuado o seu recobrimento com sílica mesoporosa a partir da síntese *core-shell*, em que uma fina camada de óxido de silício (SiO₂) passa a recobrir o cerne formado pelo Fe₃O₄ (LI *et*

al., 2012), formando um sistema constituído por um núcleo (core) magnético (Fe_3O_4), recoberto por outro material que favoreça o processo de adsorção (sílica), denominado como casca (shell) (GIONA; BAIL, 2015).

A síntese de uma partícula *core-shell*, além de proteger o Fe_3O_4 da oxidação, de acordo com Yang *et al.*, (2011), a camada de sílica melhora a capacidade de modificações na superfície das partículas, como no caso da funcionalização com grupos silanos a partir da formação de ligações siloxano (Si-O-Si) ou da imobilização eletrostática de moléculas de surfactantes iônicos.

Nesse contexto, existem estudos (DORIGON *et al.*, 2017; ZHAO *et al.*, 2008; GIONA; BAIL, 2015) sobre o uso do surfactante brometo de cetiltrimetil amônio (CTAB) para o favorecimento da superfície do sistema das partículas magnéticas recobertas por sílica para a adsorção, uma vez que, teoricamente o CTAB pode organizar-se na superfície de diferentes formas, hemimicelas (Figura 5a), admicelas (Figura 5b) ou agregados micelares (Figura 5c), a qual configuram-se por interação eletrostática, entre a carga presente na estrutura do surfactante e a carga negativa da superfície da partícula de $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$, ou hidrofóbicas, entre a cauda do surfactante e o antibiótico.

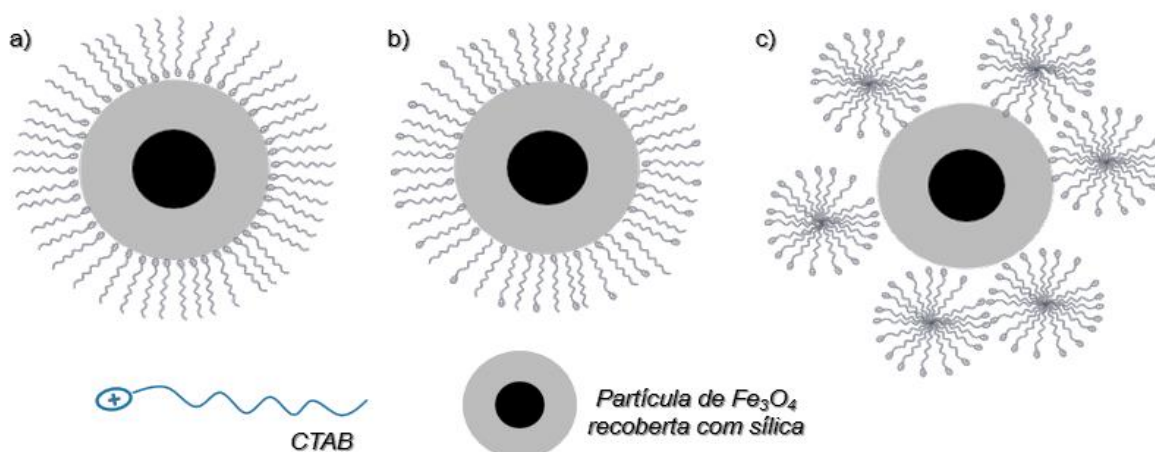


Figura 5 – Representação ilustrativa da formação de hemimicelas (a), admicelas (b) e agregados micelares (c) sob a superfície da partícula magnética.
Fonte: Autoria própria.

Caso haja a formação de hemimicelas (Figura 5a), a cauda do surfactante (formada por hidrocarbonetos), interage de forma hidrofóbica, com a solução, adsorvendo os microcontaminantes presentes no meio, por meio de interação

hidrofóbica, cauda-cauda. Quando esse sistema atinge a saturação, as caudas que estão interagindo formam as denominadas admicelas (Figura 5b), enquanto a cabeça do surfactante interage com a solução, ocorrendo assim adsorção tanto por interação eletrostática quanto hidrofóbica (TYRODE, RUTLAND, BAIN, 2008).

Entretanto, de acordo com a concentração de CTAB, o efeito hidrofóbico prevalece e o surfactante se organizará na forma de agregados micelares sob a superfície (Figura 5c), e o sistema adsorverá os microcontaminantes presentes no meio por interação hidrofóbica na estrutura micelar (TYRODE, RUTLAND, BAIN, 2008).

3.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A adsorção tem seu equilíbrio atingido no momento em que a taxa de moléculas adsorvidas é igual a taxa de moléculas que desorvem, uma vez que, este equilíbrio favorece a expressão matemática que associa a concentração do adsorvato na interface com a concentração de equilíbrio em uma temperatura fixa (COLPANI, 2012). Essa expressão é chamada de isoterma de adsorção.

As isotermas de adsorção são classificadas conforme o tipo de poros envolvidos e a análise dos gráficos das mesmas, fornecem dados importante sobre o processo de adsorção, mais especificamente, sobre as interações entre o adsorvato e o adsorvente, como a capacidade máxima de adsorção e os parâmetros termodinâmicos (SILVA, 2012; MONÁRREZ CORDERO *et al.*, 2016).

As formas mais comuns que as isotermas se apresentam para fins de avaliação da dinâmica da adsorção são ilustradas na Figura 6, podendo ser classificadas como irreversíveis, extremamente favoráveis, favoráveis, lineares ou desfavoráveis (TEIXEIRA, COUTINHO, GOMES, 2010).

Para descrever os dados obtidos da condição de equilíbrio existem diversos modelos de isotermas de adsorção, porém, os modelos de Langmuir e Freundlich são os mais comumente adotados no desenvolvimento de técnicas para o tratamento de efluentes e água (NASCIMENTO *et al.*, 2014; TAFFAREL; RUBIO; GOMES, 2010; MONÁRREZ CORDERO *et al.*, 2016, DADA *et al.*, 2012).

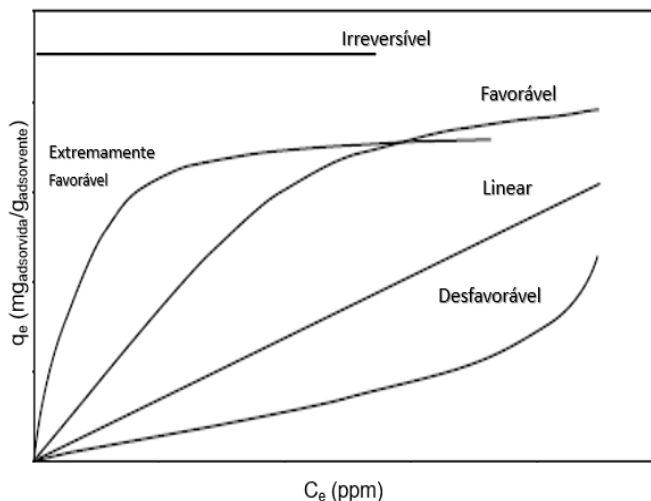


Figura 6 – Isothermas de adsorção para diferentes processos.
Fonte: Adaptado de McCABÉ, SMITH, HARRIOTT, (2005).

3.4.1 Isotherma de Langmuir

O modelo de isoterma de Langmuir parte do pressuposto de que existe um número definido de sítios, e estes têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras, já que a adsorção ocorre em uma monocamada e que cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A representação matemática para o modelo da isoterma de Langmuir é dada pela Equação 1 (LANGMUIR I, 1916 apud NASCIMENTO *et al.*, 2014).

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

Sendo:

q_e - Quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio (mg g^{-1}).

q_{max} - Capacidade máxima de adsorção, relacionada à cobertura de uma monocamada (mg g^{-1}).

K_L - Constante de equilíbrio de adsorção (mg L^{-1}).

C_e - Concentração na fase líquida, no equilíbrio (mg L^{-1}).

A representação linear do modelo de Langmuir está descrita pela Equação 2

(NASCIMENTO *et al.*, 2014).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} \cdot C_e + \frac{1}{K_L \cdot q_{max}} \quad (2)$$

A partir dos parâmetros obtidos por meio da isoterma de Langmuir, é viável calcular outro parâmetro de equilíbrio R_L , apresentado na Equação 3, este permite verificar o comportamento da isoterma de adsorção sendo desfavorável, favorável, linear ou irreversível conforme a Tabela 5 (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_i} \quad (3)$$

Onde C_i ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) é a concentração inicial de maior valor e K_L ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$) é a constante de adsorção de Langmuir.

Tabela 5 – Relação do parâmetro R_L e as possibilidades de isotermas de adsorção.

R_L	Tipo de isoterma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

Fonte: Adaptado de MONÁRREZ CORDERO *et al.*, (2016).

3.4.2 Isotherma de Freundlich

O modelo de isoterma de Freundlich considera o conceito de adsorção em multicamadas sendo aplicado em superfícies heterogêneas, assumindo que devido aos sítios de ligação mais fortes que são ocupados primeiro e em decorrência disso, a força de ligação diminui exponencialmente conforme o aumento na ocupação dos sítios, favorecendo a formação das multicamadas (FEBRIANTO, 2009; COLPANI, 2012).

A representação matemática para este modelo é descrita pela Equação 4, que está expressa por meio (q_e em $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) da quantidade adsorvida em equilíbrio na fase sólida (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (4)$$

Sendo:

q_e - Quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio (mg g^{-1});

C_e - Concentração na fase líquida no equilíbrio (mg L^{-1});

K_f – Constante de equilíbrio de adsorção (mg g^{-1});

n - Grau de heterogeneidade da superfície.

A representação linear do modelo de Freundlich é expressa pela Equação 5 (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5)$$

Para a realização da determinação dos parâmetros K_f e $1/n$, por meio de uma regressão linear, é possível plotar um gráfico do tipo q_e *versus* $\log C_e$ em que o mesmo, fornecerá a inclinação de $1/n$ e o intercepto $\log K_f$.

De modo geral, a adsorção será favorável no modelo de isoterma de Freundlich quando o valor de n (a constante de Freundlich) apresenta valores entre 1 e 10, pois quanto maior for esse valor, mais forte configura-se a interação entre o adsorvato e o adsorvente (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

3.5 MODELOS CINÉTICOS

O processo da cinética de adsorção consiste no tempo de contato em função da taxa de remoção do adsorvato do soluto, estes variam conforme parâmetros físicos e químicos dependentes do adsorvente, adsorvato e da solução (MARIN, 2013).

A cinética de adsorção poderá ser conduzida por meio de processos diferentes tais como: transferência de massa externa, difusão do poro ou difusão da superfície (NASCIMENTO *et al.*, 2014), sendo estes processos ilustrados na Figura 7.

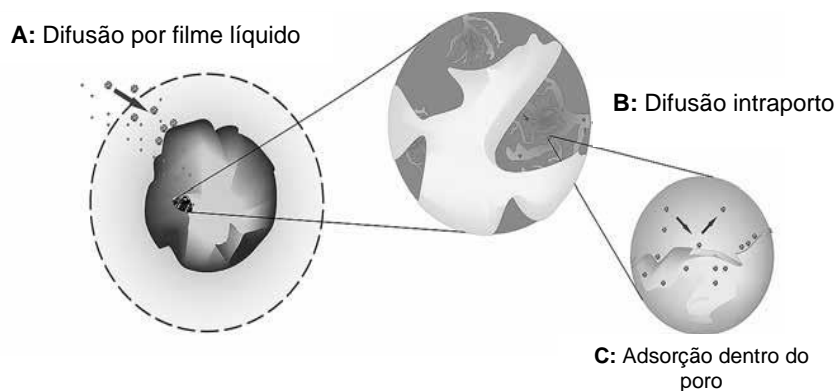


Figura 7 – Etapas da Cinética de Adsorção.
Fonte: Nascimento *et al.*, (2014).

Quanto aos modelos cinéticos, os mais comumente utilizados são os de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, por meio de suas equações matemáticas é possível prever o perfil de adsorção de um adsorvato sobre um adsorvente (YENER *et al.*, 2006; RAHMAN *et al.*, 2017).

3.5.1 Pseudo Primeira ordem

A equação cinética de pseudo-primeira ordem está representada pela Equação 6 (SIMONIN, 2016)

$$q(t) = q_e \cdot [1 - \exp(-k_1 \cdot t)] \quad (6)$$

Em que:

K_1 : Constante da velocidade de adsorção pseudo-primeira ordem ($L \text{ min}^{-1}$);

t : Tempo de adsorção (min);

q_e : Quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio ($mg \text{ g}^{-1}$);

q_t : Quantidade de adsorvato adsorvida no tempo t ($mg \text{ g}^{-1}$);

\exp : número de Euler (valor constante de 2,718281828459045235360287).

A forma linearizada para a equação do modelo de pseudo-primeira ordem é representada pela Equação 7 (SIMONIN, 2016).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (7)$$

Em que, o valor de k_1 é determinado por meio do gráfico de $\ln (q_e - q_t)$ em função da variação de tempo (t).

3.5.2 Pseudo Segunda ordem

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem baseado na adsorção em equilíbrio da fase sólida, descrito por meio da Equação 8 (SIMONIN, 2016).

$$q(t) = q_e \frac{k_2 \cdot t}{1 + k_2 \cdot t} \quad (8)$$

Em que:

K_2 : Constante da velocidade pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$);

t: Tempo de adsorção (min);

q_e : Quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1});

q_t : Quantidade adsorvida no instante t (mg g^{-1}).

A forma linearizada para a equação cinética de pseudo-segunda ordem é expressa pela Equação 9 (SIMONIN, 2016).

$$\frac{1}{q(t)} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} \quad (9)$$

Os valores para as variáveis q_e e k_2 são calculados, respectivamente, por meio do intercepto e da inclinação da curva apresentada em um gráfico do tipo tempo de adsorção (t) *versus* quantidade adsorvida no instante t (q_t). Para que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem seja aplicável, o mesmo deverá apresentar uma regressão linear com valor próximo a 1.

3.6 DELINEAMENTOS EXPERIMENTAIS (DoE)

A técnica de delineamentos experimentais conforme LEARDI (2009), foi empregado a muitos anos atrás, relatada por meio de uma história em que um rei tinha

a pretensão de otimizar uma reação química de modo que a mesma produzisse o maior rendimento possível, para isso, existiam duas variáveis no processo (a temperatura e o tempo de reação), essa otimização era tão importante que o rei decidiu que a pessoa que obtivesse o melhor rendimento possível para a reação se casaria com sua filha ou filho.

Diante disso, dois homens tentaram otimizar o processo, o primeiro sem conhecimentos quanto ao uso da ferramenta quimiométrica estatística de delineamentos experimentais (DoE), realizou seus experimentos de forma univariada (*one-variable-at-a-time*, OVAT) obtendo um rendimento máximo de 51,4 %, em uma temperatura de 75°C e o tempo de reação de 40 min (LEARDI, 2009).

Porém, um segundo homem, que conhecia a ferramenta de delineamentos experimentais, realizou seus testes de forma multivariada não analisando apenas as variáveis temperatura e tempo de forma individual, mas também a interação entre elas, obtendo um rendimento máximo de 56,1 % no tempo de 45 min a uma temperatura de 60°C. No final da história o vencedor foi o segundo homem que tinha conhecimentos quanto a ferramenta quimiométrica e que devido a isso, obteve o melhor rendimento para a reação (LEARDI, 2009).

Diante do relato apresentado na história, a otimização do tipo OVAT considera individualmente cada variável, desconsiderando a interação entre elas, não garantindo o melhor rendimento possível, uma vez que, só seria possível obter o melhor rendimento por meio do OVAT quando as variáveis são totalmente independentes entre si (LEARDI, 2009; HIBBERT, 2012).

Nesse contexto, existe uma série de vantagens ao se utilizar os delineamentos experimentais, tais como: O DoE leva em consideração as interações entre as variáveis, proporcionando um conhecimento global (no todo o domínio experimental), em cada ponto do domínio experimental, a qualidade da informação obtida pelo delineamento experimental (alavancagem sempre <1) é superior à informação obtida pelo OVAT (alavancagem = 1, e somente para aqueles pontos onde os experimentos foram realizados), como representado na Figura 8 (LEARDI, 2009; CANDIOTI *et al.*, 2014).

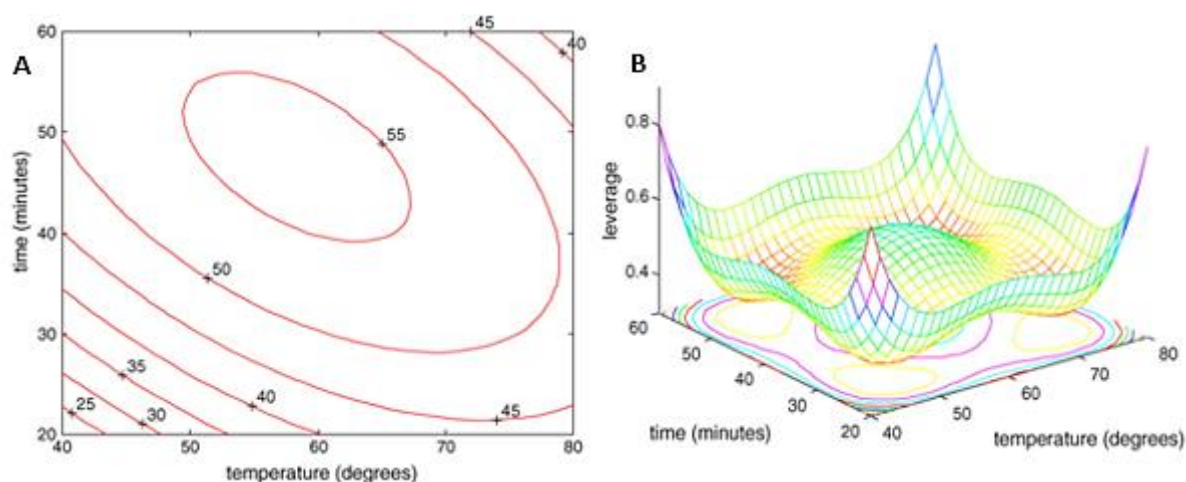


Figura 8 – A: Rendimento da reação química; B: Alavancagem da reação química.
Fonte: LEARDI, 2009.

Dessa forma, a ferramenta quimiométrica de delineamento experimental (do inglês, *Design of Experiments - DoE*) é uma técnica estatística para o planejamento, condução, análise e interpretação de dados químicos (HIBBERT, 2012).

Para tanto, com intuito de se obter uma investigação mais consistente, atendendo aos padrões de qualidade, cada vez mais exigentes da comunidade científica e das agências reguladoras (GOOSSENS *et al.*, 2007), a técnica de delineamento experimental, possui um benefício notável que é a menor necessidade de experimentação, mas ainda assim, fornecendo o máximo de informações, e ainda facilita a interpretação dos dados. Isso se deve, entre outras facetas complicadas que o método realiza, de calcular os coeficientes relacionados de forma precisa para todos os n fatores e suas interações, sendo muito mais válido que os coeficientes comumente calculados de forma univariável (LEARDI, 2009; RICOU-HOEFFER *et al.*, 2001).

Por meio da utilização da ferramenta DoE e a análise da superfície de resposta é possível investigar a influência das variáveis em um processo e a forma de interação entre estas, além da obtenção dos valores das variáveis que otimizem os resultados. A superfície de resposta é composta por duas etapas distintas (modelagem e deslocamento) em que ambas devem ser repetidas quantas vezes forem necessárias, objetivando atingir a região ótima da superfície investigada (BARROS NETO, SCARMINO, BRUNS, 2007).

4 METODOLOGIA

A pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Materiais e Fenômenos de Interface (LaMaFI), da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Campus Medianeira, Paraná, Brasil.

Para o estudo da remoção do microcontaminante tetraciclina, foram sintetizadas partículas magnéticas formadas por óxido de ferro magnético recoberto por sílica mesoporosa e modificado por meio do surfactante catiônico (CTAB), conforme já descrito por Dorigon *et al.*, (2017).

4.1 SÍNTESE DAS PARTÍCULAS MAGNÉTICAS

4.1.1 Síntese da Magnetita (Fe_3O_4)

Primeiramente, foram adicionados 10,8 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ num balão de reação de 3 bocas que já estava composto por 50 mL de água ultrapura e 25 mL de solução aquosa de HCl 1,0 M.

Em seguida, em outro balão de reação, foi preparada uma solução partindo de 3,97 g de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e 25 mL de água ultrapura. Essa solução composta por íons Fe^{2+} foi transferida gota a gota, com o auxílio de uma seringa, para o balão de reação de 3 bocas que já continha uma solução ácida com íons de Fe^{3+} . Após a mistura dessas duas soluções, obteve-se a proporção de 0,04 mols de Fe^{3+} para 0,02 mols de Fe^{2+} (proporção 2:1 mol entre as duas espécies de ferro).

Logo após, foi adicionado ao sistema 250 mL de solução de base NaOH 1,5 M, lentamente com o auxílio de uma seringa. Em seguida, dada a adição da base, o sistema permaneceu por 40 minutos, sob condições de aquecimento constante à 60°C, atmosfera de N_2 , banho de óleo e agitação magnética.

Passados os 40 minutos, ocorreu a formação de um sólido de coloração escura e com características magnéticas, sendo que o mesmo foi lavado exaustivamente com água ultrapura até pH neutro e precipitado com o uso de um ímã de neodímio.

Por último, após a lavagem foi determinado gravimetricamente à densidade média de suspensão obtida, tendo em vista que na próxima etapa, foi realizado o recobrimento com sílica mesoporosa.

4.1.2 Recobrimento com Sílica Mesoporosa ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$)

Para a realização da segunda etapa, em que foi realizado o recobrimento do sólido escuro e magnético resultante da primeira etapa, se adicionou a quantidade de suspensão equivalente a 2 g de sólido, obtida na etapa anterior.

Em seguida, foi acrescentado 40 mL da solução de sílica mesoporosa ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), o que acarretou no aumento do pH, por isso, foi adicionado cuidadosamente pequenas “porções” da solução de HCl (1M) até atingir pH aproximado a 6. Esse sistema permaneceu durante 3 horas sob aquecimento de 60°C por um banho de óleo, agitação constante e atmosfera inerte de N_2 .

Passados as 3 horas, o sistema permaneceu aberto e exposto a 3 lavagens com água ultrapura, assim, o sólido escuro foi recolhido em placas de petri e levado para secagem em estufa a 60°C . Na próxima etapa foi realizada a modificação do sólido com o surfactante CTAB.

4.1.3 Modificação com CTAB ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{CTAB}$)

A terceira etapa é responsável pelo recobrimento do sólido escuro resultante da segunda etapa, para isso, foram adicionados 1,0 g do sólido obtido da etapa anterior e 250 mL de solução previamente preparada do surfactante CTAB $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Em seguida, foi ajustado o pH para 9,5 cuidadosamente com o uso da base NaOH.

O sistema permaneceu durante 30 minutos sob agitação, e a suspensão resultante foi precipitada mediante ao uso de um ímã de neodímio e também através da realização de 3 lavagens com água ultrapura. O sólido final, obtido na terceira etapa foi levado para a secagem em estufa a uma temperatura de 60°C .

Após a secagem do sólido, foram realizados os testes de caracterização e adsorção por meio do sistema de bateladas.

4.2 CARACTERIZAÇÃO

As partículas magnéticas foram caracterizadas por meio das seguintes técnicas:

- Espectroscopia vibracional no infravermelho (FTIR);
- Análise Termogravimétrica (TGA);
- Difractometria de raios X (DRX).
- Microscopia eletrônica de transmissão (MET);
- Ponto de carga zero.

Dessa forma, a caracterização não foi realizada em virtude da partícula magnética utilizada ser proveniente da mesma síntese que já possui sua caracterização descrita por Dorigon *et al.* (2017), que utilizou para o estudo, o contaminante SDBS (Dodecilbenzeno sulfonato de sódio), em que a mesma comprovou a reprodutibilidade da síntese.

4.3 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL (DoE)

A ferramenta quimiométrica estatística de delineamentos experimentais (DoE), foi utilizada com o intuito de verificar as influências dos fatores (variáveis independentes) massa de adsorvente, pH e concentração do antibiótico tetraciclina, sendo elaborado um planejamento fatorial 2^3 com três repetições no ponto central, por meio do *software* de estatística geral *Statistica* 12.0. A variável de resposta (dependente) utilizada foi a porcentagem de remoção do antibacteriano tetraciclina.

Os níveis aplicados a cada fator e a codificação dos mesmos foram estabelecidos por meio de um planejamento fatorial completo 2^3 inicial, sendo os fatores codificados e decodificados apresentados na Tabela 6, sendo 11 ensaios (3 repetições para o ponto central) realizados em duplicata, totalizando 22 ensaios.

Tabela 6 – Fatores experimentais e variáveis codificadas do planejamento experimental 2³ inicialmente elaborado.

Fatores Experimentais	TC		
	Variáveis codificadas		
	Nível Inferior	Ponto Central	Nível Superior
	-1	0	-1
pH	3,0	6,0	9,0
Concentração de TC (ppm)	30	50	70
Massa de Adsorvente (gramas)	0,015	0,025	0,035

Fonte: Autoria Própria.

Para fins de otimização das condições, o planejamento proposto na Tabela 6 foi deslocado em relação ao fator pH, uma vez que, este teve seus valores descodificados alterados para uma região de melhor resposta sendo 3,5, 5,5 e 7,5 respectivamente para os níveis inferior, central e superior.

Para a otimização das condições experimentais obtidas com o delineamento inicial I fatorial completo 2³ o mesmo foi expandido para um delineamento composto central rotacional (DCCR) constituído de um fatorial 2³ com dois níveis (+1 e -1), com 3 repetições no ponto central e 6 pontos axiais ($-\alpha$ e $+\alpha$), totalizando 17 ensaios. O DCCR e os níveis das variáveis, cujos valores foram ampliados de acordo com os resultados obtidos com o planejamento experimental inicial, estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Valores codificados e reais do delineamento experimental (DCCR).

Fatores experimentais	TC				
	Variáveis Codificadas				
	$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
pH	2,14	3,5	5,5	7,5	8,86
Concentração de TC (ppm)	16,4	30	50	70	83,6
Massa de Adsorvente (gramas)	0,0082	0,015	0,025	0,035	0,0418

$\alpha = (2^N)^{1/8} = 1,68179$; N = número de variáveis independentes.

Fonte: Autoria própria.

Com a realização do delineamento experimental composto central rotacional (DCCR), foi possível a otimização da superfície da resposta e a obtenção das condições ótimas para os fatores experimentais (pH, concentração de TC e massa de adsorvente).

4.4 QUANTIFICAÇÃO E TESTES DE ADSORÇÃO DA TETRACICLINA

Os testes de adsorção foram realizados por meio de um sistema por bateladas, com a finalidade de verificar se a partícula sintetizada ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{CTAB}$) é eficiente, realizando assim, um estudo das interações do antibiótico tetraciclina com a partícula sintetizada.

Dessa forma, para os testes de adsorção em batelada, uma determinada massa do material adsorvente foi pesada em um frasco de polipropileno. Em seguida, foi adicionado o volume requerido da solução aquosa contendo concentração conhecida do antibiótico, sendo que o meio estava agitado com uma velocidade constante (180 rpm) em uma Incubadora Shaker modelo INR da marca Láctea, com temperatura 30°C e durante o tempo de contato 120 minutos. Depois, ocorreu a aproximação de um ímã de neodímio no frasco de polipropileno para atração do adsorvente e o sobrenadante que foi filtrado por um filtro de nylon com poros de tamanho $0,45\ \mu\text{m}$, da marca FILTRILO, posteriormente foi transferido para um segundo frasco.

No final do teste, a solução sobrenadante do contaminante foi separada para a quantificação da massa adsorvida, por meio de medidas em espectrofotômetro de absorção molecular UV/VIS de varredura com feixe duplo, marca PerkinElmer, modelo Lambda 45.

Desse modo, para a realização dos cálculos referente a eficiência da adsorção e a porcentagem de remoção, se fez uso das Equações 10 e 11, que estão expressas respectivamente através da concentração de equilíbrio do contaminante na fase sólida (q_e em $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) e pela porcentagem de remoção do contaminante (% rem).

$$q_e = \frac{V \cdot (C_i - C_e)}{m_{ads.}} \quad (10)$$

$$\% \text{ rem} = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \cdot 100 \quad (11)$$

Em que:

V: volume da solução (L);

C_i: concentração inicial do contaminante na solução (mg L^{-1});

C_e : concentração de contaminante no equilíbrio (mg L^{-1});

m_{ads} : massa do adsorvente (g).

4.5 QUANTIFICAÇÃO E TESTES DE DESSORÇÃO DA TETRACICLINA

Os testes de dessorção e parte dos testes de adsorção (Teste de tempo, concentração, influência da natureza do CTAB) foram realizados por meio de um sistema de batelada, em que o teste de dessorção foi executado após os testes de bateladas, a fim de avaliar a capacidade de reutilização da partícula ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{CTAB}$) no processo de adsorção com o contaminante antibacteriano Tetraciclina.

Desse modo, foram realizados os testes em batelada como descrito no item 4.4 desta pesquisa, mediante ao uso de uma Incubadora Shaker modelo SL da marca SOLAB, com temperatura 30°C e durante o tempo de contato de 120 minutos (conforme as condições ótimas apresentadas na Tabela 12). Em seguida, com a aproximação de um ímã de neodímio no frasco de polipropileno para a atração do adsorvente e a devida separação de seu sobrenadante – que foi transferido para um segundo frasco.

O adsorvente foi levado para a secagem, para a realização da reutilização, enquanto que, a solução sobrenadante do contaminante foi separada para a quantificação da massa adsorvida, por meio de medidas em espectrofotômetro de absorção molecular UV/VIS de varredura com feixe simples, marca Perkin Elmer e modelo Lambda XLS.

4.6 VARIÁVEIS DOS TESTES DE BATELADA

Os testes foram realizados por meio de um sistema de bateladas como descrito acima, para assim, avaliar os fatores que poderiam influenciar no processo de adsorção do contaminante. Assim, os parâmetros que foram avaliados e suas respectivas faixas específicas estão apresentadas no Quadro 1.

Parâmetros	Faixas de variações ¹
Tempo de contato	1 – 1440 minutos
Concentração de TC	30 – 350 ppm
Influência do CTAB no processo de adsorção	Partícula Fe ₃ O ₄ @SiO ₂
	Partícula Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /CTAB

¹As faixas de variações foram definidas utilizando os dados obtidos pelo DCCR.

Quadro 1 – Os parâmetros e as respectivas faixas de variações dos testes de batelada.
Fonte: Aatoria própria.

4.7 TRATAMENTO GRÁFICO DOS RESULTADOS

Os resultados obtidos para os testes foram devidamente ajustados por meio do *software OriginPro 8.0*, utilizando as equações matemáticas dos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich para os dados colhidos mediante aos ensaios de variação da concentração do antibiótico Tetraciclina (TC) por bateladas.

Além disso, ainda por intermédio do *software OriginPro 8.0*, foram tratados os resultados experimentais da variação de tempo de contato entre as partículas magnéticas e a solução de TC, efetuando assim, uma análise cinética para o processo de adsorção do contaminante mediante a ajustes matemáticos com os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CURVAS DE CALIBRAÇÃO

5.1.1 Espectrofotômetro de Absorção Molecular UV/VIS com Feixe Duplo

Como descrito anteriormente, na quantificação dos testes de adsorção da tetraciclina foi utilizado o espectrofotômetro de absorção molecular UV/VIS de varredura com feixe duplo. Na Figura 9 está apresentado os espectros de absorbância de TC em diferentes concentrações em pH = 6,0, em que observa-se a maior absorbância no comprimento de onda $\lambda = 358,14$ nm.

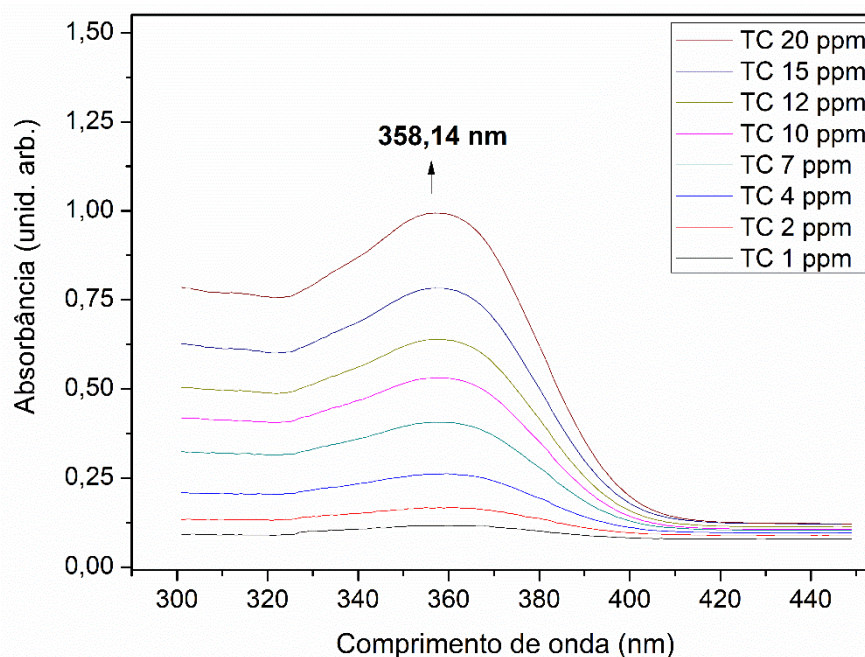
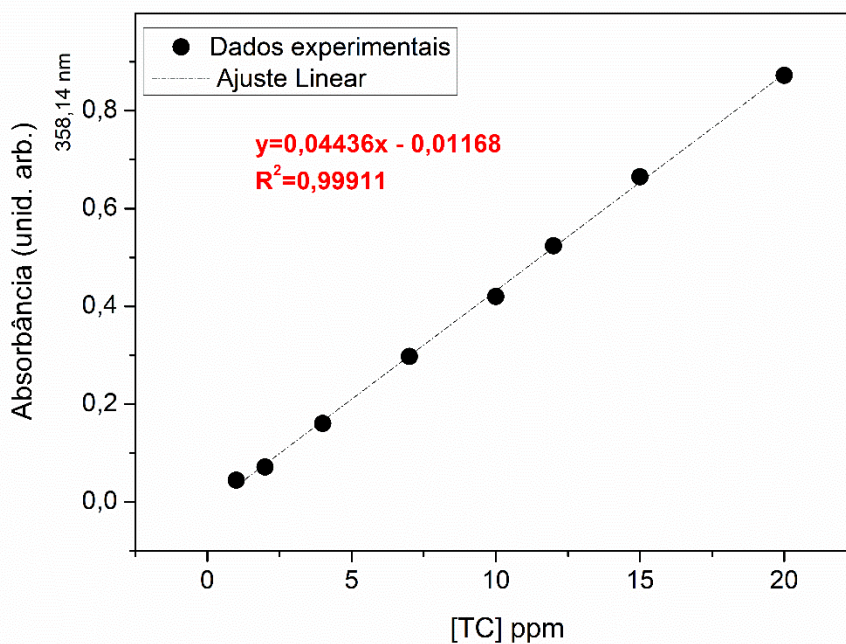


Figura 9 – Espectro de soluções de TC entre os comprimentos de onda de 300 nm a 440 nm. Fonte: Autoria Própria.

Obteve-se assim a curva de calibração por meio da correlação da absorbância da TC nas diferentes concentrações realizadas em duplicata analítica (Figura 10), obtidas da absorbância da TC em 358,14 nm, com um coeficiente de correlação de 0,99911.



**Figura 10 – Curva de calibração das soluções de TC em água (UV/VIS com feixe duplo).
Fonte: Autoria própria.**

Em concordância, foram realizadas as mesmas medidas no espectrofotômetro de absorção molecular UV/VIS com feixe duplo para diferentes concentrações, porém em pH=9,0, observando a maior absorbância no comprimento de onda $\lambda = 379,07$ nm, com um coeficiente de correlação de 0,99258, mediante a curva de calibração que está apresentada no Apêndice A.

5.1.2 Espectrofotômetro de Absorção Molecular UV/VIS com Feixe Simples

De acordo com a descrição apresentada na quantificação dos testes de adsorção e dessorção da tetraciclina II, se utilizou o espectrofotômetro de absorção molecular UV/VIS de varredura com feixe simples, em que na Figura 11 estão ilustrados os espectros de absorbância para o antibiótico tetraciclina em diferentes concentrações em pH = 6,0, observando-se a maior absorbância no comprimento de onda $\lambda = 358,00$ nm.

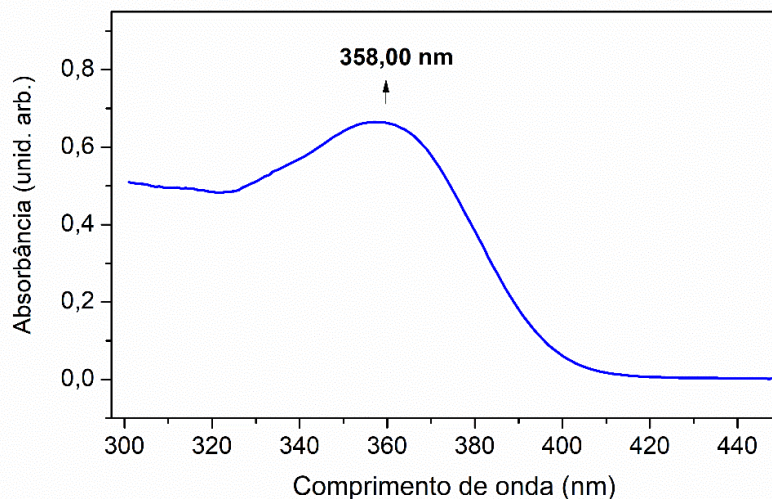


Figura 11 – Espectro de soluções de TC entre os comprimentos de onda de 300 nm a 440 nm. Fonte: Autoria Própria.

Dessa forma, foi possível obter a curva de calibração mediante a correlação da absorbância da tetraciclina em diferentes concentrações realizados em duplicata real (Figura 12), obtidas a partir da absorbância máxima da TC no comprimento de onda de $\lambda=358,00$ nm.

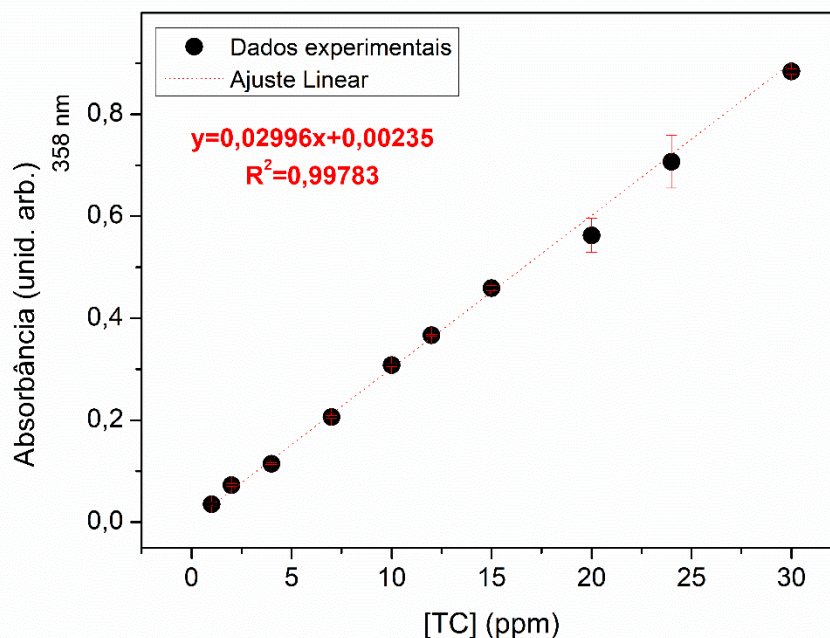


Figura 12 – Curva de calibração das soluções de TC em água (UV/VIS com feixe simples). Fonte: Autoria própria.

Por meio da Figura 12, observa-se que o coeficiente de correlação foi de 0,99783. Além disso, as mesmas medidas foram realizadas no espectrofotômetro de absorção molecular UV/VIS com feixe simples para diferentes concentrações, no

entanto, em pH 9,0, observando a maior absorvância no comprimento de onda $\lambda=379,00$ nm, com um coeficiente de correlação de 0,99965, por meio da curva de calibração apresentada no Apêndice B desta pesquisa.

5.2 OTIMIZAÇÃO DAS VARIÁVEIS pH, MASSA E CONCENTRAÇÃO NA INTERAÇÃO DO FÁRMACO TETRACICLINA E A PARTÍCULA MAGNÉTICA ($\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2/CTAB$)

5.2.1 Delineamento Experimental Fatorial I

A matriz experimental para o planejamento fatorial (2^3) é apresentada pela Tabela 6, com os níveis de cada fator, enquanto que os resultados obtidos para a eficiência de remoção da tetraciclina pelo processo de adsorção com a partícula magnética ($\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2/CTAB$) estão expostos em sua totalidade no Quadro 1 (Apêndice A), no decorrer de 11 ensaios realizados em duplicata.

De acordo com os resultados experimentais obtidos, os dados foram devidamente ajustados para a obtenção do modelo de regressão linear, relacionando a remoção da TC no processo de adsorção, com os parâmetros avaliados (massa do adsorvente em gramas, pH e concentração da TC em ppm). Para verificar a qualidade de ajuste do modelo, foi empregado a análise de variância (ANOVA), avaliando o coeficiente de determinação (R^2) e o “*p-value*” numa confiabilidade de 95%, a mesma está representada na Tabela 8.

Tabela 8 – Análise da Variância (ANOVA) para o DoE Fatorial completo 2^3 inicial I.

Fator	SS	df	MS	F	p
(1) Massa	0,391	1	0,391	0,00576	0,940567
(2) pH	2027,039	1	2027,039	29,88711	0,000083
(3) [TC]	255,450	1	255,450	3,76641	0,072701
1 by 2	0,600	1	0,600	0,00884	0,926406
1 by 3	18,261	1	18,261	0,26924	0,611945
2 by 3	762,722	1	762,722	11,24574	0,004731
1*2*3	286,821	1	286,821	4,22896	0,058878
Error	949,525	14	67823		
Total SS	4300,808	21			

SS=Soma dos Quadrados; df=graus de liberdade; MS=média de quadrados;

Fonte: Autoria própria.

Conforme os resultados dispostos na Tabela 8, as variáveis significativas foram o pH e a interação pH e concentração da TC (grifados em vermelho) já que seu "*p-value*" foi inferior a 0,0500, enquanto que as demais variáveis e suas interações não foram significativas, isto é comprovado pelo "*p-value*" que foi superior a 0,0500.

Além disso, pela análise estatística e a avaliação da ANOVA, tem-se para o modelo linear um $R^2=0,36213$, significando que apenas 36,213% da variação na eficiência de remoção da TC é explicada pelo modelo, no intervalo de 95% de significância.

A estimativa dos efeitos lineares com relação a eficiência de remoção da TC é representada no diagrama de Pareto (Figura 13). Os efeitos em que os retângulos estão além da linha tracejada vermelha ($p\text{-value}=0,05$) são considerados significativos num intervalo de confiança de 95%.

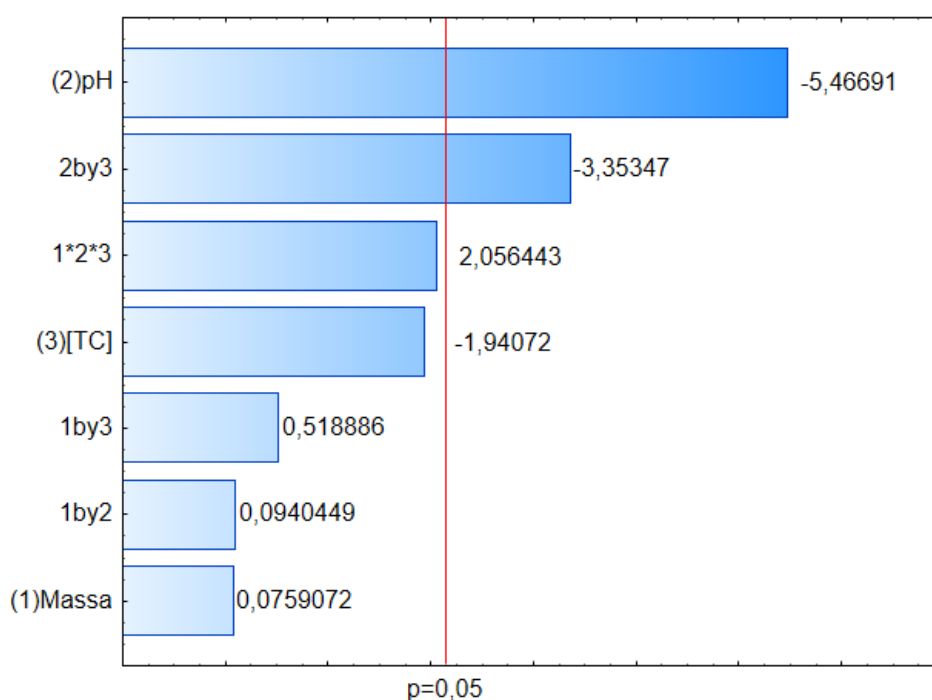


Figura 13 – Diagrama de Pareto para a eficiência na remoção da TC para o DoE I.
Fonte: Autoria própria.

Percebe-se na Figura 13, apenas o fator pH e a interação (pH e concentração da TC) influenciaram de forma significativa na remoção da tetraciclina no intervalo de confiança de 95%. Dentre os efeitos, a massa, interação (massa e pH, massa e concentração da TC), e a interação ternária foram sinérgicos para o aumento do percentual da adsorção da tetraciclina, ou seja, seu aumento conduz a melhores

resultados de adsorção e remoção do fármaco. Os demais pH, concentração da TC e interação pH e concentração da TC apresentaram comportamento antagônico, apontando melhores respostas quando reduzidos.

Em virtude dos resultados obtidos para o delineamento experimental fatorial I, fez-se necessário um deslocamento do fator pH, já que o mesmo apresentou um comportamento antagônico no processo de adsorção e remoção do fármaco tetraciclina.

5.2.2 Delineamento Experimental Fatorial II

Como previsto no primeiro delineamento, foi necessário o deslocamento dos níveis adotados para o fator pH, em que a matriz experimental para o segundo planejamento experimental fatorial (2³) está exposta na Tabela 7, com os níveis empregados para cada fator e no Quadro 2 (Apêndice B), estão dispostos os resultados experimentais em sua totalidade, para a eficiência de remoção da tetraciclina por meio do processo de adsorção com a partícula magnética (Fe₃O₄@SiO₂/CTAB), no decorrer de 11 ensaios realizados em duplicata.

Em concordância com os resultados experimentais obtidos, os dados foram ajustados para a obtenção do modelo de regressão linear, relacionando a remoção da tetraciclina no processo de adsorção, com os fatores analisados (massa do adsorvente em gramas, pH e concentração da TC em ppm). Para a verificação da qualidade do ajuste ao modelo, foi utilizado a análise de variância (ANOVA), avaliado o coeficiente de determinação (R²) e o "p-value" na confiabilidade de 95%, a mesma está representada na Tabela 9.

Tabela 9 – Análise da Variância (ANOVA) para o DoE Fatorial completo 2³ inicial II

Fator	SS	df	MS	F	P
(1) Massa	2,1540	1	2,1540	0,07420	0,789287
(2) pH	387,9491	1	387,9491	13,36459	0,002595
(3) [TC]	99,4328	1	99,4328	3,42539	0,085413
1 by 2	4,4182	1	4,4182	0,15220	0,702310
1 by 3	17,2161	1	17,2161	0,59308	0,454029
2 by 3	36,5760	1	36,5760	1,26002	0,280530
1*2*3	1,5294	1	1,5294	0,05269	0,821773
Error	406,3939	14	29,0281		
TOTAL SS	955,6694	21			

Fonte: Autoria própria

De acordo com os resultados expostos na Tabela 9, apenas o fator pH (grifado em vermelho) foi significativo, já que seu "*p-value*" foi inferior a 0,0500, enquanto que os demais fatores e suas interações não foram significativos, isto é comprovado pelo "*p-value*" que foi superior a 0,0500.

Em concordância, a análise estatística e a avaliação da ANOVA, apresenta ao modelo linear um $R^2=0,57475$, significando que apenas 57,475% da variação na eficiência de remoção da tetraciclina é explicada pelo modelo no intervalo de significância de 95%.

Além disso, a estimativa para os efeitos lineares em relação a eficiência de remoção para a tetraciclina é representada pelo diagrama de Pareto (Figura 14). Os efeitos em que os retângulos estão além da linha tracejada vermelha (*p-value*=0,05) são considerados significativos no intervalo de confiança de 95%.

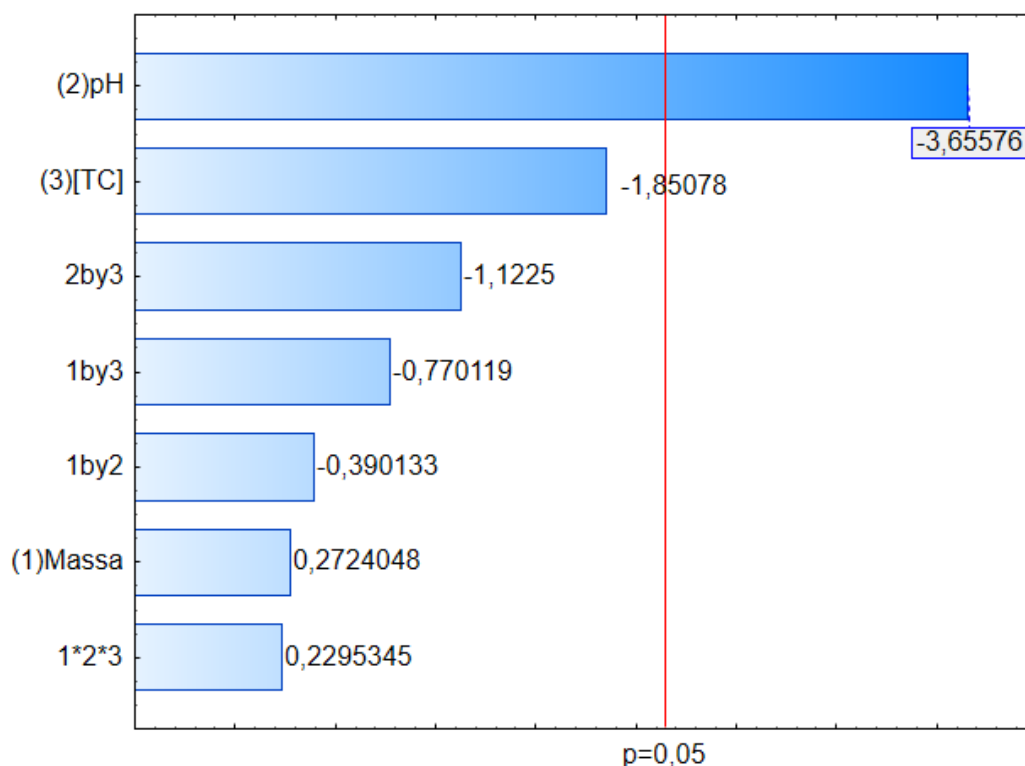


Figura 14 – Diagrama de Pareto para a eficiência na remoção da TC para o DoE II.
Fonte: Autoria própria.

Conforme o diagrama de pareto apresentado na Figura 14, percebe-se que apenas o fator pH influenciou de forma significativa na remoção da tetraciclina, em concordância com a análise estatística para a ANOVA (Tabela 10). Dentre os efeitos,

a massa do adsorvente e a interação ternária foram sinérgicos para o aumento percentual da adsorção da tetraciclina, ou seja, seu aumento conduz a melhores resultados de adsorção e remoção do fármaco. Os demais efeitos pH, concentração da TC e as interações (massa e pH, massa e concentração da TC, pH e concentração da TC) apresentaram comportamento antagônico apontando melhores respostas quando reduzidos.

Em concordância com os resultados obtidos mediante a realização do delineamento experimental fatorial (2^3) e visando a otimização das condições experimentais obtidas com o planejamento inicial, utilizou-se o DCCR (delineamento composto central rotacional), a fim de obter uma remoção ótima para o fármaco tetraciclina.

5.2.3 Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR)

A matriz experimental para o delineamento composto central rotacional (DCCR) é apresentada na Tabela 10, com os respectivos níveis para cada fator, no decorrer de 17 ensaios em duplicata real executados aleatoriamente.

Tabela 10 – Matriz do DCCR com os fatores (reais e codificados) e as respostas quanto a eficiência de remoção da tetraciclina (TC).

Ensaio	Fatores (Valores codificados e decodificados)			Variável resposta
	Massa (g)	pH	Concentração TC (ppm)	Remoção TC (%)
1	-1 (0,015)	-1 (3,0)	-1 (30)	61,23
2	+1 (0,035)	-1 (3,0)	-1 (30)	65,71
3	-1 (0,015)	+1 (9,0)	-1 (30)	56,07
4	+1 (0,035)	+1 (9,0)	-1 (30)	57,21
5	-1 (0,015)	-1 (3,0)	+1 (70)	61,96
6	+1 (0,035)	-1 (3,0)	+1 (70)	61,05
7	-1 (0,015)	+1 (9,0)	+1 (70)	49,52
8	+1 (0,035)	+1 (9,0)	+1 (70)	47,75
9	-1,68 (0,0082)	0 (6,0)	0 (50)	66,97
10	+1,68 (0,0418)	0 (6,0)	0 (50)	66,79
11	0 (0,025)	-1,68 (2,14)	0 (50)	67,35
12	0 (0,025)	+1,68 (8,86)	0 (50)	49,02
13	0 (0,025)	0 (6,0)	-1,68 (16,4)	60,85
14	0 (0,025)	0 (6,0)	+1,68 (83,6)	72,47
15	0 (0,025)	0 (6,0)	0 (50)	43,16
16	0 (0,025)	0 (6,0)	0 (50)	72,41
17	0 (0,025)	0 (6,0)	0 (50)	59,20

Fonte: Autoria própria.

Como apresentado na Tabela 10, as maiores porcentagens de remoção para a adsorção do fármaco TC é nas condições experimentais de: pH 6,0, massa do adsorvente 0,025 g e concentração 83,6 ppm favorecendo uma remoção de 72,47% e nas mesmas condições experimentais de massa e pH, porém, na concentração de 50 ppm, a porcentagem de remoção foi de 72,41%.

Ainda assim, a estimativa para os efeitos lineares (L) e quadráticos (Q) em relação a eficiência de remoção para o fármaco tetraciclina é representada pelo diagrama de Pareto (Figura 15). Os efeitos em que os retângulos estão além da linha tracejada vermelha ($p\text{-value}=0,05$) são considerados significativos no intervalo de confiança de 95%.

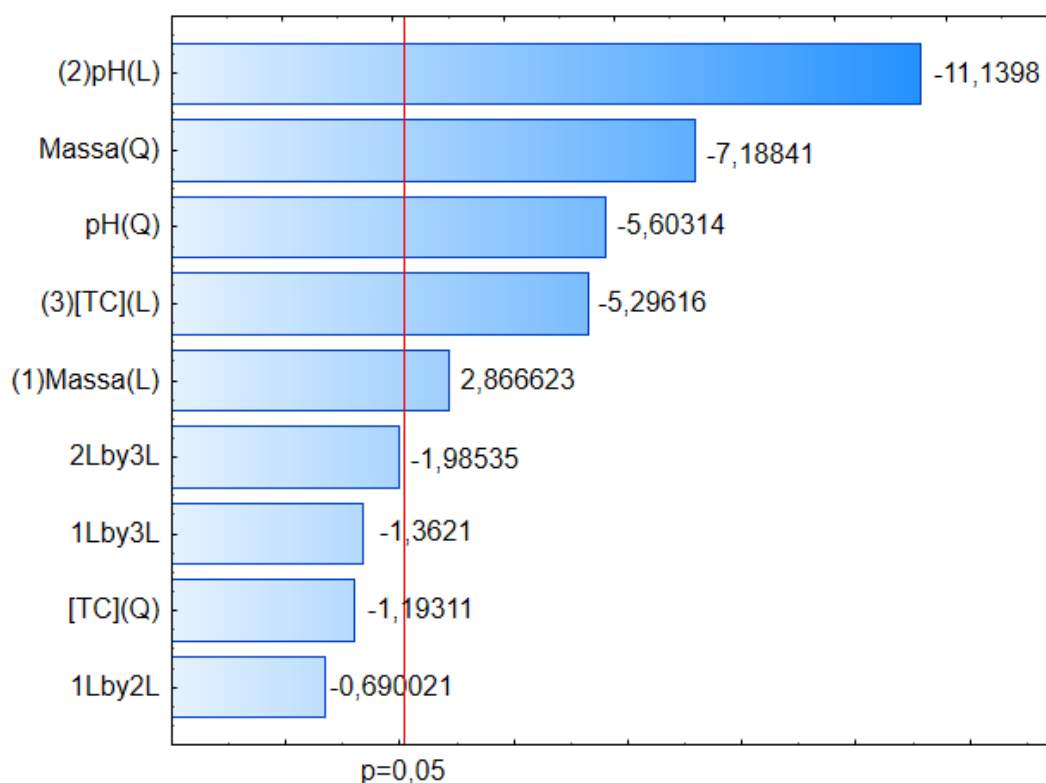


Figura 15 – Diagrama de Pareto para a eficiência na remoção da TC para o DCCR.
Fonte: Autoria própria.

De acordo com o diagrama de pareto disposto na Figura 15, nota-se que foram significativos os fatores lineares de massa, pH e concentração e os fatores quadráticos de massa e pH. Dentre os efeitos, a massa no modelo linear foi sinérgica para o aumento percentual da adsorção da TC, ou seja, seu aumento conduz a melhores resultados de adsorção e remoção. Enquanto que os demais efeitos lineares (pH, concentração da TC, interação: pH e concentração da TC, massa e concentração

da TC, massa e pH) e os efeito quadráticos (pH, massa e concentração da TC) apresentaram comportamento antagônico, apontando melhores resultados quando reduzidos.

Com os resultados experimentais obtidos para a remoção do fármaco TC e os seus respectivos fatores que influenciam no processo da adsorção, obteve-se a análise estatística dos dados experimentais para o efeito do pH, concentração da solução de tetraciclina e para a massa da partícula magnética no processo adsorativo, sendo os resultados apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Análise de Variância do Ajuste dos Dados Experimentais e Equações Preditas pelo Modelo Quadrático para o Estudo do Efeito do pH, Concentração da TC e Massa da partícula magnética sobre a Adsorção da Tetraciclina (TC).

Fontes de Variação	SQ	GL	MQ	$F_{\text{cál.}}$	Modelo
Regressão	2180,9	9	242,3	26,1	(%) Remoção = $2880(\pm 432) * \text{Massa}$ - $46179(\pm 6424) * \text{Massa}^2$ + $9,2(\pm 2,2) * \text{pH} - 0,9(\pm 0,2) * \text{pH}^2$
Resíduos	222,7	24	9,3		

SQ= Soma quadrática; GL= Graus de liberdade; MQ= Média Quadrática.

Fonte: Autoria própria.

Para a análise da regressão ao modelo quadrático o $F_{\text{calculado}}$ (26,1) foi comparado com o $F_{\text{crítico}} (0,05; 9,24) = 2,30$. Desse modo, como o $F_{\text{crítico}} < F_{\text{calculado}}$ o ajuste quadrático foi considerado satisfatório, uma vez que, somente as variáveis massa e pH (linear e quadrático) foram significativas, em que modelo resultante apresentou um coeficiente de correlação de (0,90734).

A Figura 16 apresenta o comportamento do processo de adsorção quanto a eficiência de remoção da TC para as interações pH e [TC], pH e Massa, Massa e [TC] pelas superfícies de respostas respectivamente (Figura 16A, 16C e 16E) e de contorno respectivamente (Figura 16B, 16D e 16F).

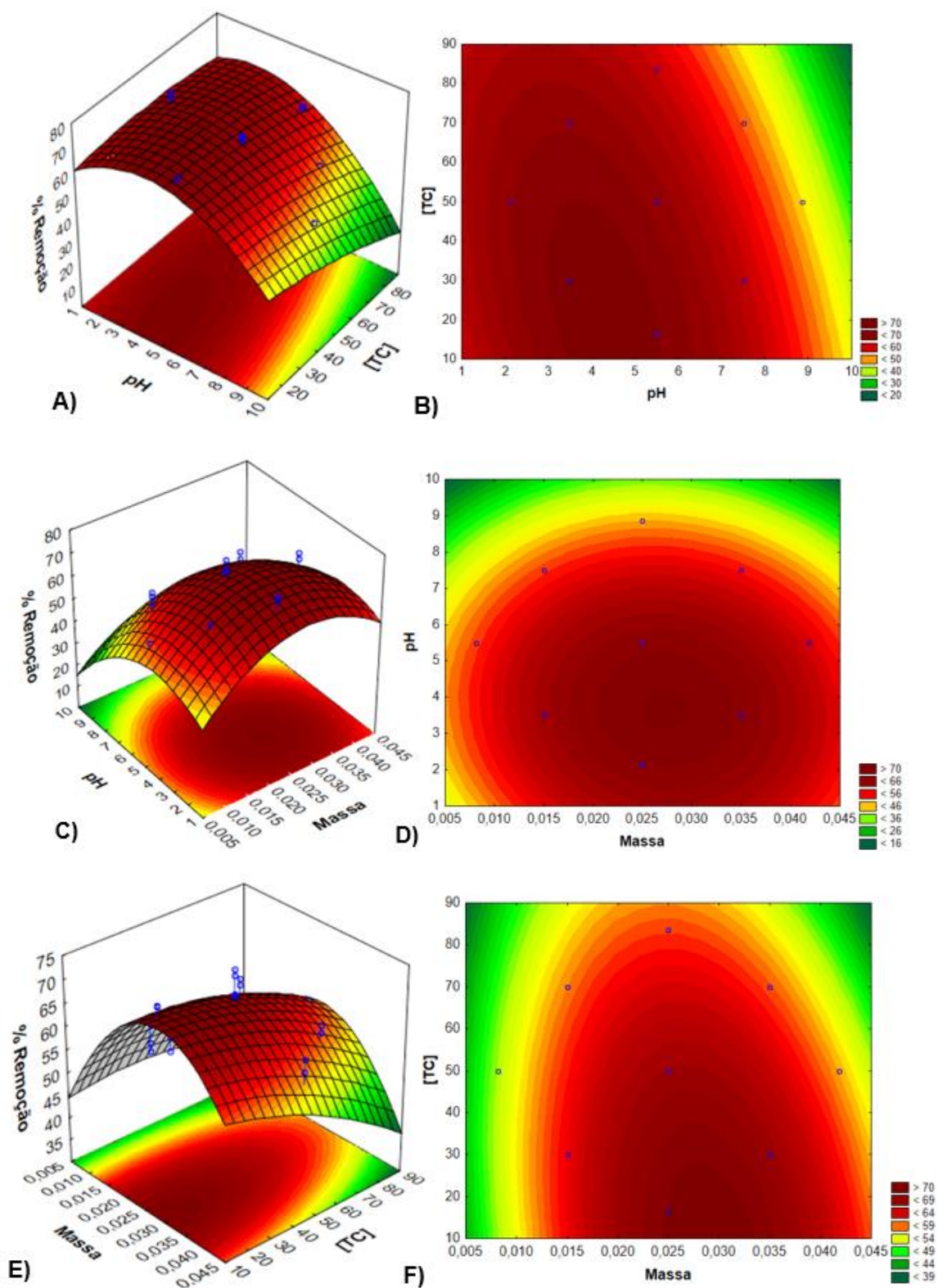


Figura 16 – A) Superfície de resposta e B) contorno para a interação entre pH e [TC]. C) Superfície de resposta e D) contorno para a interação pH e massa. E) Superfície de resposta e F) contorno para a interação Massa e [TC].

Fonte: Autoria própria.

Observa-se por meio das Figuras 16A e 16B que a superfície de resposta possui sua curvatura centralizada (indicada pela curvatura vermelha no centro do gráfico) em que a variável pH possui os melhores valores entre 3,5 e 5,5 para uma concentração da tetraciclina que varia entre 10 a 50 ppm, favorecendo para as maiores porcentagens de remoção próximas a 70%.

Dessa forma, nas Figuras 16C e 16D percebe-se que a superfície de resposta e de contorno possuem sua curvatura centralizada, em que a eficiência na remoção de TC (%) apresentou valores médio entre 50% e 60% obtidos com uma massa de partícula magnética que possui os melhores valores entre 0,025 g a 0,032 g em um pH que varia na faixa de 3,5 a 4,5, respectivamente.

Em concordância, as Figuras 16E e 16F também apresentaram sua curvatura centralizada para a superfície de resposta e de contorno, uma vez que, a variável concentração da tetraciclina apontou valores na faixa de 10 a 25 ppm em uma massa de partícula entre 0,025 g e 0,035 g, para uma eficiência na remoção de TC (%) em aproximadamente 60%.

Após os resultados apresentados para as superfícies de resposta e de contorno, obteve-se as condições ótimas para os três fatores envolvidos no processo de adsorção do fármaco TC.

Tabela 12 – Condições experimentais ótimas segundo o DCCR.

Fator	Mínimo	Condição ótima	Máximo
Massa (g)	0,0082	0,0290	0,0418
pH	2,14	4,36	8,86
[TC] (ppm)	16,4	15,4	83,6

Fonte: Autoria própria.

A partir do delineamento composto central rotacional (DCCR) foi possível a obtenção das condições ótimas para os fatores massa de adsorvente, pH e concentração da solução de Tetraciclina, visando uma remoção máxima de aproximadamente 71,995%.

5.3 AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DE TC POR TESTES DE BATELADA

Os testes de batelada foram realizados com a finalidade de verificar as interações entre o sistema ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{CTAB}$) e o antibacteriano tetraciclina, por meio da adsorção e com as seguintes variáveis: tempo de contato, concentração de contaminante e o estudo da influência do surfactante catiônico CTAB.

5.3.1 Efeito da Variação de Tempo e Modelos Cinéticos

Para verificar a cinética de adsorção do sistema, foram realizados testes de batelada em duplicata real, nas condições experimentais ótimas, massa da partícula ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{CTAB}$) em 30 mg, 4 mL de solução de Tetraciclina (16 ppm), pH 4,4 e a temperatura de 30 °C, a fim de variar o tempo de contato em 1, 10, 30, 60, 90, 120, 300, 960 e 1440 minutos. Os resultados estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 – Avaliação da adsorção de TC variando-se o tempo de contato entre a partícula adsorvente e o contaminante.

Tempo (minutos)	Média q_t (mg adsorvida/g adsorvente)	Desvio Padrão (Erro)	Média da Remoção (%)	Desvio Padrão (Erro)
1	0,3598	0,00958	17,24	0,00431
10	0,4921	0,00532	23,23	0,00174
30	0,8025	0,0192	37,18	0,00903
60	0,8406	0,0238	39,88	0,00718
90	0,9263	0,0271	43,80	0,01062
120	1,0402	0,0138	49,11	0,0065
300	1,5071	0,0342	69,84	0,0161
960	1,7843	0,0123	83,23	0,00864
1440	1,7861	0,0113	84,61	0,00257

Fonte: Autoria própria.

A Figura 17 apresenta o gráfico da quantidade de TC adsorvida pela massa de adsorvente em função do tempo de contato em minutos.

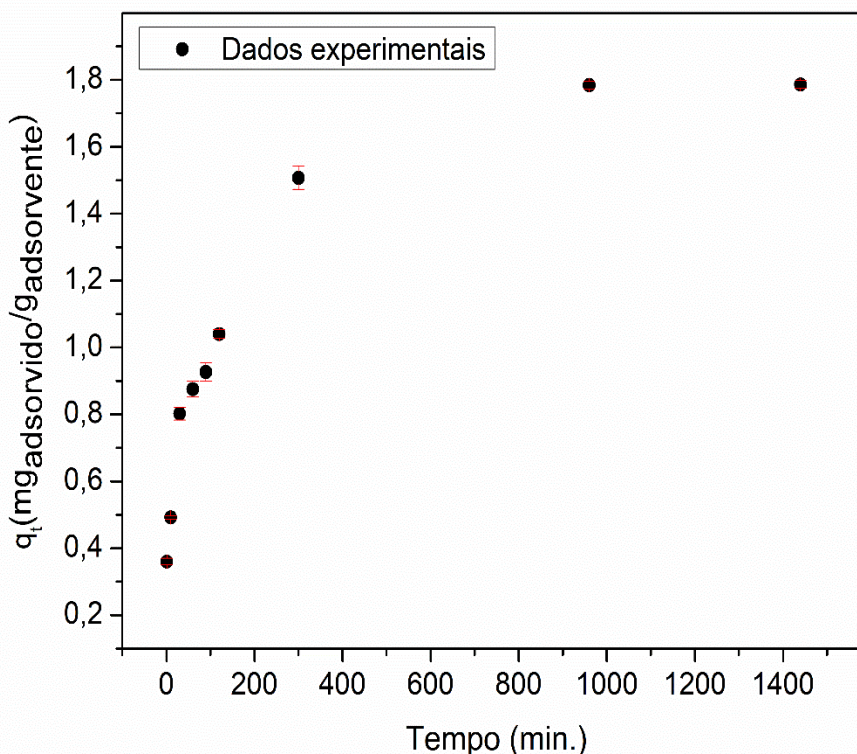


Figura 17 – Quantidade adsorvida pela massa do adsorvente em função do tempo em minutos.
Fonte: Autoria própria.

É possível observar que para os intervalos de tempo de contato analisados houve influência do tempo de contato na quantidade de TC adsorvida por massa de partícula, em que o equilíbrio foi atingido no intervalo de tempo 900 – 1000 minutos, mais especificamente em 960 minutos, com 1,78 miligramas de contaminante por grama de partícula.

A natureza da superfície da partícula magnética, seja hidrofóbica, hidrofílica ou interações eletrostáticas são importantes na cinética de adsorção do fármaco na interface sólido-líquido. As Figuras 18 e 19 expõem respectivamente, os resultados obtidos em função do tempo ajustados por meio dos modelos cinéticos lineares de pseudo-primeira ordem (Equação 7) e pseudo-segunda ordem (Equação 9).

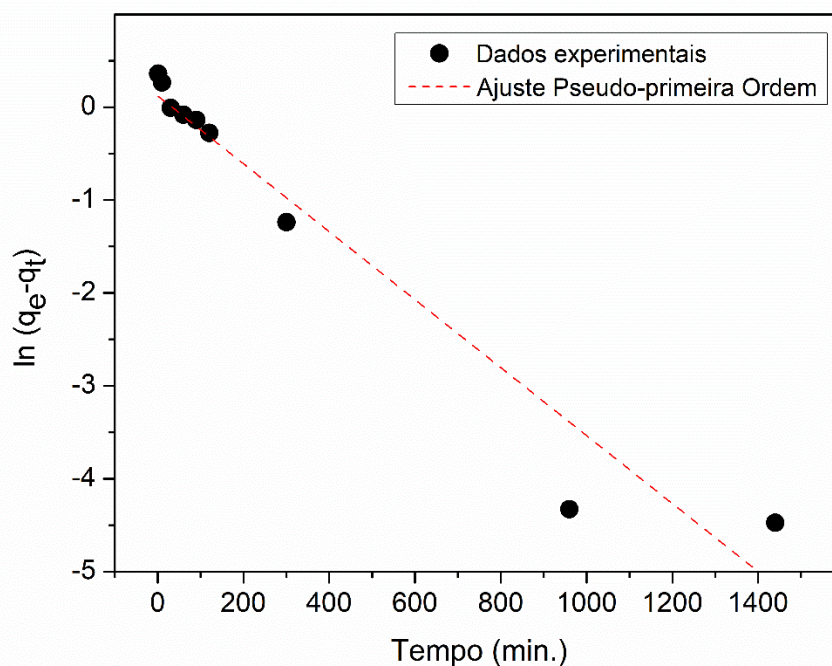


Figura 18 – Ajustes dos dados utilizando o modelo linear de pseudo-primeira ordem.
Fonte: Autoria própria.

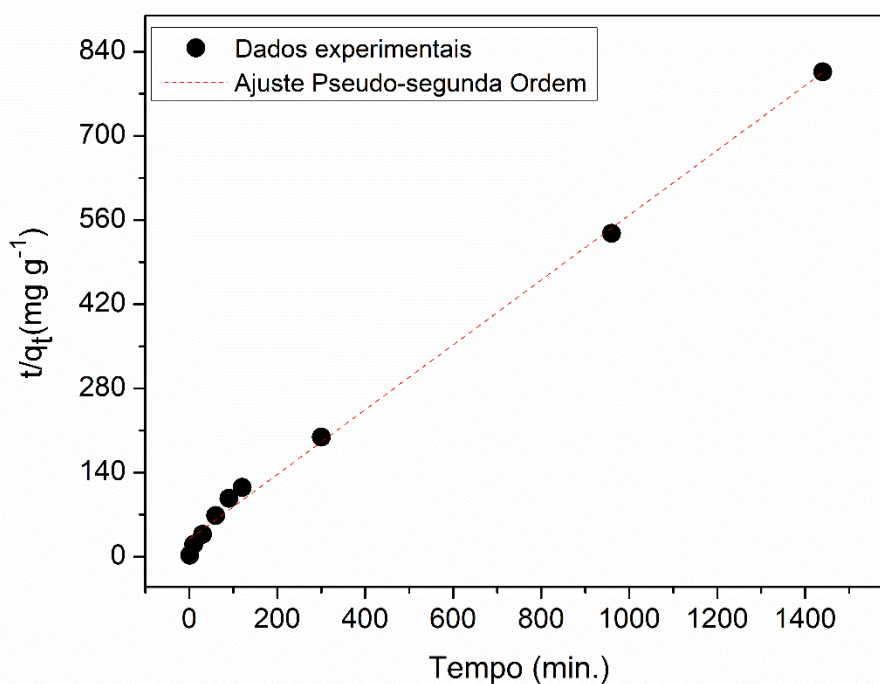


Figura 19 – Ajustes dos dados utilizando o modelo linear de pseudo-segunda ordem.
Fonte: Autoria própria.

Em concordância com os ajustes matemáticos lineares, foram obtidos os parâmetros cinéticos (Tabela 14) para o processo de adsorção da tetraciclina sobre o $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{CTAB}$ mediante ao uso das equações de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem em modelos lineares. Quanto ao valor de q_e , foi utilizado o

valor da quantidade de massa adsorvida por gramas de adsorvente após o equilíbrio ter sido atingido.

Tabela 14 – Parâmetros cinéticos para a remoção de TC.

Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem		
R ²	K ₁ (min ⁻¹)	q _e (mg.g ⁻¹)	R ²	K ₂ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	q _e (mg.g ⁻¹)
0,9423	0,00366	1,1305	0,99623	9,9867x10 ⁻³	1,8552

Fonte: Autoria própria.

Analisando os gráficos das Figuras 18 e 19 e os valores para os coeficientes de correlação (R²) obtidos, percebe-se que os dados se ajustaram de forma satisfatória para ambos os modelos cinéticos, porém, o modelo linear de pseudo-segunda ordem se ajustou melhor, com um R² de 0,99623 (conforme apresentado na Tabela 14) e um q_e de 1,8552 mg g⁻¹, valor próximo ao obtido experimentalmente (1,78 mg g⁻¹) indicando ser o modelo cinético que melhor explica o processo de adsorção.

Desse modo, segundo HO (2006), o modelo de pseudo-segunda ordem afirma que a natureza da adsorção é por quimissorção, no entanto, para esta pesquisa, não é esperado uma adsorção do tipo quimissorção em que ocorreria a troca de elétrons entre o contaminante (tetraciclina) e a partícula Fe₃O₄@SiO₂/CTAB, impedindo a separação de ambos. Em concordância, outros estudos da adsorção de tetraciclina mediante a utilização de diferentes adsorventes, como quartzo revestido com óxido de ferro (TANIS *et al.* 2008), Biomassa LM (BALARAK *et al.* 2018), nanopartícula de óxido de grafeno (GHADIM *et al.* 2013), seguem também o mecanismo de pseudo-segunda ordem.

5.3.2 Variação da Concentração de TC e Modelos de Isotermas de Adsorção

Para verificar a variação da concentração da solução de TC, foram realizados testes de bateladas em duplicata analítica, a uma temperatura de 31,2 °C, durante 960 minutos, fixando-se as condições experimentais ótimas, massa da partícula (Fe₃O₄@SiO₂/CTAB) de 30 mg, 4 mL de solução de Tetraciclina (em pH 4,4) variando a concentração da solução em 30, 50, 70, 150, 250, 300 e 350 ppm, para as

concentrações de TC superiores a 30 ppm, foi realizado a diluição das soluções antes da leitura no espectrofotômetro.

Os resultados são apresentados na Figura 20, em que é possível observar que após a concentração de aproximadamente 150 ppm a capacidade de adsorção da partícula alcança a saturação, permanecendo constante. A capacidade máxima de adsorção obtida foi de aproximadamente 17,85 mg de TC por grama de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{CTAB}$ equivalente a 72,35% de TC. Os dados experimentais obtidos, foram plotados em um gráfico q_e ($\text{mg}_{\text{adsorvida}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$) versus C_e (ppm), e ajustados pelo modelo de isoterma de Langmuir (Figura 20), com o auxílio do *software OriginPro 8.0*.

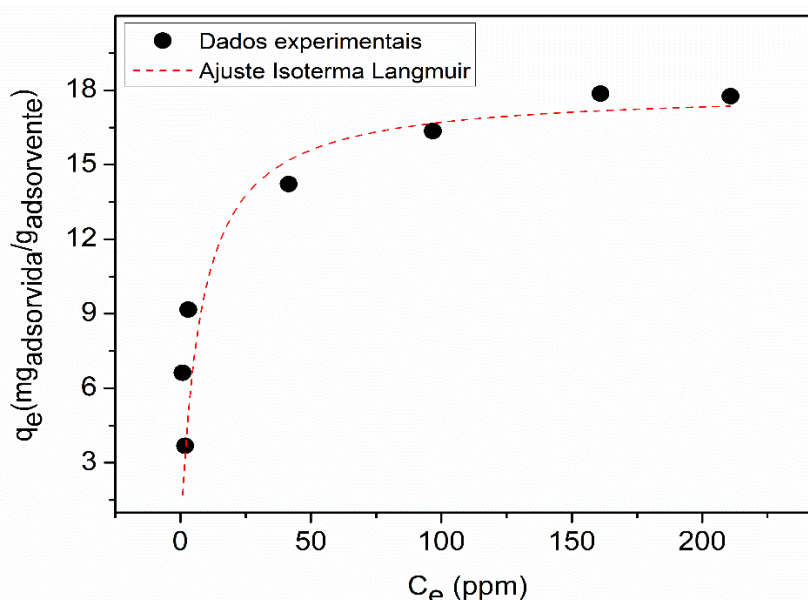


Figura 20 – Quantidade de TC adsorvida por grama de adsorvente em função da concentração de TC no equilíbrio para o ajuste na isoterma de Langmuir.

Fonte: Autoria própria.

Os parâmetros de adsorção para o modelo de isoterma de Langmuir são apresentados na Tabela 15, em que o parâmetro R_L foi calculado e os demais foram obtidos por meio do ajuste ao modelo.

Tabela 15 – Parâmetros de adsorção de TC obtidos pelo modelo de isoterma de Langmuir.

Parâmetros			
q_m	K_L	R^2	R_L
(mg g^{-1})	(mg L^{-1})		
17,99112	0,13	0,87274	0,2995

Fonte: Autoria própria.

Conforme os dados apresentados na Figura 20 e Tabela 15, ao analisar o valor teórico para o parâmetro da capacidade máxima de adsorção (q_m) obtido no ajuste de Langmuir (17,99112 mg g^{-1}), observa-se que esse ficou próximo a capacidade máxima de adsorção obtida experimentalmente (17,85 mg g^{-1}). Dessa forma, é possível dizer que aproximadamente 17,9 mg de Tetraciclina foram adsorvidas por gramas de partícula de $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2/\text{CTAB}$, assim como o valor obtido para o R_L (0,2995), aponta para uma adsorção favorável uma vez que $0 < R_L < 1$, por meio do coeficiente de correlação obtido (0,87274), pode-se considerar que o ajuste ao modelo de Langmuir foi relativamente satisfatório para este estudo.

Para o modelo de isoterma de Freundlich, os dados experimentais foram ajustados com o auxílio do *software OriginPro 8.0*, e são apresentados na Figura 21, obtendo assim, os parâmetros de adsorção para o modelo e o coeficiente de correlação linear (Tabela 16).

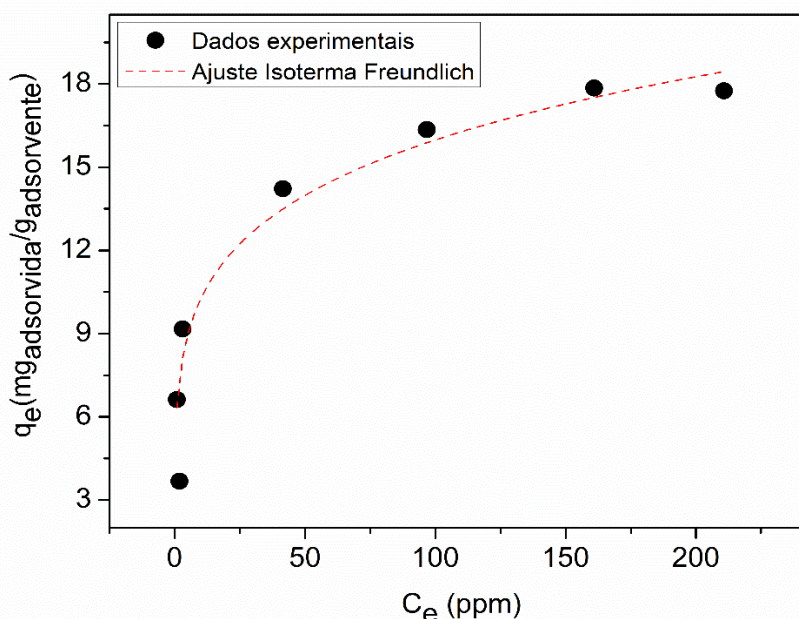


Figura 21 – Quantidade de TC adsorvida por grama de adsorvente em função da concentração de TC no equilíbrio para o ajuste na isoterma de Freundlich.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 16 – Parâmetros de adsorção de TC obtidos pelo modelo de isoterma de Freundlich.

Parâmetros		
K_F (mg g^{-1})	n	R^2
6,59112	5,19937	0,93493

Fonte: Autoria própria.

Conforme Nascimento *et al.* (2014), para o modelo de Freundlich uma adsorção favorável tende a dispor o valor do parâmetro “n” (constante de Freundlich), entre 1 e 10 e quanto maior o valor de “n”, mais forte será a interação existente entre o adsorvato e o adsorvente. Nesse caso, a constante “n” apresentou um valor de 5,19937, indicando que existe uma interação acentuada entre o fármaco TC e a partícula $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{CTAB}$, coincidindo com o valor de R_L da Tabela 16, confirmando a adsorção favorável do sistema. Uma vez que, conforme os valores para os coeficientes de correlação linear (R^2) para ambos os modelos de isotermas de adsorção, o modelo de Freundlich foi o que obteve o melhor ajuste (0,93493).

Conforme Jang *et al.* (2018), que realizou um estudo das isotermas no processo de adsorção da tetraciclina sobre o biocarvão ativado (BC) derivado de *Pinus taeda*, em que foi agitado 0,1 L de solução da TC (10 a 100 ppm) em pH 6,0, misturada com 0,01 g do BC ativados por 7 dias para atingir o equilíbrio, em que nesse estudo, o modelo que descreveu corretamente os dados experimentais das isotermas de adsorção foi o de Freundlich, com um coeficiente de correlação de 0,99 e uma capacidade máxima de remoção de 274,8 mg TC por gramas de BC, corroborando com o estudo aqui realizado.

5.3.3 Natureza da interação do antibiótico com o adsorvente: influência do surfactante catiônico CTAB

A influência do surfactante catiônico Brometo de Cetiltrimetilamônio (CTAB) foi analisada utilizando o adsorvente sem CTAB, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, ou seja, somente o óxido de ferro recoberto com sílica, na adsorção com o antibiótico tetraciclina.

Desse modo, duas situações de atração são responsáveis pela interação do contaminante TC com a partícula, sendo uma delas a hidrofóbica e a outra eletrostática, em que o mecanismo de adsorção possivelmente ocorrerá na forma de uma das três possibilidades apresentadas anteriormente na Figura 5.

Quando a concentração do surfactante catiônico CTAB não é elevada, espera-se que somente poucas moléculas de surfactantes estejam ligadas eletrostaticamente à sílica, isso foi proposto por Tyrode *et al.* (2008), que realizou um estudo sobre a adsorção de CTAB na superfície de sílica hidrofílica por espectroscopia ótica não

linear e linear. Os mesmos autores perceberam que não seria possível a formação de monocamada de CTAB ou qualquer outro agregado assimétrico, fornecendo a evidência da geração de agregados simétricos já no início do processo de adsorção.

Assim, esses agregados micelares adsorvem a TC por meio de interação hidrofóbica, ou seja, cauda-cauda, como representado na Figura 22. No entanto as interações eletrostáticas também seriam possíveis já que nem toda a superfície da sílica estará ocupada e está poderia adsorver a TC.

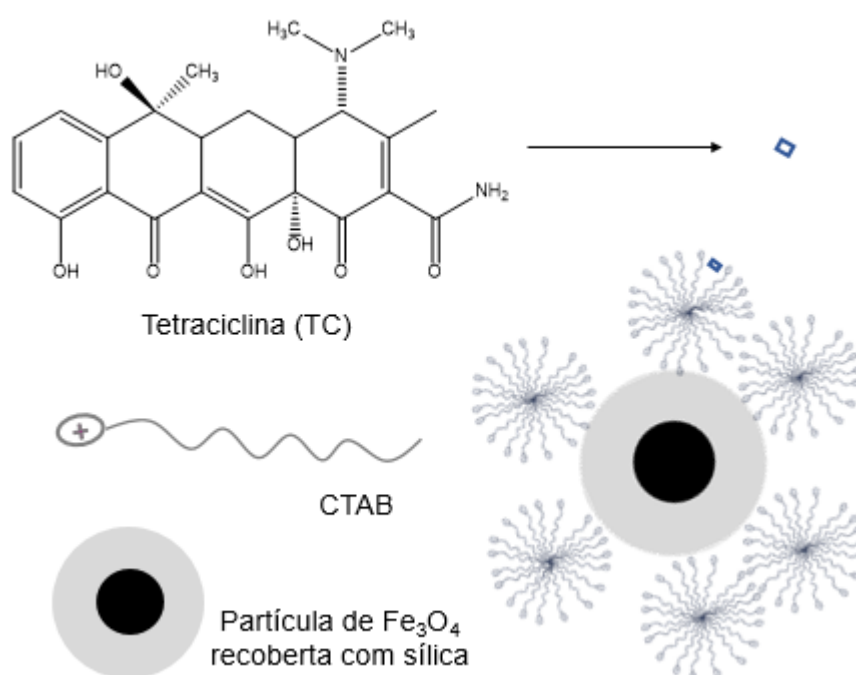


Figura 22 – Representação da formação de agregados micelares no processo de adsorção.
Fonte: Autoria própria.

Nesse contexto, foram realizados testes com os sólidos $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{CTAB}$ nas condições experimentais ótimas, utilizando 30 mg de adsorvente, 4 mL de solução do contaminante a 16 ppm em pH de 4,4, a uma temperatura de 33,1°C e durante um tempo de contato de 120 minutos, a fim de analisar a interação que ocorre conforme as condições experimentais ótimas apresentadas no DCCR. Os resultados obtidos podem ser observados na Figura 23.

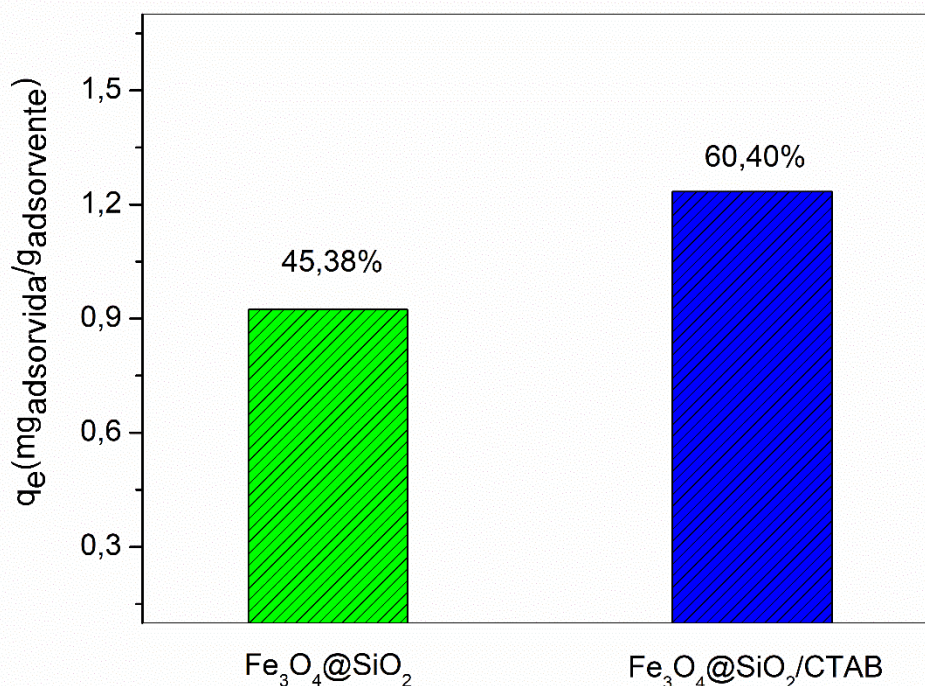


Figura 23 – Quantidade de TC adsorvida em partículas sintetizadas com e sem modificação de CTAB.

Fonte: Autoria própria.

Analisando a Figura 23, verifica-se que, o CTAB na superfície da partícula desempenha grande influência pela capacidade de adsorção do sistema e removeu 60,40% de TC, enquanto que a partícula sem CTAB removeu apenas 45,38%.

Sabe-se por meio de estudos anteriores (DORIGON *et al.* 2017) que, o ponto de carga zero (pH_{PZC}) desse adsorvente é 7,13. Considerando que os experimentos foram realizados em pH 4,4, a superfície do adsorvente estará carregada positivamente, o CTAB também é um surfactante catiônico e, nesse pH, a tetraciclina também estará carregada positivamente (conforme o diagrama de distribuição, Figura 3) e acredita-se que, por isso, ocorrerá um aumento acentuado das interações hidrofóbicas o que é comprovado pela baixa adsorção apresentada pelo sólido sem CTAB, que não possui núcleos hidrofóbicos.

A verificação das interações foi realizada somente no pH 4,4, sendo este o pH resultante das condições experimentais ótimas (apresentada na Tabela 12), tendo em vista que a mesma oferece a maior remoção possível do antibiótico TC frente as partículas magnéticas modificadas por CTAB.

5.4 ESTUDO INICIAL DA DESSORÇÃO

Com o objetivo de analisar a viabilidade de reutilização da partícula $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{CTAB}$, no processo de adsorção com o contaminante Tetraciclina, foram realizados testes com o material já utilizado em experimentos de batelada.

Desse modo, testou-se a reutilização da partícula na adsorção de TC, utilizando a mesma partícula após ser lavado com: água ultrapura (pH 4,4) e hidróxido de sódio (pH 9,0). Foram realizadas 3 análises, desde o uso do sólido novo (sem o contato com TC) até a última lavagem, a 3ª, com 4 mL de água ultrapura (no teste pH 4,4) e hidróxido de sódio (no teste pH 9,0) por 120 minutos em cada lavagem, na incubadora do tipo Shaker, com uma temperatura constante de 32,6 °C, nas condições experimentais ótimas de massa de adsorvente 30 mg, solução de contaminante TC (16 ppm). Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 17 e na Figura 24.

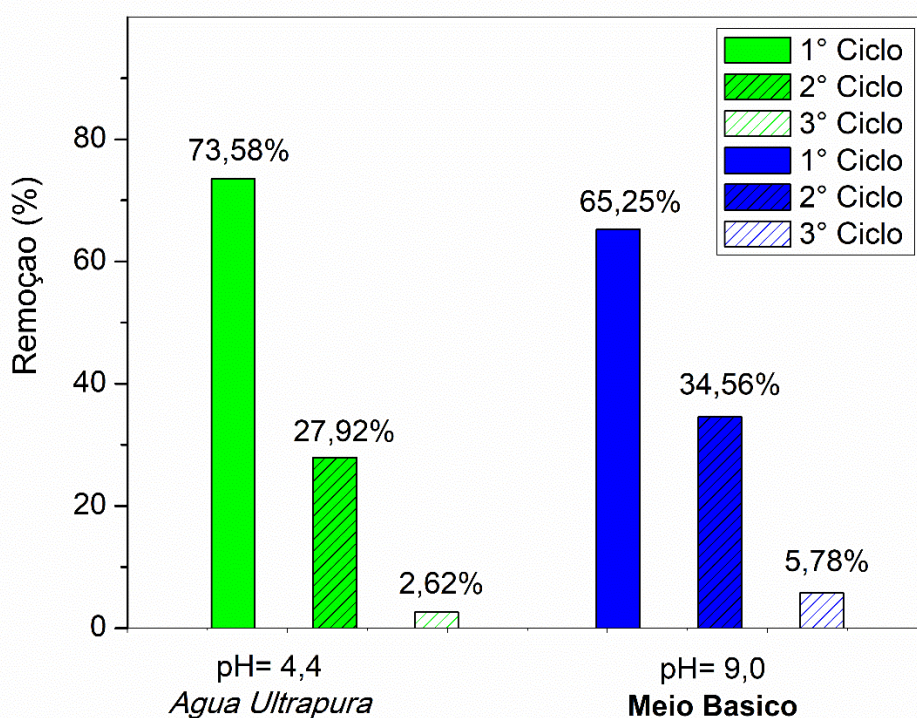


Figura 24 – Porcentagem de TC removida em função dos ciclos de análises e o pH.
Fonte: Autoria própria.

Tabela 17 – Reutilização da partícula $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{CTAB}$ após experimentos de batelada.

Análise	Tempo (min.)	Massa da partícula (mg)	Remoção (%)	Massa Adsorvida/ Massa de Partícula (mg g^{-1})
1ª (pH= 4,4)	120	30,00	73,58	1,504
1ª (pH= 9,0)	120	30,00	65,25	1,396
2ª (pH= 4,4)	120	23,8	27,92	0,416
2ª (pH= 9,0)	120	24,4	34,56	0,627
3ª (pH= 4,4)	120	18,7	2,62	0,095
3ª (pH= 9,0)	120	19,5	5,78	0,190

Fonte: Autoria própria.

Os resultados mostram que a capacidade de remoção da partícula e a massa da partícula diminuem após cada reutilização. Observa-se ainda que a lavagem com água ultrapura foi a que apresentou as melhores porcentagens de remoção no primeiro ciclo, enquanto que a lavagem realizada com hidróxido de sódio obteve uma remoção melhor no segundo e terceiro ciclo.

Conforme Hu *et al.* (2017), que realizou um estudo com adsorvente magnético composto por óxido de grafeno para a reutilização da tetraciclina, em que adicionou 3,50 mg de partícula ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}$) em uma solução de TC (10 ppm) a um pH 4,0, sendo a reação agitada em um banho maria a 30°C durante 24 h. O complexo ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}$) foi isolado da solução reacional por um ímã e a partícula foi lavada diversas vezes com uma solução de hidróxido de sódio e água ultrapura, o adsorvente foi coletado e reintroduzido nas mesmas condições experimentais iniciais, sob 4 ciclos. Os resultados relatados foram satisfatórios, já que no primeiro ciclo a remoção foi de aproximadamente 140 mg g^{-1} e após 4 ciclos ocorreu a diminuição de 27,90% da adsorção-dessorção em comparação com a primeira adsorção, mantendo consideravelmente a capacidade de adsorção.

Dessa forma, existem poucos estudos na literatura quanto a utilização de adsorventes magnéticos para a reutilização. Além disso, nesse estudo, mais testes são necessários para verificar em quais condições o material adsorvente pode ser regenerado mantendo a maior capacidade de adsorção possível.

6 CONCLUSÃO

A análise do efeito do pH, concentração da solução de tetraciclina e da massa de partícula magnética, mostram que os parâmetros individuais lineares causam efeitos positivos, porém o pH apresenta uma influência mais significativa no processo de adsorção. A condição otimizada para a adsorção da tetraciclina previstas pelo delineamento composto central rotacional (DCCR) foram de massa igual a 0,030 g de partícula magnética, pH igual a 4,4 e concentração da solução de tetraciclina igual a 16 ppm, prevendo um percentual de remoção máxima de 71,995%.

Analisando o efeito do tempo de contato na capacidade de adsorção e a eficiência de remoção do fármaco tetraciclina pela partícula magnética, por meio da cinética de adsorção, obteve-se uma eficiência de 83,23% removendo 1,78 mg g⁻¹ em um tempo de equilíbrio de 960 minutos, sendo esse maior que o percentual previsto otimizado pelo DCCR. Por meio dos modelos cinéticos de adsorção avaliados, verificou-se que a adsorção da tetraciclina pela partícula magnética segue o comportamento descrito pelo modelo de pseudo-segunda ordem.

O comportamento do efeito da concentração demonstrou por meio dos modelos matemáticos das isotermas, que a equação de Freundlich representou melhor os dados experimentais. Nas condições deste estudo, obteve-se a eficiência máxima de 72,35% removendo 17,85 mg g⁻¹ para uma temperatura de 31,2°C. O parâmetro do modelo de Freundlich “n” que indica a intensidade na interação do adsorvente com o adsorvato, prevê uma forte interação entre o antibiótico TC e a partícula Fe₃O₄@SiO₂/CTAB.

Quanto a natureza da interação entre o adsorvente e o contaminante TC, nas condições ótimas experimentais, mostrou-se ser hidrofóbica, exibindo a importância da modificação da superfície com o surfactante catiônico CTAB.

Os dados experimentais obtidos após as lavagens da partícula Fe₃O₄@SiO₂/CTAB com água ultrapura e hidróxido de sódio, sugerem que há uma diminuição significativa na porcentagem de remoção do primeiro para o terceiro ciclo, sendo necessário um estudo mais detalhado das possíveis condições experimentais que viabilizem um material adsorvente regenerado com capacidade de manter as maiores porcentagens de remoção.

Espera-se, com esses resultados, ter colaborado com o projeto de pesquisa desenvolvido na UTFPR câmpus Medianeira, além de ter contribuído para um estudo

do uso de adsorventes magnéticos para a remoção seletiva de antibióticos em água no Brasil.

REFERÊNCIAS

ADRIANO, W. S.; VEREDAS, V; SANTANA, C. C; GONÇALVES, L. R. B. Adsorption of amoxicillin on chitosan beads: Kinetics, equilibrium and validation of finite bath models. **Biochemical Engineering Journal**, v. 27, n. 2, p. 132–137, 2005.

ANTÓN-HERRERO, Rafael; GARCÍA-DELGADO, Carlos; ALONSO-IZQUIERDO, María; GARCÍA-RODRÍGUEZ, Gabriel; CUEVAS, Jaime; EYMAR, Enrique. Comparative adsorption of tetracyclines on biochars and stevensite: Looking for the most effective adsorbent. **Applied Clay Science**, v. 160, n. 1, p. 162-172, 2017.

AQUINO, Sérgio Francisco De; BRANDT, Emanuel Manfred Freire; CHERNICHARO, Carlos Augusto de Lemos. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 18, n. 13, p. 187-204, 2013.

ARAÚJO, Karla Santos de; ANTONELLI, Raissa; GAYDECZKA, Beatriz; GRANATO, Ana Claudia; MALPASS, Geoffroy Roger Pointer. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 11, n. 2, p. 387–401, 2016.

BALARAK, Davoud; MOSTAFAPOUR, Ferdos Kord; AZARPIRA, Hossein. Adsorption isotherm studies of tetracycline antibiotics from aqueous solutions by maize stalks as a cheap biosorbent. **International Journal of Pharmacy & Technology Research Article**, v. 8, n. 3, p. 16664–16675, 2016.

BARCELÓ, Darmià. Emerging pollutants in water analysis. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 12, n. 10, p. XIV-XVI, 2003.

BARROS NETO, Benício de; SCARMINO, Ieda S.; BRUNS, Roy E. **Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 3 ed. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2007.

BERNABEU, A.; PALACIOS, S.; VICENTE, R.; VERCHER, R.F.; MALATO, S.; ARQUES, A.; AMAT, A. M. Solar photo-Fenton at mild conditions to treat a mixture of six emerging pollutants. **Chemical Engineering Journal**, v. 198-199, n. 1, p. 65-72, 2012.

BILA, Daniele Maia; DEZOTTI, Márcia. Fármacos no meio ambiente. **Química Nova**, v. 26, n. 4, p. 523-530, 2003.

BOGER, Beatriz; TONIN, Fernanda Stumpf; ZAMORA, Patricio Guilherme Peralta; WAGNER, Ricardo; GOMES, Eliane Carneiro. Micropoluentes emergentes de origem farmacêutica em matrizes aquosas do Brasil: uma revisão sistemática. **Ciência e Natura**, v. 37, n. 4, p. 725-739, 2015.

BOLONG, N.; ISMAIL, A. F.; SALIM, M. R.; MATSUURA, T. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. **Desalination**, v. 239, n. 1-3, p. 229-246, 2009.

BORGHI, Alexandre Augusto; PALMA, Mauri Sergio Alves. Tetracycline: Production, waste treatment and environmental impact assessment. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 50, n. 1, p. 25-40, 2014.

BOXALL, Alistair B. A. The environmental side effects of medication. **EMBO reports**, v. 5, n. 12, p. 1110-1116, 2004.

BRASCHI, Ilaria; BLASIOLI, Sonia; GIGLI, Lara; GESSA, Carlo E.; ALBERTI, Alberto; MARTUCCI, Annalisa. Removal of sulfonamide antibiotics from water: Evidence of adsorption into an organophilic zeolite Y by its structural modifications. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, n. 1-3, p. 218-225, 2010.

BUTH, Daniel Frederico. **Degradação fotocatalítica da tetraciclina em solução aquosa empregando TiO₂ suportado**. 2009. 95f. Tese (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

CALAMARI, Davide; ZUCCATO, Ettore; CASTIGLIONI, Sara; BAGNATI, Renzo; FANELLI, Roberto. Strategic Survey of Therapeutic Drugs in the Rivers Po and Lambro in Northern Italy. **Environmental Science & Technology**, v. 37, n. 7, p. 1241-1248, 2003.

CANDIOTI, Luciana Vera; ZAN, María M. De; CÁMARA, María S.; GOICOECHEA, Héctor C. Experimental design and multiple response optimization. Using the desirability function in analytical methods development. **Talanta**, v. 124, n. 15, p. 123-138, 2014.

CHAO, Yanhong; ZHU, Wenshuai; YE, Zhihong; WU, Peiwen; WEI, Nannan; WU, Xiangyang; LI, Huaming. Preparation of metal ions impregnated polystyrene resins for adsorption of antibiotics contaminants in aquatic environment. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 15, p. 1-9, 2015.

CHEN, Han Yu; LIU, Yong De; DONG, Bin. Biodegradation of tetracycline antibiotics in A/O moving-bed biofilm reactor systems. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 41, n. 1, p. 47–56, 2018.

CHEN, Wan-Ru; HUANG, Ching-Hua. Adsorption and transformation of tetracycline antibiotics with aluminum oxide. **Chemosphere**, v. 79, n. 8, p. 779-785, 2010.

CHOI, Keun J.; KIM, Sang G.; KIM, Seung Hyun. Removal of antibiotics by coagulation and granular activated carbon filtration. **Journal of Hazardous Materials**, v. 151, n. 1, p. 38–43, 2008.

CHOPRA, Ian; ROBERTS, Marilyn. Tetracycline antibiotics: mode of action, applications, molecular biology, and epidemiology of bacterial resistance. **Microbiology and molecular biology reviews**, v. 65, n. 2, p. 232-260, 2001.

CLAUDINO, Andréia. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. 2003. 101f. Tese (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

COLPANI, Gustavo Lopes. **Preparação e caracterização de adsorventes para a remoção de surfactantes aniônicos em águas residuais**. 2012, 109f. Tese (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

COSTA, Gabriela; CANGERANA, Fernanda. Estudo do processo oxidativo avançado como uma alternativa tecnológica e eficaz no tratamento de efluentes. **Revista Eletrônica de Tecnologia e Cultura**, v. 19, n. 1, p. 63-84, 2016.

DADA, A. O., OLEKAN, A. P., OLATUNYA, A. M., DADA, O. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn²⁺ unto phosphoric acid modified rice husk. **IOSR Journal of Applied Chemistry**, v. 3, n. 1, p. 38-45, 2012.

DAGHRIR, R.; DROGUI, P. Tetracycline antibiotics in the environment: A review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 11, n. 3, p. 209-227, 2013.

DORIGON, L., FROTA, J.; KREUTZ, J. C.; GIONA, R. M.; MOISÉS, M. P.; BAIL, A. Synthesis and characterization of mesoporous silica-coated magnetite containing cetyltrimethylammonium bromide and evaluation on the adsorption of sodium dodecylbenzenesulfonate. **Applied Surface Science**, v. 420, p. 954–962, 2017.

DUAN, Lin; LI, Lingfang; XU, Zhu; CHEN, Wei. Adsorption of tetracycline to nano-NIO: the effect of co-existing Cu (II) ions and environmental implications. **Environmental Science Processes & Impacts**, v. 6, n. 16, p. 1462-1468, 2014.

DURIGAN, Marco A. Benedetti; VAZ, Sergio Renato; PERALTA-ZAMORA, Patricio. Degradação de poluentes emergentes por processos fenton e foto-fenton. **Química nova**, v. 35, n. 7, p. 1381-1387, 2012.

EBELE, Anekwe Jennifer; ABDALLAH, Mohamed Abou-Elwafa; HARRAD, Stuart. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. **Emerging contaminants**, v. 3, n. 1, p. 1-16, 2017.

FEBRIATO, Jonathan; KOSASIH, Aline Natasia; SUNARSO, Jaka; JU, Yi-Hsu; INDRASWATI, Nani; ISMADJI, Suryadi. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 2-3, p. 616-645, 2009.

FERNÁNDEZ-CALVIÑO, David; BERMÚDEZ-COUSO, Alipio; ARIAS-ESTÉVEZ, Manuel; NÓVOA-MUÑOZ, Juan Carlos; FERNÁNDEZ-SANJURJO, Maria J.; ÁLVAREZ-RODRÍGUEZ, Esperanza; NÚÑEZ-DELGADO, Avelino. Kinetics of tetracycline, oxytetracycline, and chlortetracycline adsorption and desorption on two acid soils. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 1, p. 425-433, 2014.

FU, Yuncong; PENG, Liang; ZENG, Qingru; YANG, Yang; SONG, Huijuan; SHAO, Jihai; LIU, Shiyu; GU, Jidong. High efficient removal of tetracycline from solution by degradation and flocculation with nanoscale zerovalent iron. **Chemical engineering journal**, v. 270, n. 15, p. 631-640, 2015.

FUNGARO, Denise Alves; YAMAURA, Mitiko; GRACIANO, José Eduardo Alves. Remoção de íons Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} de soluções aquosas usando compósito magnético de Zeólita de cinzas de carvão. **Química Nova**, v. 33, n. 6, p. 1275-1278, 2010.

GAO, Yuan; LI, Yan; CHANG, Liang; HUANG, Hui; HU, Junjie; SHAH, Syed Mazhar; SU, Xingguang. Adsorption and removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by graphene oxide. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 368, n. 1, p. 540-546, 2012.

GEISSEN, Violette; MOL, Hans; KLUMPPP, Erwin; UMLAUF, G6unter; NADAL, Marti; PLOEG, Martine van der; ZEE, Sjoerd E.A.T.M. van de; RITSEMA, Coen J. Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. **International soil and water conservation research**, v.3, n. 1, p. 57-65, 2015.

GIONA, M. R.; BAIL, A. **Utilização de nanopartículas magnéticas para remoção seletiva de poluentes contidos em águas superficiais e subterrâneas**. Tecnologias Potenciais Para o Saneamento. Vol. 1, 2ª ed., Cap. 6, p.179 – 222, 2015.

GÓMEZ, Alberto Zafra; BALLESTEROS, Oscar; NAVALÓN, Alberto; VÍLCHEZ, José Luís. Determination of some endocrine disrupter chemicals in urban wastewater samples using liquid chromatography-mass spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 88, n. 1, p. 87-94, 2008.

GOOSSENS, Herman; FERRECH, Matus; COENEN, Samuel; STEPHENS, Peter. Comparison of Outpatient Systemic Antibacterial Use in 2004 in the United States and 27 European Countries. **Clinical Infectious Diseases**, v. 44, n. 8, p. 1091-1095, 2007.

GUIMARÃES, Denise Oliveira; MOMESSO, Luciano da Silva; PUPO, Mônica Tallarico. Antibióticos: Importância terapêutica e perspectivas para a descoberta e desenvolvimento de novos agentes. **Química Nova**, v. 33, n. 3, p. 667-679, 2010.

HALLING-SORENSEN, B.; SENGELOV, G.; TJORNELUND, J. Toxicity of tetracyclines and tetracycline degradation products to environmentally relevant bacteria, including selected tetracycline-resistant bacteria. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 42, n. 3, p. 263-271, 2002.

HERNANDO, M.D.; MEZCUA, M.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R.; BARCELÓ, D. Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. **Talanta**, v. 69, n. 2, p. 334-342, 2006.

HIBBERT, Brynn D. Experimental design in chromatography: A tutorial review. **Journal of Chromatography B**, v. 910, n. 1, p. 2-13, 2012.

HU, Xinjiang; ZHAO, Yunlin; WANG, Hui; TAN, Xiaofei; YANG, Yuanxiu; LIU, Yunguo. Efficient Removal of Tetracycline from Aqueous Media with a Fe₃O₄ Nanoparticles@graphene Oxide Nanosheets Assembly. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 14, n. 12, p. 1-15, 2017.

HUBER, Marc M; GÖBEL, Anke; JOSS, Adriano; HERMANN, Nadine; LÖFFLER, Dirk; MCARDELL, Christa S.; RIED, Achim; SIEGRIST, Hansruedi; TERNES, Thomas A.; GUNTEN, Urs Von. Oxidation of pharmaceuticals during ozonation of municipal

wastewater effluents: A pilot study. **Environmental Science & Technology**, v. 39, n. 11, p. 4290–4299, 2005.

HUG, Stephan; LEUPIN, Olivier. Iron-Catalyzed Oxidation of Arsenic (II) by Oxygen and by Hydrogen Peroxide: pH-Dependent Formation of Oxidants in the Fenton Reaction. **Environmental Science & Technology**, v. 37, n. 12, p. 2734-2742, 2003.

IUPAC. Recommendations. **Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity**, Research Triangle Park, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

JEONG, Joonseon; SONG, Weihua; COOPER, William J.; JUNG, Jinyoung; GREAVES, John. Degradation of tetracycline antibiotics: Mechanisms and kinetic studies for advanced oxidation/reduction processes. **Chemosphere**, v. 78, n. 5, p. 533-540, 2010.

JI, Liangliang; LIU, Fengling; XU, Zhaoyi; ZHENG, Shourong; ZHU, Dongqiang. Zeolite-Templated microporous carbon as a superior adsorbent for removal of monoaromatic compounds from aqueous solution. **Environmental Science & Technology**, v. 43, n. 20, p. 7870-7876, 2009.

JIA, Ai; XIAO, Yang; HU, Jianying; ASAMI, Mari; KUNIKANE, Shoichi. Simultaneous determination of tetracyclines and their degradation products in environmental waters by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, n. 22, p. 4655-4662, 2009.

KHETAN, Sushil K.; COLLINS, Terrence. Human Pharmaceuticals in the aquatic environment: a challenge to green chemistry. **Chemical reviews**, v.107, n. 6, p. 2319-2364, 2007.

KLATTE, Stephanie; SCHAEFER, Hans-Christian; HEMPEL, Maximilian. Pharmaceuticals in the environment-A short review on options to minimize the exposure of humans, animals and ecosystems. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 5, n. 1, p. 61-66, 2017.

KLAVARIOTI, Maria; MANTZAVINOS, Dionissios; KASSINOS, Despo. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. **Environment International**, v. 35, n. 2, p. 402-417, 2009.

KOLPIN, Dana W.; FURLONG, EDWARD T.; MEYER, Michael T.; THURMAN, E. Michael; ZAUGG, Steven D.; BARBER, Larry B.; BUXTON, Herbert T.

Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organiz Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999-2000: A National Reconnaissance. **Environmental Science & Technology**, v. 36, n. 6, p. 1202-1211, 2002.

KOYUNCU, Ismail; ARIKAN, Osman A.; WIESNER, Mark R.; RICE, Clifford. Removal of hormones and antibiotics by nanofiltration membranes. **Journal of membrane science**, v. 309, n. 1-2, p. 94-101, 2008.

KÜMMERER, Klaus. The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use - present knowledge and future challenges. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 8, p. 2354-2366, 2009.

LANCHOTE, Vera Lucia; BONATO, Pierina Bonato; CERDEIRA, Antonio Luiz; SANTOS, Neife Aparecida Guinain; CARVALHO, Dermeval D. HPLC Screening and GC-MS Confirmation of Triazine Herbicides Residues in Drinking Water from Sugar Cane Area in Brazil. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 118, n. 3-4, p. 329-338, 2000.

LEARDI, Riccardo. Experimental design in chemistry: a tutorial. **Analytica Chimica Acta**, v. 652, n. 1-2, p. 161-172, 2009.

LI, Bing; ZHANG, Tong. Biodegradation and Adsorption of Antibiotics in the Activated Sludge Process. **Environmental Science & Technology**, v. 44, n. 9, p. 3468-3473, 2010.

LI, Ke; JI, Feng; LIU, Yuanlu; TONG, Zilin; ZHAN, Xinmin; HU, Zhenhu. Adsorption removal of tetracycline from aqueous solution by anaerobic granular sludge: Equilibrium and kinetic studies. **Water Science and Technology**, v. 67, n. 7, p. 1490–1496, 2013.

LI, Yongchao; JIN, Zhaohui; LI, Tielong; XIU, Zongming. One-step synthesis and characterization of core-shell Fe@SiO₂ nanocomposite for Cr (VI) reduction. **Science of the Total Environment**, v. 421–422, n. 1, p. 260–266, 2012.

LIMA, Diego R. S.; AFONSO, Robson J. C. F.; LIBÂNIO, Marcelo; AQUINO, Sérgio F. D. Avaliação da remoção de fármacos e de desreguladores endócrinos em águas de abastecimento por clarificação em escala de bancada. **Química Nova**, v. 37, n. 5, p. 783-788, 2014.

LIU, Haochi; CHEN, Ligang; DING, Jie. A core-shell magnetic metal organic framework of type Fe₃O₄@ZIF-8 for the extraction of tetracycline antibiotics from water samples

followed by ultra-HPLC-MS analysis. **Microchimica Acta**, v. 184, n. 10, p. 4091–4098, 2017.

LOCATELLI, Marco Antonio F.; SODRÉ, Fernando F. Determination of Antibiotics in Brazilian SURface Waters Using Liquid Chromatography-Electrospray Tandem Mass Spectrometry. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 3, n. 60, p. 385-393, 2011.

MARIN, Priscila. **Remoção do corante azul reativo 5G em coluna de leito fixo empacotada com adsorvente comercial dowex optipore SD-2**. 2013. 112f. Tese (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2013.

MARZBALI, Mojtaba Hedayati; ESMAIELI, Mohamad; ABOLGHASEMI, Hossein; MARZBALI, Mostafa Hedayati. Tetracycline adsorption by H₃PO₄-activated carbon produced from apricot nut shells: A batch study. **Process safety and environmental protection**, v. 102, p. 700-709, 2016.

McCABE, Warren L. SMITH, Julian C.; HARRIOTT, Peter. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 7. ed. Nova Iorque: McGraw-Hill, 2005.
MELO, Silene Alessandra Santos; TROVÓ, Alam Gustavo; BAUTITZ, Ivonete Rossi; NOGUEIRA, Raquel Fernandes Pupo. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 188-197, 2009.

MIAO, Xiu-Sheng; BISHAY, Farida; CHEN, Mei; METCALFE, Chris D. Occurrence of Antimicrobials in the Final Effluents of Wastewater Treatment Plants in Canada. **Environmental Science & Technology**, v. 38, n. 13, p. 3533-3541, 2004.

MOHAMMED-ALI, Munther Abdul-Jaleel. Stability study of tetracycline drug in acidic and alkaline solutions by colorimetric method. **Journal of Chemical and Pharmaceutical Research**, v. 4, n. 2, p. 1319-1326, 2012.

MONÁRREZ-CORDERO, Blanca Elizabeth; AMÉZAGA-MADRID, Patricia; LEYVA-PORRAS, César Cutberto; PIZÁ-RUIZ, Pedro; MIKI-YOSHIDA, Mario. Study of the Adsorption of Arsenic (III and V) by Magnetite Nanoparticles Synthesized via AACVD. **Materials Research**, v. 19, n. 1, p. 103-112, 2016.

MONTAGNER, Cassiana C.; VIDAL, Cristiane; ACAYABA, Raphael D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: Cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, v. 40, n. 9, p. 1094-1110, 2017.

MURARI, Gabriella Frade. **O uso de Sistemas Aquosos Bifásicos Formados por Polímeros PEG e Sal para a Remoção de um Surfactante Aniônico de Efluentes**. 2016. 64f. Tese (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2016.

MURRAY, KYLE E.; THOMAS, SHEEBA M.; BODOUR, ADRIA A. Prioritizing research for trace pollutants and emerging contaminants in the freshwater environment. **Environmental Pollution**, v. 158, n. 12, p. 3462-3471, 2010.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A.C.A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

OLIVEIRA, Luiz C. A.; RIOS, Rachel. V. R. A.; FABRIS, José D.; GARG, V.; SAPAG, Karim; LAGO, Rochel M. Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. **Carbon**, v. 40, n. 12, p. 2177-2183, 2002.

PENA, A. ALBERT-GARCIA, J. R.; SILVA, L. J. G.; LINO, C. M.; CALATAYUD, J. Martínez. Photo-induced fluorescence of magnesium derivatives of tetracycline antibiotics in wastewater samples. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, v. 1-3, p. 409-414, 2010.

PEÑALVER, Jesús J. López; PACHECO, Carla V. Gómez; POLO, Manuel Sánchez; UTRILLA, José Rivera. Degradation of tetracyclines in different water matrices by advanced oxidation/reduction processes based on gamma radiation. **Journal of chemical technology and biotechnology**, v. 88, n; 6, p. 1096-1108, 2012.

PENG, Bingquan; CHEN, Liang; QUE, Chenjing; YANG, Ke; DENG, Fei; DENG, Xiaoyong; SHI, Guosheng; XU, Gang; WU, Minghong. Adsorption of antibiotics on graphene and biochar in aqueous solution induced by π - π interactions. **Scientific Reports**, p. 1-10, 2016.

PEREIRA, Elaine Inácio. **Produção de carvão ativado a partir de diferentes precursores utilizando FeCl₃ como agente ativante**. 2010. 90f. Tese (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2010.

PEREIRA-MAIA, Elene Cristina; SILVA, Priscila Pereira; ALMEIDA, Wagner Batista De. Tetraciclínas e Glicilciclínas: uma visão geral. **Química Nova**, v. 22, n. 3, p. 700-706, 2010.

PHAM, Anh Le-Tuan; LEE, Changha; DOYLE, Fiona M.; SEDLAK, David L. A silica-Supported Iron Oxide Catalyst Capable of Activating Hydrogen Peroxide at Neutral pH Values. **Environmental Science & Technology**, v. 43, n. 23, p. 8930-8935, 2009.

PI, Shanshan; LI, Ang; WEI, Wei; FENG, Liang; ZHANG, Guangshan; CHEN, Ting; ZHOU, Xue; SUN, Huihang; MA, Fang. Synthesis of a novel magnetic nano-scale biosorbent using extracellular polymeric substances from *Klebsiella* sp. J1 for tetracycline adsorption. **Bioresource Technology**, v. 245, n. July, p. 471–476, 2017.

QIN, Qingdong; WU, Xian; CHEN, Liwei; JIANG, Zhongshuai; XU, Yan. Simultaneous removal of tetracycline and Cu(II) by adsorption and coadsorption using oxidized activated carbon. **RSC advances**, v. 8, n. 4, p. 1744-1752, 2018.

QUADRA, Gabrielle Rabelo; SOUZA, Helena Oliveira; COSTA, Rafaela dos Santos; FERNANDEZ, Marcos Antonio dos Santos. Do pharmaceuticals reach and affect the aquatic ecosystems in Brazil? A critical review of current studies in a developing country. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 2, p. 1200-1218, 2017.

RAHMAN, M. T., KAMEDA, T., KUMAGAI, S., YOSHIOKA, T. Adsorption isotherms and kinetics of arsenic removal from aqueous solution by Mg-Al layered double hydroxide intercalated with nitrate ions. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 120, n. 2, p. 703-714, 2017.

RAKSHIT, S; SARKAR, D.; PUNAMIYA, P.; DATTA, R. Kinetics of oxytetracycline sorption on magnetite nanoparticles. *International Journal of Environmental Science and Technology*, v. 11, n. 5, p. 1207–1214, 2014.

REGITANO, Jussara Borges; LEAL, Rafael Marques Pereira. Comportamento e impacto ambiental de antibióticos usados na produção animal Brasileira. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v. 34, n. 1, p. 601–616, 2010.

RICHARDSON, Susan D. Environmental Mass Spectrometry: Emerging Contaminants and Current Issues. **Analytical Chemistry**, v. 78, n. 12, p. 747-778, 2012.

RICHARDSON, Susan D.; KIMURA, Susana Y. Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. **Analytical Chemistry**, v. 90, n. 1, p. 398-428, 2018.

RICOU-HOEFFER, P.; LECUYER, I.; CLOIREC, P. Le. Experimental design methodology applied to adsorption of metallic ions onto fly ash. **Water Research**, v. 35, n. 4, p. 965-976, 2001.

RIVERA-UTRILLA, José; GÓMEZ-PACHECO, Carla V.; SÁNCHEZ-POLO, Manuel; LÓPEZ-PEÑALVER, Jesús j.; OCAMPO-PÉREZ, Raú. Tetracycline removal from water by adsorption / bioadsorption on activated carbons and sludge-derived adsorbents. **Journal of Environmental Management**, v. 131, n. 1, p. 16–24, 2013.

ROBERTS, Marilyn C. Tetracycline therapy: Update. **Clinical infectious diseases**, v. 36, n. 4, p. 462-467, 2003.

SAHOO, Krushna Chandra; TAMHANKAR, A. J.; JOHANSSON, Eva; LUNDBORG, Cecilia Stalsby. Antibiotic use, resistance development and environmental factors: a qualitative study among healthcare professionals in Orissa, India. **BMC Public Health**, v. 10, n. 1, p. 1-10, 2010.

SAITOH, Tohru; SHIBATA, Kenji; HIRAIDE, Masataka. Rapid removal and photodegradation of tetracycline in water by surfactant-assisted coagulation–sedimentation method. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 2, n. 3, p. 1852-1858, 2014.

SILVA, Carla Grazieli Azevedo Da; COLLINS, Carol H. Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes, **Química Nova**, v. 34, n. 4, p. 665-676, 2011.

SILVA, Niléia Cristina Da. **Remoção de antibióticos da água por meio do processo de adsorção em carvão ativado**. 2012. 97f. Tese (Mestrado em Química de Materiais) - Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2012.

SILVA, R. F.; SILVA, G. L.; SILVA, P. T. S.; SILVA, V. L. Identificação e Quantificação de Contaminantes Emergentes em Estações de Tratamento de Esgoto. **Revista Virtual de Química**, v.8, n. 3, p. 702-715, 2016.

SIMONIN, Jean-Pierre. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. **Chemical Engineering Journal**, v. 299, n. 1, p. 254-263, 2016.

SODRÉ, Fernando Fabríz; DUTRA, Priscila Mendonça; SANTOS, Viviane Portela Dos. Pharmaceuticals and personal care products as emerging micropollutants in Brazilian surface waters: a preliminary snapshot on environmental contamination and risks. **Eclética Química Journal**, v. 43, n. especial, p. 22-34, 2018.

TAFFAREL, S. R.; RUBIO, J. Adsorption of sodium dodecyl benzene sulfonate from aqueous solution using a modified natural zeolite with CTAB. **Minerals Engineering**, v. 23, n. 10, p. 771-779, 2010.

TAMPOSI, José Luiz. **Remoção de Fármacos e Avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento**. 2008. 141f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

TAMPOSI, José Luiz; YAMANAKA, Leonardo Yassuhiro; JOSÉ, Humberto Jorge; MOREIRA, Regina de Fátima Peralta Muniz. Recent Research data on the Removal of Pharmaceuticals from sewage Treatment Plants (STP). **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 411-420, 2010.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinil benzeno. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.

TURKU, I; SAINIO, T; PAATERO, E. Thermodynamics of tetracycline adsorption on silica. **Environmental Chemistry Letters**, v. 5, n. 4, p. 225–228, 2007.

TÜZMEN, Nalan; AKDOGAN, Funda; KALBURCU, Tülden; AKGÖL, Sinan; DENIZLI, Adil. Development of the magnetic beads for dye ligand affinity chromatography and application to magnetically stabilized fluidized bed system. **Process Biochemistry**, v. 45, n. 4, p. 556–562, 2010.

TYRODE, E., RUTLAND, M. W., BAIN, C. D. Adsorption of CTAB on hydrophilic silica studied by linear and nonlinear optical spectroscopy. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 51, p. 17434-17445, 2008.

VALLEJO, Marta; ROMÁN, M. Fresnedo San; ORTIZ, Inmaculada; IRABIEN, Angel. Overview of the PCDD/Fs degradation potencial and formation risk in the application of advanced oxidation processes (AOPs) to wastewater treatment. **Chemosphere**, v. 118, n. 1, p. 44-56, 2015.

VERLICCHI, P.; AUKIDY, M. Al; ZAMBELLO, E. What have we learned from worldwide experiences on the management and treatment of hospital effluent?-An overview and a discussion on perspectives. **Science of the Total Environment**, v. 514, n. 1, p. 467-491, 2015.

VERMILYEA, Andrew W.; VOELKER, Bettina M. Photo-Fenton Reaction at Near Neutral pH. **Environmental Science & Technology**, v. 43, n. 18, p. 6927-6933, 2009.

WANNMACHER, Lenita. Uso indiscriminado de antibióticos e resistência microbiana: uma guerra perdida?. **Uso racional de medicamentos**, v. 1, n. 4, p. 1-6, 2004.

WIRTZ, Veronika J.; DRESER, Anahí; GONZALES, Ralph. Trends in antibiotic utilization in eight Latin American countries, 1997-2007. **Revista Panamericana de Salud Pública**, v. 27, n. 3, p. 219-225, 2010.

WU, Chun-sheng; XIONG, Zhen-hu; LI, Chen; ZHANG, Jin-miao. Zeolitic imidazolate metal organic framework ZIF-8 with ultra-high adsorption capacity bound tetracycline in aqueous solution. **RSC Advances**, v. 100, n. 5, p. 82127-82137, 2015.

WU, Yunqi; FASSIHI, Reza. Stability of metronidazole, tetracycline HCl and famotidine alone and in combination. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 290, n. 1-2, p. 1-13, 2005.

YAN, Xuefeng; GAN, Kaifeng; TIAN, Baozhu; ZHANG, Jinlong; WANG, Lingzhi; LU, Deli. Photo-fenton refreshable Fe₃O₄@HCS adsorbent for the elimination of tetracycline hydrochloride. **Research on Chemical Intermediates**, v. 44, n. 1, p. 1-11, 2018.

YANG, T. I.; BROWN, R. N. C.; KEMPEL, L. C.; KOFINAS, P. Controlled synthesis of core-shell iron-silica nanoparticles and their magneto-dielectric properties in polymer composites. **Nanotechnology**, v. 22, n. 10, p. 1-8, 2011.

YENER, Julide; KOPAC, Turkan; DOGU, Gulsen; DOGU, Timur. Adsorption of basic Yellow 28 from aqueous solutions with clinoptilolite and amberlite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 294, n. 2, p. 255-264, 2006.

ZHANG, Gaosheng; REN, Zongming; ZHANG, Xiwang; CHEN, Jing. Nanostructured iron(III)-copper(II) binary oxide: A novel adsorbent for enhanced arsenic removal from aqueous solutions. **Water Research**, v. 47, n. 12, p. 4022-4031, 2013.

ZHANG, Qingjian; PAN, Bingcai; ZHANG, Weiming; PAN, Bingjun; ZHANG, Quanxing; REN, Hongqiang. Arsenate removal from aqueous media by nanosized Hydrated Ferric Oxide (HFO)-loaded polymeric sorbents: Effect of HFO loadings. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 11, p. 3957-3962, 2008

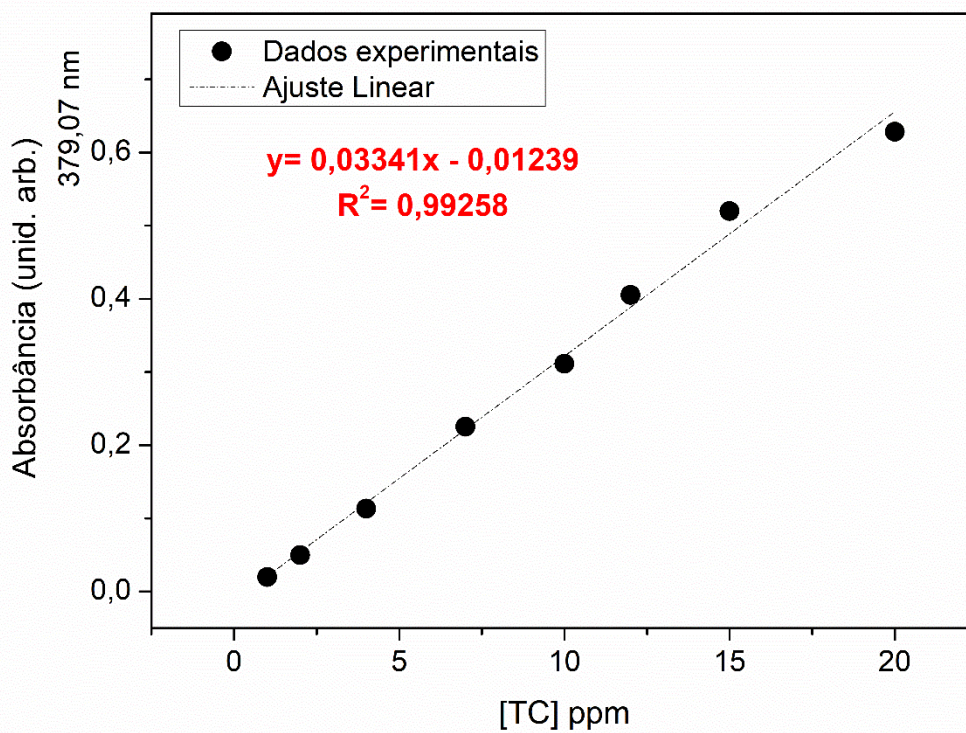
ZHAO, Xiaoli; SHI, Yali; CAI, Yaqi; MOU, Shifen. Cetyltrimethylammonium Bromide-coated magnetic nanoparticles for the preconcentration of phenolic compounds from

environmental water samples. **Environmental science & technology**, v. 42, n. 4, p. 1201–1206, 2008.

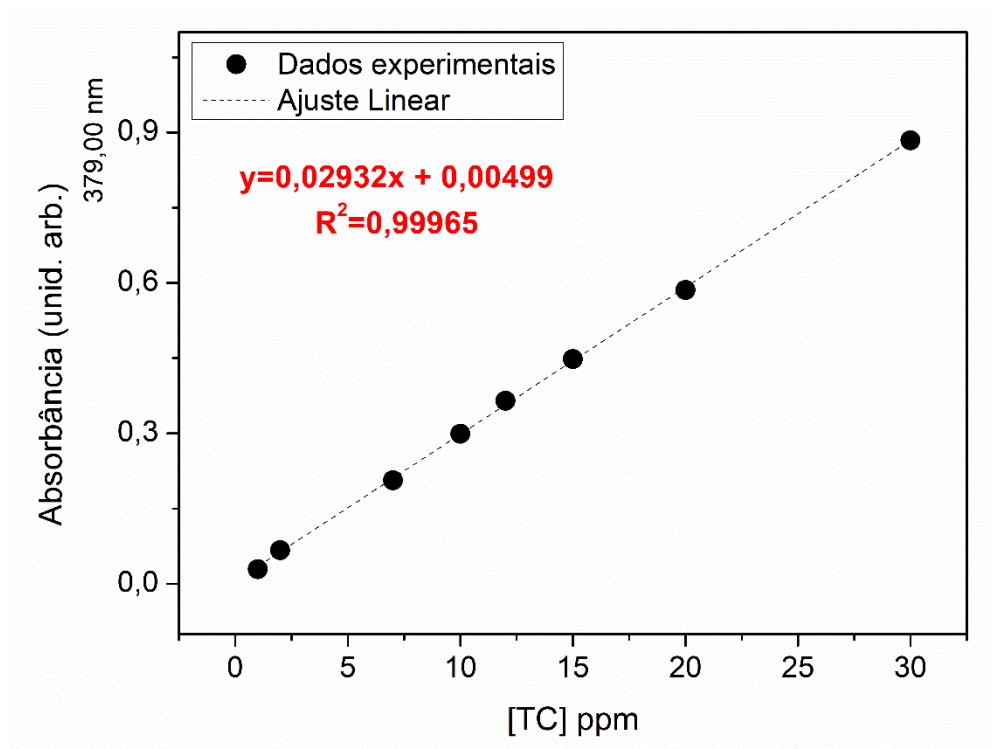
ZHU, Haotian; CHEN, Tao; LIU, Jingquan; LI, Da. Adsorption of tetracycline antibiotics from an aqueous solution onto graphene oxide/calcium alginate composite fibers. **RSC advances**, v. 8, n. 5, p. 2616-2621, 2018.

APÊNDICE

APÊNDICE A – Curva de Calibração das soluções de TC em água (UV/VIS com feixe duplo)



APÊNDICE B – Curva de Calibração das soluções de TC em água (UV/VIS com feixe simples)



APÊNDICE C – Delineamento Experimental Fatorial (DoE) I

Variáveis/ Ensaio	Massa (g)	pH	Concentração TC (ppm)	% Remoção
1 A	-1 (0,015)	-1 (3,0)	-1 (30)	73,57116
1 B	-1 (0,015)	-1 (3,0)	-1 (30)	75,96220
2 A	+1 (0,035)	-1 (3,0)	-1 (30)	81,19928
2 B	+1 (0,035)	-1 (3,0)	-1 (30)	80,84723
3 A	-1 (0,015)	+1 (9,0)	-1 (30)	73,75836
3 B	-1 (0,015)	+1 (9,0)	-1 (30)	74,53108
4 A	+1 (0,035)	+1 (9,0)	-1 (30)	65,00200
4 B	+1 (0,035)	+1 (9,0)	-1 (30)	63,47800
5 A	-1 (0,015)	-1 (3,0)	+1 (70)	87,64959
5 B	-1 (0,015)	-1 (3,0)	+1 (70)	86,18092
6 A	+1 (0,035)	-1 (3,0)	+1 (70)	81,01733
6 B	+1 (0,035)	-1 (3,0)	+1 (70)	80,00129
7 A	-1 (0,015)	+1 (9,0)	+1 (70)	40,51824
7 B	-1 (0,015)	+1 (9,0)	+1 (70)	42,96190
8 A	+1 (0,035)	+1 (9,0)	+1 (70)	51,72318
8 B	+1 (0,035)	+1 (9,0)	+1 (70)	54,36567
9 A (C)	0 (0,025)	0 (6,0)	0 (50)	47,79531
9 B (C)	0 (0,025)	0 (6,0)	0 (50)	56,72002
10 A (C)	0 (0,025)	0 (6,0)	0 (50)	57,66231
10 B (C)	0 (0,025)	0 (6,0)	0 (50)	59,44995
11 A (C)	0 (0,025)	0 (6,0)	0 (50)	55,81830
11 B (C)	0 (0,025)	0 (6,0)	0 (50)	55,81830

APÊNDICE D – Delineamento Experimental Fatorial (DoE) II

Variáveis/ Ensaio	Massa (g)	pH	Concentração TC (ppm)	% Remoção
1 A	-1 (0,015)	-1 (3,5)	-1 (30)	60,95206
1 B	-1 (0,015)	-1 (3,5)	-1 (30)	61,50699
2 A	+1 (0,035)	-1 (3,5)	-1 (30)	65,94567
2 B	+1 (0,035)	-1 (3,5)	-1 (30)	65,46889
3 A	-1 (0,015)	+1 (7,5)	-1 (30)	57,01387
3 B	-1 (0,015)	+1 (7,5)	-1 (30)	55,13519
4 A	+1 (0,035)	+1 (7,5)	-1 (30)	58,65160
4 B	+1 (0,035)	+1 (7,5)	-1 (30)	55,77572
5 A	-1 (0,015)	-1 (3,5)	+1 (70)	61,28591
5 B	-1 (0,015)	-1 (3,5)	+1 (70)	62,63526
6 A	+1 (0,035)	-1 (3,5)	+1 (70)	60,24733
6 B	+1 (0,035)	-1 (3,5)	+1 (70)	61,85753
7 A	-1 (0,015)	+1 (7,5)	+1 (70)	50,60717
7 B	-1 (0,015)	+1 (7,5)	+1 (70)	48,43503
8 A	+1 (0,035)	+1 (7,5)	+1 (70)	48,29820
8 B	+1 (0,035)	+1 (7,5)	+1 (70)	47,19716
9 A (C)	0 (0,025)	0 (5,5)	0 (50)	67,98467
9 B (C)	0 (0,025)	0 (5,5)	0 (50)	65,96483
10 A (C)	0 (0,025)	0 (5,5)	0 (50)	66,14518
10 B (C)	0 (0,025)	0 (5,5)	0 (50)	67,43237
11 A (C)	0 (0,025)	0 (5,5)	0 (50)	67,65104
11 B (C)	0 (0,025)	0 (5,5)	0 (50)	67,04689

APÊNDICE E – Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR)

Variáveis/ Ensaio	Massa (g)	pH	Concentração TC (ppm)	% Remoção
1 A	-1 (0,015)	-1 (3,5)	-1 (30)	60,95206
1 B	-1 (0,015)	-1 (3,5)	-1 (30)	61,50699
2 A	+1 (0,035)	-1 (3,5)	-1 (30)	65,94567
2 B	+1 (0,035)	-1 (3,5)	-1 (30)	65,46889
3 A	-1 (0,015)	+1 (7,5)	-1 (30)	57,01387
3 B	-1 (0,015)	+1 (7,5)	-1 (30)	55,13519
4 A	+1 (0,035)	+1 (7,5)	-1 (30)	58,65160
4 B	+1 (0,035)	+1 (7,5)	-1 (30)	55,77572
5 A	-1 (0,015)	-1 (3,5)	+1 (70)	61,28591
5 B	-1 (0,015)	-1 (3,5)	+1 (70)	62,63526
6 A	+1 (0,035)	-1 (3,5)	+1 (70)	60,24733
6 B	+1 (0,035)	-1 (3,5)	+1 (70)	61,85753
7 A	-1 (0,015)	+1 (7,5)	+1 (70)	50,60717
7 B	-1 (0,015)	+1 (7,5)	+1 (70)	48,43503
8 A	+1 (0,035)	+1 (7,5)	+1 (70)	48,29820
8 B	+1 (0,035)	+1 (7,5)	+1 (70)	47,19716
9 A (C)	0 (0,025)	0 (5,5)	0 (50)	67,98467
9 B (C)	0 (0,025)	0 (5,5)	0 (50)	65,96483
10 A (C)	0 (0,025)	0 (5,5)	0 (50)	66,14518
10 B (C)	0 (0,025)	0 (5,5)	0 (50)	67,43237
11 A (C)	0 (0,025)	0 (5,5)	0 (50)	67,65104
11 B (C)	0 (0,025)	0 (5,5)	0 (50)	67,04689
12 A	-1,68179 (0,0082)	0 (5,5)	0 (50)	50,53201
12 B	-1,68179 (0,0082)	0 (5,5)	0 (50)	47,51353
13 A	1,68179 (0,0418)	0 (5,5)	0 (50)	59,56718
13 B	1,68179 (0,0418)	0 (5,5)	0 (50)	62,13706
14 A	0 (0,025)	-1,68179 (2,14)	0 (50)	73,10189
14 B	0 (0,025)	-1,68179 (2,14)	0 (50)	71,83273
15 A	0 (0,025)	1,68179 (8,86)	0 (50)	45,19006
15 B	0 (0,025)	1,68179 (8,86)	0 (50)	41,12242
16 A	0 (0,025)	0 (5,5)	-1,68179 (16,4)	72,34654
16 B	0 (0,025)	0 (5,5)	-1,68179 (16,4)	72,48125
17 A	0 (0,025)	0 (5,5)	1,68179 (83,6)	58,72990
17 B	0 (0,025)	0 (5,5)	1,68179 (83,6)	59,67368