



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos

**UTILIZAÇÃO DE ZEÓLITA NATURAL E
NANOPARTÍCULAS FUNCIONALIZADAS SUPORTADA
EM ZEÓLITA PARA ADSORÇÃO DE FÁRMACOS**

BEATRIZ DE SOUZA GONÇALVES PROENÇA

Maringá

2023

Beatriz de Souza Gonçalves Proença

**UTILIZAÇÃO DE ZEÓLITA NATURAL E
NANOPARTÍCULAS FUNCIONALIZADAS SUPORTADA
EM ZEÓLITA PARA ADSORÇÃO DE FÁRMACOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ciência de Alimentos da Universidade Estadual de Maringá, como parte dos requisitos para obtenção do título de doutor em Ciências de Alimentos.

Maringá

2023

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá - PR, Brasil)

P964u	<p>Proença, Beatriz de Souza Gonçalves Utilização de zeólita natural e nanopartículas funcionalizadas suportada em zeólita para adsorção de fármacos / Beatriz de Souza Gonçalves Proença. -- Maringá, PR, 2023. 47 f.: il. color., figs., tabs.</p> <p>Orientadora: Profa. Dra. Angélica Marquetotti Salcedo Vieira. Coorientadora: Profa. Rosangela Bergamasco. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, 2023.</p> <p>1. Tratamento de águas. 2. Moringa oleifera - Tratamento de água. 3. Zeólita natural. 4. Remoção de metformina e triclosan. 5. Nanopartículas. I. Vieira, Angélica Marquetotti Salcedo, orient. II. Bergamasco, Rosangela, coorient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Agrárias. Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos. IV. Título.</p>
	CDD 23.ed. 660.284

Márcia Regina Paiva - CRB-9/1267

BEATRIZ DE SOUZA GONÇALVES PROENÇA

**“UTILIZAÇÃO DE ZEÓLITA NATURAL E NANOPARTÍCULAS
FUNCIONALIZADAS SUPORTADA EM ZEÓLITA PARA ADSORÇÃO DE
FÁRMACOS”**

Tese apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Ciência de Alimentos, para obtenção do grau de Doutor em Ciência de Alimentos.

Profa. Dra. Isabela Maria Reck

Prof. Dr. Luis Fernando Cusioli

Profa. Dra. Letícia Nishi

Profa. Dra. Raquel Guttierres Gomes

Profa. Dra. Stéphanie Caroline Beneti

**Profa. Dra. Angélica Marquetotti Salcedo
Vieira
Orientadora**

Orientadora

Angélica Marquetotti Salcedo Vieira, PPC/UEM

Co-orientadora

Rosângela Bergamasco, PEQ/UEM

BIOGRAFIA

Beatriz de Souza Gonçalves Proença nasceu em 02/09/1994 na cidade de Maringá-PR. Possui graduação em Engenharia de Alimentos (2017) pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná e título de Mestre em Engenharia de Alimentos (2019) pela Universidade Estadual de Maringá. Possui experiência na área de Engenharia de Alimentos bem como Ciência e Tecnologia de Alimentos, atuando principalmente no campo tratamento de águas e efluentes além de já ter trabalhado com biocombustível.

Dedico

Ao meu pai *in memoriam*,

Obrigada por sempre acreditar em mim,

por todo apoio e amor.

AGRADECIMENTOS

Não posso deixar de agradecer à Deus que me deu força durante minha trajetória, para atravessar cada dificuldade sempre mantendo a fé.

Ao meu pai Waldelino *in memoriam* que abdicou de muito para que eu pudesse chegar até aqui, pai foi muito difícil terminar sem você, muitas vezes eu pensei em desistir, mas a vontade de ser o seu orgulho foi maior, que ai de cima você sinta orgulho de mim.

A minha mãe Ivonilce que é meu maior exemplo de mulher, de profissional, de amor. Até quando eu precisei te dar força você me fez mais forte e me mostrou que nada é impossível.

Aos meus irmãos Diane e Victor que sempre apoiaram minhas decisões, me colocaram para cima mesmo quando tudo dava errado e comemoraram comigo cada pequena conquista.

Ao meu namorado Fabio que me acompanhou desde o início da minha trajetória, me dando força, aguentando os estresses diários com muita paciência e me incentivando a chegar onde quero.

A toda minha família que sempre rezou por mim em cada prova difícil, cada apresentação, estágios. Vocês acreditaram em mim e isso fez total diferença.

A minha orientadora Dr^a Angélica Marquetotti Salcedo Vieira extremamente compreensiva a cada situação complicada, sempre disposta a arrumar uma solução viável, obrigada por confiar em mim para finalizar esse projeto.

A minha co-orientadora Dr^a Rosângela Bergamasco que disponibilizou o laboratório para que pudesse concluir as pesquisas, nunca deixou faltar material.

Aos meus amigos do laboratório, especialmente aos meus amigos Rodrigo e Luís pelos ensinamentos e contribuição direta neste trabalho.

A minha banca de qualificação, a professoras Dr^a Andresa Feirrmann, Stephani Beneti e Isabela Reck pelas correções, dicas e sugestões.

A empresa celta Brasil pela parceria firmada.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Capes e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq pelo apoio financeiro.

E a todos que contribuíram de alguma maneira para o fechamento desse ciclo.

APRESENTAÇÃO

Esta tese de doutorado esta apresentada na forma de dois artigos científicos:

- 1- Beatriz de Souza Gonçalves Proença, Rodrigo de Souza Antonio, Luís Fernando Cusioli, Marcelo Fernandes Vieira, Rosangela Bergamasco, Angélica Marquetotti Salcedo Vieira. Assessment of the natural zeolite adsorption capacity for the removal of triclosan from the aqueous medium. *Dessalination and Water Treatment* (A3), v. 292, p. 165-175, 2023.
- 2- Beatriz de Souza Gonçalves Proença, Isabela Maria Reck, Murilo Barbosa de Andrade, Rosangela Bergamasco, Angélica Marquetotti Salcedo Vieira. Nanopartículas de ferro suportada em zéolita natural e funcionalizadas com albumina extraída da semente de moringa para remoção de metformina. Que será submetido à revista *Chemical Engineering Research and Design* (A1).

GENERAL ABSTRACT

INTRODUCTION

The environment has been severely impacted by emerging contaminants, which are difficult to remove using conventional water treatment techniques. Therefore, it is necessary to apply effective and economically viable means. Adsorption is a widely used method in this regard, standing out as an easy, inexpensive, and efficient approach. However, adsorbent materials can be costly, rendering the technique impractical. An alternative to overcome such inconveniences is the utilization of natural materials such as zeolite, which can be used in its natural form or functionalized to enhance the efficiency of the adsorptive process.

OBJECTIVES

The objective of this study is the removal of triclosan and metformin from aqueous media through the adsorption technique using natural clinoptilolite zeolite in its natural form and applied as a support for iron nanoparticles functionalized with albumin extracted from *Moringa Oleifera* (MO) seeds.

MATERIALS AND METHODS

For the development of this study, several materials were used, including zeolite provided by Celta Brasil, MO seeds obtained from the Federal University of Sergipe in Aracajú-SE, and the contaminants, metformin and triclosan, acquired from Sigma-Aldrich. Initially, the natural zeolite was tested as an adsorbent for the removal of triclosan from aqueous media. Subsequently, the same zeolites were used as supports for iron nanoparticles, which were functionalized with albumin extracted and isolated from *Moringa* seeds, aiming at the removal of metformin. In order to confirm the efficiency of both the natural zeolite and the support, characterizations such as scanning electron microscopy (SEM), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), zeta potential, and various assays were conducted. These included pH and mass variation studies, as well as kinetic and isotherm studies, evaluation of ion competition, thermodynamic study, desorption, and reuse of the adsorbent to assess its reusability capacity.

RESULTS AND DISCUSSION

The results obtained using natural zeolite showed some optimal operational parameters, such as pH 7 and an adsorbent mass of 0.01 g, for the removal of triclosan from aqueous media. The kinetic data were fitted to the Pseudo-Second-Order model, and the isotherm data were fitted to the Langmuir model, with a maximum adsorption capacity of 82.246 mg g⁻¹. Furthermore, the material exhibited selectivity, as only calcium among the tested ions competed with the adsorbate for the same active site in the ion interference study. The system was considered spontaneous and exothermic, and the adsorbent was reused for 5 cycles. The adsorbent synthesized from albumin-functionalized nanoparticles supported on zeolite was considered efficient in the removal of metformin at pH 7 using 0.03 g of adsorbent. The kinetic data were fitted to the Pseudo-Second-Order model, and the isotherm data were fitted to the linearized Langmuir model, with a maximum adsorption capacity of 15.19 mg g⁻¹.

¹. The system was considered spontaneous and exothermic, and the adsorbent was reused for 3 cycles.

CONCLUSIONS

Based on this study, it was observed that natural zeolite is effective in the adsorption of triclosan, as evidenced by the removal of the contaminant using a small amount of adsorbent. This adsorbent was considered selective since only one of the tested ions interfered with the adsorption process, and the material was successfully reused for multiple adsorption cycles. When the zeolite was used as a support for albumin-functionalized nanoparticles, favorable results were also achieved in the removal of another common and difficult-to-remove pharmaceutical compound, metformin. The synthesis of the adsorbent was an important technological process, considering that the supporting material is a natural and low-cost substance, while the functionalization was carried out using a protein extracted from Moringa seeds, which is also natural and abundant. Therefore, it does not compete with the food chain and represents a beneficial application of the protein. Additionally, the synthesized adsorbent was recoverable and reusable for subsequent adsorption cycles. Overall, this study demonstrates the potential of natural zeolite and the synthesized adsorbent for the removal of triclosan and metformin, respectively, highlighting their efficiency, selectivity, and reusability. These findings contribute to the development of effective and sustainable approaches for the removal of emerging contaminants from water sources.

Keywords: zeolite, adsorption, emerging contaminants, nanoparticles, *Moringa Oleifera*.

RESUMO GERAL

INTRODUÇÃO

O meio ambiente tem sido extremamente afetado por contaminantes emergentes, cuja remoção é difícil através das técnicas empregadas nas estações de tratamento de água. Assim, é necessário aplicar meios eficazes e viáveis economicamente. A adsorção é um método muito utilizado nesse sentido, destacando-se como uma via fácil, barata e eficaz, todavia, os materiais adsorventes podem ser caros inviabilizando o uso da técnica. Uma alternativa para tal inconveniente é a utilização de materiais naturais como a zeólita, podendo ser utilizada *in natura* ou ainda funcionalizada com intuito de aumentar a eficiência do processo adsorptivo.

OBJETIVOS

O objetivo deste estudo foi a remoção de triclosan e metformina do meio aquoso por meio da técnica de adsorção utilizando zeólita natural tipo clinoptilolita *in natura* e aplicada como suporte de nanopartículas de ferro funcionalizadas com albumina extraída da semente da *Moringa oleifera* (MO).

MATERIAL E METODOS

Para o desenvolvimento do estudo foram utilizados alguns materiais, entre eles a zeólita cedida pela empresa Celta Brasil, as sementes da MO obtidas da Universidade Federal de Sergipe, Aracajú-SE e os contaminantes, metformina e triclosan adquiridos da Sigma-Aldrich. Inicialmente a zeólita natural foi testada como adsorvente para remoção de triclosan do meio aquoso e, posteriormente, as mesmas zeólitas serviram de suporte para nanopartículas de ferro, que foram funcionalizadas com albumina extraída e isolada da semente da MO, visando a remoção de metformina. Com intuito de comprovar a eficiência da zéolita, tanto *in natura* quanto como suporte, foram realizadas caracterizações como microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), difração de raios-X (DRX), potencial zeta e alguns ensaios, como estudo da variação de pH e massa, além do estudo cinético e isotérmico, avaliação da competição de íons, estudo termodinâmico, dessorção e reuso do adsorvente para verificar a capacidade de reutilização do adsorvente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos com a utilização da zeólita natural mostrou alguns parâmetros operacionais ótimos como pH 7,0 e massa de adsorvente de 0,01 g para remoção de triclosan do meio aquoso, sendo que os dados cinéticos foram ajustados ao modelo de Pseudo Segunda Ordem e os dados isotérmicos ao modelo Langmuir, com capacidade máxima de adsorção de 82,246 mg g⁻¹. Além disso, o material foi seletivo, pois dos íons testados no estudo de interferência iônica, apenas o cálcio competiu com o adsorvato pelo mesmo sítio ativo. O sistema foi considerado espontâneo e exotérmico, e o adsorvente foi reutilizado por 5 ciclos. O adsorvente sintetizado a partir das nanopartículas funcionalizadas com albumina suportada em zeólita, foi considerado eficiente na remoção de metformina, em pH 7,0 e utilizando 0,03 g de adsorvente, os dados cinéticos foram ajustados ao modelo de Pseudo Segunda Ordem e os dados isotérmicos ao modelo linearizado de Langmuir com uma capacidade

máxima de adsorção de 15,19 mg g⁻¹, o sistema foi considerado espontâneo e exotérmico, e o adsorvente foi reutilizado por 3 ciclos.

CONCLUSÕES

De acordo com este estudo, foi possível constatar que a zeólita natural é efetiva na adsorção de triclosan sendo observada a remoção do contaminante com uma pequena massa de adsorvente. Este adsorvente foi considerado seletivo uma vez que dos íons testados apenas um interferiu no processo de adsorção e, ainda, o material foi reaproveitado para utilização em novos ciclos de adsorção. Quando a zeólita foi aplicada como suporte das nanopartículas funcionalizadas com albumina, os resultados também foram significativos na remoção de um outro fármaco muito comum e de difícil remoção, a metformina. A síntese do adsorvente foi um processo tecnológico importante, tendo em vista que o material de suporte é natural, de baixo custo e a funcionalização foi realizada com uma proteína extraída da semente da MO que também é natural e abundante, rica em proteína e esta é uma boa alternativa para aplicação da proteína. Além disso, o adsorvente sintetizado foi possível de recuperação e reutilização em novos ciclos adsorptivos. No geral, este estudo demonstra o potencial da zeólita natural e do adsorvente sintetizado para a remoção de triclosan e metformina, respectivamente, destacando sua eficiência, seletividade e reutilização. Essas descobertas contribuem para o desenvolvimento de abordagens eficazes e sustentáveis para a remoção de contaminantes emergentes de fontes de água.

Palavras chaves: zeólita, adsorção, contaminantes emergentes, nanopartículas, *Moringa oleifera*.

Assessment of the natural zeolite adsorption capacity for the removal of triclosan from the aqueous medium

Beatriz de Souza Gonçalves Proença^a, Rodrigo de Souza Antonio^b, Luís Fernando Cusioli^b, Marcelo Fernandes Vieira^b, Rosângela Bergamasco^b, Angélica Marquetotti Salcedo Vieira^{c,*}

^aPostgraduate Program in Food Science, Centre of Agrarian Sciences, State University of Maringá, Av. Colombo, 5790, 87020-900, Maringá, Paraná, Brazil, Tel.: 55-44-3011-4782, email: beatriz.sgproenca@gmail.com

^bDepartment of Chemical Engineering, State University of Maringá, Av. Colombo, 5790, 87020-900, Maringá, Paraná, Brazil, Tel.: 55-44-3011-4782, emails: z.rodrigoantonio@gmail.com (R. de Souza Antonio), luiscusioli@gmail.com (L.F. Cusioli), mfvieira2@uem.br (M.F. Vieira), rbergamasco@uem.br (R. Bergamasco)

^cDepartment of Food Engineering, State University of Maringá, Av. Colombo, 5790, 87020-900, Maringá, Paraná, Brazil, Tel.: 55-44-3011-5093, email: amsvieira@uem.br

Received 10 October 2022; Accepted 23 March 2023

ABSTRACT

The environment has been affected by pollutants originated from production activities, impacting the quality of water. An emerging contaminant found in superficial waters and highly studied is the triclosan (TCS). It is used in personal care products, whose removal is not possible by means of conventional water treatments processes, causing serious problems. Hence, effective removal of this contaminant is required. The adsorption arises as an effective and inexpensive method, where the only main issue is to find low-cost absorbents to make feasible its application. Zeolites are abundant materials with advantageous properties and economically accessible. Therefore, the aim of this study was to use natural zeolites for TCS adsorption from the aqueous medium. Accordingly, the characterization of the adsorbent was carried out as well as the tests to determine the optimal operational parameters. In this sense, the kinetics that better adjusted to data was the pseudo-second-order. The Langmuir isotherm showed the best fit with a maximum capacity of 82.25 mg·g⁻¹ at 318 K. Thermodynamic parameters revealed a spontaneous and exothermic process. Regarding the reuse of the adsorbent, it maintained its operational conditions through the five cycles with no loss of efficiency reported. These results show the effectiveness of natural zeolites in the removal of TCS, using small mass of adsorbent which can be reused, being, therefore, an environmentally suitable alternative in water treatment.

Keywords: Natural zeolite; Adsorption; Triclosan; Kinetic study; Isotherm study

1. Introduction

The triclosan ($C_{12}H_7Cl_3O_2$) is an antimicrobial agent used in personal care products such as soaps, toothpaste, shampoo, deodorants, cosmetics and even food packaging. The residual material coming from this contaminant are

conducted through the municipal sewage system towards the wastewater treatment plants (WWTP), being often transmitted to the aqueous medium once the triclosan (TCS) is resistant to the degradation processes (e.g., mainly biological) of the water treatment plants. Some recent studies have reported that although TCS has great commercial utility,

* Corresponding author.

it is an emerging contaminant highly toxic to the aquatic organisms such as seaweeds, invertebrates and fishes, even at trace levels ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$). Posteriorly, can lead to damage to mammals through the food chain [1–4].

The damages can range from allergies, developmental and reproductive impairments, immunological system weakening, carcinogenicity, endocrine disorders, among others. Considering these impacts, in December 2017, the Food and Drug Administration agency from the USA decided to suspend the commercialization of triclosan-based soaps without medical prescription, considering that it is “not recognized as safe and effective”. In addition, the European Commission settled the reproof of the TCS use in personal care biocides products. In order to avoid the TCS damage to the aquatic environment, it is convenient to seek for selective and effective adsorbents for the removal of TCS [1–4].

According to Lu et al. [5], the harmful effect of TCS was mainly observed throughout the COVID-19 pandemic, where various antibacterial hand sanitizers were discarded, affecting both the environment and human health.

Several studies have reported the TCS removal, where different adsorbents have been used. Simple walled carbon nanotubes were used by González-Fernández et al. [6] while Behera et al. [7] used charcoal-based activated carbon, kaolinite and montmorillonite. Triwiswara et al. [8] used char derived from palm kernel shell, while kenaf-derived biochar were used by Cho et al. [9]. Other authors also used low-cost adsorbents to remove triclosan, Cho et al. [10] used biochar derived from seed shell of *Aesculus turbinata* and Kang et al. [11] used food waste biochar. Some studies also applied low-cost adsorbents, but to remove different contaminants such as Cr(VI) and NH_4^+ adsorption using greensand (glauconite) by Naghipour et al. [12] and diclofenac removal from aqueous solution by activated carbon derived from pine tree Naghipour et al. [13]. Finally, Hu et al. [14] studied the ability of purified multi-walled carbon nanotubes to adsorb diclofenac and triclosan in aqueous solutions.

There are several techniques for contaminant removal such as adsorption, biological systems, chemical precipitation, ultrafiltration, processes with membranes, ionic change, reverse osmosis and electrochemical processes. However, the majority of these aforementioned techniques present disadvantages as low selectivity, high cost, low remotion rates, which make the application of these techniques unfeasible [15]. Mohapatra and Kirpalani [16] observe that treatments are applied according to effluent quality requirements, besides depending on the final destination.

Among the techniques addressed, the adsorption stands out as an advantageous process due to its simplicity, low-cost and ease of implementation [17]. Moreover, it is a promising technique with a high efficiency rate [18]. In addition, it has a low energy expenditure and great adaptability with regard to the materials used as adsorbents [19]. Mohapatra and Kirpalani [16] point out that the adsorption can be done using granular activated charcoal, zeolites or other clay materials. Du et al. [20], however, reported the necessity of developing effective and economically feasible adsorbents for water purification.

Techniques that use natural adsorbents as zeolites have been shown to be effective in removing contaminants

considering the technological accessibility and economic feasibility [15]. Zeolites are materials composed of hydrated crystalline aluminosilicates from alkaline and alkaline earth cations, with a tri-dimensional connected pore structure. They are well known as “molecular sieves” due to their microporous structure. There is plenty of zeolites that have been described so far. Nonetheless, the common types of zeolites are referred as clinoptilolite [21].

The zeolites are widely used by reason of their ionic, adsorptive and catalytic change properties as well as their structural diversity. There is increasingly demand over the last decades in the utilization of natural zeolite (NZ), given that they are inexpensive, easily available and eco-friendly [22,23].

Considering that the TCS is used in personal care products, as well as in various antibacterial hand sanitizers, is easily found as an emerging contaminant, is difficult to remove using conventional techniques, and its highly hazardous chlorinated subproducts, the aim of the present study was to use the clinoptilolite-type NZ for the TCS removal from the aqueous medium applying the batch adsorption technique.

2. Materials and methods

2.1. Materials and reagents

The natural zeolite used in the experiments was donated by the company Celta Brazil, and the reagents included the triclosan ($\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Cl}_3\text{O}_2$) from Sigma-Aldrich (99% of purity), ethyl alcohol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) from the Synth brand (99.5% purity), and methyl alcohol (CH_3OH) from the Fmaia brand (99.8% purity), as well as the salts used in the ions interference study, sodium chloride (NaCl) from Synth (99% purity), calcium chloride (CaCl_2) from Anidrol (99% purity), magnesium chloride (MgCl_2) from Synth (99% purity) and potassium chloride (KCl) from Synth (99% purity). The solvents applied in the desorption process were methyl alcohol, ethyl alcohol (details already mentioned) as well hydrochloric acid (HCl) from nuclear and sodium hydroxide (NaOH) from Anidrol N in capital letters, as it is the loam of the reagent.

2.2. Characterization

With the aim of characterizing the NZ used as adsorbent, instrumental techniques such as the scanning electron microscopy coupled with energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM/EDS), transmission electron microscopy (TEM), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF) and zeta potential, were applied to assess the morphology, structure, and elementary composition of clinoptilolite-type NZ.

The analyses by SEM/EDS to verify the NZ morphology was performed using an electronic microscope Quanta 250-FEG (FEI Company) equipped with the EDS-type chemical analysis system (Oxford). The TEM analysis was conducted by fixing the sample in copper grids, analyzing it through a microscope (JOEL JEM-1400) of 120 kV. Both microscopy analyses were performed at the Research Support Center Complex (COMCAP – UEM). The FTIR was executed with spectra collected between 4,000 and 500 cm^{-1} , with resolution of 2 cm^{-1} and 21 scans/min $^{-1}$, using a spectrophotometer

Shimadzu model IR PRESTIGE-21, from the Multiuser Central Spectroscopy Laboratory (PROPPG – UEL), for the assessment of the zeolite functional groups. The XRD analysis was carried out using a diffractometer from PANalytical, model Empyrean. The samples were exposed to X-rays contemplating the angles from 5° to 80° in 2θ with potency of 45 kV and 40 mA, using tubes with cooper anode. The determination of amorphous content was performed by the internal standard method. In this case we used the anatase (TiO_2), and the data obtained were analyzed using the HighScore v 3.0 software to build the diffractogram. This procedure, as well as the XRF, were conducted by the Celta Brasil company, in accordance with the NBR 12677/2014. A particle analyzer (DelsaTMNANOc, Beckham Coulter) was used to define the adsorbent zeta potential, applying a solution composed of 0.03 g of biosorbent and 30 mL of deionized water, adjusting and varying the pH in the range of 2 to 12.

2.3. Triclosan synthetic solution preparation

The TCS solutions were prepared with concentrations that ranged from 10 to 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, which were applied in batch adsorption process. A standard of 99% purity was defined, wherein the dilution was performed in 30% ethyl alcohol solution and deionized water, due to TCS low solubility in pure water. The solutions were homogenized with the aid of a magnetic stirrer to assure a complete dissolution. Sequentially, the concentration interpretation was performed using a spectrophotometer UV-VIS (HACH DR 5000) in a wavelength of 280 nm.

2.4. Adsorption experiments

Initially, the zeolites were washed with deionized water for the removal of impurities. Thereafter, it underwent a drying process in a heater with air circulation at 343 K. It was sifted to standardize the adsorbent granulometry, which established a particle diameter range of 600–425 μm . The preliminary experiments were performed in batches, fixing the following parameters: 24 h, temperature at 298 K and orbital stirrer rotation at 150 rpm considered ideal according to Khori et al. [24], and 30 mL of solution with a contaminant concentration of 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, in which the adsorbent mass and solution pH were determined after studying the effect of these parameters. The adsorption capacity q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) of the studied contaminant by the adsorbent is calculated using Eq. (1):

$$q_e = \frac{(C_0 - C)V}{m} \quad (1)$$

where C_0 and C are the initial and final drug concentration ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), V is the solution volume (L), and m (g) is the adsorbent mass.

2.5. Adsorbent mass and pH influence

Experiments were carried out to analyze the pH and adsorbent mass influence on the adsorptive process, in order

to define the optimal conditions regarding these parameters and further application in the kinetics and isotherm experiments. Accordingly, the aforementioned parameters were maintained, varying only the adsorbent mass (e.g., 0.01, 0.02, 0.03, 0.04 and 0.05 g). Posteriorly, the adsorption capacity (q_e) was calculated with the aim of defining the best adsorbent mass. After determining the optimal adsorbent mass value, the pH influence was tested. The parameters were also maintained for all tests and the pH was tested at 4, 7, and 10, calculating hence the q_e to establish the ideal pH for the next steps.

2.6. Adsorption kinetic

Khori et al. [24] reported that the reaction kinetics is essential to define the adsorption rate of the adsorbate during the adsorption process. Optimized parameters of mass and pH were used, keeping the other conditions fixed. The sample aliquots were collected in previously defined times. In sequence, the samples were filtered with the aid of a cellulose acetate membrane of 0.45 mm. The final concentration reading was performed using a spectrophotometer UV-VIS to calculate the adsorption capacity. The tests were performed in duplicate. The kinetics results were fitted to the pseudo-first-order model by Lagergren [25] and the pseudo-second-order model by Ho and McKay [26], presented in Eqs. (2) and (3), respectively.

$$q_t = q_e \left[1 - \exp(-k_f t) \right] \quad (2)$$

where q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) is the quantity of TCS adsorbed in the time t (min), q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) is the quantity of TCS adsorbed in the balance, and k_f is the constant adsorption rate of the pseudo-first-order model.

$$q_t = \frac{k_s q_e^2 t}{1 + q_e k_s t} \quad (3)$$

where k_s ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) is the constant adsorption rate of the pseudo-second-order model.

2.7. Adsorption isotherm and thermodynamic parameters

The adsorption isotherms were determined using three different temperatures (298, 308 and 318 K), ranging the TCS concentration from 10 to 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ in a solution of 30 mL, 150 rpm rotation, ideal pH and mass, and the balance time settled by kinetics. After this process, the samples were filtered, and the final concentration reading was taken to determine the adsorption capacity, as well as applying the classic adsorption isotherm model from Freundlich (1906) and the Langmuir (1918). These models are described in the Eqs. (4) and (5), respectively. Model adjustments allowed defining the constants involved in the adsorption process, wherein the model that best fitted the data provides a constant (K_F or K_L) that serve as basis for predicting the system behavior, being also applied to calculate thermodynamic parameters such as enthalpy (ΔH), entropy (ΔS), balance constant (K_C) and Gibbs free energy (ΔG).

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

where K_F is the adsorption capacity constant according to the Freundlich, $1/n$ demonstrates the existence of affinity between the adsorbent and adsorbate, whereas if the value is lower than 1, the adsorption is favorable.

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

where K_L is the adsorption capacity constant according to Langmuir model and q_{\max} is the maximum adsorption capacity ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

Regarding thermodynamic parameters, the Gibbs free energy (ΔG) was calculated according to Eq. (6):

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad [28] \quad (6)$$

where R is the universal gas constant ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), T is the temperature (K), K_c is an equilibrium constant and ΔG is the Gibbs free energy ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

The rearranged equation of van't Hoff was used to calculate enthalpy (ΔH) and entropy (ΔS), according to Eq. (7):

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{R} \quad [28] \quad (7)$$

where R is the universal gas constant ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), T is the temperature (K), K_c is an equilibrium constant, ΔH is the enthalpy ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) and ΔS is the entropy ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

2.8. Ions competition study

The aim of this stage of the study was to verify the interference of the trivial salts, as well as their respective dissociated ions in the TCS adsorption capacity. Therefore, sodium chloride (NaCl), calcium chloride (CaCl₂), magnesium chloride (MgCl₂) and potassium chloride (KCl) in molar proportions of dissociated ions from 0.1 to 0.3 M were used in the adsorptive process. The contact time stipulated for this stage was 24 h, at 298 K, using an orbital shaker (Tecnal, TE 4200), and the other optimal parameters found throughout the research. The adsorption capacity was measured after the end of the contact time in the interest of predicting the ions interference in the process.

2.9. Adsorbent reuse and desorption

In this phase, the aim was to determine the likely reutilization of the adsorbent, considering that the procedure occurred in two ways. Firstly, the performed adsorption process was the one previously mentioned, using the balance time after kinetics. Posteriorly, the desorption stage was performed, where solvents were applied to remove the contaminant from the active sites of the adsorbent. The solvents applied in the desorption process were methyl alcohol 100% and 50%, ethyl alcohol 100% and 50%, HCl 0.1 M, and NaOH 0.1 M. The solvent that presented the best result was indeed applied in the reuse study. After choosing the best solvent, 60 mL of this solvent was used

to desorb the TCS from the zeolite pores. Considering the mass lost over the cycles, it was used twice the mass and volume in relation to the other experiments. Thus, 0.02 g of saturated and dried zeolite were added with the solvent in the desorption solution and placed in the orbital shaker at 150 rpm in the equilibrium time. The solution was then filtered, and the adsorbent was dried in a heater to be applied in the next adsorption/desorption cycle. Finally, the adsorbed and desorbed quantities were calculated by means of Eqs. (1) and (8), respectively.

$$q_{\text{ed}} = \frac{(C_{\text{ed}} V_r)}{m_s} \quad (8)$$

where q_{ed} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) is the quantity of triclosan desorbed in the balance, C_{ed} is the concentration of triclosan desorbed in the fluid phase ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), V_r is the desorption solution volume (L), and m_s is the saturated adsorbent mass used (g).

3. Results

3.1. Characterization

Regarding the characterization results, Fig. 1 presents the morphology obtained by the SEM, in a magnification of 5,000 \times , where it can be superficially observed the presence of pores on the zeolites with regions where the components are retained after the adsorption process. The pores did not present a regular shape, however, it can be observed the presence of many distinct pores.

The conformation presented in the SEM image by Lei et al. [27] was similar to the one found in the current study. The authors described it as a crystal with a tabular tendency, a flat shape similar to overlapping coverslips, quite usual in clinoptilolite.

Fig. 2 corresponds to the EDS, where it can be verified the superficial composition of the zeolite. As expected, it was possible to observe the presence of silicon, aluminum and oxygen, which are in fact the molecules present in the material structure that form the tetrahedrons according to the literature. The copper traces observed can be due to

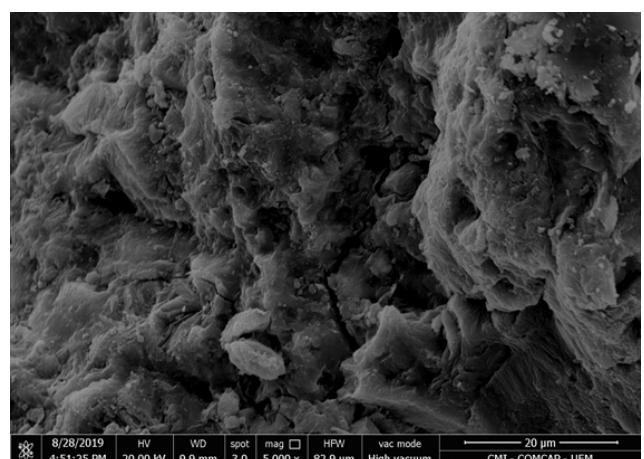


Fig. 1. Natural zeolites scanning electron microscopy with image zoom of 5,000 \times .

the sample metallization. These traces had a low intensity, precluding its quantification. As reported by Ramos et al. [29], zeolites are materials composed of hydrated crystalline aluminosilicates of alkali cations and alkali earth cations, structured in stiff and tri-dimensional crystalline networks formed by SiO_4 and AlO_4 tetrahedral and TO_4 variations ($T = \text{Si}, \text{Al}, \text{B}, \text{Ge}, \text{Fe}, \text{P}, \text{Co}$, etc.), linked by oxygen atoms.

The XRD was applied to identify the crystalline structure of the adsorbent. Fig. 3 expresses the diffractogram that represents the NZ structure.

According to the diffractogram, it is possible to verify the presence of complex molecules as well as the amorphous region of the NZ. The complex region is composed

of 68.57% of clinoptilolite, 11.66% of mordenite, 17.29% of muscovite, and 2.47% of amorphous region. Based on Tisler et al. [30], the clinoptilolite ($\text{Si:Al} > 4$) belongs to the heulandite group and it is the main component of the NZ. Its structure is formed of a porous 2D system with two types of eight-members rings and one ten-member ring. The channels of these rings are occupied by exchangeable cations, ions and water molecules [18].

Fig. 4 represents the zeolite internal morphology, obtained through TEM. According to the image, the inside of the sample is composed of complex molecules already defined in the XRD as clinoptilolite, mordenite and amorphous regions, the latter representing 2.47% of the sample.

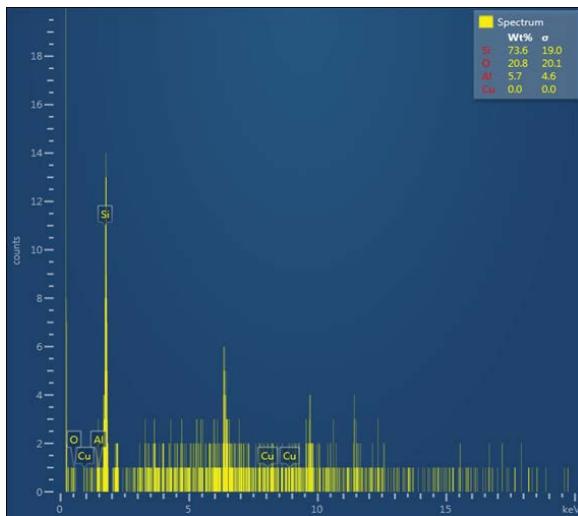


Fig. 2. Scanning electron microscopy coupled with energy-dispersive X-ray spectroscopy to verify the superficial composition of the zeolite structure.

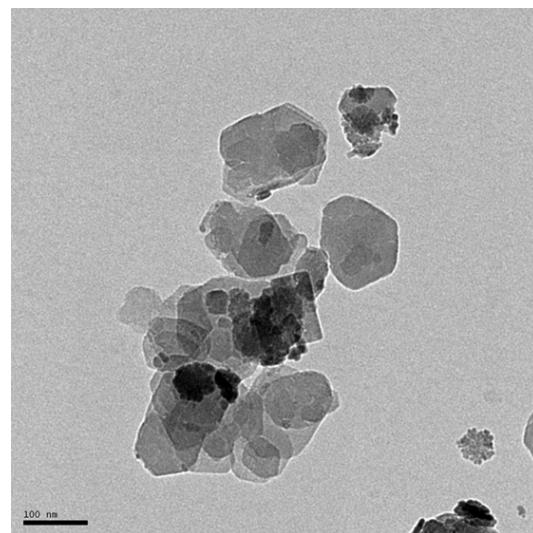


Fig. 4. Natural zeolite internal structure showed by means of transmission electron microscopy.

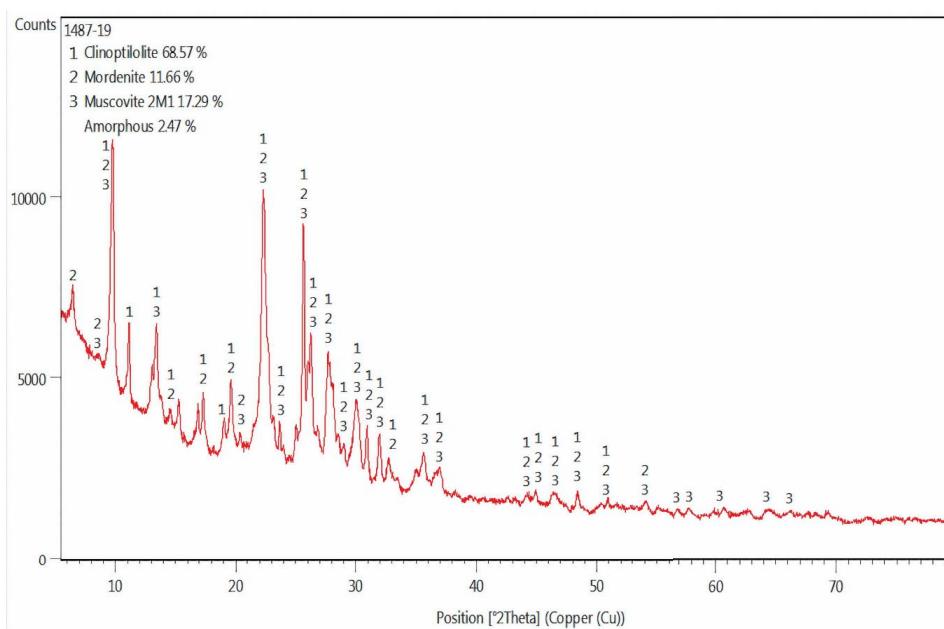


Fig. 3. Diffractogram of the crystalline structure of the natural zeolite obtained by means of X-ray diffraction.

With the aim of matching the morphology presented in the SEM/EDS and the components present in the NZ, it was submitted to the XRF. As can be seen in Table 1, the presence of mainly oxygen-bond silicon and aluminum confirms the outcomes verified in the SEM/EDS.

Lei et al. [27] mentioned in their study that the main chemical composition of NZ based on the XRF analysis were SiO_2 (69.39%), Al_2O_3 (12.72%), Na_2O_3 (2.70%), CaO (2.61%), MgO (0.33%), K_2O (1.44%), and Fe_2O_3 (0.87%). These values are similar to those from this study, as can be seen in Table 1.

The main adsorbent functional groups determination, collected using the FTIR technique, is expressed in Fig. 5.

The FTIR is one of the most important techniques to identify and determine the functional groups of the adsorbents that will exert a direct influence in the adsorption process [24].

Lei et al. [27] stated that in the spectrum referred to the FTIR, the most common band positions were 3,622; 3,421 cm^{-1} (the –OH vibration stretching), 1,044 cm^{-1} (the Si–O–Si stretching vibration in the silicon), and the sorption at 1,638 cm^{-1} in the spectrum was due to the water directly coordinated to the exchangeable cations of the zeolite. These peaks also appeared in the FTIR performed to the studied material, despite presenting differences in the

mineralogical phase, as already compared in the XRD. The authors reported the adsorbent spectrum in the region of 4,000–400 cm^{-1} . Meanwhile, in this study, the spectrum was registered in the region of 4,000–500 cm^{-1} .

According to Mantovani et al. [31], low vibrations observed in the wavelength 534 cm^{-1} correspond to the Ca–O. In the XRF presented in Table 1, it was possible to verify the presence of a small quantity of CaO in the zeolite structure. Regarding the band of 3,707–3,633 cm^{-1} , it indicates hydrogen bonds as reported by Araújo et al. [32].

Fig. 6 presents data concerning the adsorbent zeta potential. Accordingly, it is possible to observe that all the potential values were negative, regardless of the pH used. Therefore, it is interesting to use contaminants with positive charges in order to facilitate the ionic change in the adsorption process.

As observed in the zeta potential of the adsorbent, it presents only negative charges, and these charges increase negatively with an increase in the pH. Thus, the adsorption needs to be well controlled, once Behera et al. [7] stated that the TCS can exist in both neutral and ionized form, depending on the solution pH. Hence, there is an electrostatic repulsion between the negatively charged surface of the zeolite which is similar to the natural and the TCS species negatively charged, disfavoring the TCS adsorption with an increase in the pH.

These characterizations are essential to determine the chemical elements, functional groups and other adsorbent information, and useful to predict the mechanism of the adsorptive process.

3.2. Study of the mass and pH

Regarding the adsorption experiments, the adsorbent mass parameters and the pH of the solution for the adsorptive process were verified. Fig. 7 shows the results of the adsorbent mass variance.

In line with the data obtained from the study of the mass influence in the adsorption process, it was possible to settle an optimal value in relation to this parameter. A mass of 0.01 g was used for the posterior tests, since there

Table 1
Structural determination by X-ray fluorescence

Chemical elements	Results (%)	Chemical elements	Results (%)
Ignition loss	9.14	Na_2O	1.61
SiO_2	71.04	K_2O	1.67
Al_2O_3	11.57	MnO	<0.01
Fe_2O_3	1.76	P_2O_5	<0.01
MgO	0.72	ZnO	<0.01
CaO	2.41	CuO	<0.01
TiO_2	0.23	Ag_2O	<0.01

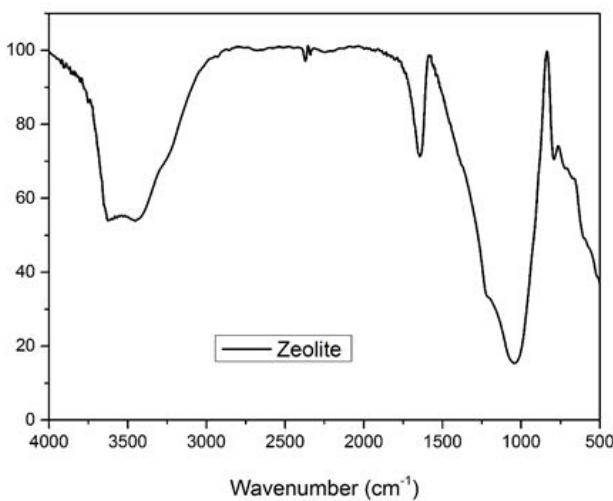


Fig. 5. Structural determination of natural zeolite by the Fourier-transform infrared spectroscopy.

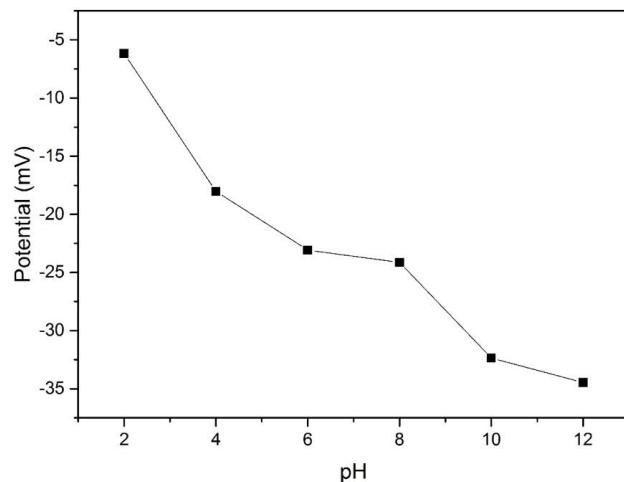


Fig. 6. Zeta potential of the adsorbent.

is a high remotion as well as adsorptive capacity. Lei et al. [27] also used 0.01 g of zeolite in their study; however with a concentration of $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and 10 mL of TCS solution. Nevertheless, the zeolites used by the authors were modified in the interest of increasing the efficiency.

Khorri et al. [24] also used 0.01 g of adsorbent (e.g., coconut pulp residual-derived activated charcoal) in their study, with 50 mL of solution and only $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of TCS. Nonetheless, the authors mentioned that the utilization of a higher mass could cause an overlap of the adsorption sites by virtue of a clustering of the adsorbent particles, diminishing the number of active sites for adsorption. Despite diminishing the adsorption capacity due to the concentration gradient between the adsorbate concentration in the solution and the adsorbent surface, it also reduces the quantity of the adsorbed contaminant per unity of adsorbent mass.

With a fixed mass, the pH was modified to verify its influence. The results demonstrated an adsorption capacity of 17.49, 17.69 and 15.36 for the pH 4, 7 and 10, respectively. Therefore, pH 7 was settled for the further studies, on the grounds that the results were similar for the acid, neutral and basic pH. Then, the natural pH was used to facilitate the tests. González-Fernández et al. [6] also used pH 7 to remove TCS with simple walled carbon nanotubes (SWCNTs). The results of the authors showed a maximum adsorption capacity of TCS at pH 7 of $30.3 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Behera et al. [7] studied the sorption of TCS on three sorbents, viz., activated carbon, kaolinite and montmorillonite, and found a maximum adsorption capacity of 30, 6.4 and $19.3 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ for activated carbon, kaolinite and montmorillonite, respectively. While in this work, the maximum adsorption capacity of TCS at pH 7 was $17.69 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Behera et al. [7] mentioned that at acidic pH, the electrostatic interaction is unlikely to occur as a consequence of the neutral form of the TCS in the solution. The hydrophobicity of the TCS decreases in basic pH. This decrease in hydrophobicity with increasing pH results in a decrease in hydrophobic interactions.

Thus, it is possible to infer that the chosen pH was the ideal one for the related process, given that it is not low enough to cause repulsion of charges and also not high

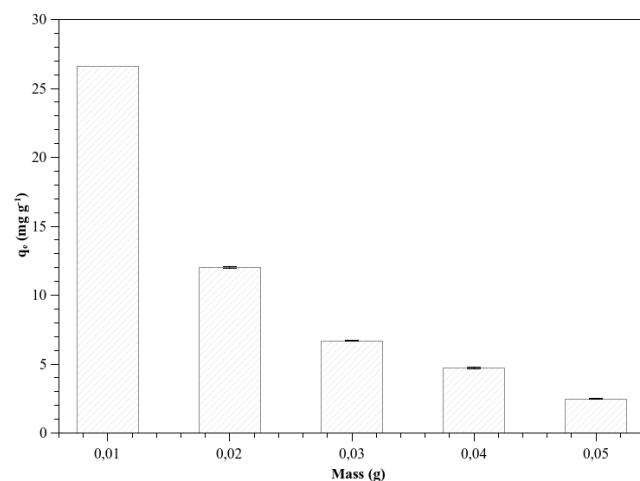


Fig. 7. Influence of the adsorbent mass in the adsorption process.

enough to promote a decrease in the hydrophobic interactions, hampering the adsorption.

3.3. Adsorption kinetics

In line with the previous adsorption studies already mentioned, the kinetics study was performed, being the pseudo-first-order and pseudo-second-order models posteriorly adjusted to the experimental data. Fig. 8 presents the adsorption results and kinetics adjustments.

It was possible to observe in Fig. 8 and Table 2 that the experimental data best fitted the pseudo-second-order model, considering the R^2 of 0.991, showing a good adjustment. Moreover, the c^2 (reduced chi-square or weighted mean squared deviation) also assess the quality of the adjustment. In this case, the pseudo-second-order model ($c^2 = 0.679$) presented a better adjustment in comparison to the pseudo-first-order ($c^2 = 1.042$), assuring higher deviations for the pseudo-first-order. Finally, the q_e for the pseudo-second-order model was slightly higher. According to these findings, the better adjustment to the pseudo-second-order is evidenced. This is in agreement with the findings reported by Kaur et al. [33], Hu et al. [14] and Cho et al. [9] which have also adjusted their data to the pseudo-second-order model. González-Fernández et al. [6], however, used first order kinetic model and the diffusional model. Furthermore,

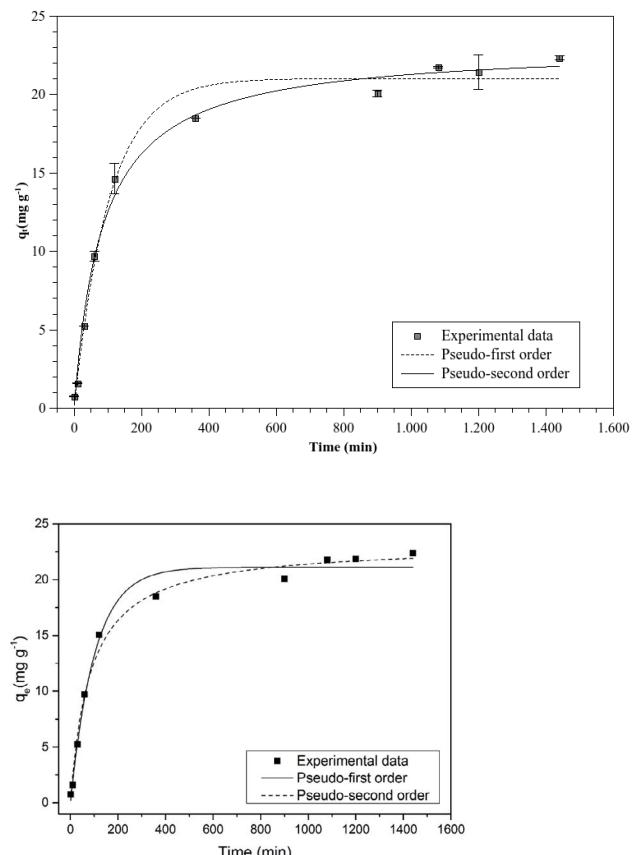


Fig. 8. Adsorption kinetics study and experimental data adjustments to the pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models.

Lei et al. [27] reported that the similar-to-natural zeolite TCS adsorption occurs in the monolayer. According to da Silva et al. [34], the adsorption rate in the pseudo-second-order model is dependent on the quantity of chemical species adsorbed in the adsorbate surface as well as the quantity adsorbed in the balance state.

3.4. Adsorption isotherm

The experiment related to the adsorption isotherm was performed, adjusting posteriorly the data to the Freundlich and Langmuir traditional models, as can be observed in Fig. 9.

Concerning Fig. 9, the main highlight of the isotherm study was the possibility of a great triclosan removal with a small quantity of adsorbent, which led to a high q_e . Of note, the q_e increased with an increase in the concentration for all the tested temperatures, with a greater increase at 318 K. Table 3 relates the mathematical models for isotherms used to describe the adsorptive process. Interestingly, the two models applied represent the isotherm. Nevertheless, the Langmuir model is more suitable to the current data. According to Triwiswara et al. [35], this indicates that triclosan was adsorbed on a monolayer. Moreover, it was possible to observe that at a temperature of 318 K, applying the Langmuir model, the maximum adsorption capacity was 82.246 mg g⁻¹, which is very close to the maximum

capacity of 88.854 found by Triwiswara et al. [35] that evaluated char derived from palm kernel shell (PKS-char) as an adsorbent for the removal of triclosan. Meanwhile, Cho et al. [9] found a maximum triclosan adsorption capacity of 77.4 mg/g, also obtained from the Langmuir model with a high correlation coefficient, using kenaf-derived biochar. Thus, it is convenient to adjust the Langmuir model and use the obtained Langmuir constant to calculate the subsequent thermodynamic parameters. Hu et al. [14] also founded that the two models applied represent the isotherm, but the Freundlich model fitted better, while in this case the Langmuir model fitted better to the data.

According to Nascimento et al. [36], when analyzing the isotherms, relevant information about the adsorption process can be obtained.

3.5. Thermodynamic parameters

Table 4 details the thermodynamic parameters obtained in the adsorptive process.

Accordingly, Lei et al. [27], who studied the removal of TCS using organo-zeolites (OZs) prepared by loading cetylpyridinium bromide (CPB), found a ΔG of -28.35 (kJ·mol⁻¹), while a value of -25.19 (kJ·mol⁻¹) was found in the current study. The same authors found a ΔS of 0.06 (kJ·mol⁻¹), while a value of 0.19 kJ·mol⁻¹·K⁻¹ was reported in this study.

The ΔG values were all negative, which means that the process occurs spontaneously. According to Vimonses et al. [37], in general, the free energy for a physisorption is in the range of 20 to 0 kJ·mol⁻¹. Meanwhile, the free energy for a chemisorption varies between 80 and 400 kJ·mol⁻¹. The ΔG values were closer to the range described as physisorption. Lei et al. [27] suggested that the TCS adsorption was essentially a hydrophobic physisorption process, including other adsorption process, as the anion exchange.

Hu et al. [14] studied the adsorption of diclofenac and triclosan by purified multi-walled carbon nanotubes and

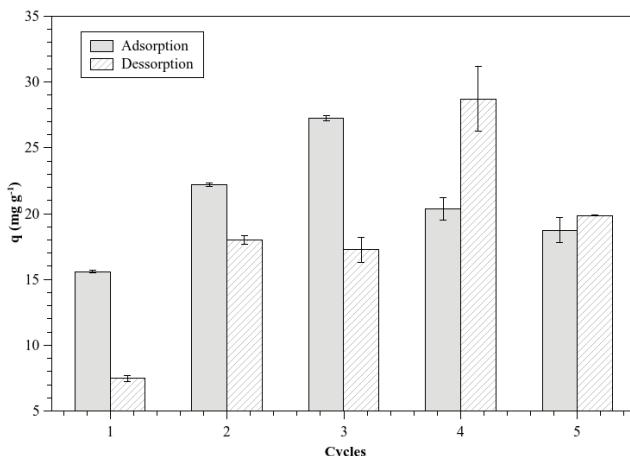


Fig. 9. Adsorbent reuse cycles.

Table 2
Parameters of the models applied to the kinetics

Models	Parameters	Values
Pseudo-first-order	q_e (mg·g ⁻¹)	21.118
	k_f (min ⁻¹)	0.009
	R^2	0.986
	χ^2	1.042
Pseudo-second-order	q_e (mg·g ⁻¹)	23.182
	k_s (g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)	5.163×10^{-4}
	R^2	0.991
	χ^2	0.679

Table 3
Parameters of the models applied to the isotherm

Models	Parameters	298 K	308 K	318 K
Freundlich	K_F (mg·g ⁻¹)(mg·L ⁻¹) ^{nF}	10.075	10.728	24.008
	n_F (L·mg ⁻¹)	2.400	2.119	2.999
	R^2	0.968	0.970	0.929
	K_L (L·mg ⁻¹)	0.090	0.076	0.204
Langmuir	q_{max} (mg·g ⁻¹)	56.463	75.953	82.246
	R^2	0.995	0.992	0.993

Table 4
Thermodynamic parameters

T (K)	ΔG (kJ·mol ⁻¹)	ΔH (kJ·mol ⁻¹)	ΔS (kJ·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
298	-25.19		
308	-25.60	-31.82	0.19
318	-29.05		

found a enthalpy value of $-27.01 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, while in this work a value of $-31.82 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ was observed.

The ΔH value indicates whether the process is endothermic or exothermic. Thus, a negative ΔH value indicates an exothermic process. The ΔS value indicates that the system is in a natural process of disorder, while the liquid and solid molecules that compose the adsorptive system are disorganized and randomly disposed. Kang et al. [11] who studied the adsorption mechanism of food waste biochar for triclosan removal, also stated in their studies spontaneous and exothermic processes.

3.6. Ion competition study

Regarding the ion competition study, the results are demonstrated in Table 5.

The ionic force study allowed us to observe that the majority of the studied ions did not influence the adsorptive process, considering the low final concentration reported after the process. The ion that interfered in the adsorption was the Ca, especially in the concentration of 0.3 M, in which a competitive adsorption might have occurred, where the Ca ions competed with the TCS for the same adsorbent active site. Blanchard et al. [38] affirms that the NZ has low selectivity in relation to calcium absorption. Contrariwise, the Mg favored the adsorption, especially in the concentration of 0.3 M, having in mind that the residual content was low, which implies an effective adsorption. Karthik and Philip [39] used some adsorbents to remove diclofenac, carbamazepine, and ibuprofen. They observed an increase in the removal of diclofenac and ibuprofen in the presence of cations using brickbats and blast furnace slag as adsorbents. According to these authors, the cations could form a bridge between the anionic compounds and the negatively charged surface of the adsorbent. This may lead to a slight increase in pollutant removal.

3.7. Adsorbent reuse study

Following the desorption study, it was possible to predict the reuse cycle quantity that the adsorbate is able to perform without significantly losing efficiency. Some solvents were tested to verify the best performance in the desorption study. Basic and acid solutions were used in a concentration of 0.1 M altogether with 100% and 50%

methyl and ethyl alcohol. From these, the best solvent for the desorption process was the 100% methyl alcohol. Considering that the NZ can remove almost all the TCS in the adsorption and desorption process, the 100% methyl alcohol was the solvent that could better move the TCS that was retained in the zeolite pores to the liquid medium, therefore, it was the one used in the reuse tests.

According to the desorption studies, it can be observed in Fig. 9 that using a TCS solution with a $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ concentration in the adsorption and 100% methyl alcohol for desorption, the adsorbate maintained its efficiency up to 5 cycles.

It is notable the stable efficiency of the NZ after 5 adsorption/desorption cycles. This is a relevant factor because, although it is an abundant and low-cost material that would not need to be reused, it still has the advantage of being able to be reused.

The regularity of the adsorption values obtained in all cycles needs to be highlighted. Still, it was possible to observe that the adsorption/desorption capacity increased until the third cycle. The oscillation in adsorption/desorption values it might be due to some variation in the experimental parameters or even a natural zeolite behavior.

A plausible explanation for this increase until the third cycle and subsequent decline would be that the adsorbate is serving as an active site until saturation. That is, TCS comes into contact with NZ, binds to its active site and after desorption, the triclosan that was more strongly bound to the zeolite and was not desorbed, serves as an active site for a new TCS molecule until saturation occurs (from the third cycle onwards), making the adsorptive capacity decrease.

The data obtained for reuse are of substantial importance in the study. Kaur et al. [33] used commercially available activated charcoal for TCS removal and observed that regarding the reuse data, the efficiency of the 1st, 2nd and 3rd regeneration was 92.8%, 86.3%, and 75.2%, respectively.

Although this reuse stage is used to predict the potential reutilization of the adsorbent, the outcomes might also indicate, by more than one factor, that the adsorption was conducted via physisorption. Reck et al. [40] states that an adsorption with weak and reversible interactions are features of a physisorption, and the solvent capable of removing the contaminant from the pores many times over the adsorption/desorption cycle was found in this system, due to the typical physisorption interactions.

Table 5
Effect of the ionic force in the adsorption process

Adsorptive capacity without the presence of ions ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Ions tested concentration	Adsorptive capacity in the presence of the ion ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
22.53	NaCl ₂ -0.1 M	25.77 ± 0.127
	NaCl ₂ -0.3 M	28.60 ± 0.191
	CaCl ₂ -0.1 M	21.55 ± 0.021
	CaCl ₂ -0.3 M	0.99 ± 0.085
	MgCl ₂ -0.1 M	28.81 ± 0.615
	MgCl ₂ -0.3 M	28.00 ± 0.170
	KCl-0.1 M	23.73 ± 0.636
	KCl-0.3 M	32.62 ± 0.064

Lastly, the findings were satisfactory, considering that according to Li et al. [41], it is hard to keep coherence in the data since the crystallinity and purity of the natural clinoptilolite varies according to the sample.

3.8. Study limitation and recommendations for future work

Unfortunately, we do not have adequate means to apply a temperature above 318 K, which was the temperature that presented the best results in terms of adsorptive capacity. It would be interesting to carry out a future study applying temperatures higher than those presented in this one. In addition, the batch operating system was used, it would also be important to analyze the behavior of contaminant removal in a continuous system.

The purpose of the work was to use natural zeolite, minimizing costs. However, some modifications could contribute positively to the removal of the contaminant. Whether a chemical or thermal modification, without greatly increasing costs, may add value to the adsorbent. Finally, the standardization of the sample and working conditions are essential when working with natural material in order to replicate the results.

4. Conclusions

The use and posterior deposition of a emerging contaminant such as TCS is worrisome, considering its resistance to treatments, the damage to the aquatic environment, and the human health, by means of the food chain. Thus, the study had as aim the removal of TCS from the aquatic medium via adsorption, applying a natural and abundant material, which is the zeolite. From the outcomes presented, it was possible to observe that the analyses of characterization were useful in the confirmation of the compounds present in the NZ structure, as well as the composition in terms of mineralogical phase, functional groups, among others. Regarding the adsorptive process, the results revealed that the NZ are highly effective as regards the triclosan removal, allowing the removal of the contaminant with a small adsorbent mass. In the kinetic study, the model that better adjusted to the experimental data was the pseudo-second-order, in a balance of 1,080 min with a maximum adsorption capacity of 21.75 mg·g⁻¹. Moreover, the NZ was considered selective, once from the ions tested, only one interfered in the adsorption process. The remaining ions did not compete with the TCS for the active sites. Despite being a natural and abundant material, which would not necessarily need to be reused as it was employed *in natura* without chemical or structural changes, the material was reused for five cycles without loss of efficiency.

Declaration of competing interest

None.

Acknowledgements

The authors thank the Celta Brasil company for the partnership, the Research Support Center Complex (COMCAP – UEM), and the Multiuser Central Spectroscopy Laboratory

(PROPPG – UEL) by the technological support. The authors also thank the financial support granted by the Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel (CAPES) Financing Coode 001, and National Council for Scientific and Technological Development (406200/2021-1 CNPq).

References

- [1] Y.C. Lu, J.H. Mao, W. Zhang, C. Wang, M. Cao, X.D. Wang, K.Y. Wang, X.H. Xiong, A novel strategy for selective removal and rapid collection of triclosan from aquatic environment using magnetic molecularly imprinted nano-polymers, *Chemosphere*, 238 (2020) 124640, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.124640.
- [2] H.L. So, K.Y. Lin, W. Chu, Triclosan removal by heterogeneous Fenton-like process: studying the kinetics and surface chemistry of Fe₃O₄ as catalyst, *J. Environ. Chem. Eng.*, 7 (2019) 103432, doi: 10.1016/j.jece.2019.103432.
- [3] P.R. Teixeira, T.R. Machado, F.M. Machado, F.F. Sodré, J.G. Silva, B.A.D. Neto, L.G. Paterno, Au nanoparticle-poly(ionic liquid) nanocomposite electrode for the voltammetric detection of triclosan in lake water and toothpaste samples, *Microchem. J.*, 152 (2020) 104421, doi: 10.1016/j.microc.2019.104421.
- [4] Y. Lin, X. Jin, G. Owens, Z. Chen, Simultaneous removal of mixed contaminants triclosan and copper by green synthesized bimetallic iron/nickel nanoparticles, *Sci. Total Environ.*, 695 (2019) 133878, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.133878.
- [5] J. Lu, Z. Guo, S. Wang, M. Li, N. Wang, L. Zhou, H. Wu, J. Zhang, Remove of triclosan from aqueous solutions by nanoflower MnO₂: insight into the mechanism of oxidation and adsorption, *Chem. Eng. J.*, 426 (2021) 131319, doi: 10.1016/j.cej.2021.131319.
- [6] L.A. González-Fernández, N.A. Medellín-Castillo, R. Ocampo-Pérez, H. Hernández-Mendoza, M.S. Berber-Mendoza, C. Aldama-Aguilera, Equilibrium and kinetic modelling of triclosan adsorption on single-walled carbon nanotubes, *J. Environ. Chem.*, 9 (2021) 106382, doi: 10.1016/j.jece.2021.106382.
- [7] S.K. Behera, S. Oh, H. Park, Sorption of triclosan onto activated carbon, kaolinite and montmorillonite: effects of pH, ionic strength, and humic acid, *J. Hazard. Mater.*, 179 (2010) 684–691.
- [8] M. Triwiswara, C. Lee, J. Moon, S. Park, Adsorption of triclosan from aqueous solution onto char derived from palm kernel shell, *Desal. Water Treat.*, 177 (2020) 71–79.
- [9] E.-J. Cho, J.-K. Kang, J.-K. Moon, B.-H. Um, C.-G. Lee, S. Jeong, S.-J. Park, Removal of triclosan from aqueous solution via adsorption by kenaf-derived biochar: its adsorption mechanism study via spectroscopic and experimental approaches, *J. Environ. Chem. Eng.*, 9 (2021) 106343, doi: 10.1016/j.jece.2021.106343.
- [10] E. Cho, J. Moon, C. Lee, S. Park, Removal of triclosan from aqueous solution using biochar derived from seed shell of *Aesculus turbinata*, *Desal. Water Treat.*, 266 (2022) 256–267.
- [11] J.-K. Kang, E.-J. Seo, C.-G. Lee, J.-K. Moon, S.J. Park, Effectivity and adsorption mechanism of food waste biochar for triclosan removal: a spectroscopic and experimental approach, *Biomass Convers. Bioref.*, (2021), doi: 10.1007/s13399-021-01997-7.
- [12] D. Naghipour, K. Taghavi, M. Ashournia, J. Jaafari, R.A. Movarreh, A study of Cr(VI) and NH⁺ adsorption using greensand (glaucnrite) as a low-cost adsorbent from aqueous solutions, *Water Environ. J.*, 34 (2020) 45–56.
- [13] D. Naghipour, L. Hoseinzadeh, K. Taghavi, J. Jaafari, Characterization, kinetic, thermodynamic and isotherm data for diclofenac removal from aqueous solution by activated carbon derived from pine tree, *Data Brief*, 18 (2018) 1082–1087.
- [14] X. Hu, Z. Cheng, Z. Sun, Adsorption of diclofenac and triclosan in aqueous solution by purified multi-walled carbon nanotubes, *Pol. J. Environ. Stud.*, 26 (2017) 87–95.
- [15] V. Krstić, T. Urosević, B. Pesovski, A review on adsorbents for treatment of water and wastewaters containing copper ions, *Chem. Eng. Sci.*, 192 (2018) 273–287.
- [16] D.P. Mohapatra, D.M. Kirpalani, Advancement in treatment of wastewater: fate of emerging contaminants, *Can. J. Chem. Eng.*, 97 (2019) 2621–2631.

- [17] L.F. Cusioli, H.B. Quesada, A.L.B.P. Castro, R.G. Gomes, R. Bergamasco, Development of a new low-cost adsorbent functionalized with iron nanoparticles for removal of metformin from contaminated water, *Chemosphere*, 247 (2020) 125852, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.125852.
- [18] S. Sun, J. Zhu, Z. Zheng, J. Li, M. Gan, Biosynthesis of β -cyclodextrin modified Schwertmannite and the application in heavy metals adsorption, *Powder Technol.*, 342 (2019) 181–192.
- [19] S.S. Fiyadh, M.A. Alsaadi, W.Z. Jaafar, M.K. Alomar, S.S. Fayaed, N.S. Mohd, L.S. Hin, A. El-Shafie, Review on heavy metal adsorption processes by carbon nanotube, *J. Cleaner Prod.*, 230 (2019) 783–793.
- [20] T. Du, L.-F. Zhou, Q. Zhang, L.-Y. Liu, L. Wen-Bin, H.-K. Liu, Mesoporous structured aluminaosilicate with excellent adsorption performances for water purification, *Sustainable Mater.Technol.*, 18 (2018) e00080, doi: 10.1016/j.susmat.2018.e00080.
- [21] N. Eroglu, M. Emekci, C.G. Athanassiou, Applications of natural zeolites on agriculture and food production, *J. Sci. Food Agric.*, 97 (2017) 3487–3499.
- [22] N. Rajic, D. Stojakovic, N. Daneu, A. Recnik, The formation of oxide nanoparticles on the surface of natural clinoptilolite, *J. Phys. Chem. Solids*, 72 (2011) 800–803.
- [23] A. Ates, The modification of aluminium content of natural zeolites with different composition, *Powder Technol.*, 344 (2019) 199–207.
- [24] N.K.E.M. Khor, T. Hadibarata, M. Elshikh, A.A. Al-Ghamdi, Salmiati, Z. Yusop, Triclosan removal by adsorption using activated carbon derived from waste biomass: isotherms and kinetic studies, *J. Chin. Chem. Soc.*, 65 (2018) 951–959.
- [25] S. Lagergren, Zur theorie der sogenannten adsorption gelster stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24 (1898) 1–39.
- [26] Y.S. Ho, G. McKay, The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat, *Can. J. Chem. Eng.*, 76 (1998) 822–827.
- [27] C. Lei, Y. Hu, M. He, Adsorption characteristics of triclosan from aqueous solution onto cetylpyridinium bromide (CPB) modified zeolites, *Chem. Eng. J.*, 219 (2013) 361–370.
- [28] H.N. Tran, S. You, A. Hosseini-Bandegharaei, H. Chao, Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: a critical review, *Water Res.*, 120 (2017) 88–116.
- [29] F.T. Ramos, O.L.S. Weber, E.B. Morais, E.F.G.C. Dores, Z.M. Lima, J.M.P. Novais, Physical, chemical, and microbiological evaluation of a compost conditioned with zeolites, *Afr. J. Agric. Res.*, 13 (2018) 664–672.
- [30] Z. Tisler, J. Horacek, J. Safar, R. Velvar ska, L. Poliskova, J. Kocik, Y. Gherib, K. Marklova, R. Bulanek, D. Kubicka, Clinoptilolite foams prepared by alkali activation of natural zeolite and their post-synthesis modifications, *Microporous Mesoporous Mater.*, 282 (2019) 169–178.
- [31] D. Mantovani, H.B. Quesada, R.S. Antônio, L.F. Cusioli, L. Nishi, A. Diório, P.F. Soares, R. Bergamasco, M.F. Vieira, Adsorption of methylene blue from effluent using golden mussel (*Limnoperna fortunei*) shell as a low-cost material, *Desal. Water Treat.*, 188 (2020) 232–238.
- [32] C.S.T. Araújo, V.N. Alves, H.C. Rezende, I.L.S. Almeida, R.M.N. Assunção, C.R.T. Tarley, M.G. Segatelli, N.M.M. Coelho, Characterization and use of *Moringa oleifera* seeds as biosorbent for removing metal ions from aqueous effluents, *Water Sci. Technol.*, 62 (2010) 2198–2203.
- [33] H. Kaur, G. Hippargi, G.R. Pophali, A. Banswal, Biomimetic lipophilic activated carbon for enhanced removal of triclosan from water, *J. Colloid Interface Sci.*, 535 (2019) 111–121.
- [34] J.E. da Silva, F.I.L. Rodrigues, S.N. Pacífico, L.F. Santiago, C.R. Muniz, G.D. Saraiva, R.F. do Nascimento, V. de O. Sousa Neto, Estudo de Cinética e Equilíbrio de Adsorção Empregando a Casca do Coco Modificada Químicamente para a Remoção de Pb(II) de Banho Sintético, *Rev. Virtual Quim.*, 10 (2018).
- [35] M. Triwiswara, C. Lee, J. Moon, S. Park, Adsorption of triclosan from aqueous solution onto char derived from palm kernel shell, *Desal. Water Treat.*, 177 (2020) 71–79.
- [36] R.F. Nascimento, A.C.A. Lima, C.B. Vidal, D.Q. Melo, G.S.C. Raulino, Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais, Fortaleza, 2020.
- [37] V. Vimoneses, S. Lei, B. Jin, C.W.K. Chow, C. Saint, Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo red adsorption by clay materials, *Chem. Eng. J.*, 148 (2009) 354–364.
- [38] G. Blanchard, M. Maunaye, G. Martin, Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites, *Water Res.*, 18 (1984) 1501–1507.
- [39] R.M. Karthik, L. Philip, Removal and risk assessment of pharmaceuticals and personal care products in a decentralized greywater treatment system serving an Indian rural community, *J. Environ. Chem. Eng.*, 9 (2021) 106832, doi: 10.1016/j.jece.2021.106832.
- [40] I.M. Reck, R.M. Paixão, R. Bergamasco, M.F. Vieira, A.M.S. Vieira, Characterization and use of *Moringa oleifera* seeds as biosorbent for removing metal ions from aqueous effluents, *J. Cleaner Prod.*, 171 (2018) 85–97.
- [41] Y. Li, P. Bai, Y. Yan, W. Yan, W. Shi, R. Xu, Removal of Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , and Cu^{2+} from aqueous solution by synthetic clinoptilolite, *Microporous Mesoporous Mater.*, 279 (2019) 203–211.

NANOPARTÍCULAS DE FERRO SUPORTADA EM ZÉOLITA NATURAL E FUNCIONALIZADAS COM ALBUMINA EXTRAÍDA DA SEMENTE DE *Moringa oleifera* PARA REMOÇÃO DE METFORMINA

Beatriz de Souza Gonçalves Proença¹, Isabela Maria Reck¹, Murilo Barbosa de Andrade², Rosângela Bergamasco², Angélica Marquetotti Salcedo Vieira^{1,3}

¹Universidade Estadual de Maringá, Programa de Pós-graduação em Ciências de Alimentos, Maringá, Paraná, Brasil.

²Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química, Maringá, Paraná, Brasil.

³Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia de Alimentos, Maringá, Paraná, Brasil.

Resumo

Considerando o aumento dos casos de diabetes no mundo, cujo tratamento principal é por meio da utilização de fármacos como a metformina, nos deparamos com águas repletas desses contaminantes emergentes, cuja remoção é difícil através das técnicas empregadas nas estações de tratamento de água. Assim, é necessário aplicar meios eficazes e viáveis economicamente. A adsorção é um método muito utilizado nesse sentido, destacando-se como fácil, barata e eficaz, todavia, os materiais adsorventes podem ser caros inviabilizando o uso da técnica. Uma alternativa para tal inconvenientes é a utilização de materiais naturais como a zeólita, que apresenta uma estrutura tetraédrica muito conveniente no processo adsortivo. Para tornar as zeólicas mais efetivas, este trabalho propõe a sua utilização como suporte de nanopartículas de ferro, funcionalizando ainda as nanopartículas com albumina extraída e isolada da semente da planta *Moringa oleífera*, para, então, utilizar no processo de adsorção e remover metformina do meio aquoso. As nanopartículas foram caracterizadas e empregadas no processo adsortivo, e com as melhores condições de processo foram feitos ajustes cinéticos e isotérmicos, onde os dados cinéticos corresponderam melhor ao modelo de Pseudo Segunda Ordem e os isotérmicos foram ajustados aos modelos linearizados de Langmuir e Freundlich, o sistema apresentou-se como espontâneo e exotérmico. O adsorvente sintetizado foi considerado eficaz na remoção da metformina e através do estudo de reuso, foi constatada a sua reutilização por 3 ciclos.

Palavras-chave: Nanopartículas, adsorção, metformina, semente de *Moringa oleifera*, zeólita natural

1 Introdução

Nos últimos anos, tem-se notado uma conexão entre o alto consumo de fármacos e a contaminação de águas superficiais, devido ao fato de que uma parcela significativa dos compostos ingeridos é excretada, atingindo as fontes de água, devido ao tratamento insuficiente das estações de tratamento de água (CUSIOLI, et al., 2020). Considerando a significativa ampliação dos casos de obesidade e diabetes, ocorreu um aumento no consumo de metformina (um dos fármacos mais amplamente utilizados para diabetes tipo II) (SANCHEZ-SILVA et al., 2022).

A metformina é administrada por via oral com uma dosagem de ~2 g/d; todavia, cerca de 52% da metformina é excretada pela urina humana na forma não metabolizada e o metabólito da metformina é excretado pelas fezes (NEHA, RAJPUT E REMYA, 2022). A presença da metformina na água é relevante considerando a sua persistência e bioacumulação, podendo gerar estresse oxidativo e toxicidade reprodutiva em muitas espécies, além da alta mobilidade pelo ambiente e baixa afinidade pelos solos e sedimentos (SANCHEZ-SILVA et al., 2022; CUSIOLI, et al., 2020). Portanto, a introdução de tecnologias alternativas visando a remoção de metformina da água é necessária (SANCHEZ-SILVA et al., 2022).

A adsorção destaca-se como uma técnica promissora em relação à remoção de contaminantes já que apresenta fácil aplicação, baixo custo e alta eficiência (ESCOBAR et al., 2021). Muitos estudos aplicaram a adsorção para remoção de metformina: Sanchez-Silva et al. (2022) sintetizaram hidrocarvões a partir de pedras de *Byrsonima crassifolia* para remoção de metformina do meio aquoso. Ibarra-Rodríguez e Sanches (2022) estudaram a remoção de metformina em nitreto de carbono grafítico funcionalizado com metais do grupo 1–3. Neha, Rajput e Remya (2022) exploraram a possibilidade de usar biochar, derivado de microondas para copirólise de resíduos alimentares e polietileno, e posterior utilização como adsorvente para remover metformina de solução aquosa. Çavuşoğlu et al. (2021) por sua vez, estudaram compósitos magnéticos de carbono como adsorventes regeneráveis na remoção do agente antidiabético cloridrato de metformina.

Os nanomateriais estão sendo muito estudados visando a remoção de contaminantes do solo, do ar e da água, já que apresentam características promissoras como alta área superficial e alta reatividade (LIN et al., 2019). Balasubramani, Sivarajasekar e Naushad (2020) estudaram a adsorção de metformina usando nanopartículas de óxido de grafeno. E por fim, Niaezi e Rostamizadeh (2020) estudaram a adsorção de metformina de solução aquosa pelo nanoadsorvente de zeólita Fe-ZSM-5 (Fe-Z).

As nanopartículas suportadas continuam sendo objeto de intensos estudos considerando sua ampla aplicação em diversas áreas tecnológicas, como catálise, design de sensores, eletrônica e medicina. Diferentes materiais meso ou microporosos estão sendo utilizados como suporte para precipitar nanopartículas como sílica mesoporosa MCM-41, SBA-15, faujasites, mordenita, chabazita, clinoptilolita, NaA, montmorilonita (MACHADO et al., 2019).

Uma infinidade de vantagens são oferecidas pelo uso de materiais microporosos como suportes, tendo em vista que possibilitam a síntese de partículas com distribuição estreita de tamanho e dispersas homogeneamente em suas superfícies internas. O tamanho dos aglomerados de metal é limitado pelas dimensões de cavidades e canais, assim, o crescimento de aglomerados e nanopartículas é limitado às dimensões nanométricas. As propriedades estruturais e eletrônicas de pequenos aglomerados de metal são diferentes daquelas dos metais a granel pois os aglomerados não têm ordem de longo alcance ou simetria translacional na estrutura. Esse fato confere propriedades ópticas, magnéticas e catalíticas distintas (MACHADO et al., 2019).

Entre os materiais de suporte, a zeólita destaca-se como material microporoso, exibe propriedades físico-químicas únicas, como grande área superficial específica, alta capacidade de troca iônica e sistema precisamente definido de microporos e canais (distribuição do tamanho dos poros variando de 2 a 50 nm) (HE et al., 2018).

As aplicações usuais das zeólitas foram ampliadas com intuito de testar sua estrutura como suporte para síntese de novos nanomateriais. A cloptilolita é a zeólita natural mais abundante e é caracterizada por grandes canais de interseção e anéis tetraédricos de dez e oito membros. Os canais são ocupados por cátions permutáveis por íons e moléculas de água (RAJIC et al., 2011).

A síntese de nanopartículas pode ocorrer por diversas técnicas como o sol-gel, coprecipitação química e métodos hidrotérmicos. Apresentam algumas vantagens como baixo custo e toxicidade, alto magnetismo, durabilidade e biocompatibilidade e potencial para aplicações industriais, podendo ainda ser funcionalizadas para garantir uma maior eficiência (RECK et al., 2019).

A *Moringa oleifera* (MO) é uma espécie de planta muito comum nas regiões tropicais e subtropicais composta por uma infinidade de grupos funcionais (como carboxila, fosfato, aminoácidos), por isso é útil na adsorção de diferentes contaminantes. Outra parte da MO que tem sido empregada em processos adsortivos são as sementes, estas são consideradas promissoras, de baixo custo e ainda biodegradável (ESCOBAR et

al., 2021). As sementes de MO são tipicamente compostas por 44% de proteínas, das quais 53% são globulinas e 44% de albuminas (BAPTISTA et al., 2017). Foi relatado que as proteínas solúveis em água de MO têm uma carga líquida positiva e seu potencial já foi demonstrado como um adsorvente eficaz de contaminantes aniónicos em água (MILITAO et al., 2022).

Assim, este estudo tem por objetivo desenvolver nanopartículas de ferro funcionalizadas com a proteína albumina, extraída e isolada da semente da MO, suportada em zeólita natural tipo clinoptilolita, visando a remoção de metformina do meio aquoso por meio da técnica de adsorção.

2 Material e Métodos

2.1 Material

As sementes da MO foram adquiridas da Universidade Federal de Sergipe, em Aracajú-SE. A zeólita natural aplicada como suporte das nanopartículas foram cedidas pela empresa Celta Brasil, e os reagentes incluíram Metformina ($C_4H_{11}N_5.HCl$) da marca Sigma-Aldrich ($\geq 97\%$ de pureza). Para a extração da proteína da semente da MO, foi utilizado Hexano (C_6H_{14}) da marca Synth (98.5% de pureza), além dos sais utilizados no estudo da interferência dos íons, cloreto de sódio ($NaCl$) da marca Synth (99% de pureza), cloreto de cálcio ($CaCl_2$) da marca Anidrol (99% de pureza) cloreto de magnésio ($MgCl_2$) da marca Synth (99% de pureza) e cloreto de potássio (KCl) da marca Synth (99% de pureza). Para o estudo de reuso do adsorvente alguns solventes foram testados, Álcool Etílico (CH_3CH_2OH) da marca Synth (99.5% de pureza), Álcool Metílico (CH_3OH) da marca Fmaia (99.8% de pureza), ácido clorídrico (HCl) da marca Nuclear e Hidróxido de sódio ($NaOH$) da marca Anidrol.

2.2 Caracterização do adsorvente

Com intuito de caracterizar as nanopartículas, algumas técnicas instrumentais foram empregadas, entre elas a microscopia eletrônica de varredura com microscópio da marca Quanta 250 – FEG (FEI Company) (MEV), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), com auxílio do espectrofotômetro da marca Shimadzu modelo IR PRESTIGE-21, difração de raios-X (XRD) com difratômetro da marca Panalytical, modelo Empyrean, e, por fim, potencial zeta utilizando analisador de partículas (DelsaTMNanoC, Beckman Coulter). Todas as técnicas citadas foram

aplicadas com intuito de verificar a composição química e estrutural, bem como a morfologia do adsorvente desenvolvido.

2.3 Preparo da solução sintética de Metformina

As soluções de metformina foram preparadas com concentrações que variaram de 10 a 60 mg L⁻¹, as quais foram aplicadas no processo de adsorção em batelada. Foi adicionado o padrão da Sigma-Aldrich em água deionizada e a homogeneização das soluções foi realizada com o auxílio de um agitador magnético até a completa dissolução. Posteriormente, a leitura da concentração foi realizada usando um espectrofotômetro UV-VIS (HACH DR 5000) em um comprimento de onda de 229 nm.

2.4 Preparo do adsorvente

2.4.1 Padronização das zeólicas

Primeiramente as zeólicas foram lavadas com água destilada, para remoção de impurezas. Em seguida foram submetidas ao processo de separação através do uso de um conjunto de peneiras (850, 600, 425, 300 e 150 µm), sendo a parte de interesse compreendida no tamanho de abertura 600-425 µm. Assim, a zeólica foi padronizada para utilização como suporte das nanopartículas. Sendo, essa etapa de fundamental importância, considerando que um material natural pode apresentar muitas diferenças entre as partículas, interferindo diretamente o processo adsorptivo.

2.4.2 Extração da proteína albumina da semente de MO

Para a extração da albumina a ser empregada no processo de funcionalização das nanopartículas, foi utilizado a metodologia apresentada por Reck et al. (2019), onde, inicialmente as sementes da MO foram trituradas e desengorduradas por meio de uma extração lipídica com n-hexano na proporção de 1:5 (200 g de semente para 1 litro de n-hexano) mantida sob agitação constante por cerca de 2 horas, seguida de secagem em estufa com circulação de ar a 35 °C para retirada do solvente. Uma extração aquosa (20%) foi preparada e, então, submetida a agitação por 1 hora e centrifugação a 15000 rpm (6-8 °C) por 40 min. Após esse procedimento, o sobrenadante foi dialisado através de uma membrana com um tamanho de poro de 14x103 g mol⁻¹ por 24-36 h com água destilada. Posteriormente, foi realizada outra centrifugação (15000 rpm por 40 min), em seguida, as frações proteicas foram separadas em albumina (sobrenadante) e globulina (precipitado). Para finalizar, a fração contendo albumina passou por um processo de liofilização

(liofilizador CHRIST LCG Lyo Chamber Guard) realizada por 48 h a -55 °C e a uma pressão de 4 Pa.

2.4.3 Produção das nanopartículas e funcionalização com albumina suportada em zeólita
As nanopartículas foram preparadas pelo método de co-precipitação, com base nas metodologias propostas por Andrade et al. (2019) e LaGrow et al. (2019) com modificações. Onde o material de suporte, neste caso, zeólita tipo clinoptilolita foi colocada em um bêquer de vidro, juntamente com os sais de ferro, FeSO₄ e Fe(NO₃)₃ os quais foram diluídos em água destilada. Por fim, adicionou-se também uma solução contendo albumina extraída, isolada e liofilizada diluída em água destilada. Essa mistura foi mantida sob agitação constante por cerca de 1 hora. Posteriormente uma pequena quantidade de NaOH foi adicionado com intuito de aumentar o pH da solução até pH 11, mantendo a agitação e formando os aglomerados, as nanopartículas. Em seguida, a mistura ficou sob um imã de neodímio até a separação em duas fases, sendo o sobrenadante removido e lavado com água destilada até a solução atingir pH 7. Ao final do processo, o bêquer foi levado até a estufa a 70 °C por 24 horas. Sendo posteriormente separadas as nanopartículas e empregadas no processo adsorptivo.

2.5 Ensaios de Adsorção com adsorvente sintetizado para remoção de metformina

Após o preparo do material adsorvente, foi possível iniciar os experimentos preliminares, fixando-se alguns parâmetros como tempo de contato de 24 horas, temperatura ambiente (298 K) e rotação da mesa agitadora orbital de 150 rpm. Foi usado ainda 30 mL de solução com concentração de contaminante de 10 mg L⁻¹, na qual a massa do adsorvente e o pH da solução foram determinados após o estudo do pH e da massa. As soluções e o adsorvente foram colocados em frascos sob agitação, onde ao término do tempo de contato, a solução foi separada do adsorvente por meio de um imã de neodímio e filtrada em membranas de acetato de celulose 0.45 µm. As análises foram feitas em duplicita e após a leitura da concentração final de metformina em espectrofotômetro foi possível calcular a capacidade de adsorção q_e (mg g⁻¹) pela Equação 1:

$$q_e = \frac{(C_0 - C)V}{m} \quad (1)$$

Onde C₀ e C são as concentrações inicial e final do fármaco (mg L⁻¹), V é o volume de solução (L) e m (g) a massa de adsorvente.

2.6 Influência do pH e massa de adsorvente no processo de adsorção

O intuito do ensaio foi verificar a influência da massa e do pH na adsorção, aplicando posteriormente a melhor condição encontrada nos estudos cinéticos e isotérmicos. Assim, inicialmente, os parâmetros dos estudos preliminares foram mantidos, variando apenas a massa de adsorvente (0.01; 0.02; 0.03; 0.04 e 0.05 g). A massa ideal foi definida com base no cálculo da capacidade adsortiva. Estabelecida à massa ótima e fixando os demais parâmetros, o pH foi testado em 4, 7 e 10, calculando-se novamente a capacidade adsortiva para estabelecer o pH ideal a ser utilizado nas análises posteriores. Estes ensaios foram realizados em duplicata.

2.7 Cinética de Adsorção

Após o estudo do pH e da massa foram estabelecidos os parâmetros ótimos, portanto para realizar o estudo cinético foi estipulado a utilização da massa e pH ideal, 30 mL de solução de metformina, na concentração de 10 mg L⁻¹, velocidade de agitação de 150 rpm, e temperatura de 298 K. As alíquotas das amostras foram coletadas em intervalos de tempo pré-determinados até alcançar o equilíbrio. As alíquotas foram filtradas e a concentração final de metformina foi determinada para o cálculo da capacidade adsortiva. Os ensaios foram realizados em duplicata e apresentados os desvios padrão. Para os resultados cinéticos aplicaram-se os modelos de Pseudo-Primeira Ordem por Lagergren (1898) e Pseudo-Segunda Ordem de Ho e McKay (1998) apresentados nas Equações 2 e 3.

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_f t)] \quad (2)$$

Onde q_t (mg g⁻¹) é quantidade de Metformina adsorvida no tempo t (min), q_e (mg g⁻¹) é a quantidade de Metformina adsorvida no equilíbrio e k_f é a constante da taxa de adsorção do modelo de Pseudo-Primeira Ordem.

$$q_t = \frac{k_s q_e^2 t}{1 + q_e k_s t} \quad (3)$$

Onde k_s é a constante da taxa de adsorção do modelo de Pseudo-Segunda Ordem.

2.8 Isotermia de Adsorção e Parâmetros Termodinâmicos

As isotermas de adsorção foram determinadas pela utilização de três temperaturas distintas 298, 308 e 318 K, variando a concentração de metformina de 10 a 60 mg L⁻¹ em 30 mL de solução, 150 rpm de agitação, pH e massa ideal encontrado no estudo e tempo de equilíbrio, estabelecido a partir da cinética. Novamente as amostras foram filtradas e

a concentração final foi lida para calcular a capacidade adsorptiva, todo o experimento isotérmico foi realizado em duplicata. A partir do cálculo da capacidade adsorptiva, foi possível aplicar os modelos isotérmicos clássicos para ajuste dos dados, assim, foi aplicado os modelos linearizados de Langmuir e Freundlich, pelas Equações 4 e 5.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} \cdot b} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (4)$$

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

Posteriormente, o modelo que melhor se ajustou aos dados apresenta uma constante de equilíbrio que é utilizada para os cálculos termodinâmicos, sendo posteriormente calculada, então, a entalpia (ΔH), entropia (ΔS) e a energia livre de Gibbs (ΔG).

2.9 Estudo da competição de íons no processo de adsorção

Nesta etapa do estudo, as condições ideais foram utilizadas de modo a prever se ocorre interferência de alguns sais e seus respectivos íons dissociados na adsorção do fármaco estudado, a metformina, pelo adsorvente sintetizado neste estudo. Então, cloreto de sódio (NaCl), cloreto de cálcio (CaCl₂), cloreto de magnésio (MgCl₂) e cloreto de potássio (KCl) em proporções molares de íons dissociados de 0.1 e 0.3 M foram utilizados no processo adsorptivo. Após a filtragem e leitura da concentração final, foi possível verificar a influência dos íons testados no processo de adsorção da metformina. Todo ensaio foi realizado em duplicata.

2.10 Dessorção e reuso do adsorvente

O objetivo do estudo de dessorção foi analisar a possibilidade de reutilização do adsorvente sintetizado. Os parâmetros ótimos encontrados ao longo deste estudo foram utilizados nesta etapa, assim, após o processo de adsorção, foi realizado o processo de dessorção, com intuito de remover o contaminante do sítio ativo do adsorvente e analisar a possibilidade de reutilizá-lo novamente. Para tal, alguns solventes foram aplicados no processo de dessorção entre eles, água destilada, álcool metílico 100% e 50%, álcool etílico 100% e 50%, HCl 0.1 M e NaOH 0.1 M. Onde o solvente que apresentou melhor resultado foi aplicado no estudo de reuso para verificar quanto ciclos de reuso o material adsorvente suporta. Todo processo foi realizado em duplicata, sendo apresentado como média ± o desvio padrão e por fim, foi possível calcular as quantidades dessorvidas com auxílio da equação 6, e então definir quantos ciclos o adsorvente pode ser reutilizado.

$$q_{ed} = \frac{(C_{ed} Vr)}{ms} \quad (6)$$

Onde q_{ed} (mg g^{-1}) é a quantidade de metformina dessorvida em equilíbrio, C_{ed} é a concentração de metformina dessorvida na fase fluida (mg L^{-1}), V_r é o volume da solução de dessorção (L) e m_s é a massa de adsorvente saturado usado (g).

3 Resultados

3.1 Caracterização do adsorvente sintetizado

Na figura 1, a microscopia eletrônica de varredura é apresentada e podemos observar a presença de muitos poros irregulares, que podem ser canais de recepção do adsorvato. Escobar et al. (2021), mencionaram que essas são características de superfícies ásperas e irregulares, com baixa rugosidade e que isso pode ser devido à presença de fósforo no bioassorvente.

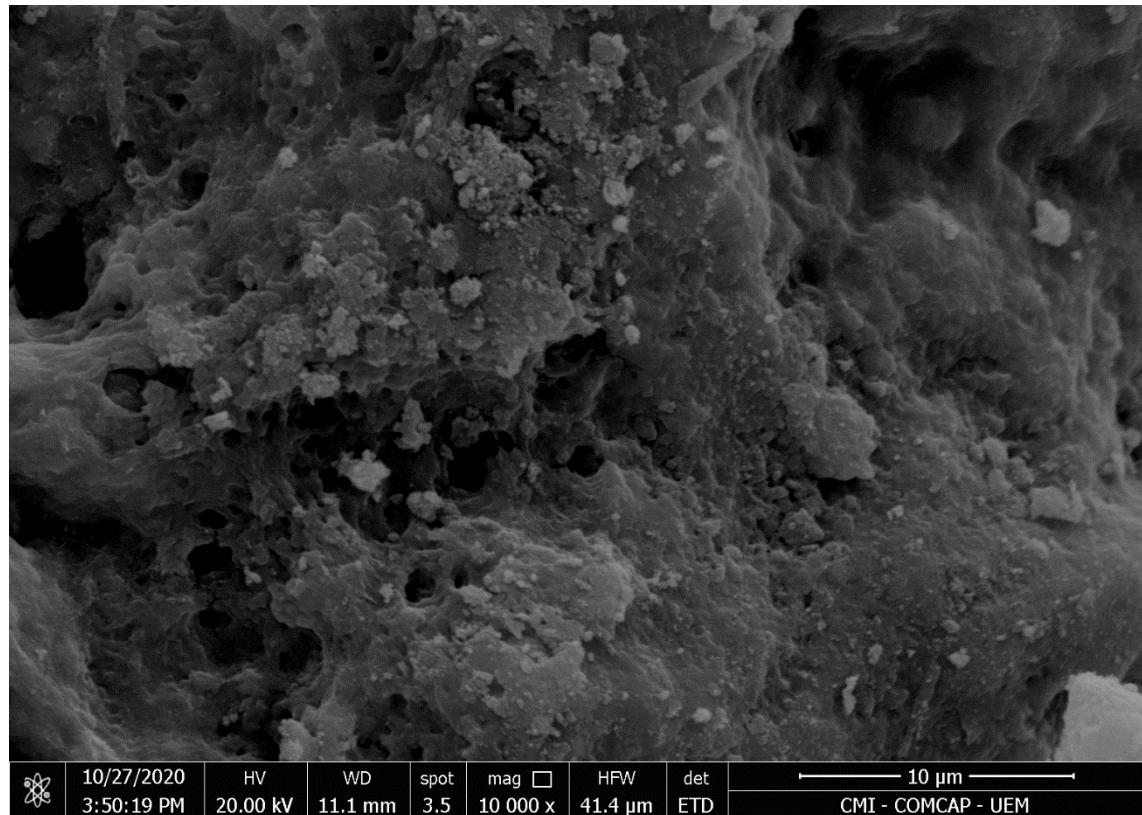


Figura 1. Microscopia eletrônica de varredura em ampliação de 10000x das nanopartículas de ferro funcionalizadas.

Na Figura 2, podemos verificar na espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier das nanopartículas, onde alguns picos característicos são observados. Escobar et al. (2021) trabalharam com remoção de corante com adsorvente obtido através da casca da semente e polpa da semente da MO e afirmaram que, a banda larga em $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$

indica a presença do grupo hidroxila. Os picos em \sim 1700 cm $^{-1}$ são atribuídos ao grupo carbonila. Vibrações são observadas na região de 1100-1300 cm $^{-1}$ atribuídas à presença de ligações C–O. E por fim, a vibração em \sim 1090 cm $^{-1}$ pode ser referente a grupos fosfatos. É interessante destacar a presença de grupos fosfatos, considerando a relação desses grupos com características mencionadas na microscopia eletrônica de varredura. Alguns grupos funcionais são de grande importância no processo adsortivo, o grupo carbonila e o grupo hidroxila, por exemplo, atuam diretamente na remoção do contaminante. Neha, Rajput e Remya (2022) trabalharam com biochar de copirólise de resíduos alimentares e polietileno e afirmaram que o Alkali (fosfato de potássio) modificado F-BC (K-F-BC) mostrou melhoria adicional em estruturas porosas com uma boa cavidade e presença de grupo carbonila (C dupla ligação O) e grupo hidróxido (O-H) em sua superfície, que mostrou boa remoção adsorptiva de metformina. Reck et al (2019), trabalharam com separação das proteínas da semente da MO e funcionalização com partículas magnéticas para o tratamento de solução contendo corante Black 5 e mencionaram duas bandas em 1656 e 1543 cm $^{-1}$ de amida I e II, respectivamente, confirmando a estrutura da proteína presente nas amostras. Além de mais duas bandas entre 700 e 551 cm $^{-1}$ que foram atribuídas a ligações Fe-O. Escobar et al (2021) aplicaram diferentes partes da MO para remoção de corante e também confirmaram que os picos em 1655 cm $^{-1}$ e 1543 cm $^{-1}$ são atribuídos ao estiramento C=O de amidas, indicando a presença de amidas I e II. He et al. (2018) utilizaram nanopartículas bimetálicas Fe/Ni suportadas por zeólita para remoção de nitrato e fosfato e também descreveram as bandas em 532, 621, 669 e 834 cm $^{-1}$ como correspondente à vibração de Fe-O estiramento de Fe₂O₃ e Fe₃O₄. Essas bandas também foram observadas neste estudo, então pode-se dizer que as nanopartículas empregadas foram devidamente depositadas na superfície do adsorvente e que elas continham a proteína utilizadas para funcionalização.

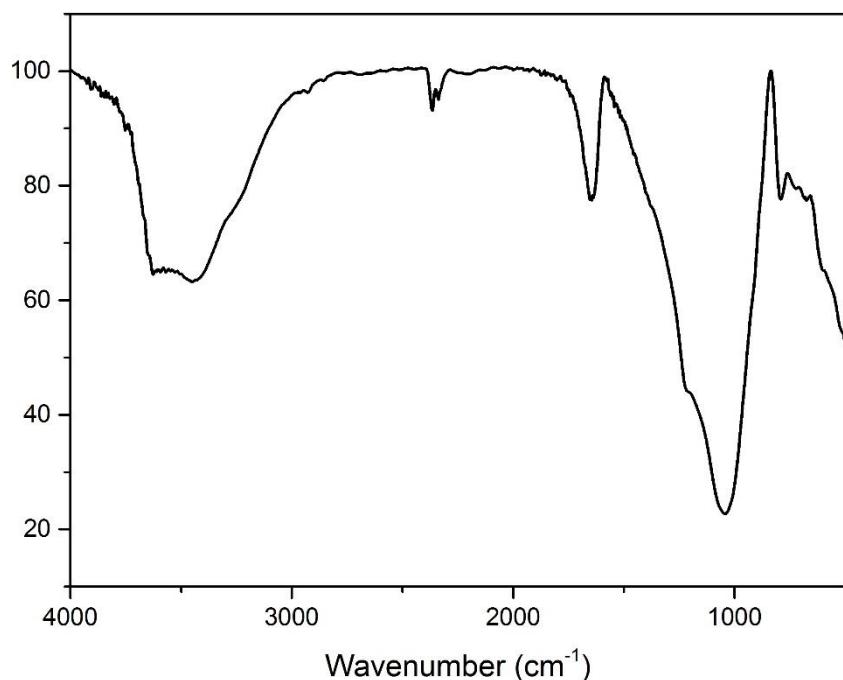


Figura 2. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) das nanopartículas.

A Figura 3, referente a análise de difração de raio X (XDR) do adsorvente, demonstra alguns grupos funcionais de interesse, entre eles podemos citar alguns elementos específicos presentes na estrutura da zeólita, além de elementos encontrados na estrutura de nanopartículas de ferro e, por fim, estrutura de proteína, confirmando o que já foi mencionado na análise de FTIR, que as nanopartículas foram devidamente depositadas na superfície do material de suporte, contendo a proteína utilizada para funcionalizar o adsorvente sintetizado. Segundo Alothman et al. (2020) o pico em 19.5 e 46.4 em valores 2 θ foram comparados com a existência de FeOOH e Fe0 (ferro valente zero), como neste estudo, estes picos se referem as nanopartículas de ferro. He et al (2018) também encontraram picos em 2 θ 44.8 e 65.0°, que pertencem a α -Fe0, confirmando a existência de ferro de valência zero na superfície da zeólita e mencionaram que os picos de difração em 2 θ 11.2°, 22.5°, 25.8°, 29.9° e 31.9° foram atribuídos à característica típica da clinoptilolita estrutura, também encontrado nesse estudo, onde a zeólita foi o material de suporte.

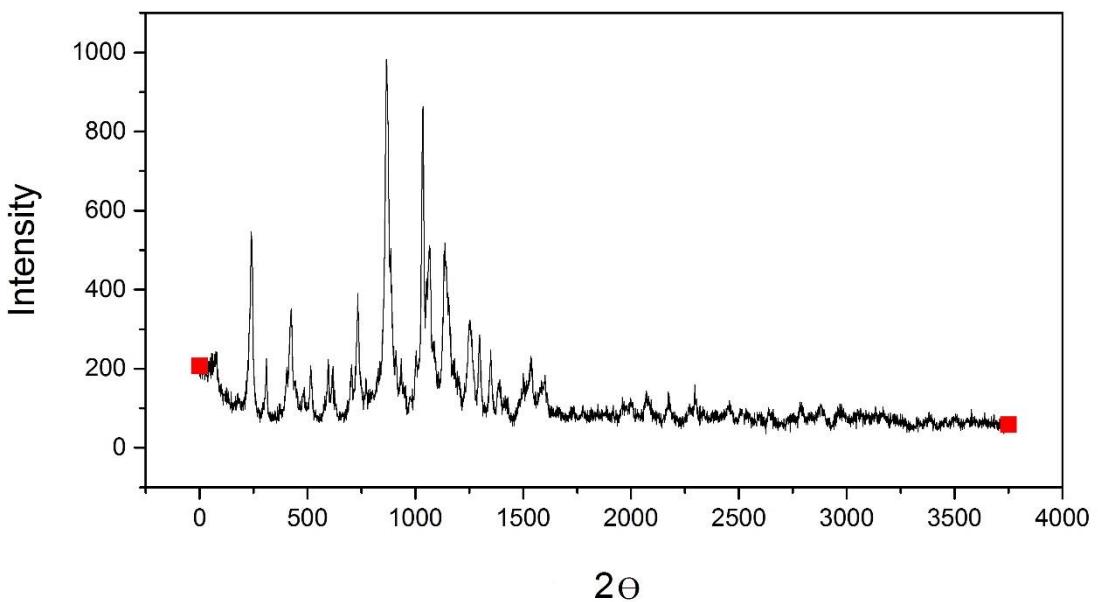


Figura 3. Análise de difração de raio X (XDR) do adsorvente sintetizado.

Na Figura 4, o potencial zeta da nanopartícula funcionalizada é exposto, e, independente da variação do pH todos os valores de potencial são negativos. Niaezi e Rostamizadeh (2020) mencionaram que no processo adsortivo, o pH da solução é um parâmetro crucial para compreender a interação entre adsorvente e adsorvato. Tendo em vista que, o pH da solução pode afetar a carga da superfície do adsorvente e o grau de ionização do material adsorvido. Segundo Quesada et al. (2021) a metformina, pode ser carregada positivamente, zwiteriônico e/ou carregado negativamente dependendo do pH, em razão dos dois pKa diferentes ($pK_a1 = 2.97$ e $pK_a2 = 11.61$). Em pH natural (~6.5), a forma de zwitterion é a espécie mais significativa, ou seja, a molécula possui grupos ionizáveis negativos e carregados positivamente. Sendo assim, a metformina pode interagir com os grupos funcionais carregados negativamente dos adsorventes, como é o caso deste estudo. Para Niaezi e Rostamizadeh (2020) uma considerável força eletrostática ocorre entre os íons positivos da metformina e os íons negativos da superfície adsorvente, o que gera um aumento da adsorção.

Sanchez-Silva et al. (2022) trabalharam com hidrocarvão ativado de pedra nanche para remoção de metformina e também encontraram uma superfície negativa do adsorvente em pH 7, e mencionaram que essa condição diminui as interações repulsivas e favorece

as interações eletrostáticas atrativas gerando elevada capacidade de adsorção de metformina.

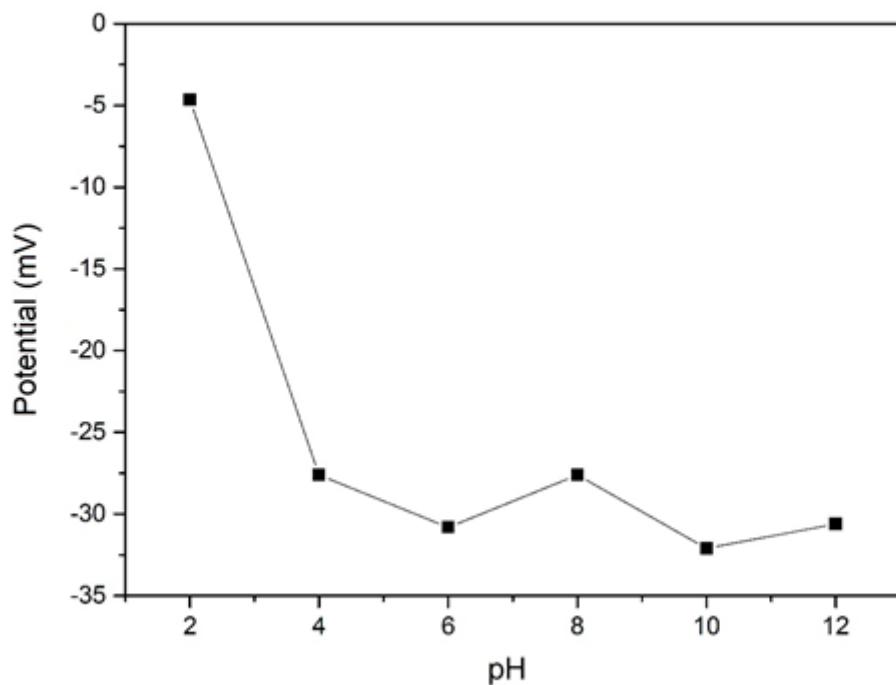


Figura 4. Potencial zeta (mV) do adsorvente sintetizado de acordo com o pH da solução aquosa (2 a 12).

3.2 Estudo da influência da massa e pH no processo de adsorção

Como apresentado na Figura 5, referente ao estudo da variação da massa de adsorvente, podemos observar que a massa ideal seria a de 0.03 g, tendo em vista que apresenta uma capacidade adsorptiva de $7.72 \pm 0.01 \text{ mg g}^{-1}$ (que é a segunda maior capacidade adsorptiva do estudo) bem como uma porcentagem de remoção alta de 80%. Aliando esses dois parâmetros estudados, a melhor massa de adsorvente é a de 0.03 g e será empregada nas demais etapas do estudo.

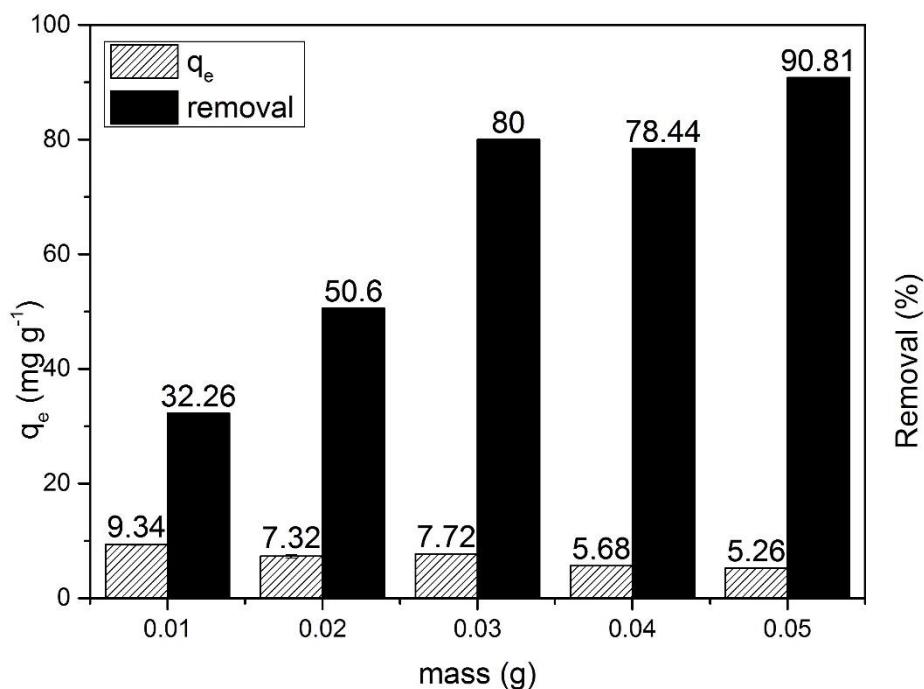


Figura 5. Estudo da variação massa de adsorvente no processo adsortivo para remoção de metformina de solução aquosa (concentração inicial de 10 mg L^{-1}).

Com relação ao estudo da variação do pH, foi constatado neste estudo que a capacidade adsorptiva sofreu uma queda com a diminuição do pH. Em pH 4 a capacidade adsorptiva foi de $3.57 \pm 0.04 \text{ mg g}^{-1}$, já em pH 7 foi de $6.15 \pm 0.03 \text{ mg g}^{-1}$ e por fim, em pH 10 a capacidade diminuiu para $6.68 \pm 0.01 \text{ mg g}^{-1}$. Como a capacidade adsorptiva foi muito semelhante em pH 7 e 10 optou-se por utilizar o pH 7 ao longo dos demais ensaios considerando a facilidade de manter as condições do sistema, e, ainda, segundo Niaezi e Rostamizadeh (2020), do ponto de vista econômico, o pH original da solução favorece as aplicações industriais, porque não requer a adição de material extra. Isso já era esperado, conforme a Figura 3, referente ao potencial zeta. Essa condição, foi sustentada por outros estudos, Sanchez-Silva et al. (2022) removeram metformina utilizando carvão de pedra nanche, a condição ideal de pH encontrada pelos autores foi pH 7. Balasubramani et al. (2020) encontraram um pH ótimo de 6.26, próximo ao natural em seus estudos, aplicando nanopartículas de óxido de grafeno para remoção de metformina. Hethnawi et al. (2020) observaram um pH ideal de 6.0 em seus estudos visando a remoção de metformina com Composto de Sílica-Alumina em leito fixo.

3.3 Estudo Cinético

Analizando os dados obtido no estudo cinético, foi possível notar que tanto o modelo de Pseudo Primeira Ordem quanto o de Pseudo Segunda Ordem ajustam muito bem aos dados, como pode ser observado na Figura 6. Todavia, o modelo de Pseudo Segunda ordem é ligeiramente superior em termos de ajustes e de capacidade máxima de adsorção, de acordo com a tabela exposta na Figura 6. Çavuşoğlu et al. (2021) que aplicaram compósitos magnéticos de carbono também visando a remoção de metformina como neste estudo, afirmaram que de acordo com testes cinéticos o modelo pseudocinético de segunda ordem (PSO) se ajusta melhor. Já Balasubramani, Sivarajasekar e Naushad (2020), que também estudaram a adsorção de metformina com nanopartículas de óxido de grafeno, apresentaram o modelo de Pseudo Primeira Ordem como modelo de melhor ajuste aos dados cinéticos.

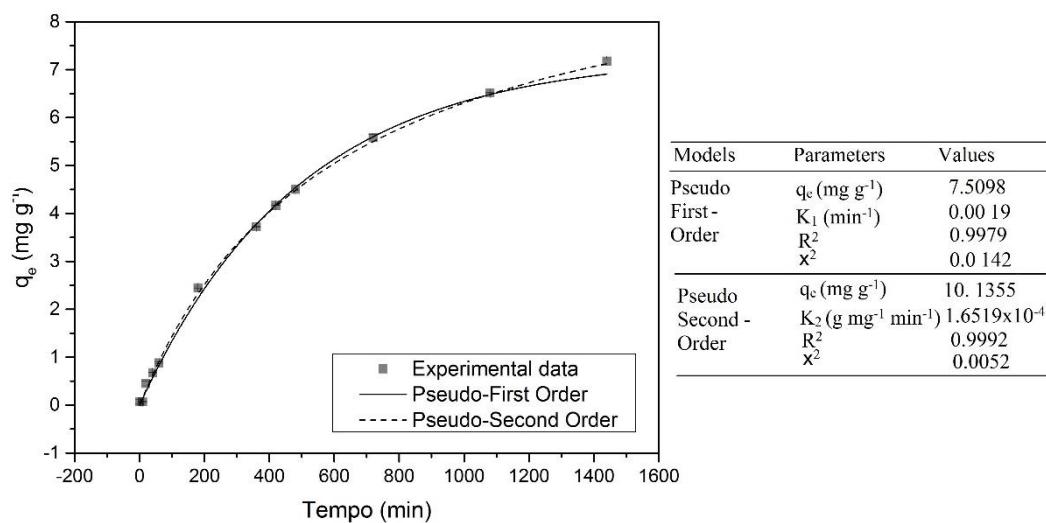


Figura 6. Estudo cinético com ajustes dos dados aos modelos de Pseudo Primeira Ordem e Pseudo Segunda Ordem e parâmetros dos modelos aplicados à cinética do processo de adsorção da metformina de soluções aquosas utilizando o adsorvente sintetizado.

Na Figura 7, podemos observar o modelo de difusão intrapartícula ajustado aos dados cinéticos. Segundo Dave et al. (2023), o encaixe nesse modelo é normalmente dividido em várias partes com base no número de estágios envolvidos no processo. No primeiro estágio, ocorre uma difusão em massa, onde as moléculas de adsorvato atingem rapidamente a camada limite do filme líquido, no segundo estágio ocorre a difusão superficial, onde as moléculas de metformina se dissipam no adsorvente. Todavia, um desvio da linearidade é constatado, uma vez que a constante (C) é diferente de zero em

todas as zonas apresentadas no gráfico, sendo assim este não é o mecanismo limitante do processo (Dave et al., 2023).

Além disso, é preciso deixar claro que o contaminante não entrou no poro do adsorvente, apenas ficou retido no poro do aglomerado da estrutura, considerando a baixa área superficial da zeólita. A zeólita Clinoptilolita pura sem qualquer pré-tratamento tem a área de superfície BET de $30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e área de superfície αS de $40 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Kukobat et al., 2022). Alguns autores relacionam a área superficial com a aplicação do modelo intrapartícula, segundo Quesada et al. (2021), mesmo que o modelo de difusão intrapartícula seja o mecanismo predominante no controle do processo adsorptivo, pode-se sugerir que é um mecanismo importante, uma vez que este adsorvente apresenta baixa área superficial e baixo desenvolvimento de poros.

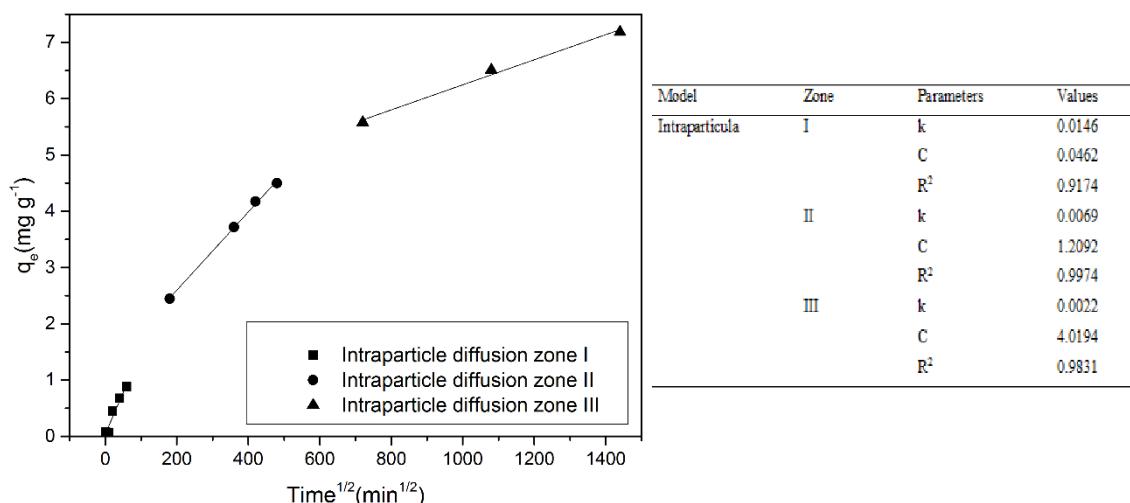


Figura 7. Estudo cinético com ajuste ao modelo intrapartícua.

3.4 Isoterma de adsorção

Os dados isotérmicos obtidos nesse estudo, foram ajustados aos modelos linearizados de Langmuir e Freundlich, como pode ser observado na Figura 8. Sendo que o modelo linearizado de Langmuir apresentou um melhor ajuste aos dados, conforme a Tabela 1. Sanchez-Silva et al. (2022) que utilizaram hidrocarvão também para remoção de metformina como neste estudo, ajustaram os dados isotérmicos ao modelo de Langmuir. Escobar et al. (2021) estudaram a biossorção de corante sintético AB9 com casca da semente de MO e da polpa da semente de MO e ajustaram os dados isotérmicos empíricos à equação linear de Liu e observaram que a taxa de biossorção foi maior em temperatura

mais alta, neste estudo também foi constatado uma taxa de adsorção maior na temperatura mais alta utilizada no estudo de isoterma (318 K).

Çavuşoğlu et al. (2021) estudaram compósitos magnéticos de carbono como adsorventes na remoção de cloridrato de metformina e afirmaram que os três sistemas estudados por eles obedecem ao modelo de isoterma de Langmuir, apontando as nanoplaquetas de grafeno ($q_e = 8.83 \text{ mg g}^{-1}$) como o adsorvente mais eficiente em temperaturas menores, e os nanotubos de carbono de paredes múltiplas ($q_e = 26.17 \text{ mg g}^{-1}$ a 318 K) como mais eficientes em valores mais altos de temperatura. Sendo esses valores de capacidade máxima próxima a encontrada nesse estudo, onde na temperatura de 318 K foi observado uma capacidade adsorptiva máxima foi de 15.19 mg g^{-1} .

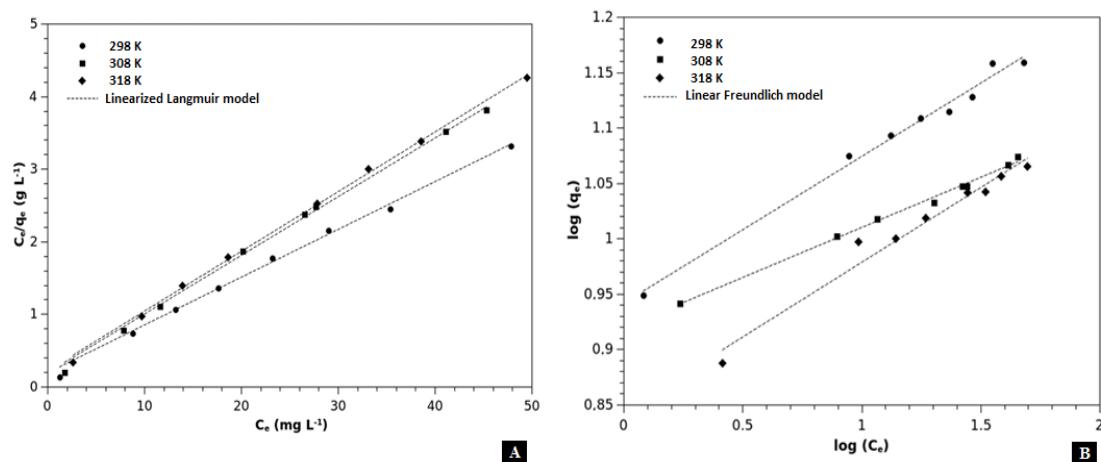


Figura 8. Dados isotérmicos ajustados ao modelo linearizado de Langmuir ao lado (A) da figura e dados isotérmicos ajustados ao modelo linearizado de Freundlich ao lado (B).

Tabela 1. Parâmetros referentes aos ajustes aos modelos de Langmuir e Freundlich linearizado.

Parameters				
Temperature (°K)	K_L	q_{\max}	r^2	χ^2
298	0.368 ± 0.112	12.158 ± 0.296	0.998	0.004
308	0.409 ± 0.153	12.370 ± 0.366	0.999	0.003
318	0.334 ± 0.095	15.194 ± 0.405	0.998	0.003
Temperature (°K)	K_F	n	r^2	χ^2
298	7.834 ± 1.030	0.135 ± 0.009	0.958	1.000
308	8.316 ± 1.007	0.090 ± 0.002	0.993	1.002
318	8.710 ± 1.189	0.132 ± 0.059	0.984	1.001

3.5 Parâmetros termodinâmicos

De acordo com os dados termodinâmicos disponíveis na Tabela 2, é possível descrever o processo como espontâneo ($\Delta G < 0$), exotérmico ($\Delta H < 0$) e entropia positiva ($\Delta S > 0$) que revela um processo natural de desordem do sistema. Balasubramani, Sivarajasekar and Naushad (2020) mencionaram que o estudo termodinâmico de adsorção da metformina ocorreu de forma espontânea ($\Delta G < 0$) e exotérmica ($-2.157 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H < 0$). A variação de entalpia ficou muito próxima a de $-3.69 \text{ kJ mol}^{-1}$ encontrado neste estudo. Relatam também uma mudança de entropia positiva ($4.78 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) também confirmado o exposto na Tabela 2. E afirmaram que a entropia positiva pode significar que tanto a metformina quanto o adsorvente sofrem mudanças estruturais durante a adsorção devido à interação de sítios ativos e interação molecular entre as moléculas de metformina.

Segundo Alothman et al. (2020) que também aplicaram nanopartículas de ferro em seu estudo mas, para remoção de diclofenaco, e encontraram valores calculados de ΔG negativos (-12.19 , -13.74 e $-15.66 \text{ kJ mol}^{-1}$) em 373 , 298 e 303 K . Os valores de entalpia e entropia foram 5.82 kJ mol^{-1} e $11.71 \text{ kJ mol}^{-1}$. Esses valores são uma indicação clara de um processo favorável e espontâneo.

Tabela 2 Parâmetros Termodinâmicos.

T (K)	$\Delta G (\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta H (\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta S (\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1})$
298	-26.68		
308	-27.84	-3.69	0.08
318	-28.21		

Escobar et al. (2021) mencionaram que em seus processos de bioadsorção (do corante sintético Acid Blue 9 AB9) por ambos os bioadsorventes sintetizados (casca da semente de MO e polpa da semente de MO) foram espontâneos, endotérmicos e ocorreram por fisssorção. Os valores de ΔG variaram de $-22.28 \text{ kJ mol}^{-1}$ a $-12.67 \text{ kJ mol}^{-1}$ os valores de ΔG aumentaram com o aumento da temperatura, ou seja, o processo tende a ser energeticamente favorável em altas temperaturas, como neste estudo onde foi observado um ΔG de $-26.68 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Ainda segundo Escobar et al. (2021) a magnitude da variação da entalpia padrão (ΔH) descreve se o tipo de interação entre adsorvato e adsorvente ocorre por adsorção física ou química. Valores de $\Delta H < 40 \text{ kJ mol}^{-1}$ indicam que o processo de adsorção é físico.

Sendo assim, pode-se dizer que o processo adsorptivo predominante neste estudo é físico. Na interação de fisissorção, a interação eletrostática predomina ($6\text{-}80 \text{ kJ mol}^{-1}$), seguida por ligação de hidrogênio ($4\text{-}13 \text{ kJ mol}^{-1}$) e depois as forças de van der Waals ($2\text{-}4 \text{ kJ mol}^{-1}$).

3.6 Estudo da competição iônica

De acordo com a Tabela 3, podemos verificar a influência de alguns íons no processo adsorptivo. A título de comparação, o valor da capacidade adsorptiva sem a presença de íons foi de 8.02 mg g^{-1} , na primeira coluna da Tabela 3, é apresentado o íon testado e sua concentração (0.1 ou 0.3 M) e na segunda coluna é apresentado a capacidade adsorptiva na presença do íon. É notório que a presença de íons dificulta o processo adsorptivo, diminuindo muito a capacidade de adsorção do adsorvente sintetizado.

Tabela 3. Estudo da competição entre íons e a metformina em solução aquosa no processo de adsorção com o adsorvente sintetizado.

Ions testados-concentração	Capacidade adsorptiva na presença do íon (mg g^{-1})
NaCl ₂ -0.1M	1.05±0.029
NaCl ₂ -0.3M	0.69±0.010
CaCl ₂ -0.1M	0.29±0.006
CaCl ₂ -0.3M	0.18±0.011
MgCl ₂ -0.1M	0.53±0
MgCl ₂ -0.3M	0.49±0.006
KCl-0.1M	1.30±0.020
KCl-0.3M	1.03±0.006

Diante do resultado encontrado no estudo na competição de íons, é possível verificar que o processo adsorptivo não obedece apenas uma fisissorção, interações eletrostáticas também atuam no processo, tamanha é a influência iônica na adsorção.

Segundo Sanchez-Silva et al. (2022) a presença de eletrólitos em solução pode dificultar a interação entre o adsorbato e o adsorvente entre outras coisas devido a adsorção competitiva. Em seus resultados, os autores revelaram uma diminuição da capacidade de

adsorção com o aumento da força iônica, indica que as interações eletrostáticas influenciam significativamente a adsorção. Citam também uma forte competição entre Na⁺ e metformina desencadeando uma diminuição na capacidade de adsorção. Isso foi constatado neste estudo, uma diminuição da adsorção com aumento da força iônica, revelando que, de fato, as interações eletrostáticas atuam firmemente no processo adsorptivo.

3.7 Estudo do reuso do adsorvente

Conforme a Tabela 4, podemos observar os reagentes utilizados no processo dessortivo, sendo que o reagente que melhor dessorveu o contaminante foi o HCl 0.1 M, então este foi utilizado nos ciclos de reuso do adsorvente. Na Figura 9, podemos constatar que o adsorvente pode ser reutilizado por 3 ciclos, onde no segundo ciclo a eficiência diminuiu para 82% e no terceiro para 63%, ou seja do primeiro ao terceiro ciclo houve uma redução de 37% na eficiência da dessorção da metformina pelo reagente. A título de comparação, Balasubramani, Sivarajasekar and Naushad (2020) em seu estudo de dessorção, indicaram que a solução de hidróxido de sódio 1 N regenerou o óxido de grafeno por seis ciclos. Já Dehghan et al. (2019) utilizaram estruturas de imidazolato zeolítico por 4 ciclos para remoção de tetraciclina.

Tabela 4. Reagentes utilizados na Dessorção.

Reagentes para Dessorção	Capacidade Dessorativa (mg g ⁻¹)
NaOH 0.1 M	4.077±0.061
HCl 0.1 M	5.860±0.053
Metanol 100%	4.143±0.015
Metanol 50%	0.533±0.011
Etanol 100%	3.067±0.040
Etanol 50%	1.517±0.035

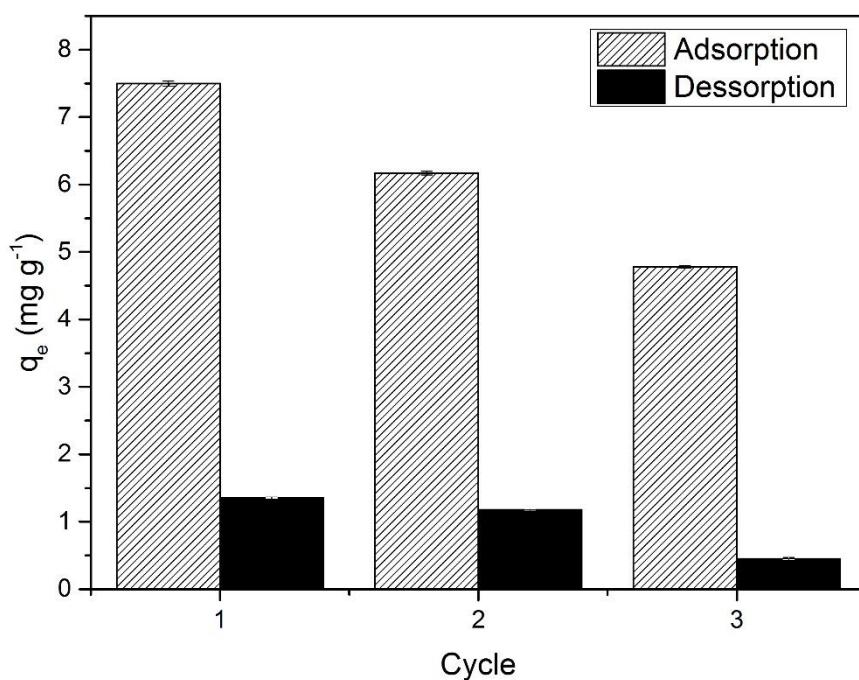


Figura 9. Estudo do reuso do adsorvente.

Conclusão

Com base nos resultados obtidos no estudo cinético, foi possível observar que o modelo que melhor ajustou aos dados foi o de Pseudo Segunda Ordem. O estudo isotérmico forneceu dados que possibilitaram ajuste para dois modelos linearizados, sendo estes, o modelo de Langmuir e o modelo de Freundlich, onde o modelo de Langmuir linearizado correspondeu melhor aos dados, gerando uma constante de K_L que foi utilizada para o cálculo dos parâmetros termodinâmicos, sendo constatado que o processo foi exotérmico, espontâneo e apresentou uma tendência à desordem natural do sistema. Quanto aos ciclos de reuso do material, foi possível a reutilização do adsorvente por 3 ciclos sem grandes perdas de eficiência. Assim, podemos notar a eficiência do material para adsorção de metformina, que é um fármaco muito comum e de difícil remoção, ainda, o material de suporte é natural, barato e abundante, e a funcionalização é feita com uma proteína extraída da semente da MO que também é natural e abundante, sendo assim não compete com a cadeia alimentar e é uma boa aplicação da proteína.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Complexo Central de Apoio à Pesquisa (COMCAP) e ao Laboratório de Catálise Heterogênea e Biodiesel (LCHBio) da Universidade Estadual de Maringá, ao Laboratório de Espectroscopia da Central Multiusuária (PROPPG) da Universidade Estadual de Londrina pelo aporte tecnológico. Ao apoio financeiro concedido pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) através do processo 406200/2021-1 e a empresa Celta Brasil pela parceria firmada.

Referências

- ALOTHMAN, Z. A., BADJAH, A. Y., ALHARBI, O. M. L., ALI, I. Synthesis of chitosan composite iron nanoparticles for removal of diclofenac sodium drug residue in water. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 159, p. 870-876, 2020.
- ANDRADE, M. B., GUERRA, A. C. S., SANTOS, T. R. T., MATEUS, G. A. P., BERGAMASCO, R. Innovative adsorbent based on graphene oxide decorated with Fe₂O₃/ZnO nanoparticles for removal of dipyrone from aqueous medium. **Materials Letters**, v. 238, p. 233-236, 2019.
- BALASUBRAMANI, K., SIVARAJASEKAR, N., NAUSHA, M. Effective adsorption of antidiabetic pharmaceutical (metformin) from aqueous medium using graphene oxide nanoparticles: Equilibrium and statistical modeling. **Journal of Molecular Liquids**, v. 301, 2020.
- BAPTISTA, A. T. A., SILVA, M. O., GOMES, R. G., BERGAMASCO, R., VIEIRA, M. F., VIEIRA, A. M. S. Protein fractionation of seeds of *Moringa oleifera* lam and its application in superficial water treatment, **Separation and Purification Technology**, v. 180, p. 114-124, 2017.
- CUSIOLI, L. F., QUESADA, H. B., CASTRO, A. L. B. P., GOMES, R. G., BERGAMASCO, R. Development of a new low-cost adsorbent functionalized with iron nanoparticles for removal of metformin from contaminated water. **Chemosphere**, v. 247, 2020.
- ÇAVUŞOĞLU, F. C., BAYAZIT, Ş. S., SECULA, M. S., CAGNON, B. Magnetic carbon composites as regenerable and fully recoverable adsorbents: Performance on the removal of antidiabetic agent metformin hydrochloride. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 168, p. 443-452, 2021.
- DAVE, P. N., KAMALIYA, B., MACWAN, P. M., TRIVEDI, J. H. Fabrication and characterization of a gum ghatti-cl-poly(N-isopropyl acrylamide-co-acrylic

- acid)/CoFe₂O₄ nanocomposite hydrogel for metformin hydrochloride drug removal from aqueous solution. **Current Research in Green and Sustainable Chemistry**, v. 6, 2023.
- DEHGHAN, A., ZAREI, A., JAAFARI, J., SHAMS, M., KHANEGBAH, A. M. Tetracycline removal from aqueous solutions using zeolitic imidazolate frameworks with different morphologies: A mathematical modeling. **Chemosphere**, v. 217, p. 250-260, 2019.
- ESCOBAR, O. S., AZEVEDO, C. F., SWAROWSKY, A., ADEBAYO, M. A., NETTO, M. S., MACHADO, F. M. Utilization of different parts of *Moringa oleifera* Lam. seeds as biosorbents to remove Acid Blue 9 synthetic dye. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, 2021.
- HE, Y., LIN, H., DONG, Y., LI, B., WANG, L., CHU, S., LUO, M., LIU, J. Zeolite supported Fe/Ni bimetallic nanoparticles for simultaneous removal of nitrate and phosphate: Synergistic effect and mechanism. **Chemical Engineering Journal**, v. 347, p. 669-681, 2018.
- HETHNAWI, A., ALNAJJAR, M., MANASRAH, A. D., HASSAN, A., VITALE, G., JEONG, R., NASSAR, N. N. Metformin Removal from Water Using Fixed-bed Column of Silica-Alumina Composite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 597, 2020.
- HO, Y. S., MCKAY, G. The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 76, p. 822-827, 1998.
- IBARRA-RODRÍGUEZ, M., SÁNCHEZ, M. Adsorption of metformin on graphitic carbon nitride functionalized with metals of group 1–3 (Li, Na, K, Be, Mg, Ca, B, Al, and Ga), DFT calculations. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 1207, 2022.
- KUKOBAT, R., ŠKRBIĆ, R., MASSIANI, P., BAGHDAD, K., LAUNAY, F., SARNO, M., CIRILLO, C., SENATORE, A., SALČIN, E., ATLAGIĆ, S. G. Thermal and structural stability of microporous natural clinoptilolite zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 341, 2022.
- LAGERGRENN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. **Handlingar**, v. 24, p. 1-39, 1898.
- LAGROW, A. P., BESENHARD, M. O., HODZIC, A., SERGIDES, A., BOGART, L. K., GAVRIILIDIS, A., THANH, N. T. K. Unravelling the growth mechanism of the co-precipitation of iron oxide nanoparticles with the aid of synchrotron X-Ray diffraction in solution. **Nanoscale**, 2019.

- LIN, Y., JIN, X., OWENS, G., CHEN, Z. Simultaneous removal of mixed contaminants triclosan and copper by green synthesized bimetallic iron/nickel nanoparticles. **Science of The Total Environment**, v. 695, 2019.
- MACHADO, G. E., PEREYRA, A. M., ROSATO, V. G., MORENO, M. S., BASALDELLA, E. I. Improving the biocidal activity of outdoor coating formulations by using zeolite-supported silver nanoparticles. **Materials Science and Engineering: C**, v. 98, p. 789-799, 2019.
- MILITAO, I. M., RODDICK, F., BERGAMASCO, R., FAN, L. Rapid adsorption of PFAS: Application of *Moringa oleifera* seed powder encapsulated in alginate beads. **Environmental Technology & Innovation**, v. 28, 2022.
- NEHA, S., RAJPUT, P., REMYA, N. Biochar from microwave co-pyrolysis of food waste and polyethylene using different microwave susceptors – Production, modification and application for metformin removal. **Environmental Research**, v. 210, 2022.
- NIAEI, H. A., ROSTAMIZADEH, M. Adsorption of metformin from an aqueous solution by Fe-ZSM-5 nano-adsorbent: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 142, 2020.
- QUESADA, H. B., ARAÚJO, T. P., CUSIOLI, L. F., BARROS, M. A. S. D., GOMES, R. G., BERGAMASCO, R. Evaluation of novel activated carbons from chichá-do-cerrado (*Sterculia striata* St. Hil. et Naud) fruit shells on metformin adsorption and treatment of a synthetic mixture. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, 2021.
- RAJIC, N., STOJAKOVIC, D., DANEU, N., RECNIK, A. The formation of oxide nanoparticles on the surface of natural clinoptilolite. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 72, p. 800-803, 2011.
- RECK, I. M., BAPTISTA, A. T. A., PAIXÃO, R. M., BERGAMASCO, R., VIEIRA, M. F., VIEIRA, A. M. S. Protein Fractionation of *Moringa oleifera* Lam. Seeds and Functionalization with Magnetic Particles for the Treatment of Reactive Black 5 Solution. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 97, p. 2309-2317, 2019.
- SANCHEZ-SILVA, J. M., COLLINS-MARTÍNEZ, V. H., PADILLA-ORTEGA, E., AGUILAR-AGUILAR, A., LABRADA-DELGADO, G. J., GONZALEZ-ORTEGA, O., PALESTINO-ESCOBEDO, G., OCAMPO-PERÉZ, R. Characterization and transformation of nanche stone (*Byrsonima crassifolia*) in an activated hydrochar with high adsorption capacity towards metformin in aqueous solution. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 183, p. 580-594, 2022.