

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ADSORÇÃO PARA REMOÇÃO DE METFORMINA EM LEITO FIXO
UTILIZANDO ZEÓLITA**

JOÃO VICTOR SILVA BADDINI

Maringá-PR

2025

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ADSORÇÃO PARA REMOÇÃO DE METFORMINA EM LEITO FIXO
UTILIZANDO ZEÓLITA**

JOÃO VICTOR SILVA BADDINI

Dissertação de Mestrado
apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Química
da Universidade Estadual de Maringá
como requisito para a obtenção do
título de Mestre em Engenharia
Química.

Orientadora: Rosângela Bergamasco

Orientadora: Angélica M. S. Vieira

Maringá-PR

2025

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

B132a

Baddini, João Victor Silva

Adsorção para remoção de metformina em leito fixo utilizando zeólita / João Victor Silva Baddini. -- Maringá, PR, 2025.
73 f. : il. color., figs., tabs.

Orientadora: Profa. Dra. Rosângela Bergamasco.

Coorientadora: Profa. Dra. Angélica Marquetotti Salcedo Vieira.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2025.

1. Contaminantes Emergentes. 2. Tratamento de Efluentes. 3. Zeólita. 4. Adsorção em leito fixo. 5. Curva de ruptura. I. Bergamasco, Rosângela, orient. II. Vieira, Angélica Marquetotti Salcedo, coorient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

CDD 23.ed. 660.284235

Nome: João Victor Silva Baddini

Título: Adsorção para remoção de metformina em leito fixo utilizando zeólita.

Versão final da Dissertação de Mestrado apresentada por João Victor Silva Baddini perante banca de avaliação do Curso de Mestrado em Engenharia Química em fevereiro de 2025.

Banca Examinadora



Prof^a. Dr^a. Rosângela Bergamasco

Orientadora



Prof^a. Dr^a. Angélica Marquetotti Salcedo Vieira

Orientadora



Prof. Dr. Luis Fernando Cusioli

Membro



Dr^a. Gessica Wernke

Membro



Prof^a. Dr^a. Rebecca Manesco Paixão

Membro



Dr^a. Natália de Camargo Lima Beluci

Membro

AGRADECIMENTOS

Concluir este trabalho e este mestrado é a realização de um grande desafio, marcado por aprendizado, superação e crescimento. Esta jornada foi uma verdadeira batalha, mas valeu a pena, e este momento representa não apenas um fim, mas o início de novas conquistas. Diante disso, exponho meus agradecimentos:

Primeiramente, agradeço a Deus, minha âncora nos momentos difíceis, a força que me sustentou quando eu mesmo duvidei ser possível seguir em frente. Ele foi minha motivação, minha esperança e o verdadeiro propósito pelo qual batalhei todos os dias.

A todos amigos e colegas que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho, seja compartilhando conhecimento, auxiliando nos experimentos ou oferecendo palavras de incentivo e conforto. Em especial, ao Prof. Dr. Luís Cusioli, por sua inspiração e serenidade nos momentos mais desafiadores, e à Dr^a. Gessica Wernke, pelo apoio fundamental nos experimentos e na elaboração deste trabalho.

Às minhas orientadoras, Prof^a. Dr^a. Rosângela Bergamasco e Prof^a. Dr^a. Angélica Marquetotti Salcedo Vieira, sou grato pelo conhecimento compartilhado, pelas palavras de tranquilidade e pela compreensão ao longo dessa jornada.

À Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro e fomento à pesquisa.

Ao COMCAP/UEM pelas análises fornecidas.

Por fim, agradeço imensamente ao meu pai, José Marcos Baddini, à minha mãe, Marilsa Silva Baddini, e à minha irmã, Ana Beatriz Baddini, por me moldarem para sempre buscar meus objetivos e por estarem ao meu lado, mesmo que, às vezes, com seus jeitos peculiares de demonstrar apoio.

Baddini J.V.S. ADSORÇÃO PARA REMOÇÃO DE METFORMINA EM LEITO FIXO UTILIZANDO ZEÓLITA. Maringá: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, 2024.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Rosângela Bergamasco

Coorientadora: Angélica Marquetotti Salcedo Vieira

RESUMO

A metformina (MF) é o medicamento mais prescrito no mundo e mesmo com avanços na indústria farmacêutica ainda é o mais indicado para tratamento primário da diabetes tipo 2. Este composto não é completamente metabolizado no organismo humano e é secretado através da urina sendo lançado em corpos hídricos, tanto na sua forma original quanto no metabólito *guany lureia*. Este medicamento quando encontrado em local indesejável é considerado um contaminante, e não é eficientemente removido através de tratamentos convencionais. A adsorção é uma operação amplamente utilizada na remoção de contaminantes emergentes de corpos hídricos devido à sua grande aplicabilidade e baixo custo. Neste estudo o processo de adsorção foi estudado como método de remoção da MF utilizando zeólita como adsorvente em modo de operação contínuo em leito fixo. Os ensaios adsortivos foram realizados para estudo do efeito do tempo de contato entre as partículas do sólido e do líquido, pH, concentração de metformina e massa de adsorvente empacotada na coluna a fim de analisar a eficiência do processo em diferentes parâmetros químicos e operacionais. Técnicas de caracterização foram empregadas neste estudo para descrever o caráter morfológico, estrutural e químico do material adsorvente para avaliar o potencial da utilização deste sólido na remoção efetiva do contaminante. A partir da caracterização por potencial zeta se observou que a zeólita utilizada é carregada negativamente no intervalo de pH analisando. A estrutura morfológica e física do material provou ser irregular, com superfície heterogênea e rugosa, com aglomerado de cristais, observado por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foi realizada para análise de ligações químicas que favorecem a adsorção. Os ensaios de adsorção em leito fixo foram avaliados analisando a curva de ruptura e apresentaram um melhor desempenho em

baixas vazões, baixas concentrações de contaminante, alta massa de adsorvente e em pH neutro. A maior capacidade de remoção foi de 67% em vazão de 2 ml min^{-1} , altura de leito de 12 cm, concentração inicial de metformina de 20 mg L^{-1} e pH natural, com tempo de saturação de 3000 min. A zeólita natural apresentou valores eficientes de capacidade adsortiva e tempo de vida útil, o que permite a sua aplicação no tratamento de água para remoção de contaminantes emergentes.

Palavras-chave: Fármacos emergentes, processo de separação, tratamento de efluentes, curva de ruptura, zeólita.

Baddini J.V.S. METFORMIN REMOVAL THROUGH FIXED-BED ADSORPTION USING ZEOLITE. Maringá: Chemical Engineering Graduate Program, State University of Maringá, 2024.

Author: João Victor Silva Baddini

Supervisor: Prof^a. Dr^a. Rosângela Bergamasco

Co Supervisor: Angélica Marquetotti Salcedo Vieira

ABSTRACT

Metformin (MF) is the most prescribed medication worldwide, and despite advancements in the pharmaceutical industry, it remains the primary drug recommended for the treatment of type 2 diabetes. This compound is not fully metabolized in the human body and is excreted through urine, being discharged into water bodies both in its original form and as the metabolite guanylurea. When found in undesired locations, this drug is considered a contaminant and is not efficiently removed through conventional treatment methods. Adsorption is a widely used technique for the removal of emerging contaminants from water bodies due to its broad applicability and low cost. In this study, the adsorption process was investigated as a method for MF removal using zeolite as an adsorbent in a continuous fixed-bed operation mode. Adsorption experiments were conducted to evaluate the effect of contact time between the solid and liquid particles, pH, metformin concentration, and the mass of adsorbent packed in the column, aiming to analyze the process efficiency under different chemical and operational parameters. Characterization techniques were employed in this study to describe the morphological, structural, and chemical properties of the adsorbent material, assessing its potential for effective contaminant removal. Zeta potential analysis revealed that the zeolite used in this study exhibited a negative charge across the analyzed pH range. The morphological and physical structure of the material proved to be irregular, with a heterogeneous and rough surface, forming crystal aggregates, as observed by scanning electron microscopy (SEM). Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) was conducted to analyze chemical bonds that favor adsorption. Fixed-bed adsorption experiments were evaluated through breakthrough curve analysis and showed

optimal performance at low flow rates, low contaminant concentrations, high adsorbent mass, and neutral pH. The highest removal efficiency was 67% at a flow rate of 2 mL min^{-1} , a bed height of 12 cm, an initial metformin concentration of 20 mg L^{-1} , and natural pH, with a saturation time of 3000 min. The natural zeolite exhibited efficient adsorption capacity and lifespan, demonstrating its applicability in water treatment for the removal of emerging contaminants.

Keywords: Emerging pharmaceuticals, separation process, wastewater treatment, breakthrough curve, zeolite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Rotas para lançamento de contaminantes emergentes na natureza	17
Figura 2 - Curva de ruptura para adsorção em leito fixo.....	25
Figura 3 - Imagem da zeólita natural utilizada.....	29
Figura 4 - Esquema da metodologia experimental do trabalho.	32
Figura 5 - Potencial zeta para a zeólita natural.	35
Figura 6 - Caracterização por espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) da zeólita natural estudada.	38
Figura 7- Imagem em microscopia eletrônica de varredura da zeólita antes (a;b) e depois (c;d) da adsorção.....	42
Figura 8 - Curva de ruptura obtida em diferentes vazões para remoção de MF em leito fixo ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $m_{\text{ads}} = 5\text{ g}$, $C_0 = 40\text{ mg.L}^{-1}$ e $\text{pH } 7$).	43
Figura 9 - Curva de ruptura obtida em diferentes alturas de leito para remoção de MF em leito fixo ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $Q = 2\text{ mL.min}^{-1}$, $C_0 = 40\text{ mg.L}^{-1}$ e $\text{pH } 7$).	45
Figura 10 - Curva de ruptura obtida em diferentes concentrações de adsorbato para remoção de MF em leito fixo ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $Q = 2\text{ mL.min}^{-1}$, $m_{\text{ads}} = 8\text{ g}$ e $\text{pH } 7$).	47
Figura 11 - Curva de ruptura obtida em diferentes concentrações de adsorbato para remoção de MF em leito fixo ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $Q = 2\text{ mL.min}^{-1}$, $C_0 = 20\text{ mg.L}^{-1}$ e $m_{\text{ads}} = 8\text{ g}$).	49
Figura 12 - Ajuste dos modelos para os dados experimentais de ensaio de vazão.	52
Figura 13 - Ajuste dos modelos para os dados experimentais de ensaio de altura de leito.	53
Figura 14 - Ajuste dos modelos para os dados experimentais de ensaio de concentração.....	53
Figura 15 - Ajuste dos modelos para os dados experimentais de ensaio de pH.	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais propriedades físicas, químicas e usos da metformina.....	19
Tabela 2 - Trabalhos empregando zeólita na adsorção para remoção de fármacos. ..	22
Tabela 3 - Controle dos ensaios de adsorção.....	32
Tabela 4 - Parâmetros ajustados para modelagem matemática de leito fixo.....	34
Tabela 5 - Resultados da análise por fluorescência de Raios-X.	36
Tabela 6 - Dados obtidos no ensaio de vazão para remoção de MF.....	44
Tabela 7 - Resultados para ensaio de altura de leito para remoção de MF.....	46
Tabela 8 - Resultados para ensaio de concentração para remoção de MF.....	48
Tabela 9 - Resultados para ensaio de pH para remoção de MF.	49
Tabela 10 - Tabela com os dados teóricos a partir do modelo de Thomas.	54
Tabela 11 - Tabela com os dados teóricos a partir do modelo de Yoon-Nelson.....	55
Tabela 12 - Tabelas com os dados teóricos a partir do modelo de Yan.	56

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
2. OBJETIVOS	15
2.1. Objetivo Geral.....	15
2.2. Objetivos específicos.....	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
3.1. Contaminantes emergentes.....	16
3.2. Fármacos no meio ambiente	17
3.3. Metformina	18
3.4. Adsorção	21
3.5. Adsorção em leito fixo	23
3.6. Materiais adsorventes.....	25
3.7. Modelagem matemática em leito fixo.....	26
4. MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1. Caracterização do material	29
4.1.1. Potencial zeta.....	29
4.1.2. Fluorescência de Raios-X (FRX)	30
4.1.3. Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) 30	
4.1.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	30
4.2. Preparação da solução de metformina	31
4.3. Ensaios adsorptivos.....	31
4.4. Modelagem matemática.....	33
5. RESULTADOS	34
5.1. Caracterização	34
5.1.1. Potencial zeta.....	35
5.1.2. Fluorescência de Raios-X (FRX)	36
5.1.3. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) . 38	
5.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	40
5.2. Ensaios de adsorção	42
5.2.1. Efeito da vazão.....	43
5.2.2. Efeito da massa de adsorvente (altura de leito).....	45

5.2.3. Efeito da concentração inicial de metformina.....	46
5.2.4. Efeito do pH da solução de contaminante.....	48
5.3. Modelagem matemática.....	51
6. CONCLUSÕES.....	59
7. REFERÊNCIAS	60

1. INTRODUÇÃO

A água está entre os recursos mais importantes e abundantes no planeta, e o aumento de demanda e aprimoramento em sua qualidade enquanto recurso potável tornou-se objetivo de estudos em diferentes áreas a partir do século 21, motivado por mudanças ambientais, aumento populacional, crescimento industrial e degradação ambiental (Karimi-Maleh et al., 2020). Avanços em técnicas de detecção possibilitaram avaliar que a água potável apresenta mais de 700 substâncias orgânicas que surgem através de diversas fontes, seja urbana, industrial ou agrícola, e a necessidade de ajustar os padrões para a água potável torna necessário um tratamento devido aos diferentes tipos de contaminantes detectados (Souza et al., 2023).

Nas últimas décadas, os fármacos estão sendo detectados no meio aquático em quantidades consideráveis. O aumento expressivo da detecção dessa classe de componente nos corpos hídricos é preocupante, devido ao alto risco ambiental e à saúde humana devido à bioacumulação, já que uma parcela considerável destes componentes não é completamente metabolizada pelos organismos e são resistentes a degradação biológica, o que pode levar a alterações fisiológicas (Santana, 2013).

Dentre os fármacos que apresentam potencial risco ao ambiente quando presente em corpos hídricos, a metformina ganhou muito destaque em estudos devido à sua alta disponibilidade e necessidade, visto que estudos estimam que mais de 451 milhões de pessoas ao redor do mundo sofrem de diabetes (Cho et al., 2018). Este medicamento é o mais comum para tratamento de diabetes do tipo 2 e, segundo levantamento realizado no ano de 2023, o cloridrato de metformina (forma estável comercializada) e, de acordo com a *Close Up International* (empresa que audita o setor farmacêutico), é o medicamento mais prescrito no Brasil, sendo também considerado o medicamento mais lançado em corpos hídricos ao redor do mundo (Briones et al., 2016).

Logo, tendo em mente a problemática dos contaminantes ditos emergentes, onde os fármacos estão incluídos, e o crescimento acelerado da utilização de medicamentos persistentes à degradação biológica como a metformina, surge a necessidade de estudar métodos eficientes para a remoção

específica deste componente e promover um tratamento adequado. Neste caso, a adsorção tornou-se um dos métodos mais populares para remoção a partir de tratamento físico-químico dos contaminantes presentes na água, sendo objeto de estudo de cientistas ao longo do século 21, comprovando sua importância tecnológica, biológica e na proteção ambiental (Tonicioli; Alessandretti; Dettmer, 2021).

O processo de adsorção se destaca frente aos demais métodos de tratamento para este fim devido ao seu baixo custo, fácil operação e alta eficiência, além de não gerar novos contaminantes, ou produtos indesejáveis (Rafatullah et al., 2010). Além disso, este processo apresenta características que o tornam um importante foco de estudo, devido principalmente ao seu caráter específico e de análise, a capacidade de ciclo de regeneração e da elevada disponibilidade de materiais capazes de reter os contaminantes (Qasem, 2021).

Diversos estudos comprovam a eficiência do processo de adsorção na remoção efetiva dos contaminantes emergentes, entretanto, é de suma importância a avaliação criteriosa do material a ser empregado, pois é a partir dessa relação entre o componente a ser removido e o material que será utilizado que se torna possível concluir a eficiência deste processo. (Gupta, 2009).

Na literatura o estudo da eficiência de remoção de fármacos a partir do processo de adsorção utilizando zeólitas é amplamente disponível, fornecendo dados que mostram ser um processo adequado. As zeólitas são aluminosilicatos hidratados da família dos sólidos microporosos (Jacobs et al., 2001). Devido à sua alta troca catiônica e características de peneira molecular, zeólitas naturais estão sendo comumente usadas como adsorventes na separação e sistemas de purificação nas últimas décadas (Li et al., 2011). Esta classe de materiais, principalmente as zeólitas com alta relação Si/Al são consideradas eficientes na remoção de componentes orgânicos (Knappe e Campos, 2005).

Além disso, outro parâmetro importante em toda avaliação destes métodos é a escalabilidade. Processos de adsorção em batelada fornecem dados importantes, como a termodinâmica, cinética e eficiência global do material na remoção do contaminante, porém são limitados devido às baixas vazões trabalhadas, logo, estudos em leito fixo estão sendo empregados para

determinar o potencial deste processo em escalas maiores de tratamento (Lemus et al., 2017).

Devido ao exposto, este referente trabalho tem por objetivo demonstrar a eficiência do processo de adsorção em leito fixo para remoção da metformina, empregando zeólita natural como adsorvente. A partir da avaliação da curva de ruptura é possível obter uma resposta ao comportamento do processo em diferentes parâmetros, como vazão, concentração inicial, altura de leito e pH, a fim de obter os indicadores ideais para a remoção mais efetiva do contaminante.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

A cerca da problemática da bioacumulação de fármacos em corpos hídricos este trabalho se propõe a avaliar a eficiência do processo de adsorção na remoção da metformina em leito fixo empregando zeólita natural como adsorvente.

2.2. Objetivos específicos

Os objetivos específicos que surgem para responder pontos importantes de estudos nesta área englobam:

- Caracterização do material (zeólita natural) e avaliação de características morfológicas, químicas e estruturais que possam comprovar de maneira prévia o potencial destes adsorventes para o processo, bem como realizar estas mesmas análises após o processo adsorativo para estudo da modificação na estrutura para análise de possíveis técnicas de regeneração.
- Análise do processo de adsorção em leito fixo em diferentes parâmetros e obtenção das curvas de ruptura, a fim de demonstrar de maneira quantitativa o comportamento dinâmico do processo. E desta análise aferir a porcentagem de remoção do contaminante em diferentes vazões, diferentes concentrações iniciais de adsorvato, diferentes alturas de leito e diferentes pH.

- Definir o parâmetro ideal para o processo a partir da análise da capacidade adsorptiva e porcentagem de remoção, além de avaliar o tempo de saturação, objetivando a menor necessidade de manutenção e maior tempo de vida do processo.
- Realizar a modelagem dos dados experimentais, para cada uma das curvas de ruptura obtidas sob diferentes condições de operação, utilizando modelos de Thomas, Yoon-Nelson e Yan.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Contaminantes emergentes

Os contaminantes emergentes são substâncias, principalmente de origem antropológica, que recentemente foram detectadas em corpos hídricos em quantidade considerável. Esta classe de componentes, em grande maioria de composição orgânica, quando lançada no meio ambiente de maneira indevida apresenta potencial risco para o ambiente aquático como agente de eutrofização e para a saúde humana, podendo ser um agente cancerígeno, ou de demais doenças, como Parkinson e Alzheimer (Lei et al., 2015).

Estes componentes incluem uma ampla gama de substâncias de diferentes estruturas químicas, oriundas de resíduos do processo de desinfecção, do processo fisiológico a partir dos disruptores endócrinos, da indústria química, de processos agrícolas, de residências, como é o caso de componentes de higiene pessoal, de hospitais e outras origens. Os contaminantes emergentes lançados incorretamente a partir de atividades industriais e residenciais podem levar a uma desregulação da biota, principalmente a partir da eutrofização, bem como afetar diretamente a saúde humana (Montagner, 2017).

O principal ponto em relação às classes de contaminantes inclusos nesse grupo é a resistência a degradação biológica, isso acarreta em uma baixa eficiência de remoção destes componentes a partir de métodos convencionais de tratamento, portanto, a acumulação destes compostos se torna cada vez mais agravante ao meio ambiente (Li e Zhang, 2011).

A figura 1 mostra as principais rotas de diferentes classes de resíduos e como eles afetam o ambiente aquático a partir de fontes industriais, domésticas, hospitalares e agrícola.

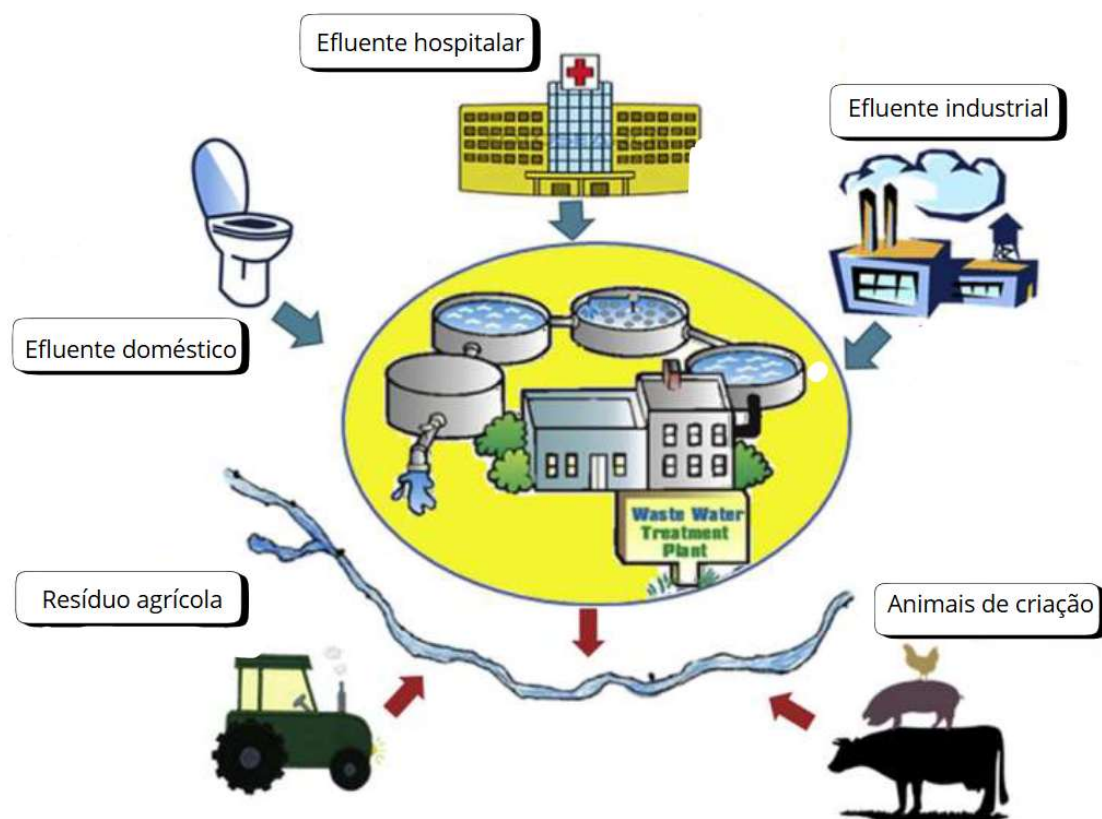


Figura 1 - Rotas para lançamento de contaminantes emergentes na natureza

Fonte: Lofrano et al., 2020 (adaptado).

3.2. Fármacos no meio ambiente

A indústria farmacêutica tem se tornado um dos setores que mais se desenvolveram em anos recentes. Devido aos avanços tecnológicos e científicos o setor apresentou um crescimento em seu poder econômico e na geração de mais produtos à sociedade. Os fármacos constituem uma ampla gama de compostos químicos hidrofílicos biologicamente ativos cujos derivados apresentam variabilidade substancial em estrutura, função, comportamento e atividade (Mezzelani et al., 2018b; Monisha et al., 2022). Esses compostos englobam os produtos da indústria farmacêutica como os analgésicos, antibióticos, antissépticos, antidepressivos, hormônios, reguladores lipídicos, bloqueadores beta-adrenérgicos, entre outras classes.

Devido a serem, em sua maioria, compostos de alta resistência a degradação biológica nos seres humanos, os fármacos são considerados produtos de baixa biodegradabilidade (Gebhardt e Schröder, 2007). Ademais, esses componentes são classificados como micropoluentes pseudo-persistentes, e considerado mais persistente ecologicamente que os demais micropoluentes orgânicos, como os pesticidas e agentes surfactantes (Houtman et al., 2004).

Os medicamentos, após degradação e excreção, podem ser encontrados como metabólitos, na forma hidrolisada, ou na sua forma original. De modo geral, 40 a 90% da dose administrada de um fármaco prescrito é excretada em sua forma original (Kümmerer, 2009).

Esta classe de contaminante é lançada no ambiente aquático a partir de duas rotas. A principal delas é a doméstica, a qual a partir da excreção humana este tipo de micropolvente é destinado às redes de tratamento de esgoto, e devido à sua persistência biológica, é resistente aos tratamentos convencionais, sendo, portanto, destinado ao meio ambiente sem remoção efetiva. No entanto, os resíduos da indústria farmacêutica também devem ser considerados ao avaliar o potencial risco ao ecossistema, bem como na manutenção dos efluentes rurais, já que os medicamentos de uso veterinário também estão inclusos nesta classe de componentes químicos (Bila e Dezotti, 2002).

Em termos de potencial ecotoxicológico, os fármacos apresentam um ponto de grande preocupação, visto que mesmo que detectados em baixas concentrações esta classe de contaminante pode desencadear efeitos nocivos aos organismos que possuem receptores enzimáticos compatíveis, assim, esses componentes, quando lançados nos corpos hídricos, podem comprometer a qualidade dos recursos hídricos e alterar a biodiversidade e o equilíbrio de ecossistemas aquáticos. Outra preocupação envolve o lançamento contínuo dos fármacos, contribuindo para a bioacumulação destes componentes (Fent; Weston; Caminada, 2006).

3.3. Metformina

A metformina é um medicamento utilizado para o tratamento de diabetes tipo 2, uma doença que ocorre devido à carência de produção de insulina no

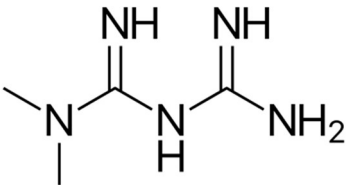
corpo, ou uma disfunção deste hormônio no organismo, dando origem a um estado chamado hiperglicemia (Chellappan et al., 2018).

Este fármaco ganhou destaque no tratamento inicial da diabetes tipo 2 e tornou-se o medicamento para este fim mais confiável, sendo administrado em pacientes há mais de seis décadas. Seu uso vem aumentando em várias regiões do mundo. Nos Estados Unidos, entre 2012 e 2015, foi registrado um aumento de mais de 56% nas prescrições da metformina (Kleinrock, 2012; Aitken et al., 2015). Mais recentemente, em 2022, ela foi o segundo medicamento mais prescrito no país, com aproximadamente 86,7 milhões de prescrições (CLINICALC, 2024), demonstrando sua permanência como base no tratamento do diabetes tipo 2, apesar da crescente utilização de novas classes terapêuticas. Já na Europa houve um aumento de 26% no início da última década (ter Laak and Baken, 2014).

A metformina está presente em diversos estudos como um micropoluinte de importante análise. Este fármaco não é degradado no organismo humano, e devido a sua alta taxa de consumo e baixo coeficiente de partição etanol-água (K_{ow}), de -2,64, este componente é amplamente detectado nos corpos hídricos. Em um estudo realizado por Chaves et al. (2021), a metformina foi encontrada em concentrações de até $11,8 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ em amostras de água bruta de sistemas de abastecimento público, evidenciando sua persistência no ambiente aquático e a necessidade de métodos eficazes para sua remoção. No meio ambiente, posterior à passagem por uma rede de tratamento, a metformina é parcialmente convertida em seu metabólito, a *Guanylurea*. A conversão em *guanylureia* ocorre principalmente por biodegradação microbiana em ambientes aquáticos e sistemas de esgoto a partir da clivagem da ligação C-N do fármaco (Tisler & Zwiener, 2019). A presença desse metabólito no ambiente é preocupante, pois estudos indicam que ele pode contribuir para efeitos tóxicos em organismos aquáticos, incluindo alterações no desenvolvimento, estresse oxidativo e impactos na biodiversidade de ecossistemas aquáticos (Orias & Perrodin, 2013). A tabela abaixo demonstra as principais características da metformina.

Tabela 1 - Principais propriedades físicas, químicas e usos da metformina.
Fonte: National Center for Biotechnology Information.

Propriedade	Informação
-------------	------------

Fórmula química	C ₄ H ₁₁ N ₅
Fórmula estrutural	
Nome IUPAC	N,N-Dimetilimidodicarbonimidic diamida
Massa molecular (g.mol⁻¹)	129,16
Solubilidade em água	Alta (aproximadamente 1000 mg.L ⁻¹ a 25°C)
pKa	12,4
Log K_{ow}	-1,43
Ponto de fusão (°C)	223-226
Estado físico	Sólido cristalino branco
Carga predominante	Positiva em pH natural
Principais usos	Tratamento de diabetes tipo 2; potencial aplicação em outras doenças metabólicas

3.4. Adsorção

Esta operação unitária é uma das mais antigas e utilizadas dentre os processos industriais, sendo empregada para diversos fins. Nas últimas décadas esta técnica ganhou interesse em estudos científicos devido a sua importância tecnológica, biológica, industrial e principalmente no setor ambiental (Nascimento, 2014; Silva et al., 2020; Souza et al., 2021; Lopes, 2019; Pinto, 2014). Mas a principal contribuição deste processo em desenvolvimentos científicos na última década está no processo de separação e purificação. É considerado o processo mais eficiente de tratamento de águas e águas residuárias, sendo empregado na remoção de diversas classes de contaminantes tóxicos ao meio ambiente (Moreira, 2008).

A adsorção é o mecanismo pelo qual uma molécula ou íon em fase líquida ou gasosa é depositado em uma superfície sólida. A molécula ou íon é chamado adsorbato, enquanto o material sólido capaz de reter estes componentes é chamado de adsorvente (Han et al., 2021). Este processo envolve fenômenos de transferência de massa e é utilizado para remoção de compostos orgânicos da água ou soluções orgânicas (Leyva-Ramos & Geankoplis, 1985).

A estrutura dos adsorventes possibilita a interação superficial com as moléculas do adsorbato a partir dos sítios ativos distribuídos ao longo da superfície sólida sendo, portanto, considerado um processo de superfície baseado em três mecanismos distintos: o mecanismo estérico, os mecanismos de equilíbrio e os mecanismos cinéticos (Nascimento et al., 2014).

O processo de adsorção pode ser classificado de duas formas, a adsorção química, ou quimissorção, e a adsorção física, ou fissorção, a depender da natureza das forças envolvidas (Sawyer, 1994). A adsorção física envolve ligações relativamente fracas, atribuída às forças de Van der Waals, que são similares às forças de coesão molecular. Portanto, a adsorção física é um processo meramente de concentração superficial das moléculas do adsorbato no adsorvente, este tipo de adsorção ocorre sobre toda extensão do material, é dito inespecífico e é reversível (Nascimento et al., 2014).

Já a adsorção química, ou quimissorção, envolve a troca ou partilha de elétrons entre o adsorbato e adsorvente, resultando em um processo de reação química (Do, 1998). Essa troca ou partilha de elétrons ocorre apenas em certos

pontos do material sólido, chamados sítios ativos, devido à sua característica química, portanto é um processo localizado, além de ser específico, pois apenas certas porções da molécula é atraída pelo sítio ativo. Além disso, a adsorção química é irreversível (Ruthven & Wiley, 1985).

Os fenômenos que envolvem a adsorção são influenciados por diversos parâmetros. Dentre eles temos a área superficial do adsorvente, as propriedades do adsorbato, a estrutura química do adsorvente, a temperatura do sistema, a natureza do solvente e o pH do meio (Cooney, 1999). Os materiais adsorventes apresentam diversas formas e estruturas químicas e são classificados em adsorventes orgânicos naturais, adsorventes inorgânicos e adsorventes sintéticos (Hoang et al., 2018).

As zeólitas, devido a sua capacidade de troca iônica tem sido amplamente utilizada em processos de separação e purificação (Li et al., 2011). Para o tratamento de contaminantes emergentes as zeólitas se destacam na remoção de corantes e de micropoluentes orgânicos de fontes hídricas (Rashed e Palanisamy, 2018).

Neste sentido a zeólita vem sendo muito utilizada para remoção de contaminantes emergentes, como mostra a tabela abaixo, dentre eles a metformina. Uma vez que a adsorção vem se destacando frente aos demais processos de remoção de contaminantes de água devido ao seu baixo custo, design simples, fácil operação e por não formar subprodutos que possam ser igualmente prejudiciais (Rafatullah et al., 2010).

Tabela 2 - Trabalhos empregando zeólita na adsorção para remoção de fármacos.

Contaminante Emergente	Material	Sistema de adsorção	Remoção (%)	$q_{\text{máx}}$ (mg.g⁻¹)	Referência
Metformina	Zeólita Sintética Modificada	Leito fixo	90%	N.E	Mohammad et al., 2021
	Zeólita Natural	Batelada	76%	58	Ferri et al., 2024

	Zeólita Natural Modificada	Leito fixo	92%	12,23	Li et al., 2022
Ibuprofeno	Zeólita Natural	Batelada	85%	150	Costa et al., 2019
	Zeólita Sintética Modificada	Batelada	89%	150	Pérez et al., 2021
	Zeólita Natural Modificada	Leito Fixo	91%	150	Sousa et al., 2020
Cloroquina	Zeólita Natural Modificada	Bataleda	N.E	N.E	Sousa et al., 2023
Atrazina	Zeólita Natural Modificada	Batelada	N.E	1,79	Straioto et al., 2022
Paracetamol	Zeólita Modificada com Fe	Leito fixo	90%	160	Oliveira et al., 2020
Diclofenaco	Zeólita Modificada com Zn	Leito fixo	88%	140	Silva et al., 2021

N.E: Não especificado

3.5. Adsorção em leito fixo

O processo de adsorção para tratamento de água visando a remoção de micropuluentes orgânicos pode ser operado de duas maneiras: em regime descontínuo, chamado batelada, ou em regime contínuo, em coluna de leito fixo. O primeiro destina-se principalmente na remoção de baixos volume de contaminante, porém é essencial para estudos cinéticos e termodinâmicos, avaliando previamente a eficiência da remoção do adsorbato para um material específico (Gaspar, 2003).

Já a adsorção contínua em leito fixo consiste em empacotar o material sólido em uma coluna onde a fase fluida é bombeada continuamente, ocorrendo a formação de uma zona de transferência de massa que promove a ação dinâmica do fenômeno (Geankoplis, 2003).

Sistemas em leito fixo são frequentemente mais econômicos, e são amplamente aplicados em diversos campos. Esse tipo de sistema é uma configuração bem eficaz para tratamento de grandes volumes de efluentes e ciclos de adsorção-dessorção, permitindo um uso mais eficiente do adsorvente (Gomes, 2024).

No sistema em leito fixo as partículas do adsorvente são colocadas em contato com a solução tratada através de um fluxo contínuo que pode ser tanto ascendente quanto descendente. No início do processo a concentração de contaminante na corrente efluente é baixa, devido ao adsorvente conseguir reter de maneira efetiva as partículas do adsorbato, pois todos os sítios ativos estão plenamente disponíveis. Ao longo do tempo o adsorvente perde a capacidade de reter o adsorbato, já que seus sítios ativos vão se tornando escassos, e o processo perde sua eficiência até o ponto de saturação, onde a concentração do contaminante na corrente de efluente é próxima a concentração inicial (Gaspar, 2003).

Geralmente, quando a porcentagem de remoção de contaminante começa a diminuir e atinge um patamar, pode-se considerar que o adsorvente está se aproximando da saturação. Em muitos casos, a saturação é atingida quando a concentração do contaminante na saída da coluna atinge entre 90% e 95% da concentração de alimentação. No entanto, essa porcentagem pode variar dependendo do tipo de adsorvente e do contaminante em questão (Nascimento, 2014).

O comportamento dinâmico e a eficiência de uma coluna de leito fixo são descritas em termos de concentração efluente/afluente pelo tempo, ou volume de líquido tratado, denominado curva de ruptura (Benstoem et al., 2017). A figura 2 demonstra o comportamento gráfico da concentração ao longo do tempo na coluna em leito fixo, este comportamento é a curva de ruptura da coluna (*breakthrough curve*). A partir da área acima da curva de ruptura é possível calcular a porcentagem de remoção do contaminante.

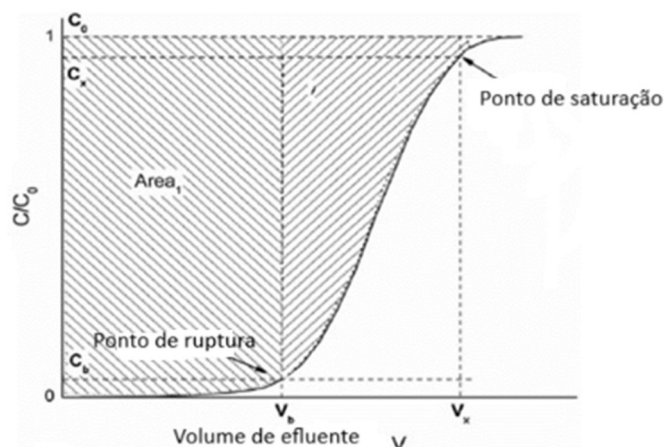


Figura 2 - Curva de ruptura para adsorção em leito fixo.

Fonte: Patel, 2019 (adaptado).

Os parâmetros que contribuem para a curva de ruptura são: o mecanismo predominante de adsorção, a natureza do equilíbrio, a velocidade do fluido, ou vazão da bomba, a concentração inicial de soluto, a altura do leito de adsorvente e o pH da solução (Patel, 2020). O tempo de ruptura diminui com o decréscimo da altura do leito, com o aumento do tamanho das partículas do adsorvente, com o aumento da velocidade do fluido através do leito e com o aumento da concentração inicial do soluto na alimentação. Logo, para uma análise eficiente do processo é necessário conhecer o comportamento da curva de ruptura nos diferentes parâmetros avaliados (Yang et al., 2015).

O desempenho de uma coluna está relacionado com a zona de transferência de massa (ZTM), as quais em processos de adsorção em leito fixo são as regiões onde ocorrem as transferências de massa entre as fases sólida e líquida durante a adsorção. Essas zonas são importantes uma vez que a eficiência da adsorção depende da efetividade das transferências de massa (Patel, 2019).

3.6. Materiais adsorventes

Os materiais adsorventes são substâncias sólidas com alta capacidade de reter moléculas em sua superfície por meio do fenômeno da adsorção, devido à interação física e atração química entre o adsorvato e o adsorvente. Esses materiais são amplamente utilizados em processos de purificação, separação e remoção de poluentes em diversas áreas, principalmente no tratamento de

águas e efluentes. Seu uso se deve diretamente às suas propriedades físicas e químicas, como área superficial específica elevada, porosidade bem definida e estabilidade química e térmica (Vargas et al., 2011; Nguyen et al., 2021).

Os adsorventes podem ser classificados em naturais e sintéticos, abrangendo materiais como carvão ativado, zeólitas, materiais poliméricos e óxidos metálicos. O carvão ativado é amplamente utilizado devido à sua alta área superficial e versatilidade, enquanto as zeólitas destacam-se por sua estrutura cristalina e propriedades de troca iônica. A escolha do adsorvente depende de critérios como eficiência de remoção, custo, disponibilidade e impacto ambiental, fatores essenciais para garantir a sustentabilidade e viabilidade do processo (Rangabhashiyam et al., 2019; Kumar et al., 2020).

As zeólitas são materiais adsorventes microporosos, formados por aluminossilicatos cristalinos. Sua aplicação ambiental na remoção de contaminantes se dá principalmente devido à sua alta área superficial específica, capacidade de troca iônica e estabilidade térmica. A presença de cavidades regulares em sua estrutura facilita a adsorção seletiva de moléculas com tamanhos específicos, o que as torna especialmente úteis no tratamento de águas contaminadas e na remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos (Costa et al., 2019; Mohammad et al., 2021).

A eficiência das zeólitas na remoção de contaminantes emergentes tem sido amplamente demonstrada em estudos recentes. Por exemplo, Costa et al. (2019) observaram que zeólitas sintetizadas a partir de resíduos industriais apresentaram uma eficiência de remoção de até 85% para compostos farmacêuticos como o ibuprofeno e a cafeína em sistemas de batelada. Da mesma forma, Mohammad et al. (2021) reportaram a remoção de mais de 90% de metformina em experimentos com leito fixo utilizando zeólitas modificadas. Esses resultados destacam o potencial das zeólitas como uma alternativa econômica e eficaz para o tratamento de águas contaminadas com fármacos e outros compostos recalcitrantes.

3.7. Modelagem matemática em leito fixo

A modelagem matemática é essencial para prever o desempenho de sistemas de adsorção, otimizando sua aplicação em processos industriais e

ambientais, aumentando a eficiência e controle dos resultados. A partir dessa abordagem é possível simular a remoção de contaminantes em diferentes condições, reduzindo custos experimentais e fornecendo dados para o dimensionamento de colunas em sistemas reais (Al-Degs et al., 2008). Além disso, a modelagem permite descrever o mecanismo físico e de transferência de massa, bem como os parâmetros que influenciam a dinâmica do processo como concentração inicial do adsorbato, tempo de contato e velocidade do fluxo.

A modelagem matemática é uma ferramenta indispensável em estudos científicos, pois descreve os dados experimentais de uma forma analítica e replicável em demais sistemas. Ela geralmente combina dados experimentais com equações teóricas baseadas em princípios de transporte de massa, reações químicas e equilíbrio (Foo e Hameed, 2010). Os modelos matemáticos são testados e ajustados com dados empíricos, permitindo determinar a capacidade de adsorção, o tempo de ruptura e a eficiência geral do sistema. Esses modelos simplificam fenômenos complexos em representações matemáticas acessíveis, proporcionando insights quantitativos para a avaliação e escalonamento dos processos.

A teoria por trás da modelagem da adsorção em leito fixo envolve principalmente três etapas: transporte externo de massa, difusão intrapartícula e adsorção na superfície ativa do material (Ruthven, 1984). Em sistemas de leito fixo, essas etapas estão integradas em modelos matemáticos que descrevem o perfil de ruptura, ou seja, a curva que representa a concentração do adsorbato na saída da coluna em função do tempo. Esses modelos ajudam a prever a capacidade de adsorção, o tempo até a saturação da coluna e os efeitos das condições operacionais, como a velocidade do fluxo e a concentração inicial.

Entre os modelos amplamente utilizados, o modelo de Thomas é um dos mais simples e práticos, sendo baseado na cinética de reação de pseudo-primeira ordem sem considerar resistências internas e externas à transferência de massa (Thomas, 1944). Ele descreve a relação entre a capacidade máxima de adsorção, a concentração inicial do adsorbato e a vazão, permitindo prever o tempo de ruptura. Já o modelo de Yan se destaca por considerar a influência da forma da curva de ruptura e a capacidade máxima de adsorção de forma mais detalhada, sendo particularmente útil em sistemas com taxas de transferência

de massa variáveis (Yan et al., 2001). Por outro lado, o modelo de Yoon-Nelson simplifica ainda mais o processo, assumindo que a probabilidade de adsorção de uma molécula é proporcional ao tempo restante para que a coluna se sature pela metade, sendo útil para prever o tempo de ruptura de forma rápida e eficiente (Yoon e Nelson, 1984).

Esses modelos são amplamente aplicados em estudos envolvendo zeólitas devido à sua alta capacidade de adsorção e seletividade para diversos contaminantes. A combinação de dados experimentais com esses modelos proporciona uma análise robusta, permitindo não apenas a compreensão dos mecanismos envolvidos, mas também o desenvolvimento de tecnologias mais eficientes para aplicações práticas (Foo e Hameed, 2010). Dessa forma, a modelagem matemática é indispensável para avançar na utilização de zeólitas em leito fixo, especialmente em processos ambientais e industriais.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos experimentais foram realizados no Laboratório de Gestão, Controle e Preservação Ambiental (LGCPA) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá serão descritos nesta sessão, desde a avaliação do adsorvente até as etapas do ensaio de adsorção em leito fixo.

A zeólita foi selecionada como a classe de adsorvente a ser utilizado na remoção da metformina em leito fixo. Foi utilizada zeólita natural ZN 0410 de 0,4 a 1mm de granulometria, disponibilizada pela Celta Brasil e utilizadas sem nenhum pré-tratamento, na forma de grânulos como mostra a figura 3 abaixo.



Figura 3 - Imagem da zeólita natural utilizada.

Fonte: Autor.

4.1. Caracterização do material

Técnicas de caracterização são empregadas para estudar a morfologia e características estruturas do material adsorvente antes e depois do processo adsorptivo. Na etapa de preparação, anterior ao processo de adsorção, a caracterização tem por finalidade demonstrar as características físico-químicas, tais como: área superficial e distribuição de poros, carga superficial do material por potencial zeta ou potencial de carga zero, topologia e estabilidade térmica. Já após a etapa de adsorção será realizada a verificação de como o adsorbato interage com o adsorvente.

4.1.1. Potencial zeta

O potencial zeta é uma técnica empregada para estudar a estrutura química do material a fim de avaliar a carga superficial. O procedimento

experimental consiste em adicionar 0,03 g de material disperso em solução aquosa em condições diferentes de pH definida no intervalo de 2 a 10.

O ajuste do pH é realizado a partir de soluções de HCl e NaOH de 1 mol.L⁻¹ e 0,1 mol.L⁻¹ em agitação constante. O potencial zeta foi analisado e ajustado em equipamento modelo Beckman Coulter Nano Zeta Potencial and Submicron Particle Size Analyzer Delsa™ Nano UI versão 3.73, onde as amostras têm sua atividade definida a partir da dispersão de luz eletroforética.

4.1.2. Fluorescência de Raios-X (FRX)

A fluorescência de Raios-X é um método analítico de identificação da composição elementar de uma amostra. A técnica de caracterização foi realizada de acordo com NBR 12677/2014 – *Chemical analysis of refractory products by X-ray fluorescence (XRF)*. As amostras foram previamente moídas a granulometria inferior a 75 µm e preparadas na forma de pastilhas. A análise foi conduzida em espectrômetro de fluorescência de raios X, calibrado com padrões certificados. Os principais óxidos determinados incluíram SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, entre outros, sendo os resultados expressos em percentual de óxidos."

4.1.3. Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier tem por finalidade detectar os grupamentos funcionais presentes no adsorvente. As amostras foram coletadas para o material antes e depois do processo adsorptivo e misturadas com KBr numa razão de 1:100 (m/m) em forma de pastilhas.

Foi realizada leitura em espectrofotômetro Thermo Fisher Scientific Inc no intervalo de período de leitura de 400 a 4000 cm⁻¹.

4.1.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para análise física do material foi realizado microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando microscópio Shimadzu SuperScan SS 550 como fonte elétrica sobre o material, com filamento de tungstênio com tensão de 15kV. A metalização com camada de ouro foi realizada em metalizador Bal-Tec modelo SCD 050.

4.2. Preparação da solução de metformina

As soluções de metformina foram preparadas a partir do padrão do fármaco em valores de concentração definida, de 1 a 100 mg.L⁻¹. Foi preparada solução mãe de 200 mg.L⁻¹ para as demais diluições. Com auxílio de um agitador magnético o contaminante foi dissolvido em água destilada por 1 hora. A análise da concentração do fármaco foi analisada em espectrofotômetro UV-VIS (Metash – model 5100) em comprimento de onda de 229 nm previamente calibrado a partir de leitura de absorbância em concentrações conhecidas. O comprimento de onda foi selecionado a partir de varredura realizada no mesmo equipamento, apresentando pico de adsorbância no comprimento de onda selecionado, 229 nm.

4.3. Ensaios adsortivos

A configuração do processo em leito fixo consiste de uma coluna empacotada com zeólita em granulometria previamente definida, de 0,4 a 1mm, em ambas extremidades foram fixadas duas camadas de um material de poliamida para auxiliar na compactação do material e facilitar o fluxo de adsorbato, também foram colocadas esferas de vidro para diminuir a perda de carga na coluna. Com auxílio de uma bomba peristáltica a solução de contaminante é bombeada (*upstream*) e ao contato com o material foram formadas as zonas de transferência de massa, devido à diferença de concentração entre as regiões do adsorvente, e na região de coleta serão retiradas, em determinado intervalo de tempo, amostras foram lidas no espectrofotômetro para mensurar a concentração. No início do processo espera-se que a concentração seja próxima de zero, já que não há resistência difusional ou intrapartícula nos poros do adsorvente, até um ponto, chamado ponto de ruptura, onde a concentração da amostra é cerca de 5% da concentração da alimentação. Ao passar do tempo foram coletadas mais amostras em intervalos de tempo pré-determinados, até o ponto onde o material entra em exaustão, onde as resistências à transferência de massa são maiores. Neste ponto não é mais registrado remoção efetiva do contaminante, portanto, o ensaio é encerrado. A partir dos dados de concentração ao longo do tempo é construída a curva de ruptura, e a partir dela é demonstrada a eficiência do processo. Os

ensaios foram realizados em diferentes parâmetros, a fim de analisar a influência de cada um no processo. A tabela abaixo mostra como os ensaios foram divididos.

Tabela 3 - Controle dos ensaios de adsorção.

	Concentração (mg/L)	Vazão (mL/min)	Altura de leito (cm)	pH
Ensaio de vazão	40	6	7,5	7
	40	4	7,5	
	40	2	7,5	
Ensaio de altura de leito	40	2	7,5	
	40	2	10,5	
	40	2	12,0	
Ensaio de concentração	40	2	12,0	
	30	2	12,0	
	20	2	12,0	
Ensaio de pH	20	2	12,0	7
	20	2	12,0	9
	20	2	12,0	5

A metodologia geral deste trabalho pode ser representada como na figura abaixo, desde a preparação da solução de MF até o fluxo de contaminante pela coluna.

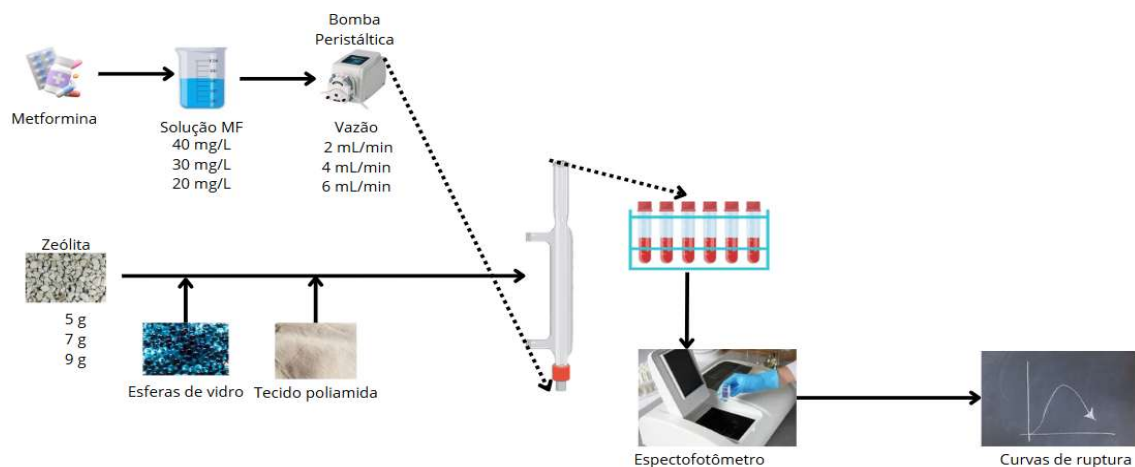


Figura 4 - Esquema da metodologia experimental do trabalho.

O desempenho do ensaio foi baseado no tempo no qual o material irá saturar, pois demonstra mais aplicabilidade. Portanto, os parâmetros serão ajustados a fim de obter o resultado que se aplica por um maior tempo. Além disso, a capacidade adsorptiva experimental será calculada a partir da Equação 1, determinada considerando a quantidade total de contaminante adsorptiva ao longo do tempo de operação, considerando a concentração do efluente ao longo do tempo da curva de ruptura.

$$q_e = \frac{Q}{m} \int_0^{ts} (C_0 - C_t) dt \quad (1)$$

Onde, q_e é a capacidade adsorptiva (mg/g), Q a vazão volumétrica (mL/min), m a massa de adsorvente (g), C_0 a concentração inicial de adsorbato e C_t a concentração do mesmo na saída da coluna ao longo do tempo (mg/L).

Já a porcentagem de remoção é determinada pela relação entre a quantidade de contaminante removido pelo adsorvente e a quantidade total de contaminante na entrada do sistema. A Equação 2 demonstra essa relação.

$$\%R = \left(1 - \frac{\int_0^{ts} C_t \cdot dt}{C_0 * t_s} \right) * 100 \quad (2)$$

Outro parâmetro importante já descrito é o ponto de ruptura (t_b), considerado a partir da curva de ruptura quando a concentração do adsorbato no fluido de saída atinge um valor específico, tipicamente de 5% da concentração de alimentação.

Também foram realizados estudos de pH, em dois valores diferentes, pH 5 e pH 9, além do já realizado em pH 7, e também se ajustou os valores para demonstrar a eficiência em ambos os pH.

4.4. Modelagem matemática

A modelagem matemática foi realizada para descrever o comportamento da adsorção em leito fixo, considerando os modelos de Thomas, Yoon-Nelson e Yan. O ajuste dos modelos aos dados experimentais foi feito utilizando o método de regressão não linear, utilizando *software Origin 2018*, no qual as equações foram implementadas e ajustadas aos dados experimentais.

Os parâmetros ajustados foram determinados para diferentes condições operacionais de vazão, altura de leito, concentração e pH. Além disso, foram

calculados os coeficientes de determinação (R^2) e o erro médio, para avaliar o ajuste do modelo e possíveis desvios experimentais. A tabela abaixo apresenta os parâmetros ajustados para cada modelo, enquanto na seção de resultados os gráficos demonstram a aderência dos modelos aos dados experimentais.

Tabela 4 - Parâmetros ajustados para modelagem matemática de leito fixo.

Modelo	Parâmetro	Descrição	Unidade
Thomas	k_T	Constante de taxa de adsorção	$\text{mL.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$
	q_{exp}	Capacidade adsortiva	mg.g^{-1}
Yoon-Nelson	k_{YN}	Constante de taxa de decaimento	min^{-1}
	$t_{50\%}$	Tempo necessário para 50% do adsorbato ser removido	min
Yan	β	Parâmetro de Yan	adimensional
	q_{exp}	Capacidade adsortiva	mg.g^{-1}
Geral	R^2	Coefficiente de determinação	adimensional
	%Erro	Diferença porcentual entre valores teóricos e experimentais	%

5. RESULTADOS

5.1. Caracterização

Os resultados da caracterização de materiais, especialmente das zeólitas, são cruciais para compreender e otimizar os processos de adsorção, pois fornecem informações detalhadas sobre suas propriedades estruturais, texturais e químicas, como área superficial, volume de poros, diâmetro médio dos poros

e composição química (Ruthven, 1984). Essas características determinam a capacidade de adsorção e a seletividade do material em relação a diferentes adsorbatos, influenciando diretamente a eficiência do processo e a interpretação dos modelos matemáticos usados para descrever o comportamento em leito fixo (Foo e Hameed, 2010).

5.1.1. Potencial zeta

Na figura abaixo é possível observar os resultados apresentados a partir da caracterização por potencial zeta.

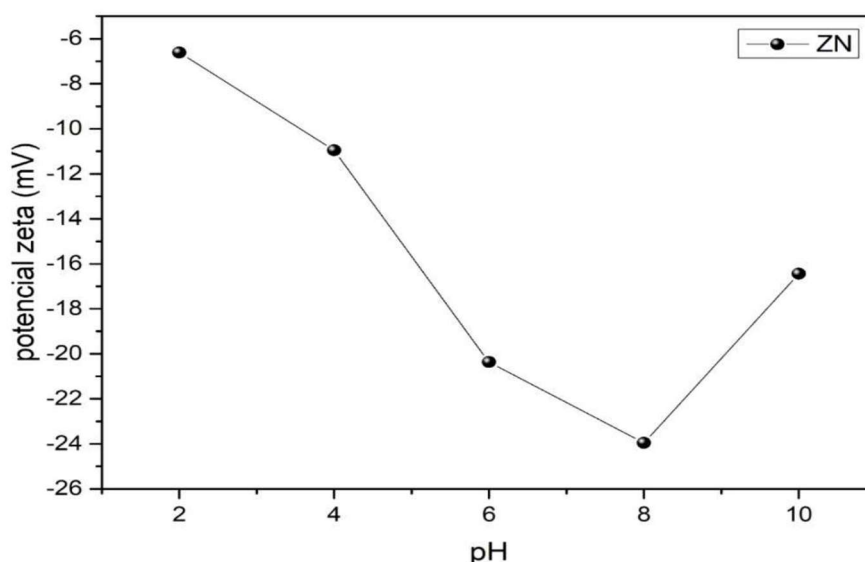


Figura 5 - Potencial zeta para a zeólita natural.

Através dos valores apresentados, nota-se que todos os valores apresentados para este intervalo de pH (2 a 10) são negativos, este resultado está de acordo com o observado para zeólitas com razão Si/Al semelhante em demais trabalhos, onde os materiais com esta faixa são carregados negativamente (Yang et al., 2002). O maior potencial foi observado em pH 8. Esse resultado demonstra a presença de grupamentos funcionais desprotonados na superfície do material, que se apresentam como sendo átomos ligados a elementos eletronegativos, geralmente nos materiais adsorventes um átomo de hidrogênio ligado a um átomo de oxigênio de ácidos carboxílicos, ou, também encontrado nos grupos silanol (Si-OH). A redução do

potencial zeta no intervalo de pH de 8 a 10 deve-se à menor estabilidade de algumas espécies carregadas, ou ao efeito de íons concorrentes (Ruthven, 1984). Este resultado está de acordo com a literatura, e descreve zeólitas como a clinoptilolita, além de refletir a capacidade deste material em interagir com espécies catiônicas em diferentes condições de pH.

A análise do potencial zeta é de suma importância para descrever a eficiência do processo de adsorção em leito fixo, pois a carga superficial do material indica sua interação com diferentes espécies do adsorbato. Moléculas com grupamento amina, como o caso da metformina, que apresenta guanidinas primárias (-NH), apresenta carga positiva em pH próximo a neutralidade, bem como em pH 8, reforçado pelo valor de pKa do composto, o que reforça o uso deste material para a remoção do adsorbato estudado (Aston et al., 2009). A partir destes dados, a caracterização por potencial zeta oferece uma base sólida para o ajuste das condições operacionais, já que o potencial varia com o pH. Essa análise está em concordância com o encontrado na literatura para este material.

5.1.2. Fluorescência de Raios-X (FRX)

A partir deste método de caracterização química é possível determinar a composição estrutural do material em termos dos componentes químicos. A tabela abaixo demonstra a porcentagem em massa de cada componente químico na estrutura da zeólita natural.

Tabela 5 - Resultados da análise por fluorescência de Raios-X.

Resultados FRX		
Componente	Resultado (% em massa)	Massa normalizada (%)
Na ₂ O	0,795	0,3515
MgO	0,388	0,1717
Al ₂ O ₃	12,700	5,598
SiO ₂	73,500	32,495
P ₂ O ₅	0,066	0,029
SO ₃	0,142	0,063
K ₂ O	2,940	1,301
CaO	4,720	2,088

TiO ₂	0,636	0,281
MnO	0,060	0,027
Fe ₂ O ₃	3,690	1,633
ZnO	0,013	0,006
Ga ₂ O ₃	0,005	0,002
Rb ₂ O	0,005	0,002
SrO	0,137	0,061
Y ₂ O ₃	0,006	0,003
BaO	0,209	0,092

Os resultados obtidos para o material analisado por FRX indicaram teores de 73,5% de SiO₂ e 12,7% de Al₂O₃, e ao serem convertidos em razão molar Si/Al, resultam em um valor aproximado de 4,9. Essa razão está em concordância com o encontrado na literatura para a zeólita clinoptilolita natural, que apresente razão Si/Al entre 4 e 5 (Pérez-Cruz et al., 2014). A clinoptilolita, uma zeólita de baixo teor de sílica, caracteriza-se por sua alta capacidade de troca catiônica, devido à presença significativa de alumínio em sua estrutura, sendo frequentemente empregada em processos de remoção de micropoluentes, já que representa um material altamente seletivo (Ruthven, 1984). O valor obtido para a razão Si/Al confirma que o material deste trabalho é a zeólita deste tipo, reforçando seu potencial para aplicações em adsorção e troca iônica.

Em termos comparativos, outros tipos de zeólitas, como as betas e ZSM-5, apresentam razões Si/Al significativamente maiores, frequentemente superiores a 10 (Chen et al., 2007). As zeólitas beta, classificadas como "*high sílica*", são mais utilizadas em processos que exigem alta estabilidade térmica e hidrotérmica, sendo comumente utilizadas em processos envolvendo catálise heterogênea. O material estudado é similar à clinoptilolita natural, corroborando os resultados relatados por Pérez-Cruz et al. (2014), que estudaram clinoptilolitas com razões entre 4 e 5 e evidenciaram sua eficácia em processos de adsorção de compostos orgânicos, como os fármacos.

Em termos das principais características da composição do material para o processo adsorptivo, principalmente em leito fixo, essa razão indica uma

quantidade significativa de alumínio, o que está diretamente relacionada à alta densidade de carga negativa do material, o que corrobora o avaliado na análise por potencial zeta, este resultado reforça o potencial deste material, já que favorece a troca catiônica e adsorção de moléculas polares, como a metformina. Ademais, apesar de se apresentarem menor proporção, a presença de cátions que formam ligações a partir de troca iônica, como o caso do Na, K, Ca e Mg, reforçam a capacidade de adsorção por interações eletrostáticas. As demais zeólitas mencionadas, como as betas e ZSM-5, possuem menor densidade de sítios ativos, o que as tornas mais adequadas para remoção de compostos apolares (Chen et al., 2007). Logo, essa análise demonstra o potencial do material utilizado, bem como o uso na remoção de outros compostos polares.

5.1.3. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica importante na avaliação dos grupamentos funcionais do material, contribuindo para entender sua estrutura química e comportamento adsorativo, principalmente na interação com o adsorbato a partir de diferentes ligações químicas. Na figura do espectro FTIR, é possível observar bandas características, bem como os picos que indicam a presença dos grupos químicos.

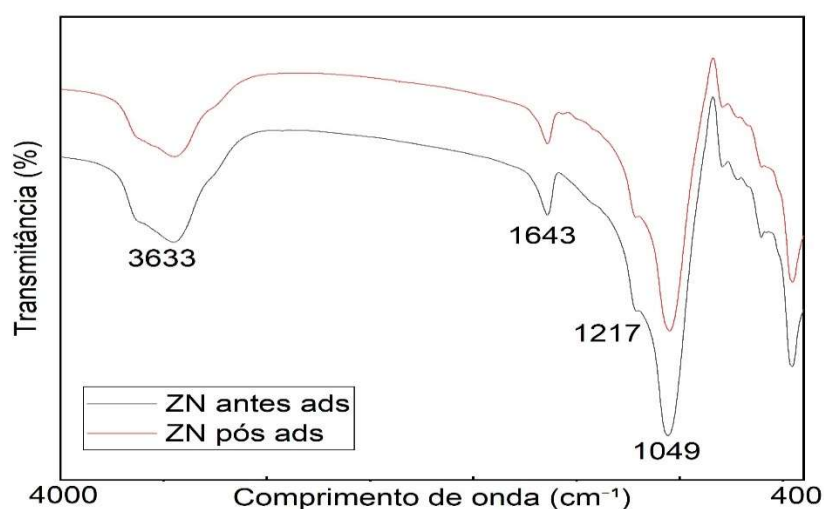


Figura 6 - Caracterização por espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) da zeólita natural estudada.

Os picos observados no espectro de FTIR antes da adsorção referem-se aos grupamentos funcionais presentes no material. O pico em 3633 cm^{-1} é característico da vibração do estiramento O-H de hidroxilas associadas à estrutura da zeólita (Farag et al., 2020). O pico de 1643 cm^{-1} está relacionado à deformação da água dissolvida na superfície da zeólita, indicando a presença de moléculas de água retidas nos poros (Yosefi et al., 2015).

Já o pico em 1217 cm^{-1} é típico de ligações Si-O-Si ou Si-O-Al, característico da estrutura do aluminosilicato (Mansouri et al., 2013). Por fim, o pico em 1049 cm^{-1} está associado ao estiramento assimétrico Si-O-Si, uma das bandas mais intensas e típicas de zeólita de alta porcentagem de silício (Nikolov, 2020).

A presença do grupamento hidroxila pode influenciar significativamente a adsorção de moléculas devido às interações químicas. Primeiramente, as hidroxilas aumentam a hidrofiliabilidade do material, o que permite uma forte interação com moléculas polares. No caso da metformina, que é altamente solúvel em água e possui caráter catiônico, a interação com o grupamento hidroxila se dá principalmente por pontes de hidrogênio, o que favorece a remoção em pH neutro e ácido (Nabais et al., 2017). Em pH básico, a superfície do adsorvente tende a apresentar carga mais negativa (como demonstrado no potencial zeta deste trabalho), e as hidroxilas podem contribuir para repulsão eletrostática, a partir de uma camada de ânions (como OH^-), o que não favorece a adsorção da metformina (Silva et al., 2023). Já no pH neutro ou ácido, as hidroxilas podem atuar como sítios ativos favoráveis, aumentando a remoção da molécula do contaminante (Park et al., 2021).

Já as ligações com silício e alumínio são fundamentais para a adsorção, pois influencia diretamente a estrutura dos poros e a distribuição de carga superficial ao longo da zeólita. A ligação Si-O-Si está associada a maior hidrofobicidade, o que reduz a afinidade com moléculas polares, como o caso da metformina. Já a ligação Si-O-Al influencia no maior número de sítios ativos negativos, promovendo forte interação eletrostática com cátions em solução, como o caso da metformina em pH neutro e ácido (Nascimento, 2023). Assim, uma maior razão Si/Al reduz a densidade de cargas negativas, enquanto uma razão destes elementos que favorecem a quantidade de alumínio favorece a

remoção por atração eletrostática em condições adequadas de pH (Zhou et al., 2020).

Por fim, acerca dos espectros de FTIR, não houve diferença nas bandas apresentadas antes e depois da adsorção em leito fixo para remoção da metformina. Esse caso deve-se ao processo ter sido predominantemente através de adsorção física, através de forças eletrostáticas e interações de Van der Waals, com baixa intensidade de formação de novas ligações químicas (Li et al., 2019). Estudos semelhantes também não observaram mudanças significativas no FTIR após adsorção de fármacos, reforçando a predominância de mecanismo físico (Park et al., 2021). Além disso, a molécula de metformina é relativamente pequena, com um diâmetro de cerca de 0,6 nm e um peso molecular de 129,2 g/mol, e pode preencher os poros sem mudança das ligações da zeólita (Zhang et al., 2020). Ferri et al. (2024), utilizando o mesmo material zeolítico, observou uma curva de histerese típica, indicativa da predominância da fase clinoptilolita com características mesoporosas, conforme análise por BET. Isso sugere que a zeólita apresenta poros com diâmetros na faixa dos mesoporos, entre 2 e 50 nm, o que é compatível com a capacidade de adsorção de moléculas como a metformina, que, devido ao seu tamanho reduzido pode preencher esses poros sem causar alterações significativas na estrutura da zeólita (Auerbach et al., 2003).

5.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi empregada para análise das características morfológicas da zeólita utilizada durante a adsorção, possibilitando o entendimento da estrutura superficial das propriedades físicas do material. A partir da figura 7a, com aumento de 40 vezes, é possível observar a partícula inteira da zeólita clinoptilolita, com um tamanho médio de grânulos em torno de 500 μm . Esta primeira conclusão revela uma morfologia heterogênea, compostas por múltiplas unidades cristalinas de tamanhos e formatos diferentes, característica típica de zeólitas naturais, já que compoñham parte de uma rocha não uniforme, influenciada por condições geológicas.

Já na figura 7b, com ampliação de 6000 vezes, é possível observar com maior detalhe a estrutura do material, destacando principalmente os poros e sítios ativos característicos da zeólita. O possível concluir que os poros

apresentam uma distribuição irregular, em forma e tamanho, mas são fundamentais para a adsorção, principalmente nas interações de troca iônica, promovendo uma remoção seletiva das moléculas adsorvidas, como a metformina. Também é possível observar alguns filamentos, atribuídos a minerais secundários ou à precipitação de sais que, frequentemente, estão presentes em zeólitas naturais (Mumton, 1999). Esta figura confirma a heterogeneidade estrutural da clinoptilolita, já retratada na literatura, onde os poros e sítios ativos são considerados essenciais para o desempenho adsorptivo, especialmente em sistemas de leito fixo (Wang e Peng, 2010). Estudos, como de Silva et al. (2012) também observaram superfícies porosas e tamanhos e formatos semelhantes para este mesmo tipo de zeólita, com poros e sítios ativos que favorecem a retenção de íons e moléculas orgânicas, como os fármacos.

Também foi avaliado a morfologia após o processo adsorptivo, tendo por objetivo demonstrar como o material se alterou a partir da remoção do adsorbato, e como sua estrutura física interage com a molécula de metformina. Na figura 7c o material foi ampliado 240 vezes, enquanto na figura 7d esta mesma partícula, sob as mesmas condições de adsorção, foi ampliada 6000 vezes. Essas imagens, obtidas após a adsorção, evidenciam mudanças significativas na morfologia superfície da zeólita natural, confirmando a interação e retenção do fármaco pelo material. Na imagem c é possível observar uma superfície menos porosa, indicando que poros previamente disponíveis foram preenchidos. Apenas pequenos poros permanecem visíveis, sugerindo que os sítios ativos mais acessíveis foram preenchidos. A imagem ampliada 6000 vezes corrobora essa conclusão, já que também é possível observar a predominância dos filamentos cristalinos, sem a presença de poros disponíveis, o que demonstra que os microporos e mesoporos foram preenchidos pela metformina. Esse resultado está de acordo com o observado na literatura, que mostra que durante a adsorção em zeólitas naturais, as moléculas orgânicas, como os fármacos, tendem a ocupar os sítios ativos e poros na superfície do material, resultando na modificação da estrutura morfológica (Cabrera-Lafaurie et al., 2014).

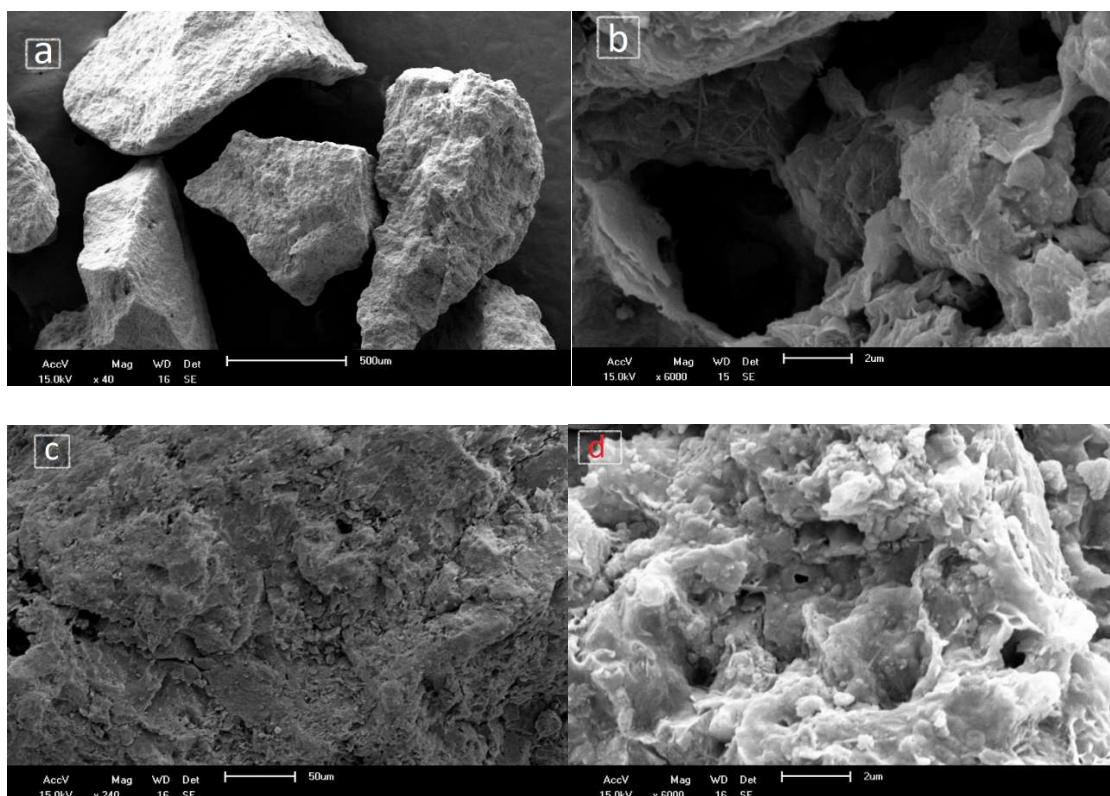


Figura 7- Imagem em microscopia eletrônica de varredura da zeólita antes (a;b) e depois (c;d) da adsorção.

Todas essas análises contribuem para o entendimento que a zeólita natural empregada no sistema em leito fixo é eficiente para a remoção da metformina, evidenciado pelo preenchimento dos poros visíveis. Como dito, análises morfológicas são essenciais para avaliação do material, já que os poros e sítios ativos contribuem para o caráter específico da adsorção química, a partir de troca iônica, já que apenas parte da partícula do adsorbato é atraída pela superfície do adsorvente, logo, essa análise é de suma importância, e a partir desses resultados a eficiência da zeólita na remoção da metformina é evidenciada.

5.2. Ensaios de adsorção

O estudo da adsorção em leito fixo se baseia principalmente na avaliação da curva de ruptura. Nesta sessão serão apresentadas as curvas de ruptura e os pontos de saturação do material no processo.

5.2.1. Efeito da vazão

Experimentos realizados em estudos, como no de Hethnawi et al. (2020), usando o processo de adsorção em leito fixo para remoção de metformina, demonstram que o aumento da vazão afeta de forma evidente o processo adsorptivo, modificando a forma da curva de ruptura e os seus parâmetros.

Como já descrito em sessões anteriores, o efeito da vazão no processo de adsorção em leito fixo foi avaliado estudando três valores distintos: 2, 4 e 6 mL.min⁻¹. As curvas de ruptura, que demonstram a eficiência e o processo dinâmico do processo, estão presentes na figura 8.

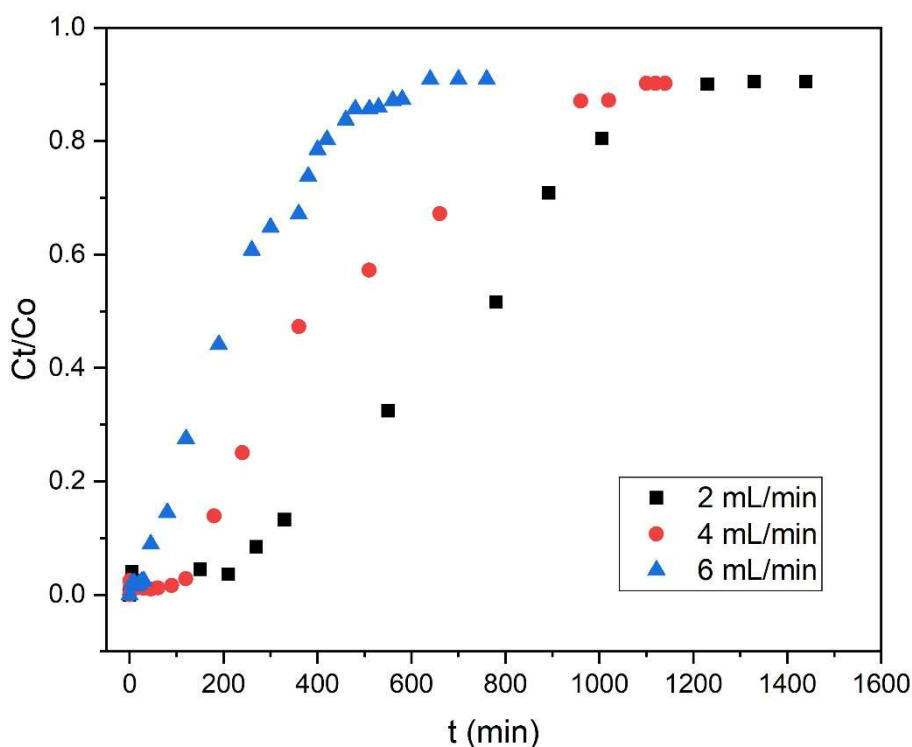


Figura 8 - Curva de ruptura obtida em diferentes vazões para remoção de MF em leito fixo ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $m_{\text{ads}} = 5\text{ g}$, $C_0 = 40\text{ mg.L}^{-1}$ e $\text{pH } 7$).

Na figura 8 foi observado que, com o aumento da vazão houve uma redução no tempo de saturação, bem como uma redução na porcentagem de remoção do contaminante. Porém, um comportamento semelhante nas três análises foi observado para o tempo de ruptura, no ponto inicial do processo, portanto, pode-se concluir que o aumento da vazão não altera o ponto de ruptura

do material. Isso se deve aos sítios estarem plenamente disponíveis para a remoção do adsorvato.

Com relação ao tempo de saturação e porcentagem de remoção, pode-se apontar como fator para as diferentes observações a partir da diminuição do tempo de residência das moléculas do contaminante em contato com o adsorvente, pois a zona de transferência de massa é formada mais rapidamente. E, por consequência de um tempo de saturação menor, a porcentagem de remoção também se torna inferior, devido à uma maior porcentagem de contaminante não tratado. O tempo de contato também sofre uma redução em processo a maiores vazões. A tabela abaixo trás o tempo de saturação (t_s), o tempo de ruptura (t_b), a porcentagem de remoção, pela Equação 2, e a capacidade adsortiva (q_e), calculada a partir da Equação 1, obtida para cada vazão.

Tabela 6 - Dados obtidos no ensaio de vazão para remoção de MF.

Vazão (mL.min ⁻¹)	t_s (min)	t_b (min)	q_e (mg.g ⁻¹)	Remoção (%)
2	1440	228,2	12,41	51,3
4	1100	132,2	16,50	45,2
6	640	35,8	13,00	36,3

Apesar de uma maior eficiência em termos de remoção e tempo de vida útil ter sido avaliada na vazão de 2 mL.min⁻¹ percebe-se que a capacidade adsortiva não seguiu o mesmo padrão, já que foi na vazão intermediária que o maior valor foi encontrado, logo, um uso mais eficiente do adsorvente pode ser avaliado nesse fluxo. Isso se deve a haver um equilíbrio entre um tempo de contato excessivo (em altas vazões), que saturam os sítios ativos com maior intensidade, aumentando as interações superficiais, e um contato mais lento (em baixas vazões), o que naturalmente limita a eficiência da adsorção. Portanto, nessa vazão há um tempo suficiente para interação com o adsorbato sem que a saturação dos sítios ativos ocorra prematuramente. Apesar de ir contra os demais dados, esse valor está de acordo com a literatura, Mehta et. al. (2005), estudando a influência da vazão em colunas de leito fixo, teve a capacidade adsortiva máxima em vazão intermediária, com um desempenho melhor em termos de remoção em vazões inferiores.

O comportamento observado neste trabalho está de acordo com os trabalhos semelhantes na literatura, como de Zhu et al. (2013) e mostra que melhores resultados são obtidos quando trabalhado com baixas vazões, portanto, para este referente estudo, a vazão ótima observada foi de 2 mL.min⁻¹, sendo este resultado mantido para os próximos experimentos.

5.2.2. Efeito da massa de adsorvente (altura de leito)

A capacidade adsortiva de reter as moléculas do contaminante é diretamente relacionada à quantidade de adsorvente utilizado no processo. Neste estudo foram avaliadas três alturas de leito: 7,5, 10,5 e 12 cm sobre as mesmas condições operacionais. Na figura 9 o efeito dinâmico foi demonstrado a partir da curva de ruptura.

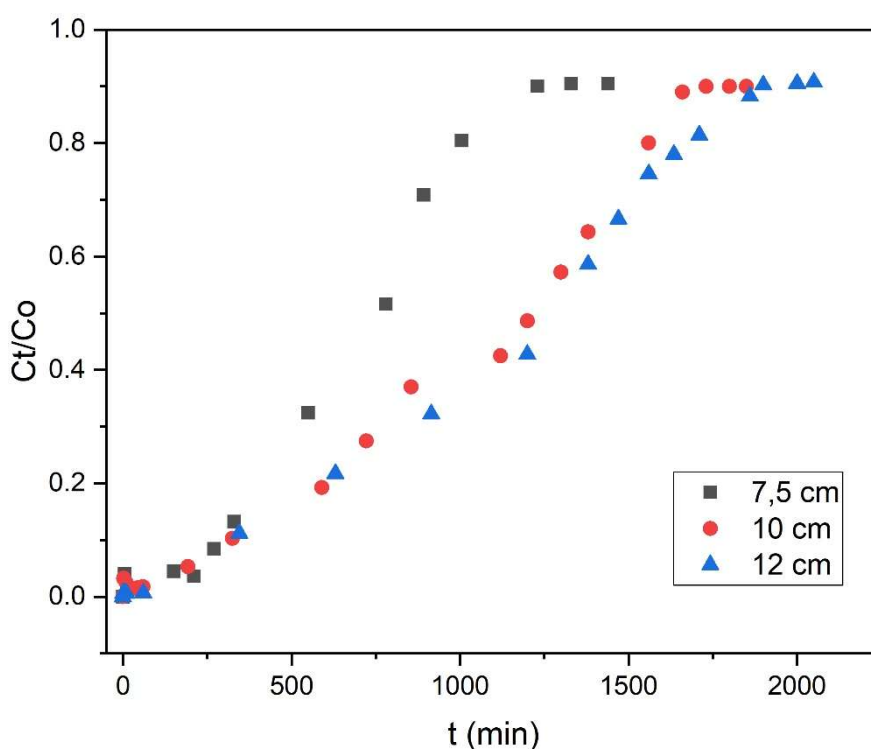


Figura 9 - Curva de ruptura obtida em diferentes alturas de leito para remoção de MF em leito fixo ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $Q = 2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $C_0 = 40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $\text{pH } 7$).

Os resultados de tempo de saturação para altura de leito de 7,5, 10 e 12 cm foram de 1230, 1730 e 1900 min, respectivamente. Portanto, como descrito neste trabalho, com o aumento da massa de adsorvente no leito da coluna o

desempenho da mesma aumenta, fornecendo maior tempo de saturação. Este comportamento é observado devido ao maior número de sítios ativos disponíveis. A tabela abaixo mostra os valores obtidos para tempo de saturação, tempo de ruptura, capacidade adsorptiva e porcentagem de remoção para cada um dos ensaios.

Tabela 7 - Resultados para ensaio de altura de leito para remoção de MF.

Altura de leito (cm)	t_s (min)	t_b (min)	q_e (mg.g ⁻¹)	Remoção (%)
7,5 (5 g zeólita)	1230	228,2	12,41	51,3
10 (7 g de zeólita)	1730	182,2	12,49	59,1
12 (8 g de zeólita)	1900	177,8	11,75	57,3

Além deste ponto, o aumento na altura de leito também aumenta o tempo de residência e contato das moléculas de adsorvato com o material adsorvente, devido à maior disponibilidade de empacotamento no leito. Em alguns estudos, como de Wang et al. (2008), a elevação da altura de leito acarretou em aumento do tempo de saturação e capacidade adsorptiva, porém, neste trabalho observou-se valores parecidos para a capacidade adsorptiva, enquanto que a porcentagem de remoção teve ser valor máximo na altura intermediária, devido à uma altura de leito excessiva mudanças no fluxo podem ter ocorrido, devido à mecanismos de pressão ou um empacotamento não uniforme ao longo da coluna, o que levou em uma distribuição desigual do fluxo, o que limitou o processo adsorptivo. A eficiência máxima observada em alturas intermediárias pode estar relacionada ao um equilíbrio entre a quantidade de zeólita e o tempo de contato necessário para o processo adsorptivo, sem que ocorram efeitos de caminhos preferenciais ou baixa disponibilidade de sítios ativos. Apesar dessas conclusões, um maior tempo útil de processo (ou tempo de saturação) foi obtido ao empacotar uma maior quantidade de material, sendo mantido esse parâmetro para os próximos experimentos.

5.2.3. Efeito da concentração inicial de metformina

O efeito da concentração inicial de metformina foi avaliado a partir da curva de ruptura da figura 10. Foram obtidas três curvas distintas a partir de diferentes concentrações iniciais de adsorbato, 20, 30 e 40 mg/L com vazão

constante de 2 ml/min, 8 g de zeólita e pH natural, de acordo com resultados ótimos obtidos em ensaios anteriores. O aumento da concentração inicial resulta em um maior volume de contaminante a ser tratado, porém, a curva de ruptura mostra que em menores concentrações iniciais de adsorbato a curva torna-se maior, obtendo maior tempo de saturação e por consequência maior porcentagem de remoção.

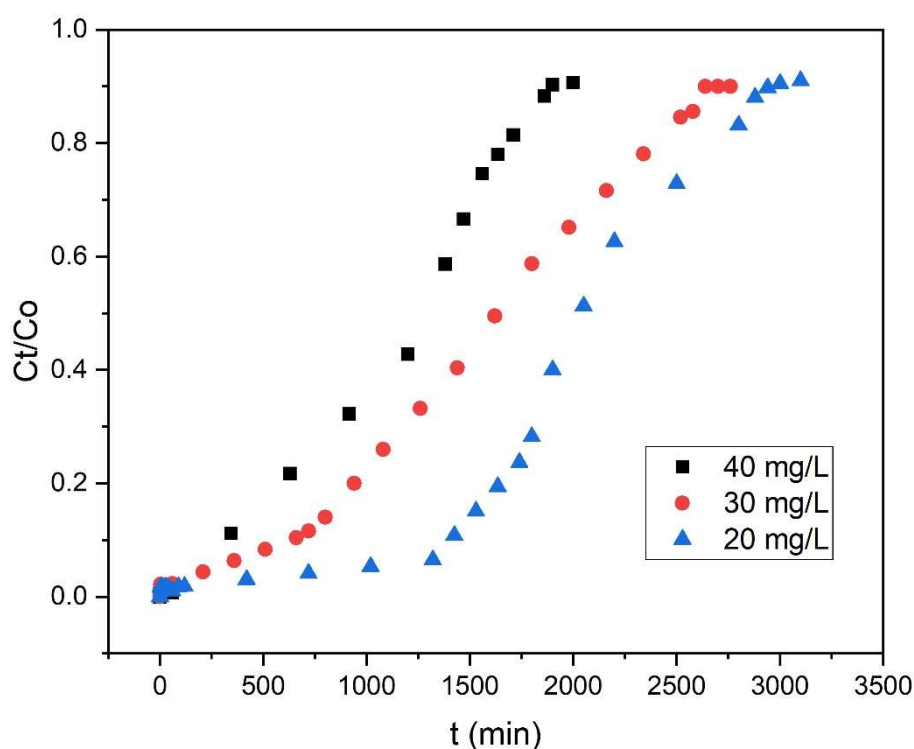


Figura 10 - Curva de ruptura obtida em diferentes concentrações de adsorbato para remoção de MF em leito fixo ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $Q = 2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $m_{\text{ads}} = 8\text{ g}$ e pH 7).

A partir da curva de ruptura pode-se observar que no ensaio de concentração houve uma diferença mais acentuada entre os parâmetros avaliados logo após a ruptura do material. Além disso, os resultados para tempo de saturação foram 3000 min para a menor concentração avaliada, de 20 mg/L, para a concentração intermediária de 30 mg/L foi obtido um tempo de saturação de 2640 min, e na maior concentração avaliada foi obtido um resultado de 1900 min. A tabela abaixo demonstra os dados obtidos a partir do ensaio de concentração.

Tabela 8 - Resultados para ensaio de concentração para remoção de MF.

Concentração (mg.L ⁻¹)	t _s (min)	t _b (min)	q _e (mg.g ⁻¹)	Remoção (%)
20	3000	934,1	10,39	67,0
30	2640	258,4	12,17	58,8
40	1900	177,8	11,70	58,5

O efeito da concentração inicial do adsorbato no processo de adsorção em leito fixo é de suma importância na avaliação da eficiência do processo, pois diz respeito à capacidade do material em suportar diferentes carga de contaminante. A diminuição do tempo de saturação com o aumento da concentração inicial deve-se a maior taxa de ocupação dos sítios ativos disponíveis no leito, já que há uma maior quantidade de molécula adsorvida (Rao e Rehman, 2010). Em altas concentrações o gradiente de concentração entre a fase líquida e a superfície do adsorvente é maior, promovendo maior interação entre os componentes, mas esgotando rapidamente a capacidade do leito. Já em menores concentrações a ocupação é gradual e eficiente dos sítios ativos, o que acarreta em um aumento do tempo de saturação e da vida útil do material no leito.

Estudos, como de Mohammed et al. (2020), corroboram com o apresentado neste trabalho, onde maior porcentagem de remoção é registrada em baixas concentrações, este comportamento foi observado em diversos sistemas de adsorção, com componentes orgânicos e farmacêuticos.

5.2.4. Efeito do pH da solução de contaminante

O pH é um dos parâmetros mais importantes ao avaliar a adsorção em leito fixo, pois está relacionado diretamente com a natureza do adsorbato, a natureza e estrutura química do adsorvente e da interação entre ambos sendo, portanto, um parâmetro importante para avaliar a eficiência do adsorvente na classe específica de adsorbato. A metformina, a partir de dados calculados pelo *Chemicalize software* apresenta dois valores distintos de pKa, -1.55 e 12.3. Estudos mostram que em valores de pH superiores ao valor de pKa, 12.3, uma alta capacidade de tampão foi obtida, convertendo a metformina para uma forma não-protônica, que tem baixa capacidade de interagir com os sítios ativos.

Portanto, é possível concluir que em valores de pH menores que 12 os resultados para adsorção são mais favoráveis. Ademais, valores de pH mais básicos promovem uma alteração na estrutura química do adsorvente devido à presença de grupos hidroxilas na solução de metformina.

O ensaio de pH foi realizado a partir de três valores distintos: pH 5, 7 e 9. A figura 11 representa a curva de ruptura obtida a partir deste experimento. Pode-se observar que em pH básico (pH 9) a curva de ruptura foi curta, enquanto em pH neutro e ácido o resultado foi mais efetivo em termos de tempo de saturação e porcentagem de remoção.

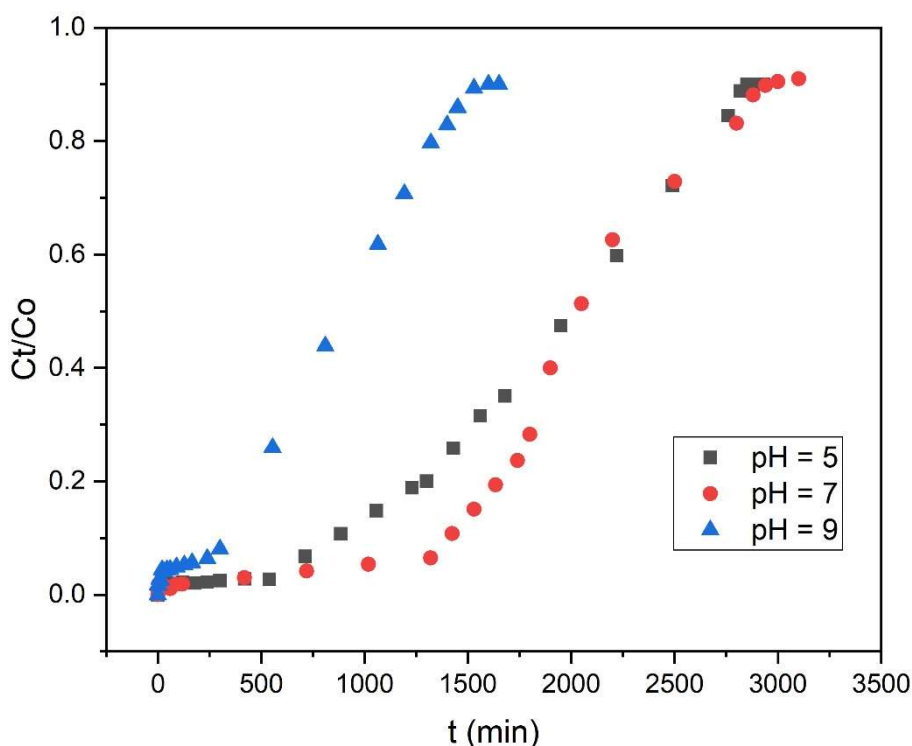


Figura 11 - Curva de ruptura obtida em diferentes concentrações de adsorbato para remoção de MF em leito fixo ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $Q = 2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $C_0 = 20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $m_{\text{ads}} = 8\text{ g}$).

A tabela abaixo mostra os valores obtidos a partir do ensaio de pH, com o tempo de saturação, tempo de ruptura, capacidade adsortiva e porcentagem de remoção.

Tabela 9 - Resultados para ensaio de pH para remoção de MF.				
pH	t_s (min)	t_b (min)	q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Remoção (%)

5	3000	638,2	9,63	65,7
7	2850	934,1	10,38	67,0
9	1600	100,0	4,50	54,6

O estudo realizado por Hetnawi et al. (2020), onde metformina foi removida em leito fixo com uso de aluminossilicato, apresentou resultado mais favorável em pH básicos, portanto, o resultado deste trabalho não está de acordo com o observado na remoção do mesmo contaminante com diferente material. Esse comportamento pode ser explicado devido à zeólita apresentar mais intensidade interativa em pH neutro em comparação com pH a cima de 9, como observado no potencial zeta. Porém, análises mais precisas do contaminante e suas formas protonadas e não-protonadas são necessárias para avaliar com maior eficiência a influência do pH. Neste ensaio o tempo de saturação aumentou de 1600 min para 3000 min ao diminuir o pH de 9 para 7.

Este resultado está de acordo com o exposto no trabalho de Cusioli et al. (2020), que ao avaliar a remoção de metformina a partir da adsorção com adsorventes de baixo custo, a partir de resíduos da *Moringa oleifera*, constatou que o pH 7 apresenta melhor resultado em termos de capacidade adsortiva. Esse comportamento pode ser explicado pela interação entre a carga superficial da zeólita e os grupamentos do adsorbato em diferentes pH. A metformina em pH 7 é predominantemente catiônica, e devido ao exposto no potencial zeta, valores mais negativos de potencial foi encontrado na proximidade de pH neutro para o material adsorvente, promovendo uma interação eletrostática mais intensificada (Ma et al., 2021). Em pH alcalino pode levar à formação e espécies neutras ou menos catiônicas para este fármaco, como descrito por Tran et al. (2020), diminuindo a eficiência do processo adsortivo. Esses resultados mostram que o pH influencia diretamente o equilíbrio das forças eletrostáticas do sistema, bem como a interação adsorvente-adsorbato, sendo pH ácido e neutro os mais favoráveis para remoção de metformina em leito fixo, enquanto pH alcalino apresenta resultados inferiores, principalmente em termos de capacidade adsortiva.

5.3. Modelagem matemática

A modelagem matemática é uma ferramenta importante na avaliação de estudos científicos, principalmente na adsorção em leito fixo, já que ajuda a compreender e prever o comportamento de um determinado sistema. Por meio da aplicação de modelos empíricos e teóricos, como os de Thomas, Yoon-Nelson e Yan, é possível relacionar os dados experimentais com os descritos na teoria, feitos a partir de suposições analíticas da cinética do processo. A partir da análise desses modelos é possível descrever a capacidade adsorptiva do material (q_e) e as constantes cinéticas, além de avaliar a validação do modelo através do coeficiente de determinação estatístico (R^2), o que permite descrever a confiabilidade dos dados experimentais (Gupta et al., 2019). Além disso, a partir da modelagem e da avaliação destes parâmetros, é possível otimizar o processo, facilitando o *scale-up*, e usos mais eficientes de material.

Neste estudo, a modelagem matemática tem por objetivo prever o comportamento e desempenho da zeólita natural na adsorção de metformina em leito fixo, podendo inclusive avaliar o comportamento fenomenológico do processo, já que os modelos se aproximam de considerações acerca dos mecanismos de transferência de massa e difusão. Como auxílio de *softwares* que permitem estudos matemáticos os dados experimentais foram ajustados aos modelos, permitindo obter o erro em relação aos valores teóricos. A modelagem foi aplicada a todos os ensaios experimentais, com todas as condições estudadas, a fim de avaliar como os modelos propostos se adequam aos estudos em diferentes parâmetros experimentais.

A equação de Thomas (Eq. 3), Yoon-Nelson (Eq. 4) e Yan (Eq. 5) estão descritas abaixo.

$$\frac{C_0}{C_t} = 1 + \exp \left(\frac{k_{Th} * q_{exp} * m}{Q} - k_{Th} * C_0 * t \right) \quad (\text{Eq. 3})$$

$$\frac{C_0}{C_t} = 1 + \exp (k_{YN} * t_{50\%} - k_{YN} * t) \quad (\text{Eq. 4})$$

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{(C_0 * Q * \frac{t}{q_{exp} * m})^\beta}{1 + (C_0 * Q * \frac{t}{q_{exp} * m})^\beta} \quad (\text{Eq. 5})$$

Onde k_{Th} é a constante do modelo de Thomas ($\text{mL.mg}^{-1}\text{min}^{-1}$), q_{exp} é a capacidade adsorptiva no equilíbrio a partir do modelo (mg.g^{-1}), m a massa de adsorvente no leito (g), Q a vazão (mL.min^{-1}), C_0 e C_t as concentrações iniciais e em um determinado tempo de leitura respectivamente (mg.L^{-1}), k_{YN} é a constante do modelo de Yoon-Nelson (min^{-1}), $t_{50\%}$ é tempo necessário para que 50% do material sature, enquanto β é o parâmetro de Yan (adimensional).

A partir dessas equações os dados foram ajustados por regressão não linear utilizando o *software Origin 2018*, empregando um pacote matemático já configurado para esse tipo de análise, com as constantes e os parâmetros de cada equação. Esse procedimento permitiu a obtenção dos parâmetros cinéticos e da capacidade adsorptiva do sistema, além de fornecer o coeficiente de determinação (R^2), que indicam a qualidade do ajuste e dos dados experimentais.

Nessa seção, são apresentados os gráficos obtidos a partir dos ajustes dos dados experimentais aos modelos matemáticos de Thomas, Yoon-Nelson e Yan. Os gráficos mostram a comparação entre os valores experimentais e os valores de cada modelo permitindo avaliar o ajuste de cada equação para descrever a adsorção em leito fixo para remoção de metformina. Nas figuras abaixo os gráficos com os modelos são descritos.

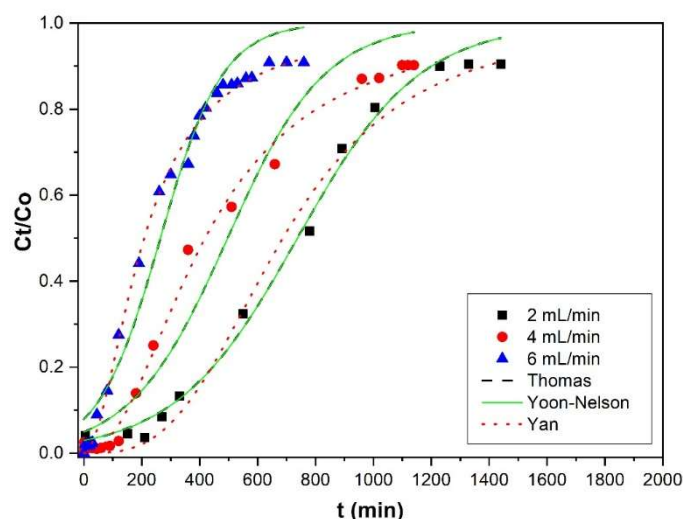


Figura 12 - Ajuste dos modelos para os dados experimentais de ensaio de vazão.

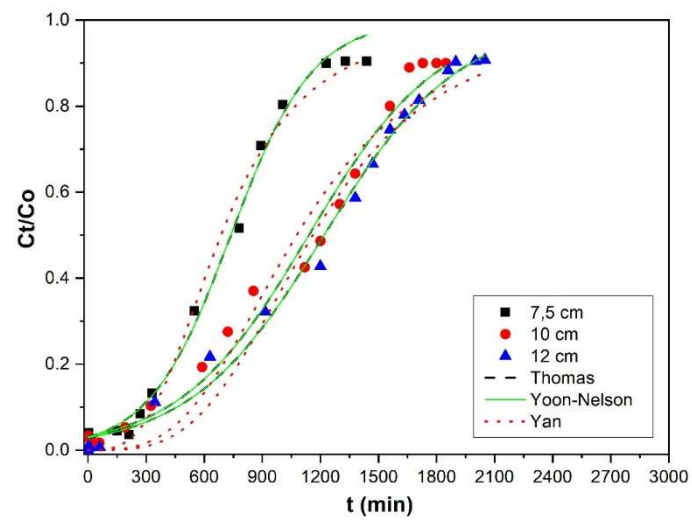


Figura 13 - Ajuste dos modelos para os dados experimentais de ensaio de altura de leito.

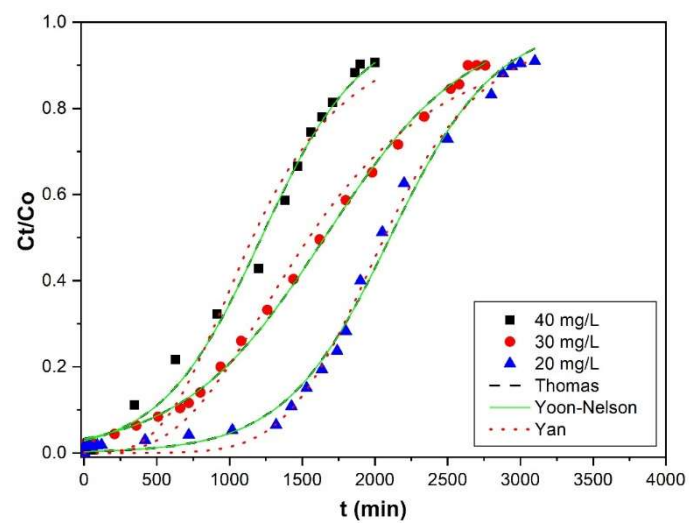


Figura 14 - Ajuste dos modelos para os dados experimentais de ensaio de concentração.

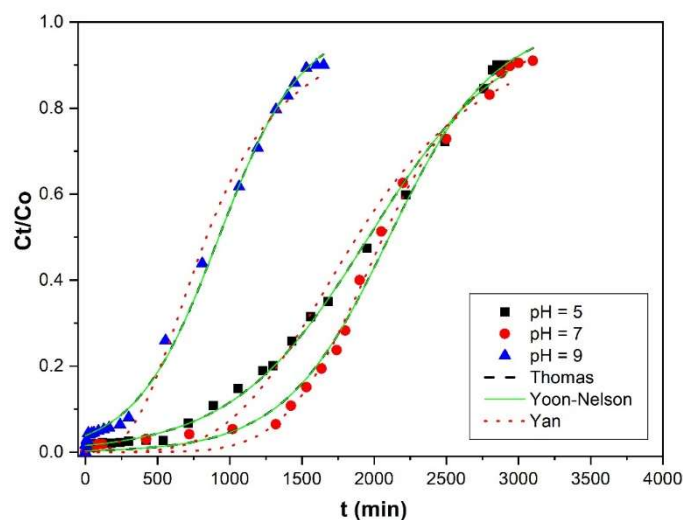


Figura 15 - Ajuste dos modelos para os dados experimentais de ensaio de pH.

Os gráficos apresentados permitem visualizar o ajuste dos modelos matemáticos aos dados experimentais, evidenciando a qualidade da modelagem e a validade dos ensaios, a partir da proximidade entre os valores teóricos e os observados. Com base nesses resultados, a próxima seção traz a apresentação das tabelas contendo os parâmetros calculados para cada modelo, bem como os valores de erro experimental (e do modelo), fornecendo uma análise quantitativa mais detalhada.

Tabela 10 - Dados teóricos a partir do modelo de Thomas.

Modelo de Thomas					
Parâmetro					
Q (mL.min ⁻¹)	kTH	qe (mg.g ⁻¹) (experimental)	qe (mg.g ⁻¹) (teórico)	R ²	Erro (%)
2	1,13E-04	12,41	12,39	0,993	0,1733
4	1,49E-04	16,50	15,88	0,968	3,7604
6	2,36E-04	13,00	12,45	0,968	4,2733

h_{leito} (cm)	kTH	q_e (mg.g ⁻¹) (experimental)	q_e (mg.g ⁻¹) (teórico)	R ²	Erro (%)
7,5	1,13E-04	12,41	12,39	0,993	0,1733
10,0	7,51E-05	12,49	13,02	0,968	4,2582
12,0	7,23E-05	11,75	12,19	0,968	3,7103
C ₀ (mg.L ⁻¹)	kTH	q_e (mg.g ⁻¹) (experimental)	q_e (mg.g ⁻¹) (teórico)	R ²	Erro (%)
20	1,34E-04	10,38	10,52	0,995	1,2936
30	6,82E-05	12,17	12,40	0,998	1,8947
40	7,26E-05	11,71	12,18	0,993	4,0457
pH	kTH	q_e (mg.g ⁻¹) (experimental)	q_e (mg.g ⁻¹) (teórico)	R ²	Erro (%)
5	1,06E-04	9,63	9,81	0,998	1,8639
7	1,37E-04	10,39	10,52	0,995	1,2936
9	1,74E-04	4,50	4,62	0,997	2,5561

Tabela 11 - Dados teóricos a partir do modelo de Yoon-Nelson.

Modelo de Yoon-Nelson

Parâmetro

Q (mL.min ⁻¹)	kYN	t _{50%} (min) (experimental)	t _{50%} (min) (teórico)	R ²	Erro (%)
---------------------------	-----	--	-------------------------------------	----------------	----------

2	4,74E-03	764,38	737,49	0,993	3,5179
4	5,97E-03	400,75	496,07	0,968	23,7854
6	9,29E-03	214,29	264,13	0,968	23,2582
h_{leito} (cm)	kYN	$t_{50\%}$ (min) (experimental)	$t_{50\%}$ (min) (teórico)	R ²	Erro (%)
7,5	4,74E-03	764,38	737,49	0,993	3,5179
10,0	3,00E-03	1215,99	1139,60	0,988	6,2821
12,0	2,89E-03	1282,12	1218,72	0,994	4,9449
C_0 (mg.L ⁻¹)	kYN	$t_{50\%}$ (min) (experimental)	$t_{50\%}$ (min) (teórico)	R ²	Erro (%)
20	2,75E-03	2032,83	2103,83	0,995	3,4927
30	2,05E-03	1629,16	1653,56	0,998	1,4977
40	2,90E-03	1282,12	1218,45	0,993	4,9660
pH	kYN	$t_{50\%}$ (min) (experimental)	$t_{50\%}$ (min) (teórico)	R ²	Erro (%)
5	2,12E-03	2006,38	1961,32	0,998	2,2458
7	2,75E-03	2032,83	2103,83	0,995	3,4927
9	3,48E-03	897,13	924,37	0,997	3,0363

Tabela 12 - Dados teóricos a partir do modelo de Yan.

Modelo de Yan

Parâmetro

Q (mL.min ⁻¹)	β	q _e (mg.g ⁻¹) (experimental)	q _e (mg.g ⁻¹) (teórico)	R ²	Erro (%)
2	3,13	12,41	11,54	0,974	7,0217
4	2,12	16,50	13,39	0,991	18,8508
6	1,87	13,01	9,81	0,999	24,5720
h _{leito} (cm)	β	q _e (mg.g ⁻¹) (experimental)	q _e (mg.g ⁻¹) (teórico)	R ²	Erro (%)
7,5	3,13	12,41	11,55	0,993	6,9412
10,0	3,19	12,49	12,31	0,988	1,4272
12,0	3,46	11,75	11,61	0,994	1,2243
C ₀ (mg.L ⁻¹)	β	q _e (mg.g ⁻¹) (experimental)	q _e (mg.g ⁻¹) (teórico)	R ²	Erro (%)
20	5,88	10,39	10,32	0,996	0,6321
30	3,11	12,17	11,60	0,991	4,6791
40	3,39	11,71	11,59	0,980	0,9943
pH	β	q _e (mg.g ⁻¹) (experimental)	q _e (mg.g ⁻¹) (teórico)	R ²	Erro (%)
5	4,01	9,63	9,40	0,988	2,3934
7	5,88	10,39	10,32	0,996	0,6321
9	2,92	4,50	4,19	0,991	6,9891

A partir das tabelas é possível observar que os modelos analisados demonstram um excelente ajuste aos dados experimentais, com valores para

coeficiente de determinação (R^2) sempre próximos de 0,99, confirmando a aplicabilidade das equações para descrição da adsorção em leito fixo. Porém, ao considerar os erros entre os valores teóricos e experimentais, pode-se constatar diferença no desempenho de cada modelo em função das condições operacionais. O modelo de Thomas apresentou os menores erros em todas as condições experimentais, indicando que sua formulação descreve mais adequadamente os mecanismos de adsorção, o que está em concordância com estudos prévios sobre adsorção em leito fixo utilizando zeólitas (Wang et al., 2020).

O modelo de Yoon-Nelson e Yan apresentaram maior sensibilidade à vazão, conforme ilustrado nas tabelas referentes a esses modelos, podendo observar um erro a cima de 20% em altas vazões, um valor considerado acima do aceitável para um ajuste confiável. Este comportamento deve-se as suposições do modelo, que avaliam uma cinética de adsorção simplificada, sem considerar explicitamente fenômenos como resistência à transferência de massa e possíveis variações nos mecanismos adsorptivos (Khosravi et al., 2019). Porém, nos demais ensaios, onde a vazão foi mantida baixa, em $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, esses dois modelos tiveram ajustes equivalentes, ou até superiores, ao de Thomas, demonstrando que ao avaliar a adsorção com maior tempo de contato essas equações se tornam mais aplicáveis, o que já foi estudado em estudos de remoção de fármacos com zeólita a partir da adsorção (Ghaedi et al., 2018).

Esses resultados destacam a importância de considerar as condições operacionais ao determinar o modelo matemático que melhor descreve a adsorção em leito fixo. Embora o modelo de Thomas tenha provado ser o mais preciso em termos gerais, os modelos de Yoon-Nelson e Yan ainda podem ser úteis sob condições específicas, especialmente em baixas vazões. Essa análise destaca a necessidade de prever os dados a partir de ajustes matemáticos, garantindo estudos verossímeis e análises eficientes em todas seções de estudo.

É importante destacar que, na modelagem matemática de processos de adsorção, os dados experimentais devem se ajustar ao modelo adequado para representar o fenômeno em estudo. Caso um modelo apresente discrepâncias significativas em relação aos valores experimentais, isso pode indicar não

apenas limitações do modelo em relação às condições operacionais, mas também possíveis incertezas nos dados experimentais. A ausência de duplicatas pode dificultar uma análise mais robusta do ajuste, uma vez que não permite quantificar a variabilidade dos dados através de desvios padrão. Apesar de ajustes precisos, como descritos nas tabelas, os dados experimentais podem se aproximar mais do modelo ao minimizar possíveis erros experimentais a partir de duplicatas ou triplicatas, análise que devem ser realizadas em futuros estudos.

6. CONCLUSÕES

A adsorção é um dos métodos mais utilizados em estudos para remoção de contaminante emergentes, principalmente para compostos orgânicos e tem demonstrado sua eficiência em várias classes de micropoluentes. O tratamento para remoção de fármacos é essencial para controle ambiental e equilíbrio do ecossistema, mas o aumento do uso e fabricação de medicamentos, impulsionados pelo crescimento populacional e da indústria farmacêutica torna esse controle ainda mais desafiador, visto isto, técnicas mais eficientes e específicas são necessárias.

A zeólita natural demonstrou ser um adsorvente eficiente para remoção efetiva do fármaco metformina, um dos mais prescritos do mundo, apresentando alta vida útil em experimentos em modo de operação contínuo e alta eficiência para remoção dessa classe de contaminante.

A partir dos estudos realizados em ensaio em leito fixo pode-se concluir que os parâmetros como vazão, concentração inicial de adsorbato, altura de leito (massa de adsorvente) e pH afetam a adsorção em sua eficiência, tempo de saturação e tempo de ruptura do material. A porcentagem de remoção máxima foi obtida em pH neutro, vazão $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ (baixas vazões), concentração inicial de MF de $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (baixas concentrações) e altura de leito de 12 cm, ou 8 g de zeólita, (elevada altura de leito), com valor de remoção de 67%, com capacidade adsorptiva nessas condições de $10,38 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Esses resultados destacam a eficiência da zeólita, mesmo sem nenhuma metodologia de funcionalização, na remoção da metformina em sistemas de leito fixo, sendo ajustada por modelos matemáticos que demonstram a confiabilidade do estudo.

7. REFERÊNCIAS

- AITKEN, M. et al. **Medicines use and spending shifts: a review of the use of medicines in the US in 2014**. IMS Institute for Healthcare Informatics, 2015.
- Al-Degs, Y., Khraisheh, M., Allen, S., & Ahmad, M. (2008). ***Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent***. Water Research, 42(1-2), 279-287.
- Aston, P. J., et al. (2009). **Acid-base chemistry of metformin: Protonation equilibria and pKa values**. European Journal of Pharmaceutical Sciences, 37(1), 16-21. DOI: 10.1016/j.ejps.2009.02.011.
- Aston, P. J., et al. (2009). **Acid-base chemistry of metformin: Protonation equilibria and pKa values**. European Journal of Pharmaceutical Sciences, 37(1), 16-21. DOI: 10.1016/j.ejps.2009.02.011.
- Auerbach, S. M., Carrado, K. A., & Dutta, P. K. (2003). ***Handbook of Zeolite Science and Technology***. CRC Press.
- Benstoem F., Nahrstedt A., Knopp M. B. G., et al., **Performance of granular activated carbon to remove micropollutants from municipal wastewater—A meta-analysis of pilot- and large-scale studies**, Chemosphere, Volume 185, 2017.
- Bila, D. M., Dezotti M. **Fármacos no meio ambiente**. Quim. Nova, Vol. 26, No. 4, 523-530, 2003.
- Briones, R.M., Sarmah, A.K., Padhye, L.P., 2016. **A global perspective on the use, occurrence, fate and effects of anti-diabetic drug metformin in natural and engineered ecosystems**. Environment. Pollution. 219, 1007–1020.
- CABRERA-LAFAURIE, Wilman A.; ROMÁN, Félix R.; HERNÁNDEZ-MALDONADO, Arturo J. **Removal of salicylic acid and carbamazepine from aqueous solution with Y-zeolites modified with extraframework**

transition metal and surfactant cations: Equilibrium and fixed-bed adsorption. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 2, n. 2, p. 899-906, 2014. ISSN 2213-3437. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.02.008>.

CHAVES, Juliane Ribeiro das et al. Investigação de cafeína, genfibrozila, bezafibrato, metformina, prometazina e loratadina em águas de sistema de abastecimento público. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 26, n. 6, p. 1143-1154, nov./dez. 2021. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/esa/a/jx4YrL7mygZTFg8LWSXFYkK/>. Acesso em: 2 fev. 2025.

Chellappan D.K., Sivam N.S., Teoh K.J., **Gene therapy and type 1 diabetes mellitus.** *Biomedicine & Pharmacotherapy*, Volume 108, 2018, Pages 1188-1200, ISSN 0753-3322, <https://doi.org/10.1016/j.biopha.2018.09.138>.

Chen, N., et al. (2007). **Zeolite beta: Synthesis, modification and properties.** *Microporous and Mesoporous Materials*, 105(1-2), 1-46. DOI: 10.1016/j.micromeso.2007.04.015.

Cho Y. Y., Kang M. J., Kim S. K., et al. **Protective Effect of Metformin Against Thyroid Cancer Development: A Population-Based Study in Korea.** 2018.

CLINICALC. *Metformin Hydrochloride.* Disponível em: <https://clincalc.com/DrugStats/Drugs/Metformin>. Acesso em: 04 abr. 2025.

Costa, C.; Nascimento, L. G.; Mesquita, A. P.; et al. **Zeolites synthesized from industrial residues for the removal of pharmaceuticals from aqueous solutions.** *Journal of Environmental Management*, v. 235, p. 325-334, 2019.

Cusioli, L. F., Quesada, H. B., Castro, A. L. B. P., et al. **Development of a new low-cost adsorbent functionalized with iron nanoparticles for removal of metformin from contaminated water.** *Chemosphere*, v. 247, 2020.

- Dar O., Aslam R., Pan D., et al. **Source, bioaccumulation, degradability and toxicity of triclosan in aquatic environments: A review**, Environmental Technology & Innovation, Volume 25, 2022, 102122, ISSN 2352-1864, <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.102122.e>
- FARAG, A. M. et al. **Synthesis, biological evaluation and DFT calculation of novel pyrazole and pyrimidine derivatives**. *Journal of Molecular Structure*, v. 1199, p. 127025, 2020. ISSN 0022-2860. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.127025>.
- Fent K, Weston AA, Caminada D. **Ecotoxicology of human pharmaceuticals [published correction appears in Aquat Toxicol. 2006 Jun 15;78(2):207].** *Aquat Toxicol.* 2006;76(2):122-159. doi:10.1016/j.aquatox.2005.09.009
- FERRI, Bruna Bruguer; WERNKE, Gessica; RESENDE, Jayana Freitas; RIBEIRO, Anna Carla; CUSIOLI, Luís Fernando; BERGAMASCO, Rosângela; VIEIRA, Marcelo Fernandes. **Natural zeolite as adsorbent for metformin removal from aqueous solutions: Adsorption and regeneration properties**. *Desalination and Water Treatment*, v. 320, 2024, p. 100602. ISSN 1944-3986. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100602>. Acesso em: 4 jan. 2025.
- Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). **Insights into the modeling of adsorption isotherm systems**. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2-10.
- Gaspar, A. T. F. S. **Bioadsorção de cromo em algas marinhas utilizando coluna extratora**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.
- Geankoplis, C. J. **Transport Processes and Separation Process Principles (Includes Unit Operations)** Fourth Edition. Prentice Hall, 2003.
- Gebhardt, Wilhelm and Horst Fr. Schröder. **Liquid chromatography-(tandem) mass spectrometry for the follow-up of the elimination of persistent pharmaceuticals during wastewater treatment applying biological**

wastewater treatment and advanced oxidation. Journal of chromatography. A 1160 1-2 (2007): 34-43.

GHAEDI, M. et al. **Adsorption of pharmaceutical drugs from aqueous solutions using natural zeolite: A review.** *Environmental Progress & Sustainable Energy*, v. 37, n. 7, p. 2620-2629, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/ep.12810>.

Gomes, Larissa. **Remoção de diclofenaco de Sódio em coluna adsortiva de leito fixo utilizando nanotubos de carbono funcionalizados por rota verde.** 2024.

GONG, Li et al. **Metformin pathways: pharmacokinetics and pharmacodynamics.** *Pharmacogenetics and genomics*, v. 22, n. 11, p. 820-827, 2012.

GUPTA, V. K. et al. **Adsorption of pharmaceutical drugs from aqueous solutions using natural zeolite: A review.** *Environmental Progress & Sustainable Energy*, v. 37, n. 7, p. 2620-2629, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/ep.12810>.

Gupta, V.K., Carrott, P.J.M., Ribeiro Carrott et al. **Low-cost adsorbents: growing approach to wastewater treatmentd a review.** *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 2009.

Han, D., Jiaqiang, E., Deng, Y., Chen, J., Leng, E., Liao, G., Zhao, X., Feng, C., Zhang, F., 2021. **A review of studies using hydrocarbon adsorption material for reducing hydrocarbon emissions from cold start of gasoline engine.** *Renew. Sustain. Energy Rev.* 135, 110079.

Hethnawi A., Alnajjar M, Manasrah A. D, et al. **Metformin Removal from Water Using Fixed-bed Column of Silica-Alumina Composite.** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 597, 2020.

Hoang, A.T., Le, V.V., Al-Tawaha, A.R, et al. **An absorption capacity investigation of new absorbent based on polyurethane foams and**

rice straw for oil spill cleanup. *Petrol. Sci. Technol.* 36 (5), 361e370, 2018.

Houtman C. J., Oostveen A. M., Brouwer A., et al. **Identification of Estrogenic Compounds in Fish Bile Using Bioassay-Directed Fractionation.** *Environmental Science & Technology* 2004 38 (23), 6415-6423 DOI: 10.1021/es049750p

Jacobs P., E.M. Flanigen, J. Jansen et al. **Introduction to Zeolite Science and Practice**, Elsevier, 2001.

Karimi-Maleh, H., Ayati, A., Davoodi et al. **Recent advances in using of chitosanbased adsorbents for removal of pharmaceutical contaminants: a review.** *J. Clean. Prod.* 125880. 2021.

KHOSRAVI, S. et al. **Removal of pharmaceutical pollutants from wastewater using zeolite-based adsorbents: A review.** *Environmental Science and Pollution Research*, v. 26, n. 5, p. 4958-4976, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04542-2>.

Kleinrock, M. **The use of medicines in the united states: review of 2011.** IMS Health, National Prescription Audit, 2011.

Knappe D., Campos A. R., **Effectiveness of high-silica zeolites for the adsorption of methyl tertiary-butyl ether from natural water**, *Water Sci. Tech. – Water Sup.* 5 (2005) 83–91.

Kong, D., Liang, B., Yun, H., Cheng, et al. **Cathodic degradation of antibiotics: Characterization and pathway analysis.** *Water Research*, 72, 281–292, 2015. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2015.01.025>

KUMAR, S.; NEGI, Y. S.; RANA, V. P.; et al. **Adsorption mechanisms and materials for removal of pharmaceuticals from aqueous environments.** *Journal of Molecular Liquids*, v. 310, p. 113185, 2020.

Kümmerer, K. **The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use--present knowledge and future challenges.** *Journal of*

environmental management vol. 90,8 (2009): 2354-66.
doi:10.1016/j.jenvman.2009.01.023

- Laak, T. T.; BAKEN, K. **The occurrence, fate and ecological and human health risks of metformin and guanylurea in the water cycle—a literature review**. KWR, Watercycle Research Institute, Nieuwegein, Netherlands, 2014.
- Lei M, Zhang L, Lei J, et al. **Overview of Emerging Contaminants and Associated Human Health Effects**. *Biomed Res Int*. 2015;2015:404796. doi:10.1155/2015/404796
- Lemus, J., Moya, C., Gilarranz, M. A et al. **Fixed-bed adsorption of ionic liquids onto activated carbon from aqueous phase**. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(6), 5347–5351, 2017. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.10.014>
- Leyva-Ramos, R., & Geankoplis, C. J. (1985). **Model simulation and analysis of surface diffusion of liquids in porous solids**. *Chemical Engineering Science*, 40(5), 799–807. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(85\)85032-6](https://doi.org/10.1016/0009-2509(85)85032-6)
- Li, B., Zhang, T. **Mass flows and removal of antibiotics in two municipal wastewater treatment plants**. *Chemosphere* 83, 1284–1289. 2021.
- Li, C., Dong, Y., Wu, D., et al. **Surfactant modified zeolite as adsorbent for removal of humic acid from water**. *Appl. Clay Sci.* 52 (4), 353e357, 2011.
- Li, X.; Wang, Y.; et al. **Enhanced adsorption of metformin in aqueous solutions using modified natural zeolites**. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 29, p. 145-156, 2022.
- Lofrano G., Libralato G., Meric S., et al. **Occurrence and potential risks of emerging contaminants in water**. University of Salerno, Itália. 2020.
- LOPES, W. S. et al. **Tratamento de resíduos industriais sólidos utilizando adsorção: visão geral e perspectivas**. *Anais do Congresso Nacional de Pesquisas em Ciências*, 2019.

- Ma, X., Zhou, Q., & Liu, J. (2021). ***pH-dependent adsorption behavior of pharmaceuticals on natural zeolite: Mechanistic insights and modeling analysis***. Journal of Hazardous Materials, 404, 124100. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.124100.
- MANSOURI, N.; RIKHTEGAR, N.; AHMAD PANAHI, H.; ATABI, F.; SHAHRATI, B. K. **Porosity, characterization and structural properties of natural zeolite - clinoptilolite - as adsorbent**. *Environmental Protection Engineering*, v. 39, p. 139–152, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.5277/EPE130111>.
- Mehta, P., Krishnamurthy, R., & Laxmi, V. (2005). ***Studies on the effects of flow rate and bed height on adsorption capacity in fixed bed columns***. Chemical Engineering Journal, 114(2-3), 191-196. DOI: 10.1016/j.cej.2005.07.007.
- Mezzelani M., Gorbi S., Regoli F., **Pharmaceuticals in the aquatic environments: Evidence of emerged threat and future challenges for marine organisms**. Marine Environmental Research, Volume 140, 2018, Pages 41-60, ISSN 0141-1136, <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2018.05.001>.
- Mohammad, A.; Ghafoori, M.; Khalid, S.; et al. **Efficient removal of metformin using modified zeolites in fixed-bed adsorption systems: Kinetic and equilibrium studies**. *Separation and Purification Technology*, v. 271, p. 118833, 2021.
- Mohammed, A., Kareem, A., & Hussain, R. (2020). ***Impact of initial concentration on the adsorption of pharmaceuticals onto natural zeolite in fixed bed systems***. Environmental Technology, 41(14), 1845-1855. DOI: 10.1080/09593330.2020.1744198.
- Monisha, R.S., Mani, R.L., Sivaprakash, B. et al. **Remediation and toxicity of endocrine disruptors: a review**. Environ Chem Lett 21, 1117–1139 (2023). <https://doi.org/10.1007/s10311-022-01455-4>.

Montagner C. C., Vidal C., Acayaba R. D., **CONTAMINANTES EMERGENTES EM MATRIZES AQUÁTICAS DO BRASIL: CENÁRIO ATUAL E ASPECTOS ANALÍTICOS, ECOTOXICOLÓGICOS E REGULATÓRIOS.**

Universidade Estadual de Campinas, 2017.

Moreira, S. A. **Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço de pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo.** 2008. 133f. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental) – Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.

Mumpton, F. A. (1999). ***La roca mágica: usos de las zeolitas en la agricultura y otros campos.*** Estudios Geológicos, 55(1-2), 91-112.

NABAIS, J. M. V. et al. **Adsorção de metformina em carvões activados preparados por carbonização hidrotermica seguida de activação.** *Livro de Resumos do I Congresso Luso-Extremadurense de Ciências e Tecnologia*, p. 182-183, 2017. Disponível em: <https://dspace.uevora.pt/rdpc/handle/10174/22171>.

NASCIMENTO, Bruna Figueirêdo do. **Adsorção de clonazepam, cloroquina, propranolol e metformina em solução aquosa usando nanocompósito magnético de óxido de grafeno.** 2023. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2023. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/54344>.

Nascimento, R. F.; Lima, A. C. A.; Vidal, C.B. et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais.** Fortaleza. Imprensa Universitária, 2014.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. **Metformin.** PubChem. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Metformin>. Acesso em: 19 jan. 2025.

- NGUYEN, T. A. H.; FUJII, A.; YAMAGUCHI, D.; et al. **Adsorptive removal of contaminants from water using advanced adsorbent materials.** *Environmental Science and Pollution Research*, v. 28, n. 5, p. 5456-5474, 2021.
- NIKOLOV, A.; NUGTEREN, H.; ROSTOVSKY, I. **Optimization of geopolymers based on natural zeolite clinoptilolite by calcination and use of aluminate activators.** *Construction and Building Materials*, v. 243, p. 118257, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118257>.
- OLIVEIRA, L. C. et al. **Adsorption of paracetamol onto iron-modified Y zeolite: Fixed-bed column study.** *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020.
- ORIAS, F.; PERRODIN, Y. **Characterisation of the ecotoxicity of hospital effluents: a review.** *Science of the Total Environment*, v. 454-455, p. 250-276, 2013.
- Patel H. **Batch and continuous fixed bed adsorption of heavy metals removal using activated charcoal from neem (*Azadirachta indica*) leaf powder.** *Sci Rep.* 2020;10(1):16895 2020. doi:10.1038/s41598-020-72583-6
- Patel, H. **Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review.** *Appl Water Sci* **9**, 45 (2019). <https://doi.org/10.1007/s13201-019-0927-7>
- Pérez, F.; López, M.; et al. **Removal of ibuprofen from water using synthetic zeolites: Adsorption isotherms and kinetics.** *Environmental Technology*, v. 42, p. 541-550, 2021.
- Pérez-Cruz, M. A., et al. (2014). **Influence of the acid-base treatment on the textural and chemical properties of clinoptilolite-rich zeolite.** *Microporous and Mesoporous Materials*, 198, 76-85. DOI: 10.1016/j.micromeso.2014.07.007.

- PINTO, F. C. C. et al. **Estudo de adsorção em processos contínuos usando musgos como bioadsorventes para remoção de corantes têxteis.** *Anais do II Fórum de Iniciação Científica da PUC Minas*, 2014.
- Pollard, S.J.T., Fowler, G.D., Sollars, C.J., et al. **Low-cost adsorbents for waste and wastewater treatment: a review.** *Sci. Total Environ.*, 1992.
- Qasem, N.A.A., Mohammed, R.H. & Lawal. **Removal of heavy metal ions from wastewater: a comprehensive and critical review.** *npj Clean Water* 4, 36 (2021). <https://doi.org/10.1038/s41545-021-00127-0>
- Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., et al. **Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review.** *J. Hazard Mater.* 177 (1e3), 70e80, 2010.
- RANGABHASHIYAM, S.; BALASUBRAMANIAN, P.; VITTAL MUTHURAO, K. B. **Adsorptive removal of emerging contaminants from water using novel materials.** *Environmental Chemistry Letters*, v. 17, n. 4, p. 1479-1494, 2019.
- Rao, R. A. K., & Rehman, F. (2010). **Kinetic and equilibrium studies on the adsorption of heavy metals on zeolite in a fixed-bed column system.** *Journal of Hazardous Materials*, 177(1-3), 946-953. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.01.022.
- Rashed, M.N., Palanisamy, P.N., 2018. **Introductory chapter: adsorption and ion Exchange properties of zeolites for treatment of polluted water.** *Zeolit. Appl.* 1.
- Rathi, B.S., Kumar, P.S., Ponprasath, R., et al. **An effective separation of toxic arsenic from aquatic environment using electrochemical ion exchange process.** *J. Hazard Mater.* 412, 125240, 2021.
- Ruthven, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes.** Wiley-Interscience, 1984.
- Ruthven, D. M.; Wiley, J. **Principles of Adsorption and Adsorption Process.** New York, 1984.

- SANTANA, Neildes de Souza; LOPES, Vania Rodrigues; NOLASCO, Marcelo Antunes. **Ocorrência de microcontaminantes emergentes em águas superficiais e residuárias: avaliação de risco associado e estado da arte de pesquisas no Brasil**. In: Anais do XX Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos, 2013. Disponível em: <https://files.abrhidro.org.br/Eventos/Trabalhos/4/PAP020851.pdf>. Acesso em: 20 dez. 2024.
- Sawyer, C. N.; McCarty, P. L.; Parklin, G. F. **Chemistry for environmental engineering**. 4th ed. McGraw-Hill Book Company: New York, NY. 1994, Vol 1, 658p.
- SILVA, A. C. da; SANTOS, A. J. dos; SILVA, M. G. C. da; VIEIRA, M. G. A. **Adsorção do fármaco metformina em solução aquosa empregando adsorventes obtidos da casca de amendoim**. *Anais do Congresso Brasileiro de Química*, 2023. Disponível em: <https://www.abq.org.br/cbq/2023/trabalhos/5/24629-29925.html>. Acesso em: 3 fev. 2025.
- SILVA, A. L. P. et al. **Materiais adsorventes e suas aplicações: uma revisão bibliográfica**. *Revista Virtual de Química*, v. 12, n. 6, p. 1478-1500, 2020.
- SILVA, A. M. et al. **Removal of diclofenac by zinc-modified Beta zeolite in fixed-bed systems**. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021.
- Silva, T. L. S., Cava, S., & Gushikem, Y. (2012). **Natural clinoptilolite zeolite: surface morphology and acetylene adsorption characteristics**. *Microporous and Mesoporous Materials*, 158, 168-175. DOI: 10.1016/j.micromeso.2012.03.020.
- SOUSA, J. S. et al. **Avaliação da adsorção como mecanismo de inibição de Escherichia coli e remoção de cloroquina em água contaminada utilizando zeólita natural funcionalizada com CuO e CaO**. Web Encontro Nacional de Engenharia Química, 2023.

- Sousa, R.; Silva, P.; et al. **Adsorption of ibuprofen in aqueous solutions using modified natural zeolites.** *Water Research*, v. 191, p. 116812, 2020.
- SOUZA, Carla Patricia Figueiredo Antunes de; KLIGERMAN, Débora Cynamon; BEZERRA, Giselle Mendes; OLIVEIRA, Jaime Lopes da Mota. **Risco ambiental provocado por resíduos de medicamentos na cidade do Rio de Janeiro, Brasil, durante a pandemia por SARS-Cov19.** *Ciência & Saúde Coletiva*, v. 28, n. 3, p. 711-711, 2023.
- SOUZA, F. L. de et al. **Bioadsorventes de resíduos da agroindústria utilizados no tratamento de efluentes: uma revisão.** *Química Nova*, v. 44, n. 9, p. 1152-1163, 2021.
- Straio, H. et al., **Modificação de zeólita natural clinoptilolita e aplicação na adsorção de atrazina.** *Open Science Research V.* 2022.
- Thomas, H. C. **Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System.** *The Journal of the American Chemical Society*, 1944, 66(10), 1664-1666.
- TISLER, S.; ZWIENER, C. **Formation and occurrence of transformation products of metformin in environmental samples – A review.** *Environmental Science: Water Research & Technology*, v. 5, n. 5, p. 1080-1091, 2019.
- TONICOLLI RIGUETO, C. V.; ALESSANDRETTI, I.; DETTMER, A. **Remoção de contaminantes emergentes de águas residuais por adsorção: um review.** *ResearchGate*, 2021. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/353052486>. Acesso em: 07 fev. 2025.
- Tran, V. T., Ngo, H. H., & Guo, W. (2020). **Adsorption mechanisms of cationic and neutral pharmaceuticals onto zeolites: Role of electrostatic and hydrophobic interactions.** *Chemosphere*, 243, 125308. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.125308.
- Treybal, E. R. **Mass-transfer operations.** New York: McGraw-Hill, 1955.

- VARGAS, A. M. M.; CÁCERES, J. A.; TAVARES, C. R. G.; BERGMANN, C. P. **Caracterização de materiais adsorventes para aplicação na remoção de contaminantes em efluentes.** *Química Nova*, v. 34, n. 6, p. 1125-1131, 2011.
- WANG, L. et al. **Adsorption of metformin from aqueous solution by zeolite: Equilibrium and kinetic studies.** *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 8, n. 1, p. 103-110, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103679>.
- Wang, S., & Peng, Y. (2008). **A review on the effects of fixed bed height on the adsorption process in zeolite columns.** *Journal of Hazardous Materials*, 160(1), 35-44. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.03.017.
- Wang, S., & Peng, Y. (2010). **Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment.** *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 11-24. DOI: 10.1016/j.cej.2009.10.029.
- Yan, G., Viraraghavan, T., & Chen, M. **A new model for heavy metal removal in a biosorption column.** *Adsorption Science & Technology*, 2001, 19(1), 25-43.
- Yang Q, Zhong Y, Li X, et al. **Adsorption-coupled reduction of bromate by Fe(II)–Al(III) layered double hydroxide in fixed-bed column: experimental and breakthrough curves analysis.** *J Ind Eng Chem* 28:54–59, 2015. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.01.022>>.
- Yang, W., Wang, X., Tang, Y., et al. **LAYER-BY-LAYER ASSEMBLY OF NANOZEOLITE BASED ON POLYMERIC MICROSPHERE: ZEOLITE COATED SPHERE AND HOLLOW ZEOLITE SPHERE.** *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 39(6), 509–526, 2002. Disponível em: <<https://doi.org/10.1081/MA-120004244>> Acesso em 27 de abril de 2024.
- Yoon, Y. H., & Nelson, J. H. (1984). **Application of Gas Adsorption Kinetics I. A Theoretical Model for Respirator Cartridge Service Life.** *American Industrial Hygiene Association Journal*, 1984, 45(8), 509-516.

YOSEFI, L.; HAGHIGHI, M.; ALLAHYARI, S.; ASHKRIZ, S. **Effect of ultrasound irradiation and Ni-loading on properties and performance of CeO₂-doped Ni/clinoptilolite nanocatalyst used in polluted air treatment.** *Process Safety and Environmental Protection*, v. 95, p. 26–37, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2015.02.006>.