

## FILMES ADSORVENTES A BASE DE GELATINA E NANOTUBOS DE CARBONO PARA REMOÇÃO DO CORANTE AMARELO TARTRAZINA E DICLOFENACO DE SÓDIO

Cesar Vinicius Tonicelli Riguetto<sup>1</sup>, Marieli Rosseto<sup>1</sup>, Mateus Torres Nazari<sup>2</sup>, Lillian Ávila Massuda<sup>3</sup>, Bruna Elisangela Pessini Ostwald<sup>3</sup>, Aline Dettmer<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Universidade de Passo Fundo (UPF), Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária (FAMV), Programa de pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos (PPGCTA)  
cesartonicelli@gmail.com

<sup>2</sup> Universidade de Passo Fundo (UPF), Faculdade de Engenharia e Arquitetura (FEAR), Programa de pós-graduação em Engenharia Civil e Ambiental (PPGEng)

<sup>3</sup> Universidade de Passo Fundo (UPF), Faculdade de Engenharia e Arquitetura (FEAR), Curso de Engenharia Química

O objetivo deste estudo foi produzir e obter as melhores condições experimentais para produção de filmes adsorventes empregando gelatina e nanotubos de carbono. O corante amarelo tartrazina e diclofenaco de sódio, foram empregados como modelos experimentais de contaminantes. Os filmes foram preparados a partir de uma solução de gelatina (8% m/v) e de nanotubos de carbono (5% m/m) e glutaraldeído (0,66% e 1,32% m/m), em relação a massa de gelatina. Os testes de adsorção foram realizados em batelada a 25 °C e 120 rpm por 24h, empregando 50 mL das soluções de tartrazina (400 mg L<sup>-1</sup>, pH 2,5) e diclofenaco de sódio (300 mg L<sup>-1</sup>, pH 8,15) e dosagem de adsorvente de 1,0 g L<sup>-1</sup>. As capacidades de adsorção variaram de 212 a 232 mg g<sup>-1</sup> e de 21 a 25 mg g<sup>-1</sup>, para tartrazina e diclofenaco, respectivamente. No entanto, não foram observados aumentos consideráveis nas capacidades de adsorção e remoção de ambos os contaminantes com adições de até 5% de CNT's e 1,32% de glutaraldeído aos filmes a base de gelatina.

*Palavras-chave:* Filmes compósitos; Biopolímero; Adsorção; Corante; Fármaco.

### INTRODUÇÃO

Os produtos farmacêuticos e para cuidados pessoais (PPCPs) pertencem à classe dos contaminantes emergentes atuais, devido a sua ocorrência em âmbito global. Nesse contexto, os fármacos, em especial, o diclofenaco, é utilizado como analgésico para aplicação em humanos, gado e animais domésticos, no tratamento de inflamações e dores, e têm chamando atenção uma vez que tem sido amplamente detectado em águas superficiais colocando em risco seguridade da água potável, devido principalmente, as características de alta toxicidade e bioacumulação nos tecidos biológicos (Huang et al., 2016; Tam et al., 2020).

Além dos fármacos, os corantes sintéticos pertencem a classe dos contaminantes emergentes e são comumente encontrados de efluentes de indústrias alimentícias ou têxteis, e se descartados em ambientes aquáticos sem tratamento prévio, podem ser tóxicos aos organismos, além de restringir a penetração de luz solar e reduzir o oxigênio dissolvido (Ji et al., 2020; Riguetto et al., 2020).

A técnica de adsorção tem sido amplamente utilizada em estudos para a remoção de uma gama de contaminantes devido à sua simplicidade, alta taxa de remoção, facilidade de operação e implementação, baixo custo e ausência de formação de lodo (Zhuo et al., 2017).

A gelatina é um polímero que se destaca em virtude da facilidade de obtenção, baixo custo, características biodegradáveis, ecológicas e presença abundante de grupos hidroxila, carboxila e amino em suas cadeias moleculares. Além disso, oferece fácil geleificação e funcionalização, sendo considerada um material promissor para preparação de compósitos adsorventes (Yang et al., 2015). Porém, algumas desvantagens, relacionadas a suas fracas propriedades mecânicas e degradabilidade acelerada em condições úmidas limitam sua aplicação (Hui et al., 2015).

Os nanotubos de carbono (CNT's) tem sido amplamente viabilizados em estudos de adsorção de uma gama de contaminantes, como íons metálicos, corante sintéticos e outros compostos orgânicos (Zhu et al., 2013), devido seu tamanho em nanoescala, porosidade uniforme, área superficial específica

elevada, bem como resistência mecânica (Wang et al., 2004; Pillay et al., 2009).

No entanto, o uso apenas do pó dos CNT's puro na adsorção não é economicamente, nem tecnicamente viável, já que a separação do pó é difícil, ocasionando o bloqueio dos filtros industriais, sendo requerido o processo de centrifugação para remoção completa dos mesmos (Tofighy; Mohammadi, 2010; Zhou et al., 2014).

Dessa forma, o preparo de compósitos adsorventes a base de gelatina e CNT's é promissor, podendo superar as limitações mecânicas da gelatina e facilitar a separação do material após uso. Rigueto et al. (2021a) ressaltam que os filmes compósitos são apostas de adsorventes promissores, uma vez que é possível obter materiais com grande área de contato e capacidade de regeneração. Saber-Samandari et al. (2017) reportaram que adsorventes a base de gelatina e nanotubos proporcionaram remoção de 76% do corante azul de metileno e 96% do corante vermelho direto 80.

Nesse contexto, buscando materiais adsorventes com capacidades superiores, este estudo teve por objetivo produzir filmes adsorventes a base de gelatina comercial, com a adição de glutaraldeído e nanotubos de carbono. O corante alimentício amarelo tartrazina e o fármaco diclofenaco de sódio foram empregados como modelos experimentais de contaminantes.

## MATERIAL E MÉTODOS

Os materiais utilizados no presente projeto foram gelatina comercial em pó (tipo B) e nanotubos de carbono de parede múltipla, funcionalizados por oxidação (Nanotec, UFMG, Brasil), corante amarelo tartrazina (Duas Rodas, Brasil) e diclofenaco de sódio (Natupharma, Brasil). Os reagentes empregados foram: solução de Glutaraldeído P.A a 4% (v/v) (Neon, Brasil), Solução acetona P.A (Neon, Brasil) em água destilada (1:1 v/v).

### Produção dos filmes adsorventes

Foram preparados quatro tipos de filmes a base de gelatina comercial, com as seguintes formulações: gelatina 8% (m/v) em 100 mL de água morna a 50°C com adição de 0,1 e 0,2 mL glutaraldeído, correspondendo a 0,66 e 1,32% (v/m) da massa de glutaraldeído em relação à massa de gelatina, respectivamente. Também foram elaborados filmes nas mesmas proporções de gelatina e glutaraldeído, no entanto, com adição de 5% de CNT's em relação a massa de gelatina. Os filmes foram vertidos em placas de petri e submetidos a dois processos distintos: secagem em estufa de circulação de ar forçado (Tecnal, TE-394/2, Brasil) a 40 °C por 15 h e

congelamento a -5 °C por 15 h, seguido de liofilização (Solab, SL-404, Brasil). Por fim, os filmes foram moídos em moinho de martelo (SPLabor, SP-33, Brasil) e armazenados em tubos previamente secos. A Figura 1 mostra o passo-a-passo da elaboração dos filmes empregando gelatina comercial, glutaraldeído e nanotubos de carbono.

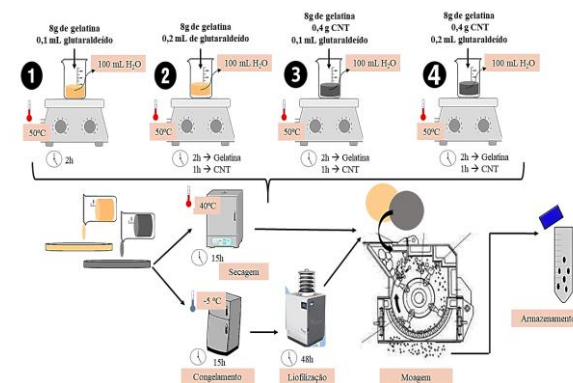


Figura 1. Etapas da produção dos filmes adsorventes

### Ensaio de adsorção

Foram empregados 50 mL das soluções do corante amarelo tartrazina (400 mg L<sup>-1</sup> e pH ajustado para 2,5) e diclofenaco de sódio (300 mg L<sup>-1</sup> e pH natural da solução  $\cong$  8,15) em erlenmeyers de 250 mL e 50 mg de adsorvente. Os ensaios foram conduzidos em incubadora shaker (Marconi, MA-420, Brasil) a 25 °C e 120 rpm por 24 h, com posterior leitura em espectrofotômetro (Tecnal, UV-5100), no comprimento de onda de 429 e 276 nm, respectivamente para corante e diclofenaco. A partir dos dados de concentração obtidos, o percentual de remoção foi calculado conforme Equação 1.

$$\text{Remoção (\%)} = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

sendo,  $C_i$  a concentração inicial do contaminantes (mg.L<sup>-1</sup>) e  $C_f$  a concentração final do contaminantes (mg.L<sup>-1</sup>)

As capacidades de adsorção foram calculadas de acordo com a Equação 2.

$$q = \frac{V(C - C_0)}{m} \quad (2)$$

sendo,  $q$  a quantidade de contaminante adsorvida por grama adsorvente (mg.g<sup>-1</sup>),  $C_0$  e  $C$  as concentração de corante na solução aquosa inicial e final, respectivamente (mg.L<sup>-1</sup>),  $v$  o volume da solução (L) e  $m$  a massa de adsorvente (g).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas Figuras 1 e 2 é possível observar os tipos de materiais produzidos, bem como suas respectivas capacidades de adsorção e porcentagens de remoção do corante amarelo tartrazina e diclofenaco de sódio, respectivamente.

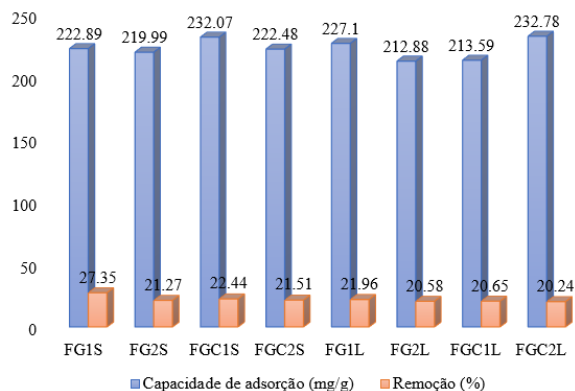


Figura 2. Capacidades de adsorção e remoção do corante amarelo tartrazina (25 °C, 120 rpm, 24 h de contato, pH 2,5 e dosagem de 1,0 g L<sup>-1</sup>) pelos filmes a base de gelatina e CNT's

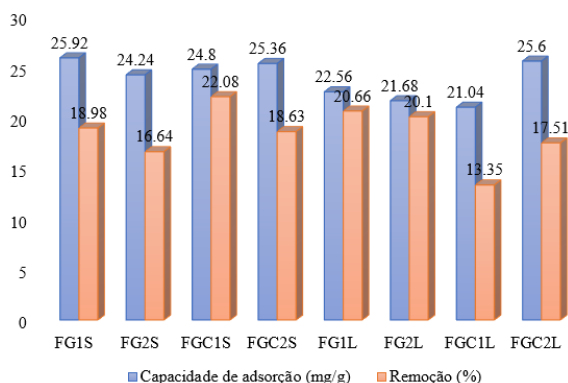


Figura 3. Capacidades de adsorção e remoção de diclofenaco de sódio (25 °C, 120 rpm, 24 h de contato, pH 8,15 e dosagem de 1,0 g L<sup>-1</sup>) pelos filmes a base de gelatina e CNT's

sendo: **FG1S**: Filmes de gelatina, com adição de 0,66% de glutaraldeído (m/m), secos em estufa; **FG2S**: Filmes de gelatina, com adição de 1,32% de glutaraldeído (m/m), secos em estufa; **FGC1S**: Filmes de gelatina e CNT 5% (m/m), com adição de 0,66% de glutaraldeído (m/m), secos em estufa; **FGC2S**: Filmes de gelatina e CNT 5% (m/m), com adição de 1,32% de glutaraldeído (m/m), secos em estufa; **FG1L**: Filmes de gelatina, com adição de 0,66% de glutaraldeído (m/m), liofilizados; **FG2L**: Filmes de gelatina, com adição de 1,32% de glutaraldeído (m/m), liofilizados; **FGC1L**: Filmes de gelatina e CNT 5% (m/m), com adição de 0,66% de glutaraldeído (m/m), liofilizados; **FGC2L**: Filmes de gelatina e CNT 5% (m/m), com adição de 1,32% de glutaraldeído (m/m), liofilizados.

Observa-se que as variações das capacidades de adsorção do corante amarelo tartrazina (Figura 1) foram de 212 a 232 mg g<sup>-1</sup> e remoções de 20 a 27 %.

Para adsorção do diclofenaco de sódio (Figura 2), as variações foram de 21 a 25 mg g<sup>-1</sup> para capacidades de adsorção, e remoções de 13,35 a 20,66 %.

Dessa forma, não foram verificadas tendências de aumento da capacidade e/ou porcentagem de remoção com a adição de nanotubos de carbono ou glutaraldeído à composição dos filmes.

Com relação aos possíveis mecanismos envolvidos na adsorção, de acordo com Dai et al. (2017) em pH 2,5 os grupos amino da gelatina estão na forma protonada (-NH<sup>3+</sup>), atraindo os grupos sulfonados (-SO<sup>3-</sup>) da molécula do corante amarelo tartrazina, que se dissocia na forma aniônica, favorecendo a adsorção devido à atração eletrostática desses íons de carga oposta. Na adsorção do diclofenaco, levando em consideração sua estrutura química, pode-se considerar a possibilidade de interações doador-aceitador de elétrons π-π entre o anel aromático do diclofenaco e/ou ligação de hidrogênio entre o grupo N-H do diclofenaco com os grupos funcionais de gelatina e CNT's, como ácidos carboxílicos e hidroxilas (Rigueto et al., 2021b).

No que se refere a adição de nanotubos de carbono, Inyang et al. (2014) também não verificaram diferença na capacidade de adsorção do corante azul de metileno empregando 0,01% de CNT em compósitos a base de biochar. Saber-Samandari et al. (2017) utilizaram esferas de gelatina com adição de 0,0125% de nanotubos de carbono em relação à massa de gelatina para adsorção do corante vermelho direto, com capacidades máximas de adsorção estimadas pelo modelo de Langmuir de 769 e 714 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente, para esferas de gelatina e esferas compósitas de gelatina e nanotubos, mostrando que a adição dos CNT's também não favoreceu aumento na capacidade de adsorção do corante em estudo.

Valores similares de capacidades de adsorção do corante amarelo tartrazina foram obtidos por Dai et al. (2017) com capacidade máxima de adsorção de 293 mg g<sup>-1</sup>, utilizando hidrogéis a base de gelatina e amido de milho oxidado.

## CONCLUSÃO

A adição de nanotubos de carbono até 5% e glutaraldeído até 1,32% em filmes a base de gelatina não demonstrou consideráveis aumentos na porcentagem de remoção e/ou na capacidade de adsorção do corante alimentício amarelo tartrazina e diclofenaco de sódio.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES, CNPq e FAPERGS pelo apoio financeiro.

#### REFERÊNCIAS

- DAI, R.; WOO, M.; CHEN, H. et al. Hydrogel beads based on oxidized corn starch cross-linked with gelatin for tartrazine adsorption from aqueous environments. **Polymer Journal**, v. 49, n. 7, p. 549-555, 2017.
- HUANG, Y.; WU, D.; WANG, X. et al. Removal of heavy metals from water using polyvinylamine by polymer-enhanced ultrafiltration and flocculation. **Separation and Purification Technology**, v. 158, p. 124-136, 2016.
- HUI, B.; ZHANG, Y.; YE, L. Structure of PVA/gelatin hydrogel beads and adsorption mechanism for advanced Pb (II) removal. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 868-876, 2015.
- INYANG, M.; GAO, B.; ZIMMERMAN, A. et al. Synthesis, characterization, and dye sorption ability of carbon nanotube–biochar nanocomposites. **Chemical Engineering Journal**, v. 236, p. 39-46, 2014.
- JI, J.; KAKADE, A.; YU, Z. et al. Anaerobic membrane bioreactors for treatment of emerging contaminants: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 270, p. 110913, 2020.
- PILLAY, K.; CUKROWSKA, E.M.; COVILLE, N.J. Multi-walled carbon nanotubes as adsorbents for the removal of parts per billion levels of hexavalent chromium from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 2-3, p. 1067-1075, 2009.
- RIGUETO, C.V.T.; PICCIN, J.S.; DETTMER, A. et al. Water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) roots, an amazon natural waste, as an alternative biosorbent to uptake a reactive textile dye from aqueous solutions. **Ecological Engineering**, v. 150, p. 105817, 2020.
- RIGUETO, C.V.T.; NAZARI, M.T.; MASSUDA, L.Á. et al. Production and environmental applications of gelatin-based composite adsorbents for contaminants removal: a review. **Environmental Chemistry Letters**, p. 1-22, 2021a.
- RIGUETO, C.V.T.; ROSSETO, M.; NAZARI, M.T. et al. Adsorption of diclofenac sodium by composite beads prepared from tannery wastes-derived gelatin and carbon nanotubes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 1, p. 105030, 2021b.
- SABER-SAMANDARI, S.; SABER-SAMANDARI, S.; JONEIDI-YEKTA, H. et al. Adsorption of anionic and cationic dyes from aqueous solution using gelatin-based magnetic nanocomposite beads comprising carboxylic acid functionalized carbon nanotube. **Chemical Engineering Journal**, v. 308, p. 1133-1144, 2017.
- TAM, N.T.M.; LIU, Y.G.; VAN THOM, N. Magnetic gelatin-activated biochar synthesis from agricultural biomass for the removal of sodium diclofenac from aqueous solution: adsorption performance and external influence. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, p. 1-26, 2020.
- TOFIGHY, M.A.; MOHAMMADI, T. Salty water desalination using carbon nanotube sheets. **Desalination**, v. 258, pp. 182-186, 2010.
- WANG, H.; ZHOU, W.; HO, D.L. et al. Dispersing single-walled carbon nanotubes with surfactants: a small angle neutron scattering study. **Nano Letters**, v. 4, n. 9, p. 1789-1793, 2004.
- YANG, Z.; CHAIEB, S.; HEMAR, Y. et al. Investigating linear and nonlinear viscoelastic behavior and microstructures of gelatin-multiwalled carbon nanotube composites. **RSC Advances**, v. 5, n. 130, p. 107916-107926, 2015.
- ZHOU, L.; HUANG, B.; ZHANG, F. et al. Peach gum for efficient removal of methylene blue and methyl violet dyes from aqueous solution. **Carbohydrate Polymers**, v. 101, p. 574-581, 2014.
- ZHU, H.; FU, Y.; JIANG, R. et al. Preparation, characterization and adsorption properties of chitosan modified magnetic graphitized multi-walled carbon nanotubes for highly effective removal of a carcinogenic dye from aqueous solution. **Applied Surface Science**, v. 285, p. 865-873, 2013.
- ZHUO, N.; LAN, Y.; YANG, W. et al. Adsorption of three selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) onto MIL-101 (Cr)/natural polymer composite beads. **Separation and Purification Technology**, v. 177, p. 272-280, 2017.