

## MODIFICAÇÃO DA LUFFA CYLINDRICA COM $\beta$ -CICLODEXTRINA PARA ADSORÇÃO DE NIMESULIDA DO MEIO AQUOSO

DÉBORA R. S. DOS SANTOS<sup>1</sup>; JULIÊ S. DA COSTA<sup>2</sup>; ANDRÉ R. FAJARDO<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas – [deborarosane15@gmail.com](mailto:deborarosane15@gmail.com)

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas – [ju\\_scosta@yahoo.com](mailto:ju_scosta@yahoo.com)

<sup>3</sup>Universidade Federal de Pelotas – [andre.fajardo@ufpel.edu.br](mailto:andre.fajardo@ufpel.edu.br)

### 1. INTRODUÇÃO

Conforme amplamente relatado, o crescimento populacional gera uma grande quantidade de um grupo de compostos poluentes conhecidos como contaminantes emergentes (CEs). Por exemplo, fármacos como o nimesulida, que é altamente consumido devido a sua maior eficácia quando comparado a outros medicamentos anti-inflamatórios. O que leva a sua descarga em água e esgoto afetando a saúde humana e os organismos aquáticos. E assim, fazendo-se necessária a remoção desse contaminante da água para manter o ecossistema e o desenvolvimento sustentável.

Portanto, diferentes métodos foram desenvolvidos (incluindo filtração, precipitação, coagulação, centrifugação etc.) e utilizados para promover a remoção dos CEs. Entre estes processos, os processos de adsorção usando biomassa como material adsorvente ganharam atenção pois oferecem vantagens como alta eficiência de remoção, ausência de contaminantes secundários tóxicos, disponibilidade natural e biodegradabilidade (BASHEER, 2018). Nesse sentido, a *Luffa cylindrica* (LF) é uma boa candidata para adsorção devido às suas propriedades estruturais e morfológicas (macro porosidade, tenacidade e resistência) (KHADIR, 2021). Apesar disso, a LF tem poucos sítios ativos na superfície de suas fibras para interagir com moléculas de CEs (AKAY, 2021).

A fim de superar essa limitação, uma nova estratégia usando  $\beta$ -ciclodextrina ( $\beta$ -CD), que possui uma estrutura em forma toroidal, permitindo uma configuração de arranjo resultante onde a cavidade externa da  $\beta$ -CD apresenta uma superfície hidrofílica combinada com uma natureza hidrofóbica da cavidade interna, permitindo a formação de complexos de inclusão com moléculas de CEs, por exemplo (COVA, 2018).

Com base nisso, a modificação das fibras LF com  $\beta$ -CD usando ácido cítrico como agente reticulante é proposta neste estudo como uma estratégia para aumentar a capacidade da LF de adsorver CEs, como nimesulida, do meio aquoso.

### 2. METODOLOGIA

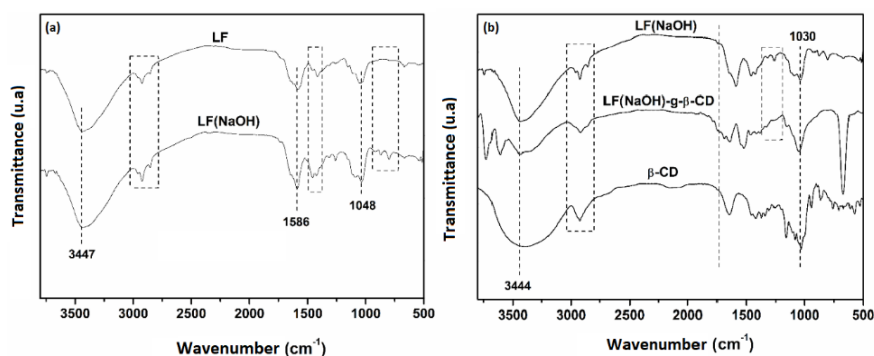
**Graftização da LF com  $\beta$ -CD:** Primeiramente, a LF foi cortada em cubos (1 cm<sup>3</sup>), lavada com uma solução de EtOH/H<sub>2</sub>O (70:30 v/v) três vezes e seca em estufa a 50 °C por 24 h. A LF lavada (2 g) foi adicionada a uma solução de NaOH (5 w/v-%, 200 mL), que foi agitada por 2 h a 50 °C. A amostra, rotulada como LF(NaOH), foi recuperada, lavada com água destilada até pH neutro (pH ~7) e seca em estufa a 50 °C por 48 h. Para a reação de graftização, uma solução aquosa foi preparada dissolvendo 5 w/v-% de  $\beta$ -CD, 2 w/v-% de ácido cítrico e 2 w/v-% de hipofosfito de sódio em 10 mL de H<sub>2</sub>O. Aproximadamente 1 g de LF(NaOH) foi imerso nesta solução por 30 min, permitindo que as fibras da esponja absorvessem a solução. Após 30 min, a amostra foi removida da solução e seca em estufa a 80 °C por 5 min. Um processo de cura foi realizado na esponja que consistiu em expor a

esponja a uma temperatura de 150 °C por 15 min. Após esse tempo, a esponja foi lavada com água destilada a 50 °C por 5 min. Finalmente, a amostra LF(NaOH)-g- $\beta$ -CD foi lavada novamente com água destilada a temperatura ambiente, seca em estufa (50 °C por 24 h) e armazenada para posterior caracterização e uso. As amostras das esponjas modificadas foram caracterizadas por propriedades morfológicas, superficiais e de decomposição térmica, através das técnicas FTIR, TGA e MEV. O método da fenoltaleína foi utilizado como medida indireta da graftização.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A técnica de FTIR foi utilizada para caracterizar a estrutura química de LF, LF(NaOH), LF(NaOH)-g- $\beta$ -CD e  $\beta$ -CD. Na Fig. 1a, é observado o espectro de LF após tratamento alcalino (LF(NaOH)), onde uma banda em torno de 3447  $\text{cm}^{-1}$  está associada ao estiramento das ligações O–H dos grupos hidroxila presentes na celulose e lignina. As bandas observadas em 2925 e 2855  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas ao estiramento das ligações C–H dos grupos  $\text{CH}_x$  na celulose, e mostram que após o tratamento alcalino, a celulose se tornou mais disponível na superfície do material, como também pode ser observado na faixa de 1650–1550  $\text{cm}^{-1}$  correspondente à combinação de estiramento das ligações C=O e C=C do anel aromático da fração de lignina. Após o tratamento com NaOH, a banda em torno de 1050  $\text{cm}^{-1}$  referente ao estiramento da ligação C–O–C dos anéis piranose se torna mais intensa devido ao tratamento alcalino que aumenta a fração de celulose na superfície das fibras.

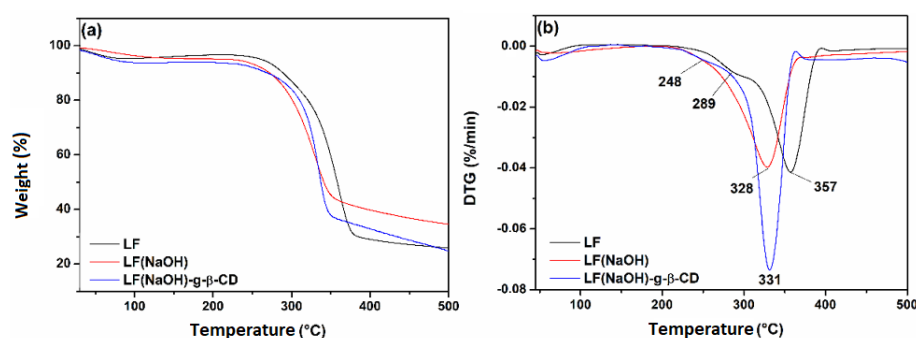
Para o espectro LF(NaOH)-g- $\beta$ -CD (Fig. 1b), foi observada a presença de bandas características de seus materiais precursores com algumas mudanças. Uma diminuição na intensidade da banda relacionada ao estiramento da ligação O–H dos grupos hidroxila (3444  $\text{cm}^{-1}$ ) da esponja e  $\beta$ -CD, que estavam sendo consumidos devido a graftização mediada pelo ácido cítrico. Além disso, foi observado que as bandas relacionadas ao estiramento da ligação C–H dos grupos  $-\text{CH}_x$  da celulose foram deslocadas para 2196 e 2847  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, devido à sobreposição da vibração dos grupos  $\text{CH}_2$  da  $\beta$ -CD. A graftização de  $\beta$ -CD na estrutura da esponja usando ácido cítrico como agente reticulante foi confirmado pelo surgimento de novas bandas entre 1600 e 1740  $\text{cm}^{-1}$ , correspondentes ao estiramento da ligação C=O dos grupos éster formados durante o processo de graftização.



**Fig. 1.** (a) Espectro de FTIR para LF e LF(NaOH) e (b) espectro de FTIR para LF(NaOH), LF(NaOH)-g- $\beta$ -CD e  $\beta$ -CD.

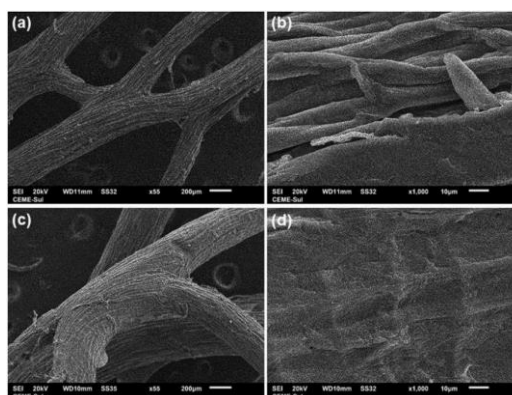
A análise de TGA foi realizada para as amostras LF, LF(NaOH) e LF(NaOH)-g- $\beta$ -CD, conforme mostrado na Fig. 2. As curvas de TGA exibiram uma perda de peso inicial (~6%) para todas as amostras, correspondente à evaporação de

moléculas de água livre que são adsorvidas nas fibras da esponja. Após o tratamento alcalino, não foi observada nenhuma etapa de perda de peso relacionada à despolimerização da hemicelulose em LF(NaOH). Para a LF(NaOH), a última etapa ocorreu entre 260 e 380 °C, onde 61% do seu peso foi perdido. A LF(NaOH)-g- $\beta$ -CD apresentou a segunda perda de peso com um máximo de 248 °C devido à decomposição do ácido cítrico. Além disso, como nas outras amostras, a última etapa (de 290 a 380 °C) resultou em 54% da perda de peso, relacionada à despolimerização da celulose e degradação da  $\beta$ -CD. O aumento da temperatura nesta última etapa ocorre, pois, mais energia é necessária para decompor o material após o processo de graftização. Esse aumento de temperatura na decomposição de LF(NaOH)-g- $\beta$ -CD está associado à reação de graftização, corroborando com os dados FTIR.



**Fig. 2.** Curvas de (a) TGA e (b) DTG para LF, LF(NaOH) e LF(NaOH)-g- $\beta$ -CD.

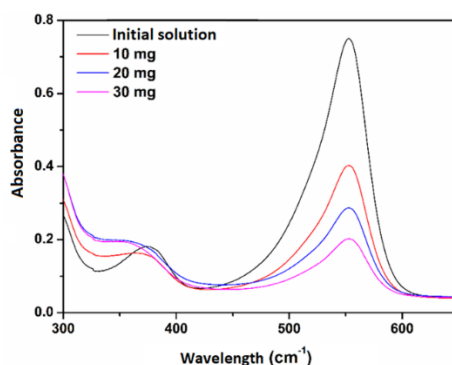
As imagens obtidas por MEV foram analisadas para investigar a morfologia das amostras de LF(NaOH) e LF(NaOH)-g- $\beta$ -CD (Fig. 3). Pode-se observar que após o tratamento alcalino, as fibras de LF(NaOH) têm uma superfície mais lisa com menos estrias e irregularidades. Além disso, a superfície da amostra parece ser um grupo de fibras coalescidas. Apesar da severidade do tratamento alcalino, as fibras mantiveram sua integridade. Por outro lado, a morfologia da esponja após o processo de graftização de  $\beta$ -CD é completamente diferente da amostra de LF(NaOH). Observou-se que a amostra de LF(NaOH)-g- $\beta$ -CD apresenta uma morfologia mais rugosa, mas sem porosidade.



**Fig. 3.** Imagens obtidas por MEV de LF(NaOH) [(a) x55; (b) x1000] e LF(NaOH)-g- $\beta$ -CD [(c) x55; (d) x1000].

A quantificação de  $\beta$ -CD foi realizada por um método espectrofotométrico, medindo as mudanças na absorção UV-Vis da fenolftaleína. Em resumo, mudanças na absorção do pico da fenolftaleína (552 nm) em pH básico ocorrem devido à

formação de um complexo entre as cavidades da  $\beta$ -CD e a fenolftaleína, reduzindo a concentração de corante livre na solução. Na Fig. 4, pode-se observar que à medida que a massa da esponja aumenta, a banda de absorção da fenolftaleína diminui. Portanto, usando a curva de calibração construída, estimou-se que há aproximadamente 15,9 mg de  $\beta$ -CD em uma amostra de 30 mg de LF(NaOH)-g- $\beta$ -CD. Isso confirma a presença de  $\beta$ -CD nesta amostra e corrobora as mudanças observadas nas análises de FTIR, TG/DTG e MEV.



**Fig. 4.** Espectro UV-Vis para solução de fenolftaleína com diferentes massas de LF(NaOH)-g- $\beta$ -CD.

#### 4. CONCLUSÃO

Neste estudo, foi realizado um tratamento alcalino na esponja LF para torná-la mais reativa para modificações químicas. A esponja LF(NaOH) foi modificada com  $\beta$ -CD através de uma reação de graftização usando ácido cítrico como agente de reticulação. Até o momento, o material foi caracterizado por técnicas de FTIR, TGA e MEV, que confirmam mudanças na composição química do material, maior estabilidade térmica e uma mudança na superfície das fibras. Além disso, a presença de  $\beta$ -CD nas amostras foi confirmada pela análise da adsorção de fenolftaleína, usando diferentes massas de LF(NaOH)-g- $\beta$ -CD. Ainda, testes preliminares mostraram que a esponja LF(NaOH)-g- $\beta$ -CD apresenta uma capacidade de adsorver nimesulida superior a esponja LF.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BASHEER, A. A. New generation nano-adsorbents for the removal of emerging contaminants in water. **Journal of Molecular Liquids**, v. 261, p. 583–593, jul. 2018.
- KHADIR, A. et al. The prospective utilization of Luffa fibers as a lignocellulosic bio-material for environmental remediation of aqueous media: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 1, p. 104691, 1 fev. 2021.
- AKAY, O. et al. A bio-based and non-toxic polyurethane film derived from Luffa cylindrica cellulose and L-Lysine diisocyanate ethyl ester. **European Polymer Journal**, v. 161, p. 110856, dez. 2021.
- COVA, T. F. et al. Combining Cellulose and Cyclodextrins: Fascinating Designs for Materials and Pharmaceuticals. **Frontiers in Chemistry**, v. 6, 5 jul. 2018.