



Estado do Paraná

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ - Unioeste

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS - PPGCA

ELETROFIAÇÃO NO PREPARO DE SENSOR ELETROQUÍMICO A BASE DE NANOTUBOS DE CARBONO

Andressa Giombelli Rosenberger

Toledo – Paraná – Brasil

2017



Estado do Paraná

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ - Unioeste

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS - PPGCA

ELETROFIAÇÃO NO PREPARO DE SENSOR ELETROQUÍMICO A BASE DE NANOTUBOS DE CARBONO

Andressa Giombelli Rosenberger

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Unioeste/*Campus* Toledo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Ciências Ambientais.

Orientador: Josiane Caetano

Co-orientador: Douglas Cardoso Dragunski

MARÇO/2017

Toledo – PR

Catálogo na Publicação elaborada pela Biblioteca Universitária
UNIOESTE/Campus de Toledo.
Bibliotecária: Marilene de Fátima Donadel - CRB – 9/924

R433e Rosenberger, Andressa Giombelli
Eletrofiação no preparo de sensor eletroquímico a base de
nanotubos de carbono /Andressa Giombelli Rosenberger. -- Toledo,
PR : [s. n.], 2017.
75 f. : il. (algumas color.), figs., tabs.

Orientadora: Profa. Dra. Josiane Caetano
Coorientador: Prof. Dr. Douglas Cardoso Dragunski
Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) -
Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Campus de Toledo.
Centro de Engenharias e Ciências Exatas.

1. Ciências ambientais - Dissertações 2. Eletrofiação 3.
Carbono - Aplicações industriais 4. Nanotubos 5. Materiais
nanoestruturados 6. Nanocompósitos (Materiais) 7. Sensores
eletroquímicos 8. Polímeros I. Caetano, Josiane, orient. II.
Dragunski, Douglas Cardoso, coorient. III. T

CDD 20. ed. 577
660.6

FOLHA DE APROVAÇÃO

Andressa Giombelli Rosenberger

“Eletrofiação no preparo de sensor eletroquímico a base de nanotubos de carbono.”

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais – Mestrado, do Centro de Engenharias e Ciências Exatas, da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais, pela Comissão Examinadora composta pelos membros:

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Josiane Caetano
Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Presidente)

Prof. Dr. Cesar Ricardo Teixeira Tarley
Universidade Estadual de Londrina

Prof. Dr. Douglas Cardoso Dragunski
Universidade Estadual do Oeste do Paraná

Aprovada em: 01 de março de 2017.

Local de defesa: Auditório do GERPEL – UNIOESTE/*campus* de Toledo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo dom da vida, por estar sempre caminhando ao meu lado nos momentos difíceis e alegres, por sua imensa misericórdia, generosidade, por manter sempre acesa a força de vontade e a perseverança e colocar em meu caminho pessoas que sempre me incentivaram e apoiaram meus estudos.

Aos meus pais Ari e Cleide e minha irmã Marina, exemplos de vida e família vivenciados no amor. Vocês incentivaram constantemente minha formação pessoal e profissional, através do caráter e esforço em educar a mim e a minha irmã, pois não foram poucos os obstáculos que passamos juntos.

Ao meu marido e companheiro Cleiton, com todo o meu carinho por acreditar em meus sonhos e ajudar a torna-los realidade meu eterno agradecimento. Seu valioso e incansável apoio foi definitivo para que este trabalho fosse finalizado. Obrigada pela paciência, compreensão, confiança, enfim por sua presença em minha vida, essa vitória também é sua meu amor.

A minha querida orientadora e amiga Josiane Caetano e meu co-orientador Douglas Dragunski pelo dom de ensinar com amor, apoio e incentivo na realização do presente trabalho. Vossos exemplos de competência e perseverança profissional e pessoal jamais serão esquecidos. Espero de coração continuar nossa parceria, amizade, companheirismo. Que possamos continuar este projeto lindo que nos deu muito trabalho, mas que também valeu cada segundo, sou apaixonada por esse trabalho, o fiz com muito amor.

Aos meus compadres Raquel e Gustavo, agradeço pela inestimável amizade, apoio, e incentivo em seguir a carreira acadêmica. Nossa amizade e parceria com certeza valem ouro.

Às minhas queridas amigas Lianne e Janice, pelo companheirismo, convivência, acolhida e apoio constante nos momentos de dificuldades. Dividimos tantas lágrimas e risos, a amizade de vocês foi e sempre será muito importante em minha vida.

Às minhas queridas companheiras Franciele e Maria, que me acolheram e me ensinaram no laboratório GIPeFEA, muito obrigada pela paciência, atenção e companhia na execução de muitos trabalhos.

Aos meus sogros Roseli e Gervásio e minha cunhada Daiane pela compreensão nos meus momentos de ausência.

Ao professor Reinaldo Bariccatti pela sua ajuda, atenção e doçura.

À Capes e a Fundação Araucária pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

RESUMO	12
INTRODUÇÃO GERAL	16
OBJETIVO.....	20
ESTRUTURA DO TRABALHO	20
ARTIGO I.....	21
RESUMO	21
ABSTRACT	21
1. INTRODUÇÃO	22
2. MATERIAL E MÉTODOS	23
2.1 OBTENÇÃO DAS FIBRAS POLIMÉRICAS	23
2.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	24
2.3 ANÁLISE DOS FILMES POLIMÉRICOS.....	24
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	26
4. CONCLUSÃO.....	35
5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	36
ARTIGO II.....	41
RESUMO	41
ABSTRACT	42
1. INTRODUÇÃO	43
2. MATERIAL E MÉTODOS	45
2.1 OBTENÇÃO DAS MICROFIBRAS POLIMÉRICAS.....	45
2.2 PARÂMETROS ELETROFIAÇÃO.....	46
2.3 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA.....	46
2.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA.....	47
2.5 CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS CALCINADAS	48
2.6 MEDIDAS ELETROQUÍMICAS.....	48
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
3.1 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DAS FIBRAS	49
3.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO- QUÍMICA.....	50
3.3 CONSTRUÇÃO DO SENSOR	57

3.4	MEDIDAS ELETROQUÍMICAS.....	60
4.	CONCLUSÃO.....	61
5.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62
	CONSIDERAÇÕES FINAIS	67
	REFERENCIAS.....	68
	RESULTADOS COMPLEMENTARES	72

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

PBAT poli (butileno adipato co-tereftalato)

PLA poli (ácido láctico)

MWCNT'S nanotubos de carbono de paredes múltiplas

DMF dimetilformamida

MEV microscopia eletrônica de varredura

ANOVA análise de variância

FTIR-ATR infravermelho com transformada de forrier (ftir), acoplada a técnica de refletância total atenuada (atr).

TGA análise termogravimétrica

DSC calorimetria exploratória diferencial

FTIR Infravermelho com Transformada de Forrier

VC voltametria cíclica

X_c porcentagem de cristalinidade da amostra

ΔH_m entalpia de fusão da amostra

ΔH_{cc} entalpia de cristalização a frio da amostra

ΔH_m^o entalpia de fusão teórica da amostra 100% cristalina

LISTA DE FIGURAS

ARTIGO I

- Figura 1. Superfícies de resposta para o diâmetro das fibras poliméricas em função da (a) distância (cm) versus concentração de MWCNT's (%) e da (b) concentração de ecovio® (%) versus concentração de MWCNT's (%). 28
- Figura 2. Micrografia ótica de fibras com ↓ MWCNT's e ↓ Ecovio® (Exp. 07, 09, 10, 16); ↓ [MWCNT's] e ↑ [Ecovio®] (Exp. 02, 04, 11, 12); ↑ [MWCNT'S] e ↑ [Ecovio®] (Exp. 01, 08, 13, 14); e ↑ [MWCNT'S] e ↓ Ecovio® (Exp. 03, 05, 09, 10). 30
- Figura 3. Imagens de Microscopia eletrônica de varredura em ampliações de 5000x para o filme de Ecovio® sem (a) e com MWCNT's (b). Condições: distância coletor-seringa 16 cm, vazão 1,80 mL.h-1, tensão: 18 kV. 31

LISTA DE FIGURAS

ARTIGO II

- Fig. 1- Representação das unidades estruturais dos meros a) PLA e b) PBAT 45
- Fig. 2- Imagens de Microscopia eletrônica de varredura para filme de Ecovio® sem (a e b) e com (c e d) MWCNT's em ampliações de 2000x (a e c) e de 20000x (b e d). Condições: distância coletor-seringa 16 cm, vazão 1,80 mL.h-1, tensão: 18 kV. 50
- Fig. 3- (a) Espectros vibracionais (FT-IR (ATR)) das fibras de Ecovio® com (-) e sem (-) a inserção de MWCNT's após a eletrofição. (b) Espectro vibracional dos MWCNT's funcionalizados. (c) Ampliação dos espectros vibracionais (FT-IR (ATR)) das fibras de Ecovio® 51
- Fig. 4- Curva termogravimétrica (TGA) e registro da derivada da curva de decomposição (DTGA) do filme polimérico sem (a) e com (b) a incorporação de MWCNT's. Inserção (c): Isoterma do filme polimérico com MWCNT's 53
- Fig. 5- Termogramas referentes às fibras poliméricas de Ecovio® com e sem MWCNT's..... 55
- Fig. 6- Difratogramas de raios-X para a blenda polimérica Ecovio® com e sem MWCNT's, obtidos na faixa de valores de 2θ entre 7° e 80°, com incremento de 0,01°. 57
- Fig. 7- Espectros vibracionais de MWCNT's tratados termicamente (a), fibras contendo MWCNT's calcinadas (b) e MWCNT's funcionalizados (c). 58

Fig. 8- . Imagens de microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 5000x, para as amostras a)MWCNT's funcionalizados; b) MWCNT's tratados termicamente; c) Fibras contendo MWCNT's calcinadas; d) Ampliação de 30 kx das Fibras contendo MWCNT's calcinadas. 59

Fig. 9- Voltamogramas de onda quadrada (VOQ) para as amostras (-) Fibras contendo MWCNT's calcinadas; (-) MWCNT's tratados termicamente; e (-) MWCNT's em meio de tampão Na_2HPO_4 , pH 7,0 para a concentração de $711 \mu\text{mol L}^{-1}$ de MTZ. 60

LISTA DE TABELAS

ARTIGO I

Tabela 1. Fatores e níveis utilizados no PFF. 24

Tabela 2. Matriz do Planejamento Fatorial Fracionário, com as variáveis codificadas e reais e os resultados obtidos de diâmetro médio das fibras poliméricas..... 26

Tabela 3. Estimativa dos efeitos, erro-padrão e teste t de Student para o diâmetro das fibras obtidas pelo processo de eletrofiação. 27

Tabela 04. Módulo elástico, limite de resistência elástica e tensão de ruptura das fibras de ecovio eletrofiadas com e sem MWCNT's. 32

Tabela 05. Ângulo de contato para os filmes poliméricos de ecovio com e sem MWCNT's..... 33

ARTIGO II

Tab. 1- Principais bandas no infra-vermelho das fibras de Ecovio® realizado no módulo FT-IR (ATR) na região de 4000 cm^{-1} à 650 cm^{-1} 52

Tab. 2- Pontos de fusão e cristalização e calor de fusão e cristalização das amostras. 55

Tab. 3- Porcentagens de cristalinidade calculada para os três picos referentes às fusões dos monômeros da blenda polimérica Ecovio®..... 56

RESUMO

ROSENBERGER, Andressa Giombelli. **ELETROFIAÇÃO NO PREPARO DE SENSOR ELETROQUÍMICO A BASE DE NANOTUBOS DE CARBONO**. Toledo. 2017. 75 Folhas. Dissertação (Mestrado). Universidade do Oeste do Paraná – UNIOESTE. Toledo, 01 de Março de 2017.

A água é um elemento vital e determinante no ritmo da evolução humana, contudo a presença de poluentes emergentes ameaça sua qualidade e põe em risco o bem estar humano e ambiental. O presente trabalho destaca-se por desenvolver um material compósito formado por poli (butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) e poli (ácido láctico) (PLA) para ser utilizado como sensor eletroanalítico em soluções aquosas contendo o fármaco metronidazol. Inicialmente produziu-se fios poliméricos a base de ecovio® e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT's). A fim de avaliar os fatores interferentes do processo e compreender a interação entre o polímero e os MWCNT's utilizou-se um planejamento fatorial fracionário e análises de caracterização físico-química tais como: micrografia ótica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise mecânica, molhabilidade por ângulo de contato, espectroscopia vibracional de infravermelho por transformada de Fourier, análise termogravimétrica (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e difratometria de raio X (DRX). Para a construção do sensor eletroquímico as fibras foram calcinadas e o resíduo obtido foi caracterizado pelas técnicas de MEV e FTIR. Os resultados estatísticos em conjunto com as imagens de microscopia ótica e MEV demonstram que a adição de MWCNT's é o parâmetro que mais influencia no diâmetro das microfibras ($1,16 \pm 0,22 \mu\text{m}$) obtidas, de modo, que sua inserção diminui este parâmetro deixando as fibras mais uniformes e homogêneas. Após a escolha das condições ideais procedeu-se um experimento com os seguintes parâmetros da solução e do processo de eletrofiação: ecovio® 15,00% (m/v) e MWCNT's 0,60% (m/v); fluxo: $1,80 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$; distância: 16 cm e tensão: 18 kV. A morfologia e o diâmetro das fibras foram realizadas usando as imagens de MEV e apresentam diâmetro médio de $1,59 \pm 0,61 \mu\text{m}$. Foi evidenciado também um melhor desempenho mecânico após a inserção de MWCNT's às fibras de modo que as fibras apresentam maior elasticidade (180%) e um aumento significativo da resistência elástica (163%) e tensão de ruptura (107%). Ademais a análise de molhabilidade por ângulo de contato sugere que o nanomaterial a base de carbono encontra-se no interior das microfibras poliméricas. As interações entre o MWCNT's e os polímeros foram melhor avaliadas pelos espectros vibracionais de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e evidenciam a interação entre MWCNT's e o grupamento funcional C=O, característicos dos grupamentos ésteres dos polímeros. As análises de termogravimetria (TGA) demonstram uma maior estabilidade do componente poli (ácido láctico) e uma menor estabilidade do poli (butileno adipato co-tereftalato) na blenda polimérica, além disso, foi necessário uma temperatura constante de $550 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 50 minutos para degradar totalmente o polímero. Pela análise térmica diferencial (DSC) foi possível confirmar as interações propostas pelo FTIR e TGA, que indicam que a interação ocorre preferencialmente com as cadeias alifáticas do polímero ecovio®. Após a calcinação das fibras, para o preparo do sensor, o resíduo obtido foi caracterizado por FTIR e MEV e pode-se observar mudanças na característica dos MWCNT's puros com diminuição dos grupos carboxílicos para os MWCNT's tratados termicamente e eletrofiados/calcinados, além

da formação de lamelas para o MWCNT's eletrofiados/calcinados. As medidas eletroquímicas usando a técnica de voltametria cíclica, mostram que o sensor é promissor para determinação de metronidazol.

Palavras-chave: electrospinning, compósito, microfibras, sensor eletroquímico.

ABSTRACT

ROSENBERGER, Andressa Giombelli. **ELECTROSPINNING IN THE PREPARATION OF ELECTROCHEMICAL SENSOR BASED ON CARBON NANOTUBES**. Toledo. 2017. 75 leaves. Dissertation (MS). University of Paraná West - UNIOESTE. Toledo, 01 March 2017.

Water is a vital element in human health and a determining factor in the pace of human evolution; however, the presence of emerging pollutants threatens its quality and may endanger the well-being of people and the environment. This work stands out for the development of a composite material based on nanotechnology to be used as an electroanalytic sensor in aqueous solutions with the Metronidazole drug which is considered an emerging pollutant. Initially the polymeric fibers were produced based on ecovio® and carbon nanotubes multilayer (MWCNT's). In order to evaluate the parameters that could interfere in the process of electrospinning and to understand the interaction between the polymer and the MWCNT's, a fractional factorial design and physicochemical characterizations analysis were used, which were: optical micrography scanning electron microscopy (SEM), mechanical analysis, wettability by contact angle, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), differential thermal analysis (DSC) and X-ray diffraction. For the purpose of fabricating the sensor, the fibers were calcinated and the obtained residue was characterized by SEM and FTIR. The statistical data and the images of optical microscopy and SEM showed that the addition of MWCNT's is the parameter that most influences the diameter of the obtained microfibers ($1.16 \pm 0.22 \mu\text{m}$) so that their presence decreases the diameter and results in fibers more uniform and homogeneous. After selecting the ideal conditions an experiment was done with the following process and solution parameters: concentration of ecovio® 15,00% (m/v) and MWCNT's 0,60% (m/v); flow: $1.80 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$; distance: 16 cm and applied voltage: 18 kV. The morphology and diameter of the fibers was obtained using SEM images and showed an average diameter of $1.59 \pm 0.61 \mu\text{m}$. It was also demonstrated a better mechanical performance after the addition of MWCNT's to the fibers, so that they presented greater elasticity (180%) and significant increase on the elastic resistance (163%) and tensile strength (107%), besides the analysis of wettability from the contact angle suggest that the carbon-based nanomaterial is inside the polymeric microfibers. The interactions between the MWCNT's and the polymer were better evaluated by vibrational aspects by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and showed the interaction between the MWCNT's and the functional group C=O characteristic of the group ester of the polymers. The analysis of thermogravimetry (TGA) demonstrated a higher stability. The thermogravimetric analysis (TGA) showed a higher stability of the poly (lactic acid) component and lower resistances of the poly (butylene adipate co-terephthalate) component in the polymer blend. Besides it was necessary a constant temperature of $550 \text{ }^\circ\text{C}$ during 50 minutes to the total degradation of the polymer. By differential thermal analysis (DSC) it was possible to confirm the interactions proposed by FTIR and TGA, which indicate that the interaction occurs preferentially with the aliphatic chains of the ecovio® polymer. After the calcination of the fibers, the obtained residue was characterized by FTIR and MEV and variations in the characteristics of pure MWCNT's can be observed, with reduction of the carboxylic groups for the calcined and electrospun/calcined MWCNT's, as well as the formation of lamella for the MWCNT's electrospun/calcined. The electrochemical measurements

using the cyclic voltammetry technique showed that the sensor is promising for determination of Metronidazole.

Key words: electrospinning, composite, microfibers, electrochemical sensor.

INTRODUÇÃO GERAL

O desenvolvimento econômico mundial tem gerado sérias consequências ao meio ambiente. O aumento da demanda dos consumidores tem ampliado a poluição do ar, solo e água com uma vasta gama de produtos químicos orgânicos ou inorgânicos, que mesmo em baixas concentrações ($\mu\text{g L}^{-1}$ e ng L^{-1}) causam malefícios à saúde humana e ao meio ambiente.

As substâncias referidas como “poluentes emergentes” abrangem uma série de compostos químicos sintéticos indispensáveis à sociedade moderna como: pesticidas, cosméticos, produtos de higiene pessoal e doméstica, produtos farmacêuticos, entre outros (COSTA JUNIOR; PLETSCH; TORRES, 2014; GAVRILESCU et al. 2015; CUNHA et al. 2016).

Os poluentes emergentes são definidos como uma classe de produtos químicos caracterizados pela escassez de informações sobre seus destinos, comportamentos e informações toxicológicas, bem como, ausência de regulamentações sobre seus descartes ou limites seguros tolerados pela saúde humana e meio ambiente (VILA et al. 2017; BELVER; BEDIA; RODRIGUEZ, 2017).

A ocorrência de poluentes emergentes se agrava quando estes, são detectados nos mananciais hídricos disponíveis para o abastecimento de água, principalmente no Brasil, onde as tecnologias de tratamento de água e efluentes são insuficientes para removê-los completamente (SODRÉ; LOCATELLI; JARDIM, 2010; HESPANHOL, 2015; CAMPESTRINI; JARDIM, 2017).

A ausência de monitoramento e de informações sobre os efeitos nocivos que os poluentes emergentes causam dificultam a sua regulamentação (COSTA JUNIOR; PLETSCH; TORRES, 2014).

No Brasil, as normas baseadas nos padrões ambientais estabelecidos por agências internacionais, cujo foco é a proteção da vida aquática (Resoluções CONAMA nº 357, 430, 396 e o Decreto Legislativo nº 204 de 2004) e a proteção da saúde humana aplicada à água destinada ao consumo (Portaria MS nº 2.914 de 2011), não contemplam limites regulatórios para os poluentes emergentes (CUNHA et al. 2016).

Todavia, a classe de poluentes que mais preocupa a comunidade científica é com certeza o descarte inadequado e o destino de compostos farmacologicamente ativos em recursos hídricos, que podem chegar em sua forma original ou em sua forma metabolizada e provocar efeitos tóxicos como: estrogênicos, genotóxicos, cancerígenos, teratogênicos e resistência antibiótica (TEJADA; QUIÑONEZ; PEÑA, 2014; BOGER et al. 2015; SHARIF et al. 2016).

A procedência destes produtos farmacêuticos no meio ambiente pode se originar em fontes de poluição pontuais facilmente identificáveis como: efluentes e resíduos de indústrias farmacêuticas (ASHFAQ et al. 2017), hospitalares (LI; LIN, 2015), estações de tratamento de efluentes (KOSMA; LAMBROPOULOU; ALBANIS, 2014), aterros sanitários (CLARKE et al. 2015), e fossas sépticas (ARRUBLA et al. 2016); ou fontes difusas, as quais são mais difíceis de serem identificadas, porém possuem menor carga ambiental, como as águas de escoamento agrícola, pecuário e urbano (LI, 2014; OSORIO et al. 2016).

Desta forma, a exposição humana a princípios ativos farmacológicos pode ocorrer pelo consumo de água e animais contaminados, visto que ao se acumular nos sistemas hídricos estes compostos afetam todo o ecossistema e a biota aquática podendo atingir os seres humanos pela cadeia trófica (USMA et al. 2013).

Este problema se agrava, devido ao crescimento significativo do mercado farmacêutico baseado em um modelo de atenção à saúde, focado no tratamento de doenças (AMARANTE; RECH; SIEGLOCH, 2016), cujos fármacos mais comercializados e requeridos pela população incluem os analgésicos, anti-hipertensivos e antimicrobianos (USMA et al. 2013).

Dentre estes, a classe de antibióticos tem sido amplamente utilizada há muito tempo no mundo inteiro, tanto na medicina humana como na veterinária (YAN et al. 2017) e constituem um grave problema de saúde pública, visto que, evidências recentes demonstram os níveis emergentes de cepas bacterianas cada vez mais resistentes (ASHFAQ et al. 2016).

Ao todo, existem aproximadamente onze classes de antimicrobianos que se diferenciam pela sua estrutura química ou mecanismo de ação sobre determinado

patógeno, contudo, as classes mais encontradas em mananciais hídricos incluem: quinolonas, tetraciclina e penicilinas (PRAT et al. 2004; AHMED, 2017) cujas características recalcitrantes são de difícil remoção/degradação (RODRIGUES-SILVA et al. 2014).

Para avaliar o destino de tais moléculas químicas, e controlar a qualidade dos ambientes aquáticos faz-se necessário dispor de técnicas analíticas sensíveis (PRAT et al. 2004). Llorca et al, (2014), destaca que a disponibilidade de métodos analíticos precisos e sensíveis é crucial para compreender e abordar as questões ambientais relacionadas aos poluentes emergentes.

Comumente a técnica analítica descrita na literatura para quantificar antibióticos em amostras ambientais consiste na cromatografia líquida acoplada a espectroscopia de massa (LC-MS / MS), devido à possibilidade de detectar um grande número de compostos em apenas uma análise (LLORCA et al, 2014). Embora altamente seletiva e sensível esta técnica analítica possui algumas características desfavoráveis como: elevado custo, tempo de realização das análises, experiência por parte do operador analítico e dificuldade de serem implantadas no campo devido ao grande aparato experimental (RAMNANI; SAUCEDO; MULCHANDANI, 2016).

Santiago, Henry e Kubota (2014) salientam a importância no que tange o desenvolvimento de dispositivos analíticos simples, com baixo custo, rápidos, em tempo real e com menor impacto ambiental para analisar os poluentes tóxicos. Nesse sentido, há grandes esforços nas investigações analíticas para se desenvolver metodologias e sensores novos e robustos, como ocorre com os sensores eletroquímicos (HAYAT; MARTY, 2014; WU et al. 2014).

As técnicas eletroquímicas são especialmente atraentes, pois oferecem uma ampla variedade de benefícios e facilidades como baixo custo, fácil operação, redução de tempo na realização das análises, elevada sensibilidade, além da medida poder ser realizada diretamente na matriz ambiental sem pré-tratamentos (STRADIOTTO et al. 2003; LOURENÇO et al. 2014; XIAO, et al. 2016).

Sem dúvida, os sensores eletroquímicos têm sido largamente estudados e aplicados na resolução de muitos problemas em química analítica ambiental (LAMY-

MENDES et al. 2014; SANTOS et al. 2016). Os sensores eletroquímicos fornecem informações químicas contínuas do ambiente em estudo por meio de um eletrodo de trabalho (STRADIOTTO et al. 2003).

Tais eletrodos de trabalho podem ser modificados com diferentes materiais a fim de melhorar a amplitude de sua resposta elétrica, contudo, esta deve ser proporcional ao analito de interesse presente no meio a ser analisado (PACHECO et al. 2013). Nesse contexto a literatura apresenta uma ampla gama de materiais utilizados para modificar a superfície de eletrodos (YU et al. 2016; ZHOU et al. 2016; ASADIAN et al. 2017; ALIZADEH et al. 2017). Este fato aliado ao advento da nanotecnologia gera um grande interesse e busca por nano materiais que melhorem o desempenho analítico (CHEN, et al. 2013; CUI; JU, 2015; JIA; DONG; WANG, 2016).

Dentre essas tecnologias, as nano fibras constituem um material interessante com potencial utilização em muitas áreas, como em sensores, aplicação de interesse deste trabalho (DU et al. 2012), em virtude de sua elevada área superficial em relação ao seu volume, alta reatividade superficial, e elevada condutividade térmica e elétrica (ZUBAIR et al. 2016).

A técnica de eletrofiação tem sido utilizada para fabricar nano/microfibras com excelentes características e propriedades únicas, principalmente quando inseridos outros materiais em sua matriz polimérica, como por exemplo os nanotubos de carbono (COSTA et al. 2012a; COSTA et al 2012b)

Os nanotubos de carbono têm sido extensivamente utilizados em sensores eletroquímicos, pois apresentam excelentes propriedades físicas, elétricas e térmicas, devido a sua área superficial e capacidade de promover reações de transferência de elétrons (OUYANG et al. 2013; YUE, et al. 2016)

Para melhorar ainda mais o desempenho eletro analítico de fármacos em matrizes ambientais, o presente estudo, propõe-se a utilizar fibras poliméricas com nanotubos de carbono, obtidas pela técnica de eletrofiação para a confecção de um sensor eletroquímico. Além disso, este estudo destaca-se, pois, são escassas as pesquisas que utilizam a união destes dois materiais na área eletroquímica.

OBJETIVO

O presente trabalho destaca-se por estudar a aplicação de nanofibras poliméricas com nanotubos de carbono (MWCNT's) obtidas por eletrofiação como sensor de fármaco em soluções aquosas, visando sua aplicação em matrizes ambientais.

ESTRUTURA DO TRABALHO

A dissertação está estruturada em quatro partes, conforme descrito abaixo:

a) Introdução Geral contendo objetivo e estrutura do trabalho;

b) “Artigo I - intitulado “USO DE PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL NA OBTENÇÃO MICROFIBRAS POLIMÉRICAS COM NANOTUBOS DE CARBONO PELA TÉCNICA DE ELETROFIAÇÃO”, contendo introdução, materiais e métodos, resultados e discussão, conclusões e referências;

c) Artigo II - intitulado “ELETROFIAÇÃO NO PREPARO DE SENSOR ELETROQUÍMICO A BASE DE NANOTUBOS DE CARBONO”, contendo introdução, materiais e métodos, resultados e discussão, conclusões e referências;

d) Considerações Finais e Resultados Complementares

ARTIGO I

USO DE PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL NA OBTENÇÃO MICROFIBRAS POLIMÉRICAS COM NANOTUBOS DE CARBONO

RESUMO

A produção de fios poliméricos pela técnica de eletrospinação destaca-se por ser simples, acessível, versátil e com potencial utilização das nano/microfibras poliméricas em muitas áreas da ciência e tecnologia. Deste modo, o presente trabalho tem como finalidade obter fibras poliméricas a base de ecovio® e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT's) com o auxílio de um Planejamento Fatorial Fracionário e avaliar as possíveis modificações ocorridas em função da adição do nanomaterial a base de carbono. Para isso foram realizadas as análises de microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise mecânica e molhabilidade por ângulo de contato. Os resultados estatísticos em conjunto com as imagens de microscopia ótica e MEV demonstram que a adição de MWCNT's foi o parâmetro que mais influenciou no diâmetro das microfibras ($1,16 \pm 0,22 \mu\text{m}$) obtidas, de modo, que sua inserção diminui o diâmetro das mesmas deixando-as mais uniformes e homogêneas. Além disso, os MWCNT's conferiram às fibras uma maior elasticidade (180%) e aumento significativo da resistência elástica (163%) e tensão de ruptura (107%), encontrando-se possivelmente no interior das fibras conforme demonstrado pela análise de molhabilidade por ângulo de contato.

Palavras-chave: eletrospinação, nanotecnologia, compósitos,

ABSTRACT

The production of polymeric fibers by the electrospinning technique stands out for being simple, versatile, accessible and with potential use of the nano/microfibers in many areas of science and technology. Therefore this work aims to obtain polymeric fibers based on ecovio® and carbon nanotubes multilayer (MWCNT's) with a fractional factorial design and evaluate the possible modifications due to the addition of the nanomaterial based on carbon. To achieve this, analysis of optical microscopy, scanning electron microcopy (SEM), mechanical analysis and wettability by contact angle were performed. The statistical data and the images of optical microscopy and SEM showed that the addition of MWCNT's is the parameter that most influences the diameter of the obtained microfibrs ($1,16 \pm 0,22 \mu\text{m}$) so that their presence decreases the diameter and results in fibers more uniform and homogeneous. The fibers with MWCNT's presented greter elasticity (180%) and significant increase on the elastic resistance (163%) and tensile strength (107%), besides the analysis of wettability from the contact angle showed that the MWCNT's is inside the polymeric microfibrs.

Keywords: electrospinning, nanotechnology, composites,

1. INTRODUÇÃO

O processo de eletrofiação, é uma técnica simples e versátil utilizada para a produção de fibras em escala nano/micrométrica empregando a força eletrostática (CHANG; WANG; CHEN, 2014; KHALF; MADHALLY, 2016). Esta técnica é antiga, e os primeiros trabalhos empregando a força eletrostática para a produção de fios poliméricos incluem uma série de patentes depositadas por Formhals e Richard (1934), Formhals (1939), Formhals (1940), Formhals (1943) e Formhals (1944). Entretanto, nos últimos anos a técnica de eletrofiação têm demonstrado grandes avanços em diferentes campos da ciência, em virtude da vasta aplicação dos nanomateriais (COSTA et al, 2012; SHEIKH et al, 2015).

Basicamente o aparato experimental da técnica de eletrofiação utiliza uma fonte de alta tensão, uma solução polimérica e um coletor metálico (GARG; BOWLIN, 2011; COSTA et al. 2012; PAL; SINGH; MISHRA, 2017; REN et al. 2017). As fibras obtidas por esse processo, suas características e os fenômenos envolvidos dependem de diversos fatores e de suas interações tais como: parâmetros da solução (concentração, viscosidade), do processo (tensão, fluxo, distancia) e ambientais (temperatura, umidade) (RAMAKRISHNA et al. 2005; COSTA et al. 2012).

Com o controle dos fatores que interferem o processo de eletrofiação, é possível obter fibras com diferentes morfologias, propriedades exclusivas e muitas utilizações potenciais, como em membranas de separação, catálise, liberação controlada de fármacos, armazenamento e estoque de energia e sensoriamento. Além disso, essa técnica permite preparar nanocompósitos com diferentes propriedades, como ocorre em estudos que reforçam as fibras poliméricas com nanotubos de carbono, tendo em vista conferir excelentes propriedades elétricas e mecânicas (COSTA et al. 2012; ASIABI; MEHDINIA; JABBARI, 2015; HOSSEINI; GHASEMI; KAMALI-ROUSTA, 2017; PAL; SINGH; MISHRA, 2017; BURKE et al. 2017; KITSARA et al. 2016; AHMED; LALIA; HASHAIKEH, 2015; MARTINEZ-HERNANDEZ; VELASCO-SANTOS; NAVARRO-PARDO, 2016).

Devido aos vários fatores a serem estudados em um experimento de eletrofiação, uma alternativa para reduzir o tempo, custos de realização das análises,

bem como o aumentar a produtividade e a qualidade, é aplicação de um Projeto de Experimentos (DOE) (DA SILVA; DA SILVA, 2016). Recentes trabalhos de eletrofiação descrevem a utilização deste mecanismo estatístico para avaliar especialmente os parâmetros do processo e da solução polimérica (DONG et al. 2013; MOHAMMAD KHANLOU et al. 2015; SEYEDMAHMOUD et al, 2015; CRCAREVSKA et al. 2015; XIE et al. 2015; BORROTTI et al. 2017)

O presente trabalho teve como objetivo obter fibras poliméricas a base de ecovio® e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT's) com o auxílio de um planejamento fatorial fracionário e verificar as possíveis alterações que este nanomaterial provoca na morfologia das fibras poliméricas.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 OBTENÇÃO DAS FIBRAS POLIMÉRICAS

O polímero utilizado no experimento consiste em uma blenda de poli (butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) e poli(ácido lático) (PLA), comercializado pela Basf sob o nome comercial de Ecovio®. Além do polímero biodegradável utilizou-se nanotubos de carbono de múltiplas camadas (MWCNT's) com 90% de pureza (Sigma-Aldrich, Alemanha), sendo que para sua funcionalização, realizou-se um tratamento, misturando 1,0 g do mesmo com 500 mL de uma mistura de HNO₃ / H₂SO₄ (1: 3) sob agitação durante 12 horas (KIM; BUNSU, 2004; LI et al. 2007). Em seguida os MWCNT's foram filtrados e lavados continuamente com água destilada até pH neutro, e, posteriormente, secos em um forno de vácuo a 120 ° C.

A solução do polímero foi preparada solubilizando-o nos solventes clorofórmio e dimetilformamida (DMF) na proporção de 85:15% (v/v) sob agitação magnética por uma hora (GOES et al. 2012). Posteriormente, adicionou-se MWCNT's em suspensão e esta solução foi submetida em um banho ultrassônico por duas horas. A solução precursora foi depositada em uma seringa de vidro de 10 mL, com agulha do tipo Hamilton de diâmetro de 1,5 mm para ser eletrofiada.

2.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Com intuito de obter fibras em escalas nano ou micrométrica, torna-se necessário determinar as variáveis que influenciam o processo de eletrofiação, para isso, foram realizados experimentos segundo um Planejamento Fatorial Fracionário (PFF) 2^{5-1}_V , sendo, portanto, analisados cinco fatores (distância, fluxo, tensão, concentração de ecovio® e concentração de MWCNT's) em dois níveis indicados por (+1) e (-1), com triplicata no ponto central visando verificar a reprodutibilidade do ensaio. Para evitar erros sistemáticos, os experimentos foram executados de forma aleatória e a resposta examinada foi o diâmetro das fibras. Os valores reais dos níveis para cada fator avaliado estão representados na Tabela 1.

Tabela 1. Fatores e níveis utilizados no PFF.

Variáveis	(-1)	0	(+1)
Distância (cm)	12,0	16,0	20,0
Fluxo (mL.h⁻¹)	0,50	1,00	1,50
Tensão (kV)	14,0	18,0	22,0
Concentração Ecovio® (%)	15,0	18,0	21,0
Concentração MWCNT's (%)	0,30	0,45	0,60

As análises estatísticas do planejamento fatorial fracionário foram realizadas utilizando os softwares STATISTICA® vs 7 e Minitab® 17.1.0.

2.3 ANÁLISE DOS FILMES POLIMÉRICOS

A fim de observar a formação das fibras em cada experimento bem como seus respectivos diâmetros, fixaram-se no coletor metálico, três lâminas de microscópio aleatoriamente, sendo coletado sobre essas lâminas, um filme referente a 0,06 mL da solução polimérica.

A avaliação da morfologia dos fios sobre as lâminas foi observada utilizando um microscópio ótico Olympus modelo CX31, câmera Olympus SC30 com ampliação de 400 vezes, e para a obtenção das imagens o software Analisis Get It®. O diâmetro das fibras foi determinado pelo software Quantikov Image Analyzer 10.1, tendo sido medidos 20 diâmetros escolhidos aleatoriamente a partir das imagens. Foi avaliado também a estrutura geométrica dessas fibras com e sem MWCNT's, bem como sua uniformidade utilizando a análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), na qual o filme polimérico foi acondicionado em uma fita adesiva dupla face de carbono e fixado em um suporte. Posteriormente, a amostra foi metalizada com ouro até a espessura de aproximadamente 5 nm utilizando para isso um metalizador Denton.

Após a análise da morfologia, foram realizados testes para explorar as possíveis modificações na superfície das fibras poliméricas, e para isso, realizou-se o ensaio de molhabilidade por ângulo de contato sobre os filmes poliméricos com e sem MWCNT's. Para realizar esta análise, utilizou-se o método da gota séssil e um goniômetro marca Tanteq modelo CAM-micro. Foram feitas cinco medidas para cada filme polimérico e apresentados apenas os valores médios. As análises ocorreram em temperatura ambiente, com umidade relativa do ar de 60%, utilizando 10 µL de água destilada. As imagens da gota de água sobre a superfície do filme polimérico foram obtidas utilizando um microscópio USB conectado a um computador com software específico para a aquisição das imagens. As amostras foram colocadas sobre um suporte fixo e o microscópio USB em um suporte móvel, de modo que este foi posicionado para capturar uma imagem do ângulo de contato da gota com a superfície das amostras.

Além da análise de molhabilidade por ângulo de contato, foram avaliadas as propriedades mecânicas usando curvas tensão-deformação normalizadas pela ASTM D882-12 para filmes finos. As análises foram realizadas em triplicata para os filmes poliméricos com e sem MWCNT's em um texturômetro modelo TA HD Plus (Stable Micro Systems) com célula de carga de 5 Kg. A razão de tração utilizada nos corpos de prova foi de 1 mm/s até o rompimento da amostra, os grampos foram dispostos a uma distância de 10,0 mm e os resultados do módulo de Young e da tensão de estiramento foram obtidos usando a análise da curva tensão *versus* estiramento.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Devido às diversas variáveis que podem influenciar durante o processo de eletrofiação, utilizou-se neste estudo um Planejamento Fatorial Fracionário ($2^5_{V^{-1}}$). Como resposta do planejamento fatorial fracionário avaliou-se o diâmetro das fibras obtidas. A Tabela 2 apresenta a matriz com os níveis codificados e reais das variáveis: distância, fluxo, tensão, concentração de ecovio® e concentração de MWCNT's para o diâmetro das fibras obtidas.

Tabela 2. Matriz do Planejamento Fatorial Fracionário, com as variáveis codificadas e reais e os resultados obtidos de diâmetro médio das fibras poliméricas.

Ensaio	Distância (cm)	Fluxo (mL/h)	Tensão (kV)	Concentração Ecovio® (%)	Concentração MWNT's (%)	Diâmetro Médio ± DP (µm)
1	1,0 (20,0)	-1,0 (0,50)	-1,0 (14,0)	1,0 (21,00)	1,0 (0,60)	1,73 ± 0,37
2	-1,0 (12,0)	1,0 (1,50)	1,0 (22,0)	1,0 (21,00)	-1,0 (0,30)	2,48 ± 0,72
3	1,0 (20,0)	-1,0 (0,50)	1,0 (22,0)	-1,0 (15,00)	1,0 (0,60)	2,23 ± 0,49
4	1,0 (20,0)	1,0 (1,50)	-1,0 (14,0)	1,0 (21,00)	-1,0 (0,30)	2,13 ± 0,41
5	-1,0 (12,0)	1,0 (1,50)	1,0 (22,0)	-1,0 (15,00)	1,0 (0,60)	1,94 ± 0,54
6	1,0 (20,0)	1,0 (1,50)	1,0 (22,0)	-1,0 (15,00)	-1,0 (0,30)	2,13 ± 0,36
7	-1,0 (12,0)	1,0 (1,50)	-1,0 (14,0)	-1,0 (15,00)	-1,0 (0,30)	2,23 ± 0,20
8	1,0 (20,0)	1,0 (1,50)	1,0 (22,0)	1,0 (21,00)	1,0 (0,60)	2,17 ± 0,47
9	1,0 (20,0)	1,0 (1,50)	-1,0 (14,0)	-1,0 (15,00)	1,0 (0,60)	2,32 ± 0,52
10	-1,0 (12,0)	-1,0 (0,50)	-1,0 (14,0)	-1,0 (15,00)	1,0 (0,60)	2,03 ± 0,48
11	1,0 (20,0)	-1,0 (0,50)	1,0 (22,0)	1,0 (21,00)	-1,0 (0,30)	2,01 ± 0,43
12	-1,0 (12,0)	-1,0 (0,50)	-1,0 (14,0)	1,0 (21,00)	-1,0 (0,30)	2,81 ± 0,44
13	-1,0 (12,0)	-1,0 (0,50)	1,0 (22,0)	1,0 (21,00)	1,0 (0,60)	1,56 ± 0,29
14	-1,0 (12,0)	1,0 (1,50)	-1,0 (14,0)	1,0 (21,00)	1,0 (0,60)	1,29 ± 0,32
15	-1,0 (12,0)	-1,0 (0,50)	1,0 (22,0)	-1,0 (15,00)	-1,0 (0,30)	2,22 ± 0,38
16	1,0 (20,0)	-1,0 (0,50)	-1,0 (14,0)	-1,0 (15,00)	-1,0 (0,30)	2,26 ± 0,28
17	0,0 (16,0)	0,0 (1,00)	0,0 (18,0)	0,0 (18,00)	0,0 (0,45)	2,39 ± 0,32
18	0,0 (16,0)	0,0 (1,00)	0,0 (18,0)	0,0 (18,00)	0,0 (0,45)	2,11 ± 0,43
19	0,0 (16,0)	0,0 (1,00)	0,0 (18,0)	0,0 (18,00)	0,0 (0,45)	2,23 ± 0,41

De acordo com a Tabela 2, os experimentos que produziram fibras de ecovio® / MWCNT's com os menores e os maiores diâmetros correspondem respectivamente ao ensaio 14 com diâmetro médio de $1,29 \pm 0,32 \mu\text{m}$ e ao ensaio 12 com diâmetro médio de $2,81 \pm 0,44 \mu\text{m}$.

A Tabela 3, apresenta os efeitos e as interações para o sistema, evidencia a significância de cada variável sobre o diâmetro das fibras e se são estatisticamente relevantes.

Tabela 3. Estimativa dos efeitos, erro-padrão e teste t de Student para o diâmetro das fibras obtidas pelo processo de eletrofiação.

	Efeito	Erro-padrão	T(3)	p-valor
Média	2,119	0,041	51,422	0,000
Distância	0,054	0,090	0,603	0,589
Fluxo	-0,020	0,090	-0,218	0,841
Tensão	-0,007	0,090	-0,081	0,941
Ecovio®	-0,148	0,090	-1,648	0,198
MWCNT's	-0,374	0,090	-4,160	0,025
Distância x Fluxo	0,152	0,090	1,691	0,189
Distância x Tensão	0,032	0,090	0,351	0,749
Distância x Ecovio®	-0,075	0,090	-0,832	0,466
Distância x MWCNT's	0,353	0,090	3,934	0,029
Fluxo x Tensão	0,196	0,090	2,185	0,117
Fluxo x Ecovio®	0,007	0,090	0,081	0,941
Fluxo x MWCNT's	0,061	0,090	0,678	0,547
Tensão x Ecovio®	0,072	0,090	0,800	0,482
Tensão x MWCNT's	0,141	0,090	1,564	0,216
Ecovio® x MWCNT's	-0,295	0,090	-3,279	0,046

*Os valores em negrito e itálico evidenciam as variáveis significativas no intervalo de confiança de 95% (p-valor < 0,05).

Os efeitos principais indicam que a variável significativa (p-valor < 0,05) corresponde à concentração de MWCNT's, de modo que a adição deste componente causa um efeito de redução no diâmetro das fibras poliméricas. Este mesmo efeito de redução também foi observado pela interação de segunda ordem, a qual mostra um efeito cooperativo entre as variáveis, ecovio® com MWCNT's. A interação de segunda ordem entre as variáveis, distância e MWCNT's, não contribui para minimizar o diâmetro médio das fibras, visto que seu efeito é positivo. Contudo, os MWCNT's apresentaram-se como o parâmetro mais significativo estatisticamente, em virtude do alto valor dos efeitos das interações e do efeito principal obtidos, quando comparado com as demais variáveis.

A Figura 1 apresenta as superfícies de resposta e indica o efeito cooperativo entre as variáveis distância *versus* MWCNT's e ecovio® *versus* MWCNT's.

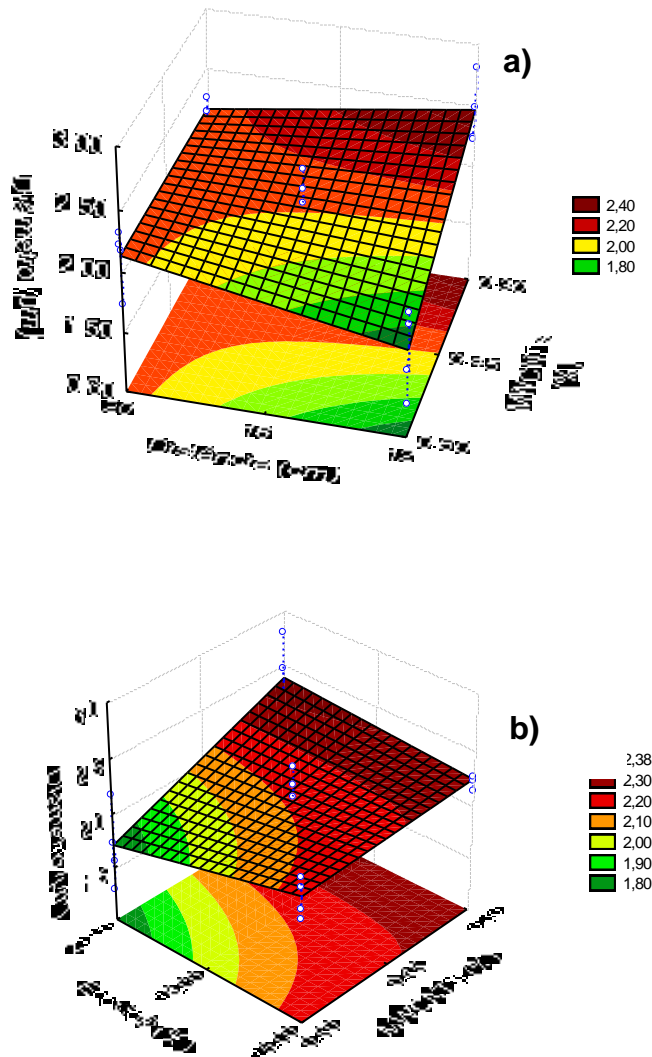


Figura 1. Superfícies de resposta para o diâmetro das fibras poliméricas em função da (a) distância (cm) versus concentração de MWCNT's (%) e da (b) concentração de ecovio® (%) versus concentração de MWCNT's (%).

Conforme na Tabela 3 e a Figura 1 as interações demonstram que o aumento da concentração de MWCNT's e ecovio® diminui o diâmetro das fibras. Isso ocorre devido ao aumento da condutividade elétrica da solução, que acaba produzindo fibras com diâmetros médios menores, e mais uniformes (JOSE et al, 2007; COSTA et al. 2012). Os MWCNT's afetam o alongamento das fibras devido ao aumento da condutividade elétrica da solução polimérica, de modo que ocorre um grande acúmulo de carga no jato da solução, resultando, portanto, em forte repulsão eletrostática, que

produz fibras com menores diâmetros e com maior uniformidade (SALIGHEH, et al. 2011; CHEN; LIU; CEBE, 2009; RA et al. 2005; NAEBE et al. 2007; NAEBE et al. 2008; SHEIKH, et al. 2015).

No entanto, além do diâmetro das fibras obtidas durante o processo de eletrofiação, deve também ser observada a formação de beads ou contas que se caracterizam como pequenas bolas ao longo das fibras (COSTA, et al, 2012). Os beads dependem de diversos fatores como a voltagem aplicada, a viscoelasticidade da solução, a densidade de cargas elétricas e a tensão superficial da solução (COSTA, et al, 2012), nesse sentido, as micrografias óticas apresentadas na Figura 2 mostram como as diferentes concentrações de ecovio® e MWCNT's interferem na qualidade e continuidade das fibras.

Nas fibras demonstradas na Figura 2 (Exp. 01, 08, 13, 14), observa-se uma quantidade maior de beads e uma descontinuidade dos fios formados, o que não foi observado nos demais experimentos, que apresentam fibras contínuas e homogêneas. Neste caso, o fator predominante, consiste na viscosidade da solução, que está atrelada a concentração do polímero (COSTA et al. 2012).

A concentração mais elevada de ecovio® e MWCNT's dificultou o estiramento implicando na instabilidade de fluxo, devido à alta coesividade da solução e consequente aumento da tensão superficial, produzindo assim fibras descontínuas e com grande quantidade de beads (LEE; CHEN, 2016; LIU; HISIEH, 2002; RODRIGUES et al. 2016). Quando houve a diminuição da concentração de ecovio®, o estiramento permaneceu adequado e constante, produzindo fibras contínuas e homogêneas, demonstrando, portanto, um adequado grau de emaranhamento de cadeias da solução polimérica, mesmo sob a presença de elevada concentração de MWCNT's, que de acordo com Rodrigues et al. (2016) também aumenta a viscosidade da solução polimérica (COSTA et al. 2012; OLIVEIRA et al. 2011; BOUNIOUX, et al. 2016).

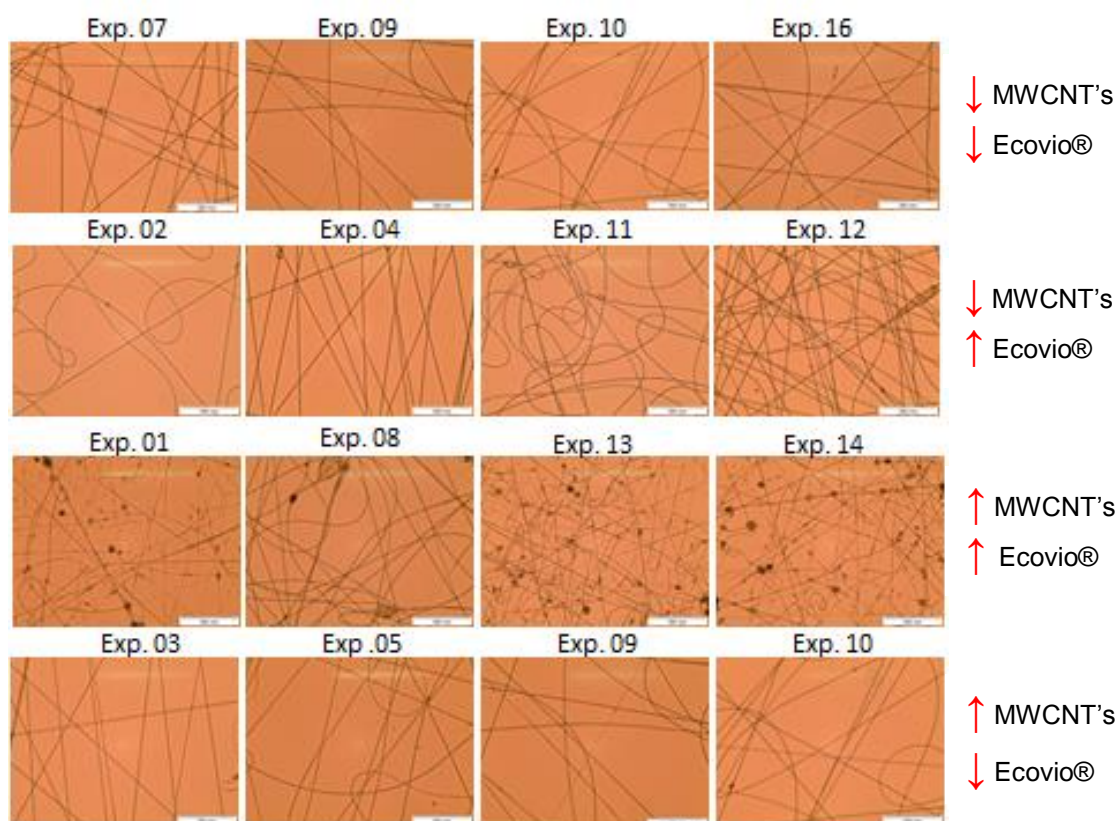


Figura 2. Micrografia ótica de fibras com ↓ MWCNT's e ↓ Ecovio® (Exp. 07, 09, 10, 16); ↓ [MWCNT's] e ↑ [Ecovio®] (Exp. 02, 04, 11, 12); ↑ [MWCNT'S] e ↑ [Ecovio®] (Exp. 01, 08, 13, 14); e ↑ [MWCNT'S] e ↓ Ecovio® (Exp. 03, 05, 09, 10).

Visando obter fibras com quantidades maiores de MWCNT's, optou-se por utilizar a concentração de 0,60% e diminuir a concentração de ecovio® para 15%, com o intuito de evitar irregularidades nas fibras. Os parâmetros do processo, como evidenciado na Tabela 3 não influenciam o diâmetro das fibras, sendo assim, foram utilizados os valores médios para as variáveis tensão e distância, e ao considerar o rendimento da produção de microfibras optou-se por empregar um fluxo de 1,80 mL h⁻¹.

A morfologia das fibras com e sem MWCNT's nas condições escolhidas, foi melhor avaliada usando as imagens de MEV (Figura 3).

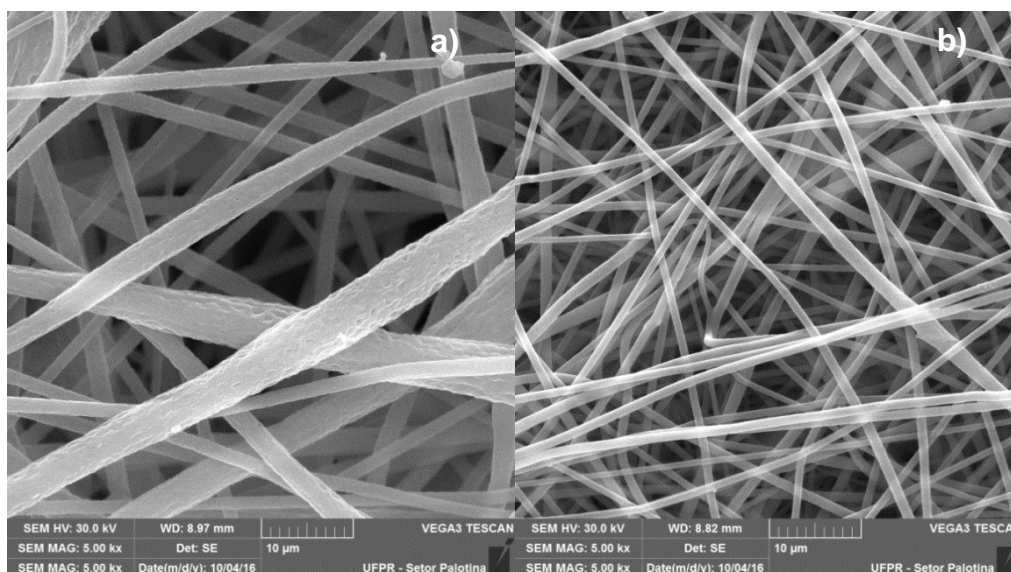


Figura 3. Imagens de Microscopia eletrônica de varredura em ampliações de 5000x para o filme de Ecovio® sem (a) e com MWCNT's (b). Condições: distância coletor-seringa 16 cm, vazão 1,80 mL.h⁻¹, tensão: 18 kV.

Pode-se observar que as fibras sem MWCNT's possuem diâmetro médio de $3,13 \pm 1,27 \mu\text{m}$ e apresentam-se bastante rugosas, e heterogêneas. Após a adição de MWCNT's o diâmetro médio das fibras diminui aproximadamente 62%, de modo que passa a ser de $1,16 \pm 0,22 \mu\text{m}$. Além disso, as fibras apresentam-se menos rugosas quando comparadas às fibras sem MWCNT's, indicando possivelmente uma interação entre o polímero ecovio® e MWCNT's. As imagens de MEV corroboram com os resultados obtidos a partir do planejamento experimental, que demonstra que a adição de MWCNT's diminui o diâmetro médio das fibras e produz uma maior homogeneidade, que pode também ser observada ao compararmos o desvio-padrão das amostras sem ($1,27 \mu\text{m}$) e com MWCNT's ($0,22 \mu\text{m}$).

Visto a morfologia das fibras, foram realizadas medidas para avaliar as propriedades mecânicas do material e a sua molhabilidade por ângulo de contato. A análise mecânica foi realizada devido à excelente propriedade mecânica atribuída aos nanotubos de carbono (DE VOLDER et al. 2013), e a fim de verificar sua influência no compósito obtido a partir da eletrofiação. As curvas tensão-deformação estão apresentadas na Figura 04.

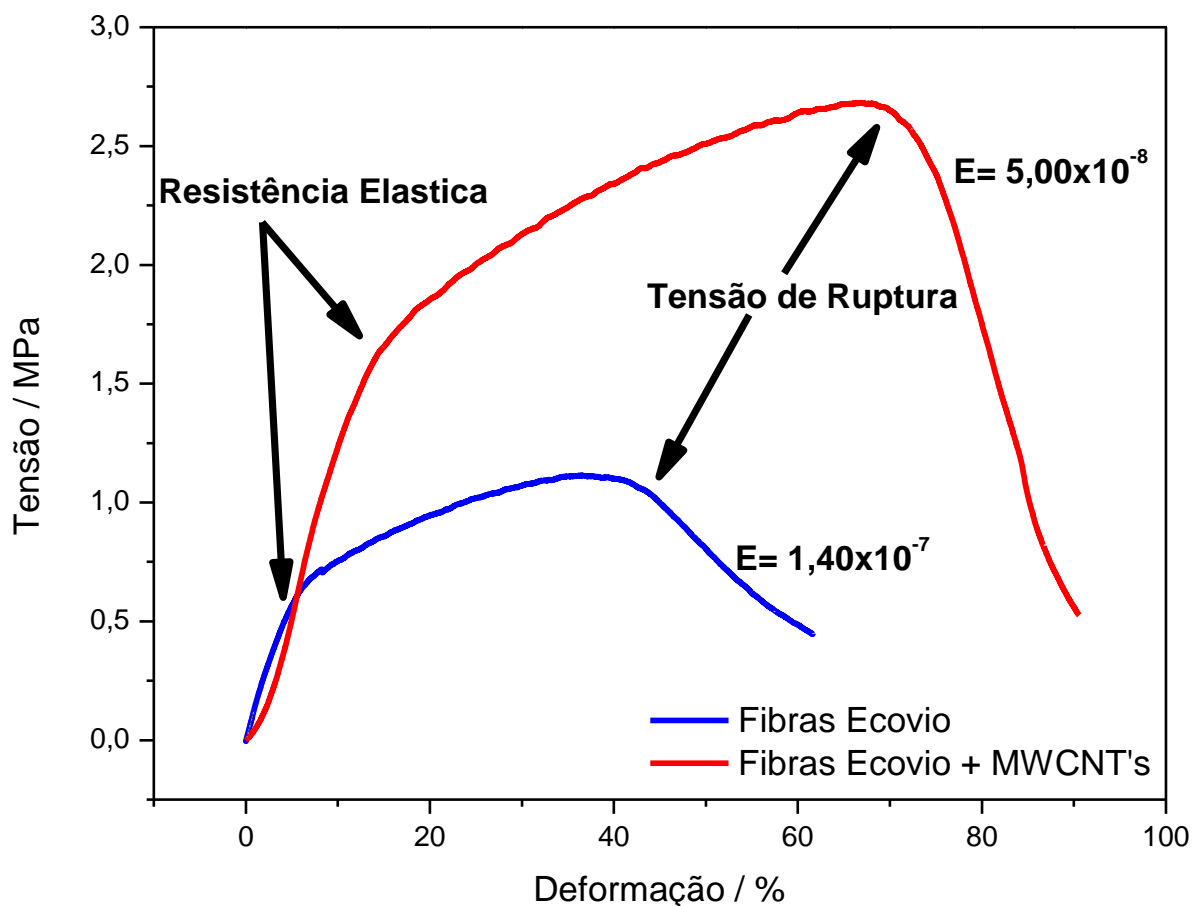


Figura 04. Curvas representativas do comportamento de tensão versus deformação das fibras de ecovio com e sem MWCNT's.

Conforme se pode observar nas curvas demonstradas na Figura 04, a adição de MWCNT's às fibras poliméricas de ecovio® provocaram mudanças nas propriedades mecânicas do material. Os valores de módulo de elasticidade (E), limite de resistência elástica e tensão de ruptura (σ) estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 04. Módulo elástico, limite de resistência elástica e tensão de ruptura das fibras de ecovio eletrofiadas com e sem MWCNT's.

Amostras	Módulo de Elasticidade (E) Pa	Limite de Resistência Elástica MPa	Tensão de Ruptura (σ) MPa
Fibras de Ecovio®	$1,46 \times 10^7$	0,63	1,11
Fibras de Ecovio® com MWCNT's	$5,48 \times 10^6$	1,66	2,60

A partir dos valores apresentados na Tabela 4, observa-se uma redução significativa (180%) no módulo elástico após a adição de MWCNT's, demonstrando que houve um aumento da elasticidade do material. Embora fosse esperado um aumento da rigidez das fibras após a adição de MWCNT's como observado em outros

trabalhos (MCCULLEN et al. 2007; BAJI et al. 2013; TIJING et al. 2013), a diminuição do módulo de Young possivelmente sugere que ocorre uma interação entre os MWCNT's e o polímero, resultando em um alinhamento deste material nas fibras (WANG et al. 2008). O mesmo não foi observado em trabalhos onde ocorre o aumento nos valores do módulo de Young, que demonstram ausência de alinhamento dos MWCNT's nas fibras, de modo, que ocorrem pontos de defeito deixando as fibras fracas (GRABBERT et al. 2014; WANG et al. 2014)

As demais variáveis como limite de resistência elástica e tensão de ruptura aumentaram 163% e 107% respectivamente, após a adição de MWCNT's. Esse resultado mostra um melhor desempenho mecânico nas fibras contendo MWCNT's. Ye et al. (2004), explica que a adição de MWCNT's dificulta a tensão de ruptura devido ao efeito de reforço, que é influenciado diretamente pela sua distribuição na matriz polimérica e adesão interfacial entre o polímero e o nanomaterial.

Tendo em vista a interação proposta pelas análises anteriores, avaliou-se a influência dos MWCNT's sobre a superfície das fibras poliméricas mediante a análise de molhabilidade por ângulo de contato, a qual permite obter o ângulo que uma gota de água forma sobre a superfície do material em estudo. Na tabela 5 são apresentados os valores de ângulo de contato para as amostras de filmes poliméricos com e sem MWCNT's.

Tabela 05. Ângulo de contato para os filmes poliméricos de ecovio com e sem MWCNT's.

Amostras	Ângulo de Contato
Fibras de Ecovio®	94,40 ± 7,0°
Fibras de Ecovio® com MWCNT's	97,80 ± 6,4°

Os resultados indicam, que os filmes poliméricos com e sem MWCNT's apresentam ângulos de contato semelhantes, deste modo, mantem-se o caráter hidrofóbico em virtude dos valores se apresentarem entre $90^\circ < \theta < 180^\circ$ (ASSIS, 2010).

A Figura 05 apresenta as imagens das gotas de água sobre os filmes poliméricos sem e com MWCNT's obtidas a partir de um microscópio USB ligado a um computador.

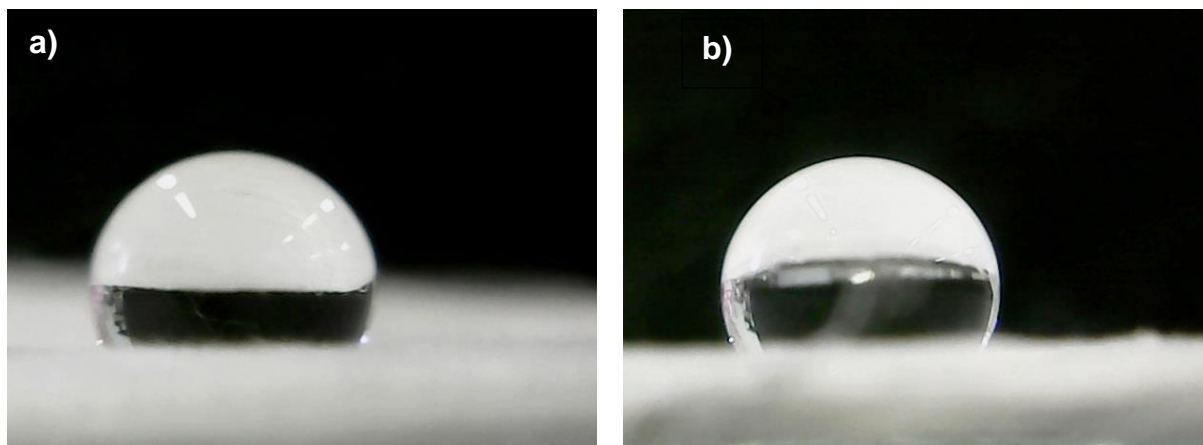


Figura 5. Ângulo de contato formado entre uma gota de água destilada e a superfície de filmes poliméricos sem (a) e com (b) MWCNT's.

Estes resultados corroboram com as análises anteriores e sugerem uma possível interação entre os MWCNT's funcionalizados e o polímero ecovio® durante o processo de eletrofição. A adição de MWCNT's não alterou o caráter hidrofóbico das membranas produzidas, evidenciando, portanto, que este nano material encontra-se possivelmente no interior nas fibras poliméricas. Tal fato pode ocorrer em virtude da funcionalização ácida, que promove a inserção de grupos carboxílicos e facilitam ligações covalentes com inúmeros polímeros (GOYANES, S. et al, 2007; LI, et al, 2007).

As microfibras poliméricas obtidas neste trabalho destacam-se pois podem ser utilizadas em muitas áreas da ciência e tecnologia, como em sensores (MANESH et al. 2008), baterias, (CHEN et al. 2012), armazenamento de hidrogênio (ZUSSMAN et al. 2006), imobilização de enzimas (WANG et al. 2006), biomateriais (MEI et al. 2017), liberação controlada de fármacos (IM; BAI; LEE et al. 2010), catálise (WANG; HE; XU, 2008) e em células solares (WANG; LEUNG, 2013).

Contudo, ressalta-se que após a adição de MWCNT's há uma expressiva melhora nas propriedades mecânicas do polímero ecovio® potencializando o uso das microfibras em muitas das aplicações citadas anteriormente.

4. CONCLUSÃO

Mediante a aplicação de um planejamento fatorial fracionário em conjunto com as análises de microscopia dos experimentos de eletrofiação, foi possível obter microfibras poliméricas com MWCNT's homogêneas e sem irregularidades. A adição dos MWCNT's mostrou-se como o parâmetro que mais influência e interfere no diâmetro e na morfologia das fibras, além disso, este material encontra-se possivelmente no interior dos fios poliméricos, deixando-os mais resistentes e potencializando sua utilização em muitas aplicações.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMED, Farah Ejaz; LALIA, Boor Singh; HASHAIKEH, Raed. A review on electrospinning for membrane fabrication: challenges and applications. **Desalination**, v. 356, p. 15-30, 2015.

ASIABI, Mina; MEHDINIA, Ali; JABBARI, Ali. Preparation of water stable methyl-modified metal–organic framework-5/polyacrylonitrile composite nanofibers via electrospinning and their application for solid-phase extraction of two estrogenic drugs in urine samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1426, p. 24-32, 2015.

ASSIS, Odilio BG. Change in hydrophilic characteristics of chitosan films by hmms plasma treatment. **Química Nova**, v. 33, n. 3, p. 603-606, 2010.

BAJI, Avinash et al. Microstructure development in electrospun carbon nanotube reinforced polyvinylidene fluoride fibers and its influence on tensile strength and dielectric permittivity. **Composites Science and Technology**, v. 88, p. 1-8, 2013.

BORROTTI, Matteo et al. Defect minimization and feature control in electrospinning through design of experiments. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 17, 2017.

BOUNIOUX, Céline et al. Single-step electrospinning of multi walled carbon nanotubes–Poly (3-octylthiophene) hybrid nano-fibers. **Polymer**, v. 86, p. 15-21, 2016.

BURKE, Luke et al. In-situ synthesis of magnetic iron-oxide nanoparticle-nanofibre composites using electrospinning. **Materials Science and Engineering: C**, v. 70, p. 512-519, 2017.

C.H.K. Schröder, M.F.M. Pinhel, A.O. Mendonça, The Brazilian strategy for monitoring persistent organic pollutants in food obtained from animals, **Science of The Total Environment**. 573 (2016) 1370–1379. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.07.076.

CHANG, Wei-Min; WANG, Cheng-Chien; CHEN, Chuh-Yung. The combination of electrospinning and forcespinning: effects on a viscoelastic jet and a single nanofiber. **Chemical Engineering Journal**, v. 244, p. 540-551, 2014.

CHEN, Huipeng; LIU, Zhen; CEBE, Peggy. Chain confinement in electrospun nanofibers of PET with carbon nanotubes. **Polymer**, v. 50, n. 3, p. 872-880, 2009.

CHEN, Yuming et al. Triple-coaxial electrospun amorphous carbon nanotubes with hollow graphitic carbon nanospheres for high-performance Li ion batteries. **Energy & Environmental Science**, v. 5, n. 7, p. 7898-7902, 2012.

COSTA, R. G. F. et al. Eletrofição de polímeros em solução: parte II: aplicações e perspectivas. **Polímeros**, v. 22, n. 2, p. 178–185, 2012.

CRCAREVSKA, Maja Simonoska et al. Implementation of quality by design principles in the development of microsponges as drug delivery carriers: Identification and optimization of critical factors using multivariate statistical analyses and design of experiments studies. **International journal of pharmaceuticals**, v. 489, n. 1, p. 58-72, 2015.

DA SILVA, Helder Antônio; DA SILVA, Messias Borges. Aplicação de um projeto de experimentos (DOE) na soldagem de tubos de zircaloy-4. **REVISTA PRODUÇÃO E ENGENHARIA**, v. 1, n. 1, p. 41-52, 2016.

DE VOLDER, Michael FL et al. Carbon nanotubes: present and future commercial applications. **Science**, v. 339, n. 6119, p. 535-539, 2013.

DONG, Yu et al. Multi-response analysis in the material characterisation of electrospun poly (lactic acid)/halloysite nanotube composite fibres based on Taguchi design of experiments: fibre diameter, non-intercalation and nucleation effects. **Applied Physics A**, v. 112, n. 3, p. 747-757, 2013.

Formhals and Richard, 1934 Formhals, A., Richard, S.G., 1934. Process and Apparatus for Preparing Artificial Threads. US Patent 1,975,504.

Formhals, 1939 Formhals, A., 1939. Method of Producing Artificial Fiber. US Patent 2,158,415.

Formhals, 1940 Formhals A., 1940. Artificial Thread and Method of Producing Same. US Patent. 2,187,306.

Formhals, 1943 Formhals, A., 1943. Production of Artificial Fibers from Fiber Forming Liquids. US Patent 2,323,025.

Formhals, 1944 Formhals A., 1944. Method and Apparatus for Spinning. US Patent 2,349,950.

GARG, Koyal; BOWLIN, Gary L. Electrospinning jets and nanofibrous structures. **Biomicrofluidics**, v. 5, n. 1, p. 013403, 2011.

GOES, Alfredo M. et al. Cell viability of nanofibers from biodegradable polymers and their nanocomposites with montmorillonite. **Polímeros**, v. 22, n. 1, p. 34-41, 2012.

GOYANES, S. et al. Carboxylation treatment of multiwalled carbon nanotubes monitored by infrared and ultraviolet spectroscopies and scanning probe microscopy. **Diamond and related materials**, v. 16, n. 2, p. 412-417, 2007.

GRABBERT, Niels et al. Mechanical Properties of Individual Composite Poly (methyl-methacrylate)-Multiwalled Carbon Nanotubes Nanofibers. In: **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**. IOP Publishing, 2014. p. 012005.

HOSSEINI, Sayed Reza; GHASEMI, Shahram; KAMALI-ROUSTA, Mina. Preparation of CuO/NiO composite nanofibers by electrospinning and their application for electrocatalytic oxidation of hydrazine. **Journal of Power Sources**, v. 343, p. 467-476, 2017.

IM, Ji S.; BAI, Byong Ch; LEE, Young-Seak. The effect of carbon nanotubes on drug delivery in an electro-sensitive transdermal drug delivery system. **Biomaterials**, v. 31, n. 6, p. 1414-1419, 2010.

KHALF, Abdurizzagh; MADIHALLY, Sundararajan V. Recent advances in multiaxial electrospinning for drug delivery. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, 2016.

KIM, Bumsu; SIGMUND, Wolfgang M. Functionalized multiwall carbon nanotube/gold nanoparticle composites. **Langmuir**, v. 20, n. 19, p. 8239-8242, 2004.

KITSARA, Maria et al. Fibers for hearts: A critical review on electrospinning for cardiac tissue engineering. **Acta Biomaterialia**, 2016.

LEE, Chia-Rong; CHEN, Lin-Jer. Polyvinylbutyral assisted synthesis and characterization of kesterite quaternary semiconductor Cu₂ZnSnSe₄ nanofibers by electrospinning route. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 151, p. 24-29, 2016.

LI, Jian et al. Preparation of multi-walled carbon nanotubes grafted with synthetic poly (L-lysine) through surface-initiated ring-opening polymerization. **Polymer**, v. 48, n. 15, p. 4352-4360, 2007.

LIU, Haiqing; HSIEH, You-Lo. Ultrafine fibrous cellulose membranes from electrospinning of cellulose acetate. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 40, n. 18, p. 2119-2129, 2002.

MANESH, K. M. et al. A novel glucose biosensor based on immobilization of glucose oxidase into multiwall carbon nanotubes–polyelectrolyte-loaded electrospun nanofibrous membrane. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 23, n. 6, p. 771-779, 2008.

M. Naebe, T. Lin, W. Tian, L. Dai, X. Wang, Effects of MWNT nanofillers on structures and properties of PVA electrospun nanofibres, **Nanotechnology**. 18 (2007) 225605. doi:10.1088/0957-4484/18/22/225605.

MCCULLEN, Seth D. et al. Morphological, electrical, and mechanical characterization of electrospun nanofiber mats containing multiwalled carbon nanotubes. **Macromolecules**, v. 40, n. 4, p. 997-1003, 2007.

MEI, Fang et al. Improved biological characteristics of poly (L-lactic acid) electrospun membrane by incorporation of multiwalled carbon nanotubes/hydroxyapatite nanoparticles. **Biomacromolecules**, v. 8, n. 12, p. 3729-3735, 2007.

MOHAMMAD KHANLOU, Hossein et al. Electrospinning of polymethyl methacrylate nanofibers: optimization of processing parameters using the Taguchi design of experiments. **Textile Research Journal**, v. 85, n. 4, p. 356-368, 2015.

NAEBE, Minoo et al. Effects of MWNT nanofillers on structures and properties of PVA electrospun nanofibres. **Nanotechnology**, v. 18, n. 22, p. 225605, 2007.

NAEBE, Minoo et al. Electrospun single-walled carbon nanotube/polyvinyl alcohol composite nanofibers: structure–property relationships. **Nanotechnology**, v. 19, n. 30, p. 305702, 2008.

NAVARRO-PARDO, Fabiola; MARTINEZ-HERNANDEZ, Ana L.; VELASCO-SANTOS, Carlos. Carbon nanotube and graphene based polyamide electrospun nanocomposites: a review. **Journal of Nanomaterials**, v. 2016, 2016.

O. Saligheh, R. Arasteh, M. Forouharshad, R.E. Farsani, Poly(Butylene Terephthalate)/Single Wall Carbon Nanotubes Composite Nanofibers by Electrospinning, **Journal of Macromolecular Science, Part B**. 50 (2011) 1031–1041. doi:10.1080/00222348.2010.497417.

PAL, D. B.; SINGH, Pardeep; MISHRA, P. K. Composite ceria nanofiber with different copper loading using electrospinning method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 694, p. 10-16, 2017.

RA, Eun Ju et al. Anisotropic electrical conductivity of MWCNT/PAN nanofiber paper. **Chemical Physics Letters**, v. 413, n. 1, p. 188-193, 2005.

REN, Long-Fei et al. Experimental investigation of the effect of electrospinning parameters on properties of superhydrophobic PDMS/PMMA membrane and its application in membrane distillation. **Desalination**, v. 404, p. 155-166, 2017.

RODRIGUES, Bruno VM et al. Influence of low contents of superhydrophilic MWCNT on the properties and cell viability of electrospun poly (butylene adipate-co-terephthalate) fibers. **Materials Science and Engineering: C**, v. 59, p. 782-791, 2016.

SALIGHEH, Omid et al. Poly (Butylene Terephthalate)/single wall carbon nanotubes composite nanofibers by electrospinning. **Journal of Macromolecular Science, Part B**, v. 50, n. 6, p. 1031-1041, 2011.

SEYEDMAHMOUD, Rasoul et al. A primer of statistical methods for correlating parameters and properties of electrospun poly (l-lactide) scaffolds for tissue engineering—PART 1: Design of experiments. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v. 103, n. 1, p. 91-102, 2015.

SHEIKH, Faheem A. et al. Imaging, spectroscopy, mechanical, alignment and biocompatibility studies of electrospun medical grade polyurethane (Carbothane™ 3575A) nanofibers and composite nanofibers containing multiwalled carbon nanotubes. **Journal of the mechanical behavior of biomedical materials**, v. 41, p. 189-198, 2015.

TIJING, Leonard D. et al. Characterization and mechanical performance comparison of multiwalled carbon nanotube/polyurethane composites fabricated by electrospinning and solution casting. **Composites Part B: Engineering**, v. 44, n. 1, p. 613-619, 2013.

WANG, Zhen-Gang et al. Nanofibrous membranes containing carbon nanotubes: electrospun for redox enzyme immobilization. **Macromolecular rapid communications**, v. 27, n. 7, p. 516-521, 2006.

WANG, Shu-Hua et al. Mechanical and electrical properties of electrospun PVDF/MWCNT ultrafine fibers using rotating collector. **Nanoscale research letters**, v. 9, n. 1, p. 522, 2014.

WANG, W. et al. Effective reinforcement in carbon nanotube–polymer composites. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 366, n. 1870, p. 1613-1626, 2008.

YANG, Lijun; LEUNG, Wallace Woon-Fong. Electrospun TiO₂ Nanorods with Carbon Nanotubes for Efficient Electron Collection in Dye-Sensitized Solar Cells. **Advanced Materials**, v. 25, n. 12, p. 1792-1795, 2013.

XIE, Gai et al. Orthogonal design preparation of phenolic fiber by melt electrospinning. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 38, 2015.

YE, Haihui et al. Reinforcement and rupture behavior of carbon nanotubes–polymer nanofibers. **Applied Physics Letters**, v. 85, n. 10, p. 1775-1777, 2004.

ZUSSMAN, Eyal et al. Electrospun Polyaniline/Poly (methyl methacrylate)-Derived Turbostratic Carbon Micro-/Nanotubes. **Advanced Materials**, v. 18, n. 3, p. 348-353, 2006.

ARTIGO II

ELETROFIAÇÃO NO PREPARO DE SENSOR ELETROQUÍMICO A BASE DE NANOTUBOS DE CARBONO

RESUMO

Este trabalho relata o desenvolvimento de um sensor eletroquímico produzido a partir da calcinação de fibras poliméricas contendo nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT's) para determinação de metronidazol em soluções aquosas. Para a confecção das fibras poliméricas utilizou-se a técnica de eletrofiação cujos parâmetros da solução e processo foram: ecovio® 15,00% (m/v) e MWCNT's 0,60% (m/v); fluxo: 1,80 mL.h⁻¹; distância: 16 cm e tensão: 18 kV. A morfologia das fibras com MWCNT's foram verificadas usando as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e apresentam um diâmetro médio de $3,67 \pm 0,88 \mu\text{m}$. As interações entre o MWCNT's e os polímeros foram avaliados pelos espectros vibracionais de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e evidenciam a interação entre MWCNT's e o grupamento funcional C=O característicos dos grupamentos ésteres dos polímeros. As análises de termogravimetria (TGA) demonstram um discreto aumento na estabilidade do componente poli (ácido láctico) e uma menor estabilidade do poli (butileno adipato co-tereftalato) na blenda polimérica, além disso, foi necessário uma temperatura constante de 550 °C durante 50 minutos para degradar totalmente o polímero. Pela análise térmica diferencial (DSC) foi possível confirmar as interações propostas pelo FTIR e TGA, e indica que a interação ocorre preferencialmente com as cadeias alifáticas do polímero ecovio®. Após a calcinação das fibras, o resíduo obtido foi caracterizado por FTIR e MEV e pode-se observar mudanças na característica do MWCNT's puros com diminuição dos grupos carboxílicos para os MWCNT's tratados termicamente e eletrofiados/calcinados, além da formação de lamelas para o MWCNT's eletrofiados/calcinados. As medidas eletroquímicas usando a técnica de voltametria cíclica, mostram que o sensor é promissor para determinação do metronidazol.

Palavras chave: compósito, metronidazol, microfibras, ecovio®

ABSTRACT

The aim of this paper is the development of an electrochemical sensor produced by the calcination of polymeric fibers with carbon nanotubes multilayer (MWCNT's) for the determination of Metronidazole in aqueous solutions. To obtain the polymeric fibers the electrospinning technique was used, whose parameters of the solution and process was: ecovio® 15,00% (m/v) and

MWCNT's 0.60% (m/v); flow: 1.80 mL.h⁻¹; distance: 16 cm and applied voltage: 18 kV. The morphology and diameters of the fibers was analyzed using photographs from scanning electron microscopy (SEM) and they showed a medium diameter of $3.67 \pm 0.88 \mu\text{m}$. The interactions of the MWCNT's with the polymers was evaluated by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and show the interaction between the MWCNT's and the functional group C=O characteristic of the group ester of the polymers. The thermogravimetric analysis (TGA) showed a higher stability of the poly (lactic acid) component and lower resistances of the poly (butylene adipate co-terephthalate) component in the polymer blend. Besides it was necessary a constant temperature of 550 °C during 50 minutes to the total degradation of the polymer. By differential thermal analysis (DSC) it was possible to confirm the interactions proposed by FTIR and TGA, which indicate that the interaction occurs preferentially with the aliphatic chains of the ecovio® polymer. After the calcination of the fibers, the obtained residue was characterized by FTIR and MEV and variations in the characteristics of pure MWCNT's can be observed, with reduction of the corboxylic groups for the calcined and electrospun/calcined MWCNT's, as well as the formation of lamella for the MWCNT's electrospun/calcined. The electrochemical measurements using the cyclic voltammetry technique showed that the sensor is promising for determination of metronidazole.

Keywords: Composite, metronidazole, microfibras, ecovio®

1. INTRODUÇÃO

A vulnerabilidade ambiental decorrente de ações antrópicas exige que as ferramentas e as rotinas de monitoramento ambiental desenvolvam-se rapidamente, visto que, constantemente são produzidos novos produtos químicos e materiais para as mais diversas aplicações. Estas substâncias amplamente utilizadas na sociedade moderna são reportadas na literatura como poluentes emergentes e estão presentes em uma ampla variedade de produtos comerciais, entretanto, seus efeitos deletérios podem apresentar potencial risco ao meio ambiente e à saúde humana (BELISÁRIO et al. 2009; FERREIRA, 2014; COLAÇO; GOMES; PERALTA-ZAMORA, 2015).

Dentre estes poluentes, princípios-ativos de fármacos como os antibióticos, amplamente utilizados no tratamento veterinário e humano, são descartados no ambiente aquático através de diversos tipos de águas residuárias, como de indústrias farmacêuticas (ASHFAQ et al. 2017), hospitais (LI; LIN, 2015), estações de tratamento de efluentes (KOSMA; LAMBROPOULOU; ALBANIS, 2014), aterros sanitários (CLARKE et al. 2015) e fossas sépticas (ARRUBLA et al. 2016).

Tais substâncias emergentes têm despertado interesse da comunidade científica, devido à ampla variabilidade de compostos, elevado consumo, complexidade estrutural, persistência no ambiente e resistência ao tratamento convencional aplicado aos esgotos domésticos (BILA, DEZOTTI, 2003).

Desta forma, a contaminação de corpos hídricos por fármacos constitui um grave problema socioambiental, um exemplo destes poluentes é o metronidazol, um antibiótico utilizado para tratar infecções causadas por protozoários e bactérias anaeróbias (CHIANEH; PARSA, 2015; AMMAR et al. 2016). Sua presença tem sido detectada em estações de tratamento de água e águas superficiais (YU; ZHANG, 2012; GÜRCÜ, et al. 2016; MUÑOZ, et al. 2010; KASPRZYK-HORDERN; DINSDALE; GUWY, 2007).

Assim, a detecção do fármaco metronidazol em ambientes aquáticos evidencia a necessidade de monitorar tal poluente, pois vários são os estudos que salientam sua elevada toxicidade em ambientes aquáticos, baixa biodegradabilidade, efeito carcinogênico e mutagênico em animais, potencial bioacumulação, elevada solubilidade em água, bem como efeitos adversos sobre bactérias benéficas

(GÜRCÜ, et al. 2016; CHIANEH; PARSA, 2015; AMMAR et al. 2016; CARRALES-ALVARADO et al. 2014; HAN, et al. 2014; CHEN, et al. 2013).

Por ser um poluidor emergente, vem surgindo interesse no desenvolvimento de metodologias para sua determinação, sendo que os métodos analíticos reportados na literatura para sua quantificação são principalmente os métodos cromatográficos, espectrofotométricos e eletroquímicos (CHEN, et al. 2013; XIAO, et al. 2016; WAGIL, et al. 2015; HAN et al. 2014; MEENAKSHI, et al. 2016; AMMAR et al. 2016).

Dentre estes, os métodos eletroquímicos destacam-se por serem simples e acessíveis, além disso, possuem elevada sensibilidade, possibilidade da medida ser realizada diretamente na matriz ambiental sem pré-tratamentos e considerável redução de custos e tempo na realização das análises, constituindo uma alternativa simples e acessível para a determinação de poluentes emergentes como o metronidazol (DE SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003; CHEN, et al. 2013; SHRIVASTAVA et al. 2013; LOURENÇO et al. 2014; XIAO, et al. 2016).

Para a realização de medidas eletroquímicas torna-se necessário utilizar um sensor eletroquímico, que consiste em um eletrodo que transforma informações químicas contínuas, em um sinal analiticamente mensurável com manipulação mínima, sendo que sensores ideais são aqueles cuja amplitude da resposta elétrica é proporcional à concentração das espécies químicas de interesse, podendo estas se apresentar em estado sólido, líquido ou gasoso (STRADIOTTO; YAMANAKA; ZANONI, 2003; LOWINSOHN; BERTOTTI, 2006; EGGINS, 2008).

A literatura demonstra que sensores baseados em nanotubos de carbono tiveram uma crescente utilização nos últimos anos, pois apresentam boas propriedades físicas e catalíticas, que os tornam ideais para serem utilizados como sensores (AFKHAMI, et al. 2014). Inicialmente estes materiais são classificados em: nanotubos de carbono de paredes simples e nanotubos de carbono de paredes múltiplas, nos quais diferem entre si apenas devido ao enrolamento de uma ou mais folhas de grafeno respectivamente, formando estruturas tubulares diretamente responsáveis por uma grande gama de características e potenciais possibilidades de utilização (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013).

Alguns trabalhos (BOUNIOUX, et al. 2016; DAI, et al. 2016) relatam a utilização de nanotubos de carbono em fibras poliméricas obtidas por eletrofiação, entretanto, são escassos os que utilizam estas fibras no desenvolvimento ou construção de sensores eletroquímicos (MANESH, et al. 2008; LIU et al. 2009; OUYANG et al. 2013; MERCANTE et al. 2015).

Assim surgiu interesse em estudar a incorporação de nanotubos de carbono em nanofibras poliméricas para o desenvolvimento de sensores, utilizando para isto a técnica de eletrofiação, que emprega a força eletrostática para produzir as fibras e destaca-se por ser simples e versátil, de modo que seu arranjo experimental consiste em uma fonte de alta tensão, uma solução polimérica e um sistema de aterramento (HE et al. 2008; HE; LIU; XU, 2010).

Deste modo o presente trabalho visa o desenvolvimento de um sensor eletroquímico para determinação de metronidazol em águas naturais, empregando para isto a eletrofiação para a obtenção de nanofibras.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 OBTENÇÃO DAS MICROFIBRAS POLIMÉRICAS

O polímero utilizado no experimento consiste em uma blenda de poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) e poli(ácido láctico) (PLA), comercializado pela Basf sob o nome comercial de Ecovio®. As estruturas químicas dos polímeros estão apresentadas na Figura 01.

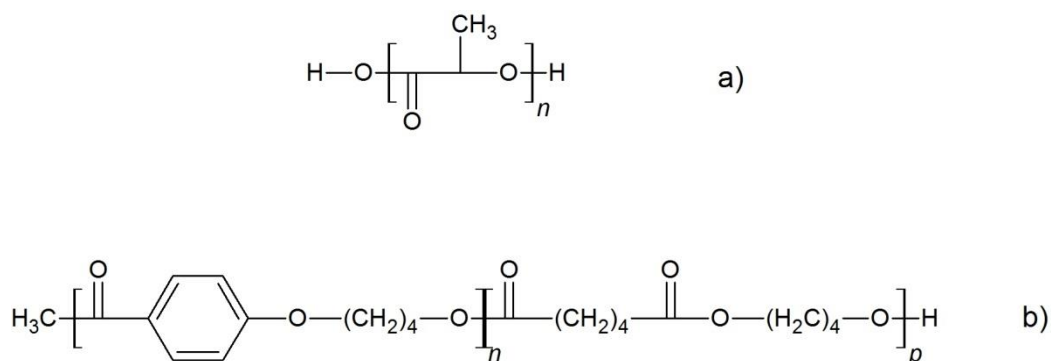


Fig. 1- Representação das unidades estruturais dos meros a) PLA e b) PBAT

Além do polímero biodegradável utilizou-se nanotubos de carbono de múltiplas camadas (MWCNT's) com 90% de pureza (Sigma-Aldrich, Alemanha), sendo que para sua funcionalização, realizou-se um tratamento, misturando 1,0 g do mesmo com 500 mL de uma mistura de HNO₃ / H₂SO₄ (1: 3) sob agitação durante 12 horas (KIM; BUNSU, 2004; LI et al. 2007). Em seguida os MWCNT's foram filtrados e lavados continuamente com água destilada até pH 6,0 e posteriormente, secos em um forno de vácuo a 120 ° C.

A solução polimérica foi preparada solubilizando 1,80 g de Ecovio® nos solventes clorofórmio e dimetilformamida (DMF) na proporção de 85:15% (v/v) sob agitação magnética por 01 hora para originar uma solução de 15% m/v (GOES et al. 2012). Posteriormente adicionou-se 0,60% m/v de MWCNT's em suspensão e esta solução foi submetida em um banho ultrassônico por duas horas. Após manteve-se a solução contendo ecovio e MWCNT's agitando por 12 horas antes do processo de eletrofiação. Para os ensaios de caracterização foram eletrofiados filmes com e sem a inserção de MWCNT's.

2.2 PARÂMETROS ELETROFIAÇÃO

As soluções precursoras com e sem MWCNT's foram depositadas em uma seringa de vidro de 10 mL, com agulha do tipo Hamilton de diâmetro de 1,5 mm. No controlador de vazão (SP100I Syringe Pump) aplicou-se um fluxo de 1,80 mL h⁻¹. A distância entre a agulha e o alvo coletor estático foi de 16 cm e a diferença de potencial aplicada na fonte de alta tensão (marca Bertan e modelo 30-R) foi mantida em 18kV. Devido à dificuldade de se controlar os parâmetros ambientais os experimentos foram realizados em dias com temperatura média de 25 °C e umidade relativa do ar entre 50% e 60%.

2.3 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

A fim de avaliar a estrutura geométrica das fibras formadas e sua uniformidade com e sem a incorporação de MWCNT's, submeteu ambas as amostras a análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) no equipamento Tescan® (Vega 3). Para realizar esta análise, os filmes poliméricos foram acondicionados inicialmente, em fitas adesivas dupla face de carbono e fixados em um suporte. Posteriormente, as

amostras foram metalizadas com ouro até a espessura de aproximadamente 5 nm utilizando para isso um metalizador Denton.

O diâmetro das fibras foi determinado pelo software Quantikov Image Analyzer 10.1, tendo sido medidos 20 diâmetros escolhidos aleatoriamente a partir das imagens de MEV com ampliação de 2 kx em cada tratamento. Após a obtenção dos dados, e com o intuito de verificar se são estatisticamente semelhantes ou distintos os mesmos foram avaliados utilizando a Análise de Variância (ANOVA) com nível de confiança de 95%. A diferença entre as médias foi avaliada utilizando o teste t de Student bilateral, presumindo variâncias equivalentes a 5% de significância.

2.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

A incorporação dos MWCNT's às fibras poliméricas de ecovio® foi avaliada por espectros de Infravermelho com Transformada de Forrier (FTIR), utilizando o módulo de Refletância Total Atenuada (ATR). As análises foram realizadas em temperatura de 25 °C, na região de 650 a 4000 cm^{-1} em um Espectrômetro Perkin-Elmer FTIR.

Outro fator estudado foi a estabilidade térmica dos filmes poliméricos com e sem a incorporação de MWCNT's, para isso empregou-se a técnica de análise termogravimétrica (TGA), utilizando um analisador térmico Perkin Elmer STA 6000 com célula cerâmica, sob as seguintes condições experimentais: atmosfera dinâmica de nitrogênio com vazão de 50 mL/min.; razão de aquecimento de 10°C; no intervalo de temperatura de 25 a 545 °C; cadinho de porcelana e massa de amostra entre 5 e 10 mg.

As propriedades térmicas e as interações entre o polímero e os MWCNT's dos filmes poliméricos com e sem a adição de MWCNT's foram verificadas pela análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) em analisador térmico Shimadzu DSC - 60. As condições experimentais utilizadas na célula DSC60 Shimadzu foram: atmosfera dinâmica de nitrogênio com vazão de 50 mL/min.; razão de aquecimento de 10°C até a temperatura de 190 °C; cadinho de alumínio e massa de amostra entre 5 e 10 mg. Obtiveram-se os termogramas para os filmes poliméricos com e sem MWCNT's.

A partir dos termogramas foram obtidos os valores dos pontos de fusão, cristalização e os calores envolvidos nos processos com o auxílio do software TA-60WS. A porcentagem de cristalinidade foi calculada pela Equação 1 proposta por Goes (2012) e Pereira et al, (2014).

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m^0} \times 100 \quad (1)$$

Sendo ΔH_m a entalpia de fusão da amostra, ΔH_{cc} a entalpia de cristalização a frio da amostra e ΔH_m^0 a entalpia de fusão teórica da amostra 100% cristalina, no caso do PBAT $\Delta H_m^0 = 114 \text{ J.g}^{-1}$ (GOES, 2000), e para o PLA $\Delta H_m^0 = 93,7 \text{ J.g}^{-1}$ (PEREIRA, 2014).

A fim de determinar o grau de cristalinidade das amostras e as possíveis alterações na estrutura do polímero, as fibras foram submetidas a técnica de difração de raios-X, utilizando um difratômetro Bruker®, com difração em ângulo 2θ , variando de 7° a 80° , usando radiação $\text{CuK}\alpha$ de $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, como monocromador de grafite. A porcentagem de cristalinidade foi obtida mediante o cálculo das integrais.

2.5 CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS CALCINADAS

Após a obtenção do filme polimérico com MWCNT's, as fibras foram calcinadas em forno tubular EDG10P-S a 550°C em atmosfera dinâmica de nitrogênio com vazão de $0,5 \text{ L/min}$; razão de aquecimento de 20°C/min , durante 05 horas. O material obtido foi submetido a caracterizações físico-químicas tais como, Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em pastilha de KBr (Brometo de Potássio) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

2.6 MEDIDAS ELETROQUÍMICAS

Para o preparo do sensor utilizou-se o eletrodo de carbono vítreo como eletrodo de trabalho, modificado com a suspensão do nanomaterial obtido nos tratamentos térmicos. Essa suspensão foi preparada seguindo a metodologia proposta por PAULIUKAITE, et al. (2010), que consiste em uma suspensão de MWCNT's (2% m/v) em quitosana (1% m/m) previamente preparada em ácido acético (0,50% v/v). O eletrodo de referência utilizado foi o $\text{Ag/AgCl/KCl } 3,00 \text{ mol L}^{-1}$ e como eletrodo auxiliar

foi utilizada uma placa de platina. A célula eletroquímica utilizada é convencional de compartimento único com orifícios para encaixe dos eletrodos.

As análises para avaliar a resposta do eletrodo foram realizadas por voltametria cíclica obtidas a partir de um potenciostato Autolab PGSTAT 101 (Metrohm Autolab, The Netherlands) interfaciado a um microcomputador gerenciado pelo programa computacional Autolab Nova 2.0. Os testes foram realizados em uma solução de fosfato de sódio 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,0) contendo o fármaco metronidazol. A solução estoque do fármaco metronidazol (grau HPLC da Sigma-Aldrich) foi preparada na concentração de 10,161 mmol L⁻¹ em 25% de etanol.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DAS FIBRAS

Após a obtenção das fibras com e sem a adição de MWCNT's, foi realizado a caracterização do material no intuito de avaliar diâmetros, morfologias e suas possíveis alterações.

Inicialmente para melhor visualização das fibras, realizaram-se, medidas de microscopia de varredura eletrônica (Fig. 2).

As imagens evidenciam que as fibras após a incorporação do MWCNT's, apresentam-se mais homogêneas, uniformes e sem beads (irregularidades), indicando visualmente uma possível interação entre MWCNT's e o polímero, pois além destas características, observa-se facilmente que as fibras de ecovio® apresentam rugosidade em toda a sua extensão.

Pode-se observar também que as fibras exibem diâmetros distintos, como pode ser confirmado estatisticamente pelo teste t ($p > 0,05$), de modo que as fibras contendo apenas o polímero ecovio® apresentam diâmetro médio de $3,67 \pm 0,88 \mu\text{m}$ e com a adição de MWCNT's diminuem em aproximadamente 48%, de tal modo, que seu diâmetro médio passa a ser de $1,76 \pm 0,30 \mu\text{m}$.

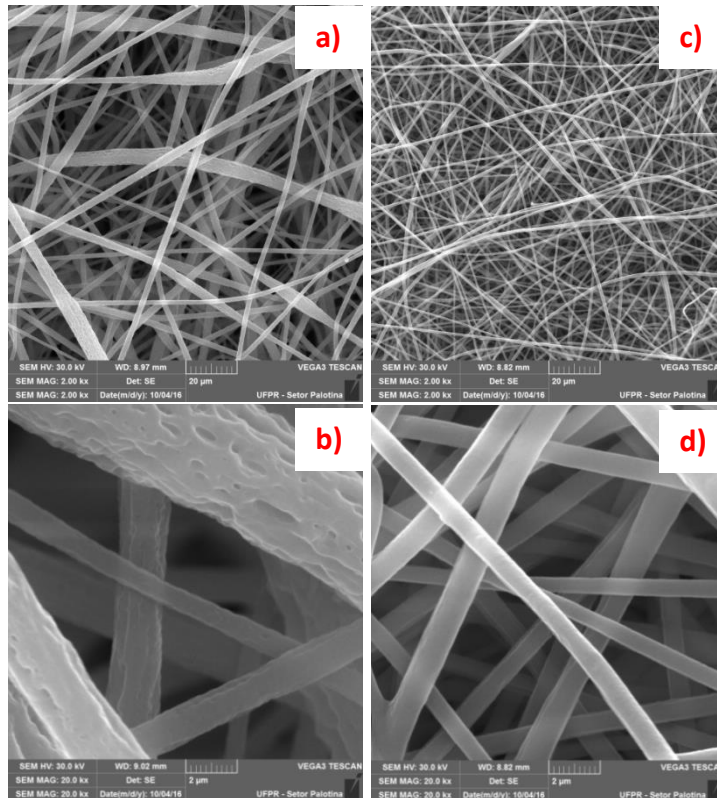


Fig. 2- Imagens de Microscopia eletrônica de varredura para filme de Ecovio® sem (a e b) e com (c e d) MWCNT's em ampliações de 2000x (a e c) e de 20000x (b e d). Condições: distância coletor-seringa 16 cm, vazão 1,80 mL.h⁻¹, tensão: 18 kV.

Conforme Rodrigues et al. (2016), a redução no diâmetro das fibras é atribuída ao aumento da condutividade elétrica da solução polimérica, devido a presença de MWCNT's, o que resulta conseqüentemente na acumulação de carga elétrica no jato de eletrospinação. Desta forma, a adição de MWCNT's afeta diretamente o processo de estiramento da fibra que se torna mais estável e as fibras produzidas apresentam-se mais homogêneas, tal fato é confirmado ao analisar os desvios padrão das fibras contendo apenas ecovio® ($\pm 0,88 \mu\text{m}$) e após a adição de MWCNT's ($\pm 0,30 \mu\text{m}$) (RA et al, 2005; NAEBE et al, 2007; SALIGHEH et al, 2011; SALIGHEH et al, 2013).

3.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO- QUÍMICA

Para comprovar a incorporação dos MWCNT's nas fibras, inicialmente foram realizadas análises de FTIR (Fig. 3) para os MWCNT's funcionalizados e para os

filmes poliméricos na ausência e presença de MWCNT's.

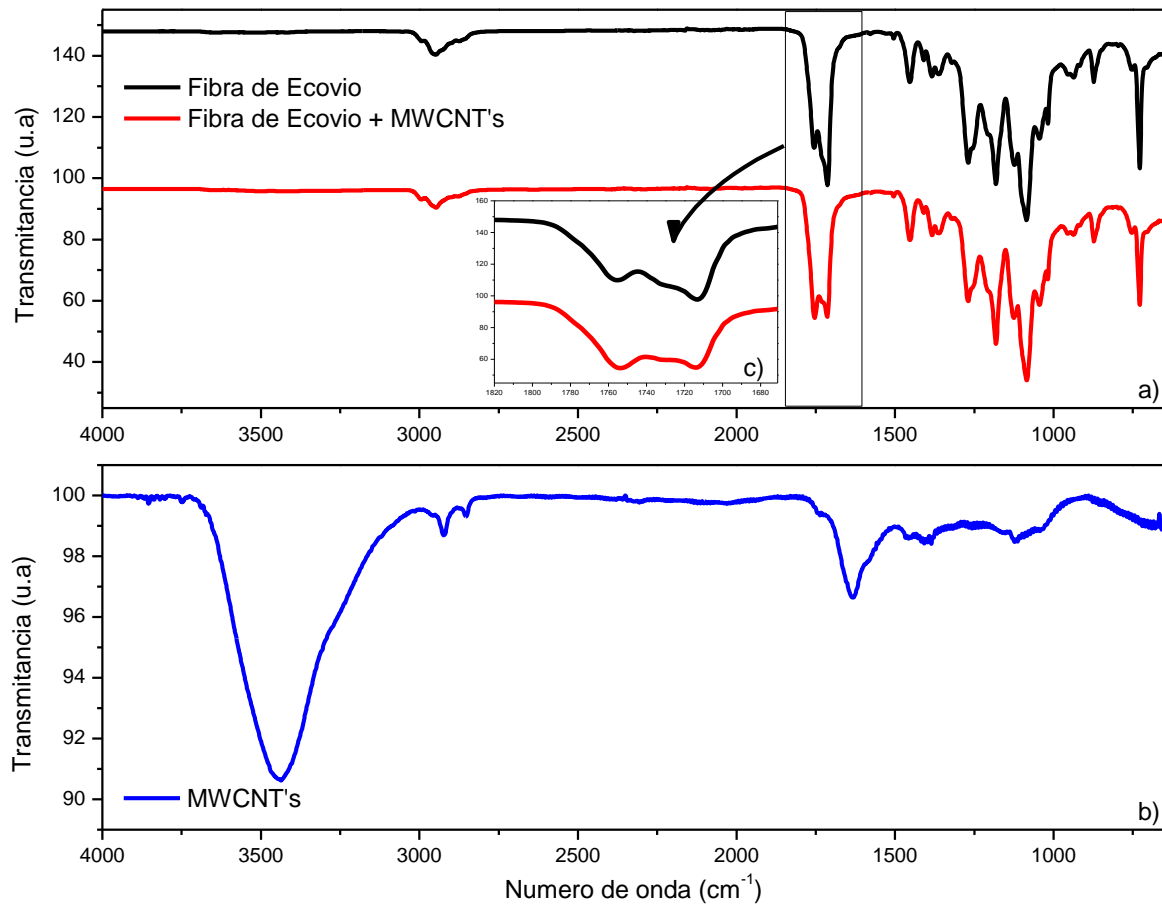


Fig. 3- (a) Espectros vibracionais (FT-IR (ATR)) das fibras de Ecovio® com (-) e sem (-) a inserção de MWCNT's após a eletrofição. (b) Espectro vibracional dos MWCNT's funcionalizados. (c) Ampliação dos espectros vibracionais (FT-IR (ATR)) das fibras de Ecovio®

Como o ecovio® é composto por uma mistura física de dois polímeros PLA (Fig. 1a) e PBAT (Fig. 1b) (WANG; RHIM; HONG, 2016) pode-se notar na Fig. 3(a) a presença de grupamentos funcionais característicos destes dois polímeros. Tais grupamentos estão detalhados e caracterizados na Tab. 1.

Tab. 1- Principais bandas no infra-vermelho das fibras de Ecovio® realizado no módulo FT-IR (ATR) na região de 4000 cm⁻¹ à 650 cm⁻¹.

	Número de Onda (cm ⁻¹)	Vibração
PLA	2993	O-H estiramento ⁽¹⁾
	2954	CH ₃ estiramento, assimétrico e simétrico; CH ₂ estiramento assimétrico ^{(1) (2)}
	1755	C=O estiramento ⁽¹⁾
	1454	CH ₃ angular, assimétrica; C-O estiramento ⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾
	1363	CH angular, simétrica ⁽⁵⁾
	1182	C-O-C estiramento ⁽⁵⁾
	1085	C-O-C ⁽⁵⁾
	1048	C-O-C; C-CH ₃ ⁽⁵⁾
	872	O-CH-CH ₃ , C-COO (estiramento) ⁽⁵⁾
PBAT	2954	CH ₂ estiramento, assimétrica ^{(1) (2)}
	2865	C-H estiramento, simétrica e assimétrica ⁽⁵⁾
	1732	C=O ⁽⁵⁾
	1714	C-O, C=O ⁽¹⁾⁽⁵⁾
	1506	esqueleto aromático ; C-O estiramento ^{(1) (2)}
	1411	CH ₂ angular no plano ⁽⁴⁾
	1384	C-H, angular simétrica ⁽⁴⁾
	1269	C-O estiramento, simétrica; CH angular no plano ⁽¹⁾⁽⁴⁾
	1252	CH ₂ fora do plano
	1206	C-O-C simétrica ⁽⁵⁾
	1122	C-O estiramento simétrico ⁽²⁾
	1048	C-O-C estiramento ⁽⁴⁾
	954	C-O estiramento, simétrica ⁽¹⁾
	1018	C-H angular no plano ⁽¹⁾
	728	C-H angular no plano ⁽²⁾

(1) WENG et al., 2013; (2) RODRIGUES et al., 2016; (3) OLIVEIRA et al., 2013; (4) WANG; RHIM; HONG, 2016; (5) KIJCHAVENGKUL et al., 2010.

Além disso, pode-se observar ainda que os MWCNT's podem se encontrar no interior da fibra, visto que na Figura 3 (b), a pequena banda referente aos grupos carboxílicos (-COOH) em 1640 cm⁻¹ desaparece, além disso, os MWCNT's possivelmente estão interagindo com o polímero ecovio®, pois houve alteração nas bandas 1752 cm⁻¹, 1733 cm⁻¹ e 1714 cm⁻¹, referentes ao grupo funcional carbonila, que pertence aos grupamentos ésteres dos polímeros PBAT e PLA. As alterações podem ser melhor visualizadas na ampliação (Fig. 3c) (GOYANES, et al. 2007; DE MORAES, 2010).

Para avaliar mudanças na estrutura polimérica, realizaram-se medidas de TGA a fim de determinar a temperatura de decomposição do filme polimérico na ausência (Fig. 4a) e presença (Fig. 4b) de MWCNT's.

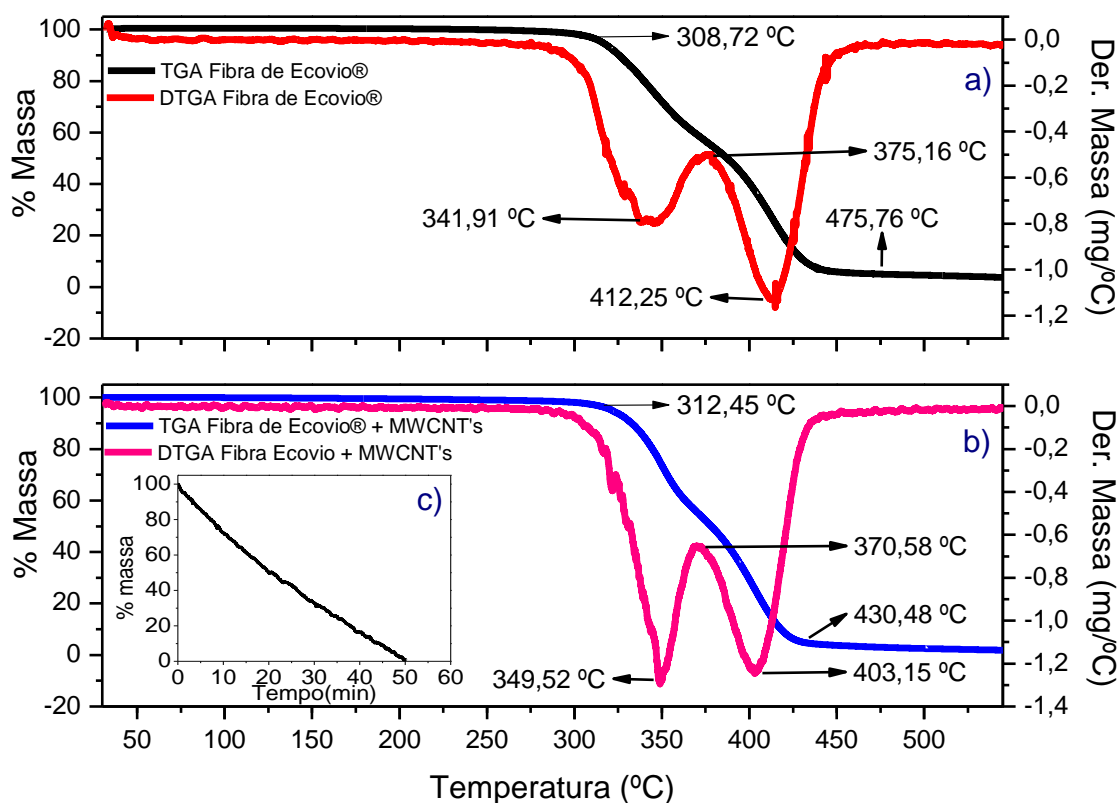


Fig. 4- Curva termogravimétrica (TGA) e registro da derivada da curva de decomposição (DTGA) do filme polimérico sem (a) e com (b) a incorporação de MWCNT's. Inserção (c): Isotherma do filme polimérico com MWCNT's.

Observa-se que os filmes poliméricos com e sem a incorporação de MWCNT's sofreram significativa perda de massa em dois eventos térmicos bem definidos pelas curvas de derivada, nos quais o primeiro evento térmico indica a degradação do polímero PLA e o segundo ao polímero PBAT (WENG et al. 2013), sendo que após a incorporação de MWCNT's (Fig.4b) observam-se pequenas alterações no início do processo de degradação que se tornou mais lento ($\approx 3,73$ °C) e na temperatura de degradação máxima do filme polimérico que passou de 341,91 °C para 349,52 °C, tais fatos demonstram que houve um discreto aumento na estabilidade térmica do polímero PLA na blenda, ademais, ocorreu uma mudança na característica deste pico.

O mesmo não foi observado durante a degradação do polímero PBAT na blenda polimérica com MWCNT's, que se tornou menos estável, pois ocorreu uma diminuição em sua temperatura máxima de degradação ($\approx 9,10$ °C), e 95% das fibras poliméricas com MWCNT's foram degradadas em temperatura inferior ($\approx 430,48$ °C) quando observada a degradação do mesmo material sem MWCNT's ($\approx 475,76$ °C).

Além disso, foi realizada uma análise de perda de massa em função do tempo para a temperatura constante de 550 °C (Fig. 04c) e observa-se que em 50 minutos ocorre a degradação completa das nanofibras de ecovio® contendo MWCNT's, obtendo apenas um resíduo de coloração escura com o nanomaterial.

Os dados da análise termogravimétrica indicam que após a incorporação dos MWCNT's às fibras poliméricas de ecovio®, houve uma mudança na conformação química do mesmo corroborando com a interação proposta pelas análises de FTIR.

Outro fator importante é a análise das transições térmicas por calorimetria exploratória diferencial (DSC), que pode confirmar possíveis mudanças na estrutura do material. Na Fig. 5, podem-se observar as medidas de fusão e cristalização para as fibras poliméricas na presença e ausência dos MWCNT's.

Os picos endotérmicos $F_{PBAT(1)}$ e $F_{PBAT(2)}$ ilustrados na Figura 5 referem-se às fusões dos dois monômeros constituintes do copolímero PBAT, sendo que o primeiro pico (60 °C) refere-se à fusão do monômero alifático e o segundo (120 °C) à fusão do monômero aromático (ARRUDA, 2015). O evento exotérmico observado após o $F_{PBAT(1)}$ (100 °C) corresponde à recristalização do PLA e o pico endotérmico $F_{PLA(1)}$ (150 °C) a sua fusão (ARRUDA, 2015; AURAS; HARTE; SELKE, 2004; HARRIS; LEE, 2007). Após o aquecimento a 200 °C foi realizado o resfriamento dos materiais, sendo que a cristalização do polímero PLA apresentou um pico próximo a 130 °C e a cristalização do polímero PBAT próximo a 80 °C para o polímero sem MWCNT's, entretanto, com a incorporação do mesmo, houve um deslocamento dos picos com a diminuição das temperaturas de cristalização, mostrando que houve mudança na estrutura do polímero devido à interação com o MWCNT's (WENG, et al. 2013; ZHAO et al. 2010; PEREIRA, et al. 2014).

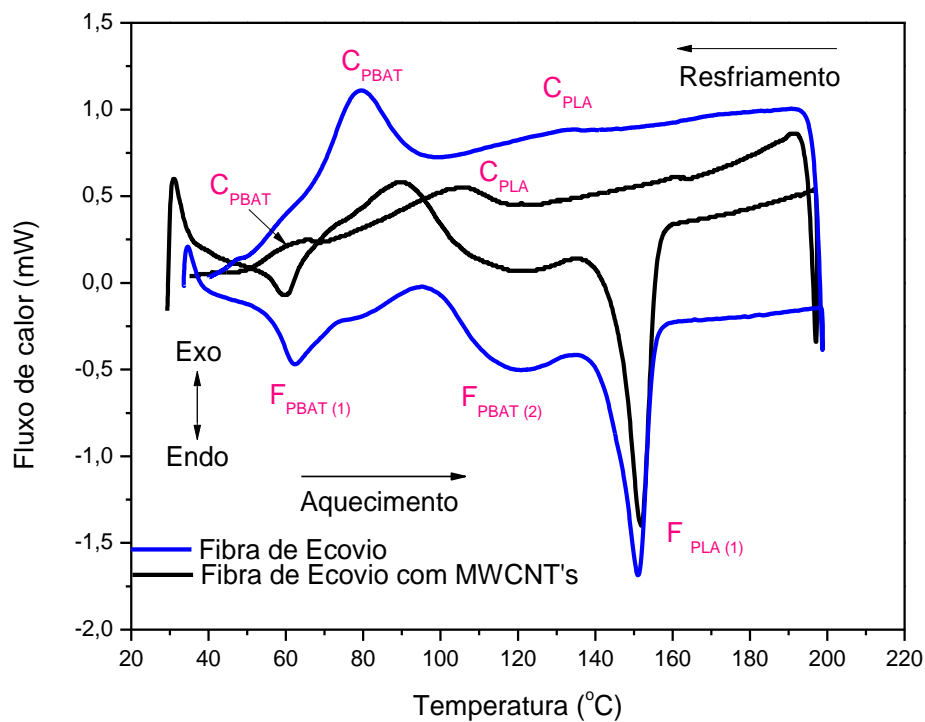


Fig. 5- Termogramas referentes às fibras poliméricas de Ecovio® com e sem MWCNT's.

Os valores dos pontos de fusão, cristalização e os calores envolvidos nos processos foram obtidos com o auxílio do software TA-60WS e estão apresentados na Tab. 2.

Tab. 2- Pontos de fusão e cristalização e calor de fusão e cristalização das amostras.

Amostra	F _{PBAT (1)}		F _{PBAT (2)}		F _{PLA (1)}		C _{PLA}		C _{PBAT}	
	T _{Fusão} (°C)	Calor (J/g)	T _{Fusão} (°C)	Calor (J/g)	T _{Fusão} (°C)	Calor (J/g)	T _{Cristalização} (°C)	Calor (J/g)	T _{Cristalização} (°C)	Calor (J/g)
Fibra de Ecovio®	62,23	3,54	120,87	5,05	151,13	9,70	157,32	-1,05	79,55	-11,27
Fibra de Ecovio® com MWCNT's	59,79	20,73	121,91	7,41	151,83	12,36	104,82	-4,83	65,33	-0,30

Observa-se que a adição de MWCNT's às microfibras poliméricas resulta na alteração dos calores de fusão dos picos referentes ao polímero, contudo, não foram observadas alterações significativas nas temperaturas de fusão. Porém, em relação

à cristalização do PLA e do PBAT ocorreu uma diminuição de suas temperaturas e um aumento do calor envolvido, indicando uma interação dos MWCNT's com a blenda polimérica, fato este que corrobora com os dados de FTIR e TGA.

Este evento pode ser melhor observado ao calcular a porcentagem de cristalinidade para os picos $F_{PBAT(1)}$, $F_{PBAT(2)}$ e $F_{PLA(1)}$ pela Equação 01, proposta por Goes (2012) e Pereira et al, (2014). As porcentagens de cristalinidade referentes às fusões dos monômeros estão apresentadas na Tab. 3.

Tab. 3- Porcentagens de cristalinidade calculada para os três picos referentes às fusões dos monômeros da blenda polimérica Ecovio®.

Amostra	Cristalinidade $F_{PBAT(1)} X_c$ (%)	Cristalinidade $F_{PBAT(2)} X_c$ (%)	Cristalinidade $F_{PLA} X_c$ (%)
Fibra de Ecovio®	12,99	14,32	11,47
Fibra de Ecovio® com MWCNT's	18,45	6,76	18,35

Nota-se um aumento da cristalinidade para o primeiro pico referente à cadeia alifática do PBAT e ao terceiro pico referente ao PLA e um decréscimo da cristalinidade da cadeia aromática (segundo pico) do polímero PBAT. Estes dados apontam que os MWCNT's estão interagindo preferencialmente com as cadeias carbônicas alifáticas do polímero ecovio®.

Para avaliar a cristalinidade do material, realizaram-se análises de raios-X nas amostras em estudo (Fig. 6).

Pode-se observar nos difratogramas de raios-X, que apesar das fibras com MWCNT's continuarem apresentando propriedade predominantemente amorfa, tais fibras demonstram 18% a mais de cristalinidade quando comparada com as fibras sem MWCNT's. Tal resultado corrobora com a análise de DSC que indica este aumento.

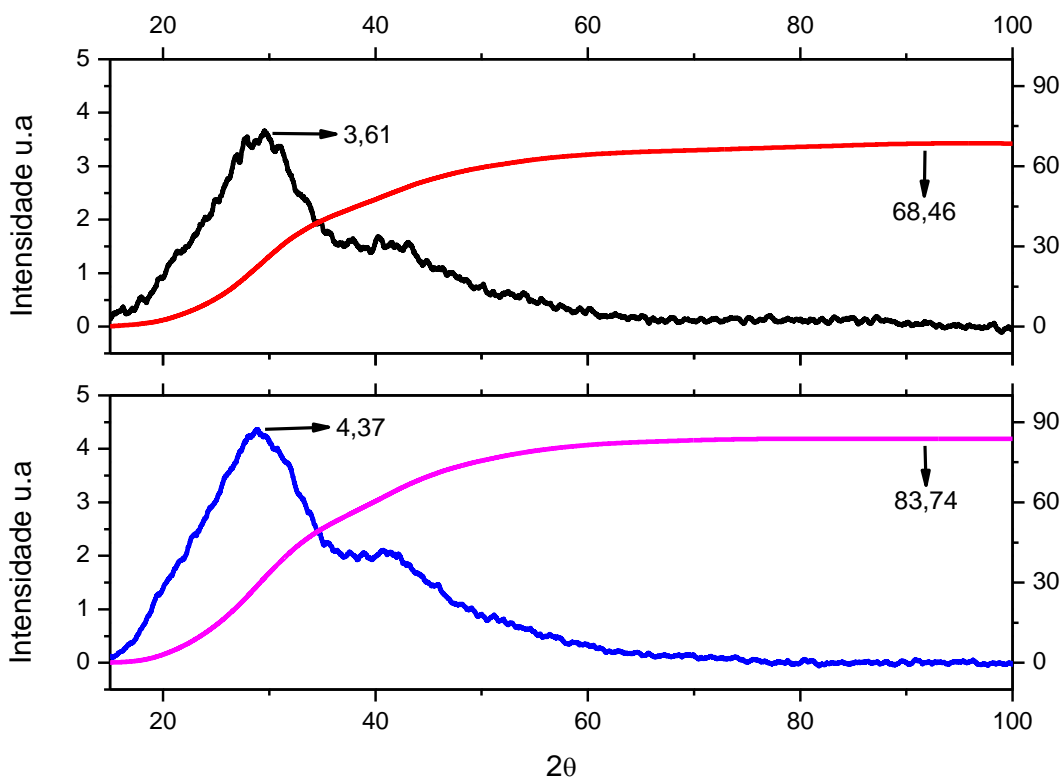


Fig. 6- Difractogramas de raios-X para a blenda polimérica Ecovio® com e sem MWCNT's, obtidos na faixa de valores de 2θ entre 7° e 80° , com incremento de $0,01^\circ$.

3.3 CONSTRUÇÃO DO SENSOR

Como o polímero usado no preparo das fibras possui características não condutoras, fez-se necessário a queima dos mesmos para obtenção apenas dos MWCNT's. As fibras poliméricas obtidas foram submetidas a um tratamento térmico em atmosfera dinâmica de nitrogênio durante 05 horas, sendo esse tempo superior ao obtido para queima total do polímero (Fig. 04c).

Após o tratamento térmico do material eletrofiado (MWCNT's Eletrof.) e do MWCNT's puros (MWCNT's calc.), foram feitos espectros de infravermelho para avaliar se o tratamento térmico provocou modificações nos grupos químicos existentes nestes materiais em relação aos MWCNT's puros sem o tratamento térmico (MWCNT's func.), como pode ser visto na Fig. 7.

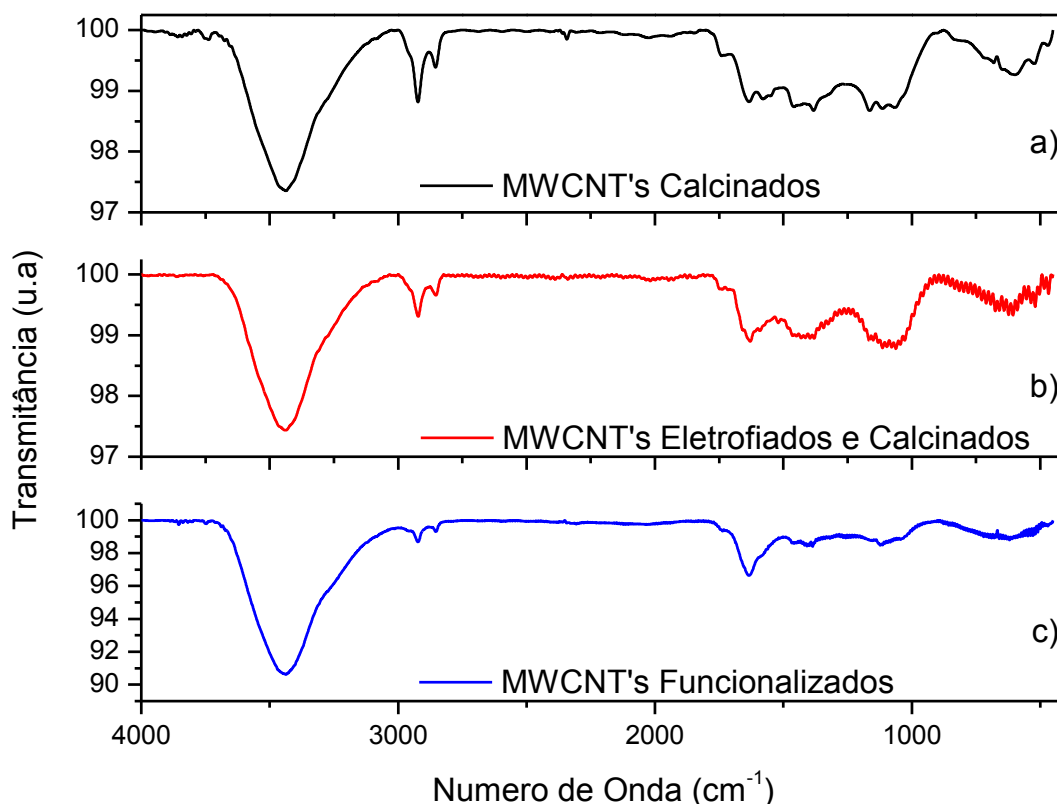


Fig. 7- Espectros vibracionais de MWCNT's tratados termicamente (a), fibras contendo MWCNT's calcinadas (b) e MWCNT's funcionalizados (c).

As bandas encontradas nas amostras analisadas são semelhantes e correspondem ao estiramento do grupo hidroxila em 3455 cm^{-1} , estiramentos do grupo $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ representados por pequenas oscilações em torno de 2900 cm^{-1} , deformações dos grupos carboxílicos ($-\text{COOH}$) em 1614 cm^{-1} , cuja intensidade é maior para os MWCNT's sem tratamento térmico, oscilações próximas a 1400 referem-se a deformações da hidroxila do grupo carboxílico ($-\text{COOH}$) e em 1168 cm^{-1} as oscilações do grupo $-\text{C}-\text{O}$ (GOYANES, et al. 2007; DE MORAES, 2010). Pode ser observada na Figura 06, que os MWCNT's puros apresentam maior intensidade referente aos grupos carboxílicos, quando comparados com os MWCNT's tratados termicamente e eletrofiados/calcinados, além disso, houve uma modificação nas características dessas bandas (Fig. 07), tanto para o material tratado termicamente em relação ao não tratado, quanto para o tratado em relação ao eletrofiado/tratado. Esses resultados indicam que houve uma modificação dos MWCNT's após os tratamentos.

A fim de verificar também alterações na morfologia dos materiais, os mesmos foram submetidos à análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), cujas imagens estão apresentadas na Fig. 08.

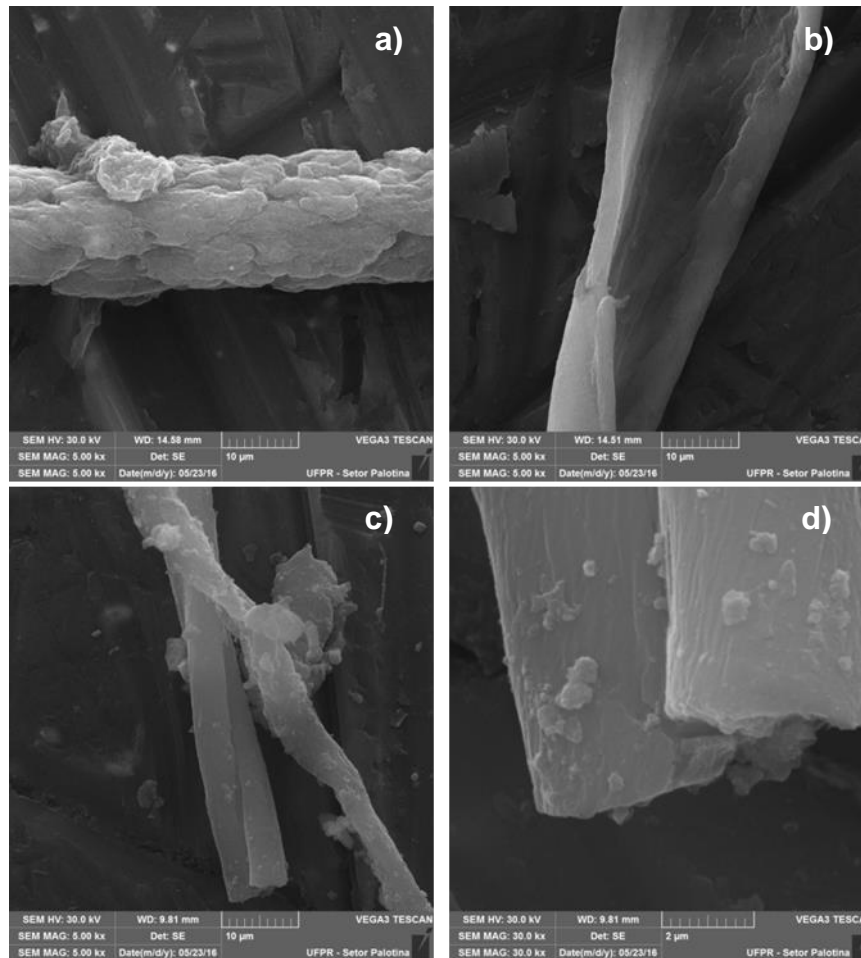


Fig. 8- . Imagens de microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 5000x, para as amostras a)MWCNT's funcionalizados; b) MWCNT's tratados termicamente; c) Fibras contendo MWCNT's calcinadas; d) Ampliação de 30 kx das Fibras contendo MWCNT's calcinadas.

Pode-se observar na Figura 8a, que os MWCNT's puros sem tratamento térmico apresentam morfologia rugosa possivelmente devido à funcionalização ácida (realizada antes da utilização dos MWCNT's), pois esse tratamento promove a quebra de ligação C-C e inserção de centros reativos como OH, C=O e COOH (VICENTINI et al. 2011), tais resultados corroboram com os obtidos pelo infravermelho que mostra maior quantidade de grupos carboxílicos. Ao submeter os MWCNT's à queima em atmosfera de nitrogênio (Figura 8b), os mesmos perderam o formato tubular, apresentam-se contorcidos e com ausência de rugosidades observadas anteriormente. Entretanto, quando adicionados às fibras poliméricas e posteriormente

calcinados (Figura 8c), nota-se que se mantem o formato tubular, devido à reorganização das estruturas carbônicas, produzindo escamas ou lamelas, que são melhor visualizadas na Figura 8d.

3.4 MEDIDAS ELETROQUÍMICAS

Para avaliar a resposta eletroquímica do metronidazol para os MWCNT's antes do tratamento térmico, após o tratamento térmico e após eletrofiar com o polímero e calcinar, realizou-se medidas de voltametria cíclica (VC) como pode ser visto na Fig. 9.

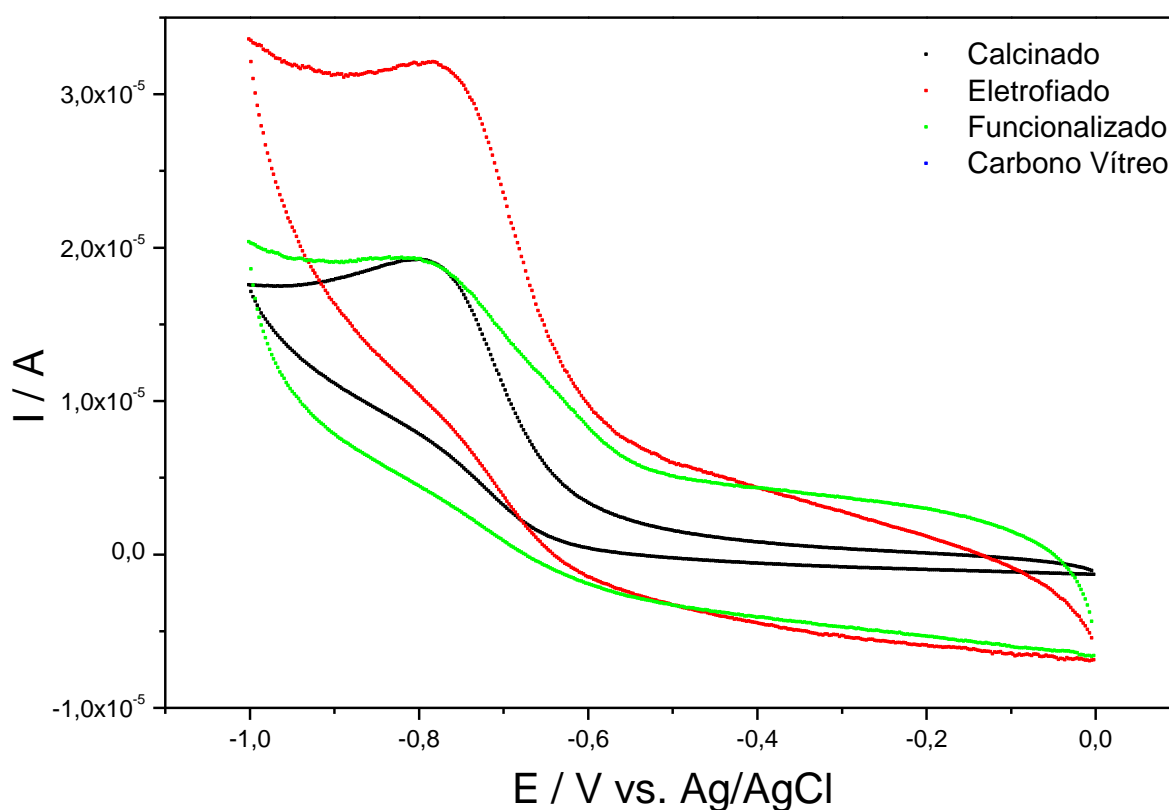


Fig. 9- Voltamogramas de onda quadrada (VOQ) para as amostras (-) Fibras contendo MWCNT's calcinadas; (-) MWCNT's tratados termicamente; e (-) MWCNT's em meio de tampão Na₂HPO₄, pH 7,0 para a concentração de 711 µmol L⁻¹ de MTZ.

Os resultados mostram que com o tratamento térmico, o sensor baseado em MWCNT's apresentou um pico mais bem definido e de maior intensidade ($I_p = 1,65E^{-5}$

⁰⁵⁾ quando comparado com os MWCNT's apenas funcionalizados sem o tratamento térmico ($I_p = 1,39E^{-05}$), mostrando um aumento de 19%, enquanto o material eletrofiado e com tratamento térmico apresentou um aumento na intensidade da corrente de pico ($I_p = 2,41E^{-05}$) de aproximadamente 73% em relação ao funcionalizado. Esses resultados corroboram com as análises morfológicas obtidas anteriormente, que indicam a formação de estruturas semelhantes a lamelas após a eletrofição e o tratamento térmico, que podem beneficiar as respostas eletroquímicas.

4. CONCLUSÃO

A partir do emprego da técnica de eletrofição foi possível produzir microfibras poliméricas contendo MWCNT's. As análises de caracterização indicam que a adição de MWCNT's às fibras poliméricas promoveu mudanças na estrutura do polímero Ecovio®, indicando uma possível interação entre o polímero ecovio® e MWCNT's.

A confecção do sensor para a determinação do fármaco metronidazol foi realizada a partir do tratamento térmico dos materiais em estudo, que originou significativas alterações nas morfologias dos mesmos, tanto para os MWCNT's eletrofiados/calcinados quanto para os MWCNT's apenas tratados termicamente.

Os resultados eletroquímicos demonstram que o sensor baseado em fibras poliméricas contendo MWCNT's com posterior tratamento térmico apresentam-se promissores para determinação de metronidazol em soluções aquosas.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFKHAMI, A. et al. Electro-oxidation and voltammetric determination of oxymetholone in the presence of mestanolone using glassy carbon electrode modified with carbon nanotubes. **Talanta**, v. 121, p. 1–8, abr. 2014.

AMMAR, H. B. et al. Green electrochemical process for metronidazole degradation at BDD anode in aqueous solutions via direct and indirect oxidation. **Separation and Purification Technology**, v. 157, p. 9–16, 2016.

ARRUDA, L. C. et al. Influence of chain extender on mechanical, thermal and morphological properties of blown films of PLA/PBAT blends. **Polymer Testing**, v. 43, p. 27–37, 2015.

ASSIS, Odilio BG. Change in hydrophilic characteristics of chitosan films by hmds plasma treatment. **Química Nova**, v. 33, n. 3, p. 603-606, 2010.

AURAS, R.; HARTE, B.; SELKE, S. **An overview of polylactides as packaging materials** **Macromolecular Bioscience**, 16 set. 2004. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15468294>>. Acesso em: 24 jan. 2017

BELISÁRIO, M. et al. O EMPREGO DE RESÍDUOS NATURAIS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTAMINADOS COM FÁRMACOS POLUENTES. **InterSciencePlace**, v. 1, n. 10, 2009.

BHATIA, A. et al. Compatibility of biodegradable poly (lactic acid) (PLA) and poly (butylene succinate) (PBS) blends for packaging application. **Korea Australia Rheology Journal**, v. 19, n. 3, p. 125–131, 2007.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. **Fármacos no meio ambiente** **Química Nova** SBQ, , ago. 2003. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422003000400015&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt>. Acesso em: 24 jan. 2017

BOUNIOUX, C. et al. Single-step electrospinning of multi walled carbon nanotubes - Poly(3-octylthiophene) hybrid nano-fibers. **Polymer (United Kingdom)**, v. 86, p. 15–21, 2016.

CARRALES-ALVARADO, D. H. et al. Removal of the antibiotic metronidazole by adsorption on various carbon materials from aqueous phase. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 436, p. 276–285, 2014.

CHEN, D. et al. A core-shell molecularly imprinted polymer grafted onto a magnetic glassy carbon electrode as a selective sensor for the determination of metronidazole. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 183, p. 594–600, 2013.

CHIANEH, F. N.; PARSA, J. B. Electrochemical degradation of metronidazole from aqueous solutions using stainless steel anode coated with SnO₂ nanoparticles: experimental design. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 59, p. 424–432, 2016.

COLAÇO, R.; PERALTA-ZAMORA, P. G.; GOMES, E. C. Poluição por resíduos

contendo compostos farmacologicamente ativos: Aspectos ambientais, geraçãoo a partir dos esgotos doméuticos e a situaçãoo do Brasil. **Revista de Ciencias Farmaceuticas Basica e Aplicada**, v. 35, n. 4, p. 539–548, 2014.

COSTA, R. G. F. et al. Eletrofiaçãoo de Polímeros em Soluçãoo. Parte I: Fundamentaçãoo Teórica. **Polímeros**, v. 22, n. 2, p. 170–177, 2012a.

COSTA, R. G. F. et al. Eletrofiaçãoo de polímeros em soluçãoo: parte II: aplicaçãoes e perspectivas. **Polímeros**, v. 22, n. 2, p. 178–185, 2012b.

CRUZ MORAES, F. et al. Electrocatalytic Behavior of Glassy Carbon Electrodes Modified with Multiwalled Carbon Nanotubes and Cobalt Phthalocyanine for Selective Analysis of Dopamine in Presence of Ascorbic Acid. **Electroanalysis**, v. 20, n. 8, p. 851–857, abr. 2008.

DAI, Y. et al. Enhanced performance of immobilized laccase in electrospun fibrous membranes by carbon nanotubes modification and its application for bisphenol A removal from water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 317, p. 485–493, 5 nov. 2016.

DE SOUZA, D.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. **Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: Aspectos teóricos** **Quimica Nova** SBQ, , jan. 2003. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422003000100015&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt>. Acesso em: 24 jan. 2017

DING, Y. et al. **Electrospun polyimide nanofibers and their applications** **Progress in Polymer Science**, 2016.

GOES, A. M. et al. Viabilidade celular de nanofibras de polímeros biodegradáveis e seus nanocompósitos com argila montmorilonita. **Polímeros**, v. 22, n. 1, p. 34–41, 2012.

GOYANES, S. et al. Carboxylation treatment of multiwalled carbon nanotubes monitored by infrared and ultraviolet spectroscopies and scanning probe microscopy. **Diamond and Related Materials**, v. 16, n. 2, p. 412–417, 2007.

GÜRCÜ, B. et al. Matrix changes due to the toxic effects of metronidazole in intestinal tissue of fish (*Onchorhynchus mykiss*). **Chemosphere**, v. 144, p. 1605–1610, fev. 2016.

HAN, C. et al. Detection of metronidazole and ronidazole from environmental Samples by surface enhanced Raman spectroscopy. **Talanta**, v. 128, p. 293–298, 2014.

HARRIS, A. M.; LEE, E. C. Improving mechanical performance of injection molded PLA by controlling crystallinity. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 107, n. 4, p. 2246–2255, 15 fev. 2008.

HE, J.-H.; LIU, Y.; XU, L. Apparatus for preparing electrospun nanofibres: a comparative review. **Materials Science and Technology**, v. 26, n. 11, p. 1275–1287, 19 nov. 2010.

HUANG, Z. M. et al. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their

applications in nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 63, n. 15, p. 2223–2253, 2003.

KASPRZYK-HORDERN, B.; DINSDALE, R. M.; GUWY, A. J. Multi-residue method for the determination of basic/neutral pharmaceuticals and illicit drugs in surface water by solid-phase extraction and ultra performance liquid chromatography-positive electrospray ionisation tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1161, n. 1–2, p. 132–145, 2007.

KIJCHAVENGKUL, T. et al. Atmospheric and soil degradation of aliphatic-aromatic polyester films. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 2, p. 99–107, 2010.

KIM, B.; SIGMUND, W. M. Functionalized multiwall carbon nanotube/gold nanoparticle composites. **Langmuir**, v. 20, n. 19, p. 8239–8242, 2004.

LEE, C. R.; CHEN, L. J. Polyvinylbutyral assisted synthesis and characterization of kesterite quaternary semiconductor Cu₂ZnSnSe₄ nanofibers by electrospinning route. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 151, p. 24–29, 2016.

LI, J. et al. Preparation of multi-walled carbon nanotubes grafted with synthetic poly(L-lysine) through surface-initiated ring-opening polymerization. **Polymer**, v. 48, n. 15, p. 4352–4360, 2007.

LIU, H.; HSIEH, Y. LO. Ultrafine fibrous cellulose membranes from electrospinning of cellulose acetate. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 40, n. 18, p. 2119–2129, 15 set. 2002.

LIU, Yang et al. Nonenzymatic glucose sensor based on renewable electrospun Ni nanoparticle-loaded carbon nanofiber paste electrode. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 24, n. 11, p. 3329–3334, 2009.

LOURENÇO, A. S. et al. Electrochemical oxidation and electroanalytical determination of xylitol at a boron-doped diamond electrode. **Talanta**, v. 119, p. 509–516, 2014.

LOWINSOHN, D.; BERTOTTI, M. Sensores eletroquímicos: considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópicos. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1318–1325, dez. 2006.

MANESH, K. M. et al. A novel glucose biosensor based on immobilization of glucose oxidase into multiwall carbon nanotubes–polyelectrolyte-loaded electrospun nanofibrous membrane. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 23, n. 6, p. 771–779, 2008.

MEENAKSHI, S. et al. Enhanced amperometric detection of metronidazole in drug formulations and urine samples based on chitosan protected tetrasulfonated copper phthalocyanine thin-film modified glassy carbon electrode. **Materials Science and Engineering C**, v. 59, p. 136–144, 2016.

MERCANTE, Luiza A. et al. Electrospun polyamide 6/poly (allylamine hydrochloride) nanofibers functionalized with carbon nanotubes for

electrochemical detection of dopamine. **ACS applied materials & interfaces**, v. 7, n. 8, p. 4784-4790, 2015.

MORAES, F. C. et al. The electrochemical effect of acid functionalisation of carbon nanotubes to be used in sensors development. **Surface Science**, v. 605, n. 3–4, p. 435–440, 2011.

MUÑOZ, I. et al. Environmental and human health risk assessment of organic micro-pollutants occurring in a Spanish marine fish farm. **Environmental Pollution**, v. 158, n. 5, p. 1809–1816, 2010.

NAEBE, M. et al. Effects of MWNT nanofillers on structures and properties of PVA electrospun nanofibres. **Nanotechnology**, v. 18, n. 22, p. 225605, 6 jun. 2007.

OLIVEIRA, J. E. et al. Structural and morphological characterization of micro and nanofibers produced by electrospinning and solution blow spinning: A comparative study. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2013, p. 1–14, 2013.

OUYANG, Zhaofei et al. Fabrication, characterization and sensor application of electrospun polyurethane nanofibers filled with carbon nanotubes and silver nanoparticles. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 1, n. 18, p. 2415-2424, 2013.

PAULIUKAITE, R. et al. Electrochemical impedance studies of chitosan-modified electrodes for application in electrochemical sensors and biosensors. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 21, p. 6239–6247, 2010.

PEREIRA, R. B.; MORALES, A. R. Estudo do comportamento térmico e mecânico do PLA modificado com aditivo nucleante e modificador de impacto. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 24, n. 2, p. 198–202, 2014.

RA, E. J. et al. Anisotropic electrical conductivity of MWCNT/PAN nanofiber paper. **Chemical Physics Letters**, v. 413, n. 1–3, p. 188–193, 2005.

RAMAKRISHNA, S. F. K. T. W. L. T. M. Z. **An Introduction to Electrospinning And Nanofibers (Google eBook)**. [s.l.] WORLD SCIENTIFIC, 2005.

RODRIGUES, B. V. M. et al. Influence of low contents of superhydrophilic MWCNT on the properties and cell viability of electrospun poly (butylene adipate-co-terephthalate) fibers. **Materials Science and Engineering C**, v. 59, p. 782–791, 2016.

SALIGHEH, O. et al. Poly(Butylene Terephthalate)/Single Wall Carbon Nanotubes Composite Nanofibers by Electrospinning. **Journal of Macromolecular Science, Part B**, v. 50, n. 6, p. 1031–1041, jun. 2011.

SALIGHEH, O. et al. The effect of multi-walled carbon nanotubes on morphology, crystallinity and mechanical properties of PBT/MWCNT composite nanofibers. **Journal of Polymer Research**, v. 20, n. 2, p. 65, 20 fev. 2013.

SARTORI, E. R.; VICENTINI, F. C.; FATIBELLO-FILHO, O. Indirect determination of sulfite using a polyphenol oxidase biosensor based on a glassy carbon electrode modified with multi-walled carbon nanotubes and gold nanoparticles within a poly(allylamine hydrochloride) film. **Talanta**, v. 87, p. 235–242, 2011.

SCHRÖDER, C. H. K.; PINHEL, M. F. M.; MENDONÇA, A. O. The Brazilian strategy for monitoring persistent organic pollutants in food obtained from animals. **Science of The Total Environment**, v. 573, p. 1370–1379, 2016.

SHRIVASTAVA, A.; SHARMA, J.; SONI, V. Various electroanalytical methods for the determination of uranium in different matrices. **Bulletin of Faculty of Pharmacy, Cairo University**, v. 51, n. 1, p. 113–129, 2013.

STRADIOTTO, N. R.; YAMANAKA, H.; ZANONI, M. V. B. Review Electrochemical Sensors : A Powerful Tool in Analytical Chemistry. **J.Braz.Chem.Aoc.**, v. 14, n. 2, p. 159–173, abr. 2003.

WAGIL, M. et al. Determination of metronidazole residues in water, sediment and fish tissue samples. **Chemosphere**, v. 119, p. S28–S34, 2015.

WANG, L. F.; RHIM, J. W.; HONG, S. I. Preparation of poly(lactide)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blend films using a solvent casting method and their food packaging application. **LWT - Food Science and Technology**, v. 68, p. 454–461, 2016.

WENG, Y. X. et al. Biodegradation behavior of poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), poly(lactic acid) (PLA), and their blend under soil conditions. **Polymer Testing**, v. 32, n. 5, p. 918–926, 2013.

XIAO, N. et al. Carbon paste electrode modified with duplex molecularly imprinted polymer hybrid film for metronidazole detection. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 81, p. 54–60, 2016.

YU, K.; LI, B.; ZHANG, T. Direct rapid analysis of multiple PPCPs in municipal wastewater using ultrahigh performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry without SPE pre-concentration. **Analytica Chimica Acta**, v. 738, p. 59–68, 2012.

ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, M. M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo vadis? **Quimica Nova**, v. 36, n. 10, p. 1533–1539, 2013.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Mediante a aplicação de um planejamento fatorial fracionário, foi possível obter microfibras poliméricas com MWCNT's, os quais influenciaram no diâmetro e morfologia das fibras, deixando-as mais resistentes. Além disso, foram realizadas análises para caracterização do material, que indicam que a adição de MWCNT's às fibras poliméricas promovram mudanças na estrutura do polímero ecovio® com uma possível interação entre este polímero e MWCNT's.

Após o tratamento térmico realizado no material eletrofiado e no MWCNT's puro, foi observado que a queima originou significativas alterações na sua morfologia em relação aos e MWCNT's sem o tratamento térmico. Esse material foi usado na construção de um sensor eletroquímico, o qual se mostrou promissor para determinação de MTZ em soluções aquosas.

Em trabalhos futuros este sensor será usado para desenvolver metodologias para determinação de contaminantes ambientais, sendo que o primeiro contaminante estudado será o MTZ.

REFERENCIAS

AHMED, Muthanna J. Adsorption of quinolone, tetracycline, and penicillin antibiotics from aqueous solution using activated carbons: Review. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 50, p. 1-10, 2017.

ALIZADEH, Taher et al. Voltammetric determination of ultratrace levels of cerium (III) using a carbon paste electrode modified with nano-sized cerium-imprinted polymer and multiwalled carbon nanotubes. **Microchimica Acta**, v. 183, n. 3, p. 1123-1130, 2016.

AMARANTE, Juliana Aparecida Souza; RECH, Tássio Dresch; SIEGLOCH, Ana Emilia. Management assessment of drug waste and other health care waste in Upland Region of Santa Catarina, Brazil. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, n. AHEAD, p. 0-0, 2016.

ARRUBLA, Juan P. et al. Pharmaceutical and personal care products in domestic wastewater and their removal in anaerobic treatment systems: septic tank-up flow anaerobic filter. **Ingeniería e Investigación**, v. 36, n. 1, p. 70-78, 2016.

ASADIAN, Elham et al. Glassy carbon electrode modified with 3D graphene-carbon nanotube network for sensitive electrochemical determination of methotrexate. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 239, p. 617-627, 2017.

ASHFAQ, Muhammad et al. Ecological risk assessment of pharmaceuticals in the receiving environment of pharmaceutical wastewater in Pakistan. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 136, p. 31-39, 2017.

ASHFAQ, Muhammad et al. Occurrence and ecological risk assessment of fluoroquinolone antibiotics in hospital waste of Lahore, Pakistan. **Environmental toxicology and pharmacology**, v. 42, p. 16-22, 2016.

BELVER, C.; BEDIA, J.; RODRIGUEZ, J. J. Zr-doped TiO₂ supported on delaminated clay materials for solar photocatalytic treatment of emerging pollutants. **Journal of hazardous materials**, v. 322, p. 233-242, 2017.

BOGER, Beatriz et al. Micro-poluente emergente de origem farmacêutica em matrizes aquosas do Brasil-Uma revisão sistemática. **Ciência e Natura**, v. 37, n. 3, p. 725, 2015.

CAMPESTRINI, Iolana; JARDIM, Wilson F. Occurrence of cocaine and benzoylecgonine in drinking and source water in the São Paulo State region, Brazil. **Science of The Total Environment**, v. 576, p. 374-380, 2017.

CHEN, Shihong et al. Electrochemical sensing of hydrogen peroxide using metal nanoparticles: a review. **Microchimica Acta**, v. 180, n. 1-2, p. 15-32, 2013.

CLARKE, Bradley O. et al. Investigating landfill leachate as a source of trace organic pollutants. **Chemosphere**, v. 127, p. 269-275, 2015.

COSTA, Rodrigo G.F. et al. Eletrofiação de Polímeros em Solução. Parte I: Fundamentação Teórica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 22, n. 2, p. 170-177, 2012a.

COSTA, R. G. F. et al. Eletrofiação de polímeros em solução: parte II: aplicações e perspectivas. **Polímeros**, v. 22, n. 2, p. 178–185, 2012b.

COSTA JUNIOR, Ismael Laurindo; PLETSCHE, Adelmo L.; TORRES, Yohandra R. Ocorrência de Fármacos Antidepressivos no Meio Ambiente-Revisão. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 5, p. 1408-1431, 2014.

CUNHA, Danieli Lima da et al. Regulation of the synthetic estrogen 17 α -ethinylestradiol in water bodies in Europe, the United States, and Brazil. **Cadernos de saúde pública**, v. 32, n. 3, 2016.

DU, Haiying et al. Formaldehyde gas sensor based on SnO₂/In₂O₃ hetero-nanofibers by a modified double jets electrospinning process. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 166, p. 746-752, 2012.

GAVRILESCU, Maria et al. Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. **New biotechnology**, v. 32, n. 1, p. 147-156, 2015.

HAYAT, Akhtar; MARTY, Jean Louis. Disposable screen printed electrochemical sensors: Tools for environmental monitoring. **Sensors**, v. 14, n. 6, p. 10432-10453, 2014.

HESPANHOL, Ivanildo. Reúso potável direto e o desafio dos poluentes emergentes. **Revista USP**, n. 106, p. 79-94, 2015.

JIA, Xiaofang; DONG, Shaojun; WANG, Erkang. Engineering the bioelectrochemical interface using functional nanomaterials and microchip technique toward sensitive and portable electrochemical biosensors. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 76, p. 80-90, 2016.

KOSMA, Christina I.; LAMBROPOULOU, Dimitra A.; ALBANIS, Triantafyllos A. Investigation of PPCPs in wastewater treatment plants in Greece: occurrence, removal and environmental risk assessment. **Science of the Total Environment**, v. 466, p. 421-438, 2014.

LAMY-MENDES, Alyne Cristina et al. Filmes de Polipirrol Aplicados no Desenvolvimento de Eletrodos Descartáveis Seletivos a Íons Fluoreto. **Polímeros**, v. 24, n. 4, p. 508-513, 2014.

LI, Shih-Wei; LIN, Angela Yu-Chen. Increased acute toxicity to fish caused by pharmaceuticals in hospital effluents in a pharmaceutical mixture and after solar irradiation. **Chemosphere**, v. 139, p. 190-196, 2015.

LI, Wai Chin. Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil. **Environmental Pollution**, v. 187, p. 193-201, 2014.

LLORCA, Marta et al. Sample preservation for the analysis of antibiotics in water. **Journal of Chromatography A**, v. 1369, p. 43-51, 2014.

LOURENÇO, Anabel S. et al. Electrochemical oxidation and electroanalytical determination of xylitol at a boron-doped diamond electrode. **Talanta**, v. 119, p. 509-516, 2014.

OSORIO, Victoria et al. Concentration and risk of pharmaceuticals in freshwater systems are related to the population density and the livestock units in Iberian Rivers. **Science of the Total Environment**, v. 540, p. 267-277, 2016.

OUYANG, Zhaofei et al. Fabrication, characterization and sensor application of electrospun polyurethane nanofibers filled with carbon nanotubes and silver nanoparticles. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 1, n. 18, p. 2415-2424, 2013.

PACHECO, Wagner Felipe et al. Voltamétrias: Uma breve revisão sobre os conceitos. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 4, p. 516-537, 2013.

PRAT, M. D. et al. Determination of quinolones in water samples by solid-phase extraction and liquid chromatography with fluorimetric detection. **Journal of chromatography A**, v. 1041, n. 1, p. 27-33, 2004.

RAMNANI, Pankaj; SAUCEDO, Nuvia M.; MULCHANDANI, Ashok. Carbon nanomaterial-based electrochemical biosensors for label-free sensing of environmental pollutants. **Chemosphere**, v. 143, p. 85-98, 2016.

RODRIGUES-SILVA, Caio et al. Ocorrência e degradação de quinolonas por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 37, n. 5, p. 868, 2014.

SANTHIAGO, Murilo; HENRY, Charles S.; KUBOTA, Lauro T. Low cost, simple three dimensional electrochemical paper-based analytical device for determination of p-nitrophenol. **Electrochimica Acta**, v. 130, p. 771-777, 2014.

SANTOS, Lorena Gomes et al. FABRICAÇÃO DE SENSORES ELETROQUÍMICOS DE BAIXO CUSTO A PARTIR DE MÍDIAS CD-R PARA APLICAÇÕES ANALÍTICAS. **Brazilian Journal of Production Engineering-BJPE**, v. 2, n. 2, p. 54-59, 2016.

SHARIF, Ali et al. Pharmaceutical wastewater being composite mixture of environmental pollutants may be associated with mutagenicity and genotoxicity. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 3, p. 2813-2820, 2016.

SODRÉ, Fernando F.; LOCATELLI, Marco Antonio F.; JARDIM, Wilson F. Occurrence of emerging contaminants in Brazilian drinking waters: a sewage-to-tap issue. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 206, n. 1-4, p. 57-67, 2010.

STRADIOTTO, Nelson R.; YAMANAKA, Hideko; ZANONI, Maria Valnice B. Electrochemical sensors: a powerful tool in analytical chemistry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 2, p. 159-173, 2003.

TEJADA, Candelaria; QUIÑONEZ, Edgar; PEÑA, Margaret. Contaminantes Emergentes en Aguas: Metabolitos de Fármacos. Una Revisión.. **Revista Facultad de Ciencias Básicas**, [S.l.], v. 10, n. 1, p. 80-101, jun. 2014. ISSN 1900-4699. Disponible en: <<https://revistas.unimilitar.edu.co/index.php/rfcb/article/view/341>>. Fecha de acceso: 09 Feb. 2017 doi:<http://dx.doi.org/10.18359/rfcb.341>.

USMA, Jorge Iván et al. Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. **Producción+ Limpia**, v. 7, n. 2, 2013.

VILA, Marlene et al. Simultaneous in-vial acetylation solid-phase microextraction followed by gas chromatography tandem mass spectrometry for the analysis of multiclass organic UV filters in water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 323, p. 45-55, 2017.

WU, Dan et al. Sensitive electrochemical sensor for simultaneous determination of dopamine, ascorbic acid, and uric acid enhanced by amino-group functionalized mesoporous Fe₃O₄@ graphene sheets. **Electrochimica Acta**, v. 116, p. 244-249, 2014.

YAN, Ming et al. Fabrication of nitrogen doped graphene quantum dots-BiOI/MnNb₂O₆ pn junction photocatalysts with enhanced visible light efficiency in photocatalytic degradation of antibiotics. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 202, p. 518-527, 2017.

YU, Yanan et al. Nickel nanoparticle-modified electrode for ultra-sensitive electrochemical detection of insulin. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 77, p. 215-219, 2016.

ZHOU, Wenshu et al. Simultaneously determination of trace Cd²⁺ and Pb²⁺ based on l-cysteine/graphene modified glassy carbon electrode. **Food chemistry**, v. 192, p. 351-357, 2016.

ZUBAIR, Nur Afifah et al. Electrochemical properties of PVA–GO/PEDOT nanofibers prepared using electrospinning and electropolymerization techniques. **Rsc Advances**, v. 6, n. 21, p. 17720-17727, 2016.

RESULTADOS COMPLEMENTARES

Os trabalhos apresentados anteriormente mostraram o desenvolvimento de um sensor eletroquímico para determinação de contaminantes ambientais, desta forma, foram realizadas algumas análises para avaliar a aplicabilidade deste sensor na determinação de metronidazol (MTZ) em água.

Inicialmente foi avaliada a resposta eletroquímica para o MTZ por voltametria cíclica sobre o eletrodo de modificado em meio de tampão BR pH, onde observou-se um pico de redução em torno de -0,60. Essas análises indicam que o processo de redução deste fármaco ocorre de forma irreversível.

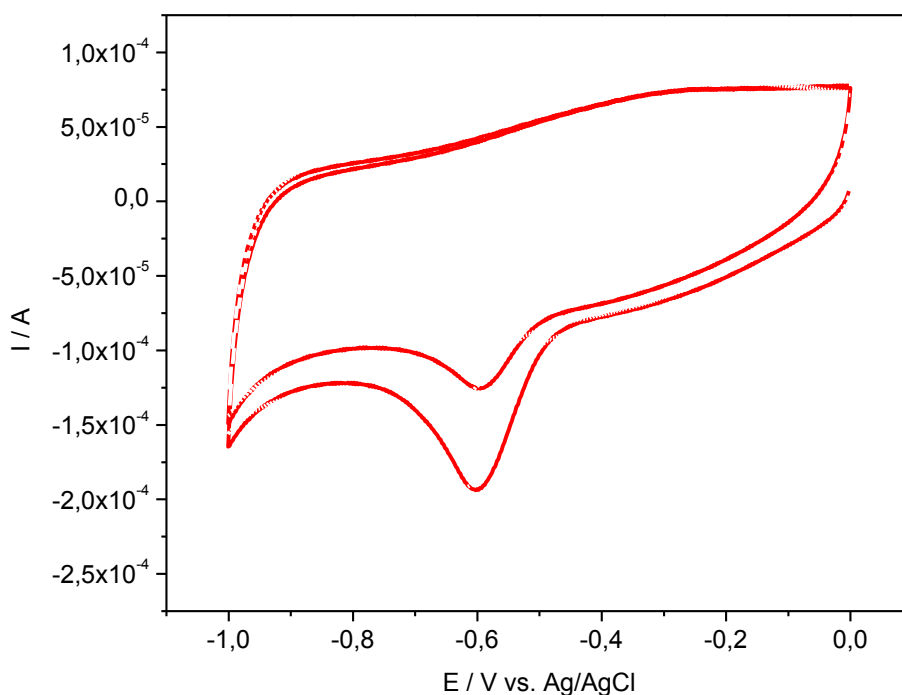


Figura 6. Voltamogramas cíclicos em solução de pH 7,0 contendo $0,50 \text{ mmol L}^{-1}$ de MTZ em (-)Tampão BR. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ and pH = 7,00.

De acordo com a literatura (AMMAR et al. 2016), esse pico é referente a redução do grupo nitro.

DESENVOLVIMENTO DA METODOLOGIA

Para o desenvolvimento da metodologia, inicialmente realizou-se a otimização dos parâmetros que podem influenciar a resposta, sendo estudados: pH do meio e os parâmetros da VOQ como frequência da onda quadrada (f), amplitude da onda quadrada (a) e incremento de varredura (ΔE_s).

A fim de determinar o pH em que ocorre a maior resposta de corrente para fins analíticos, variou-se o mesmo no intervalo de 2,00 a 10,00. O primeiro voltamograma cíclico para todos os pH's estão ilustrados na Figura 02.

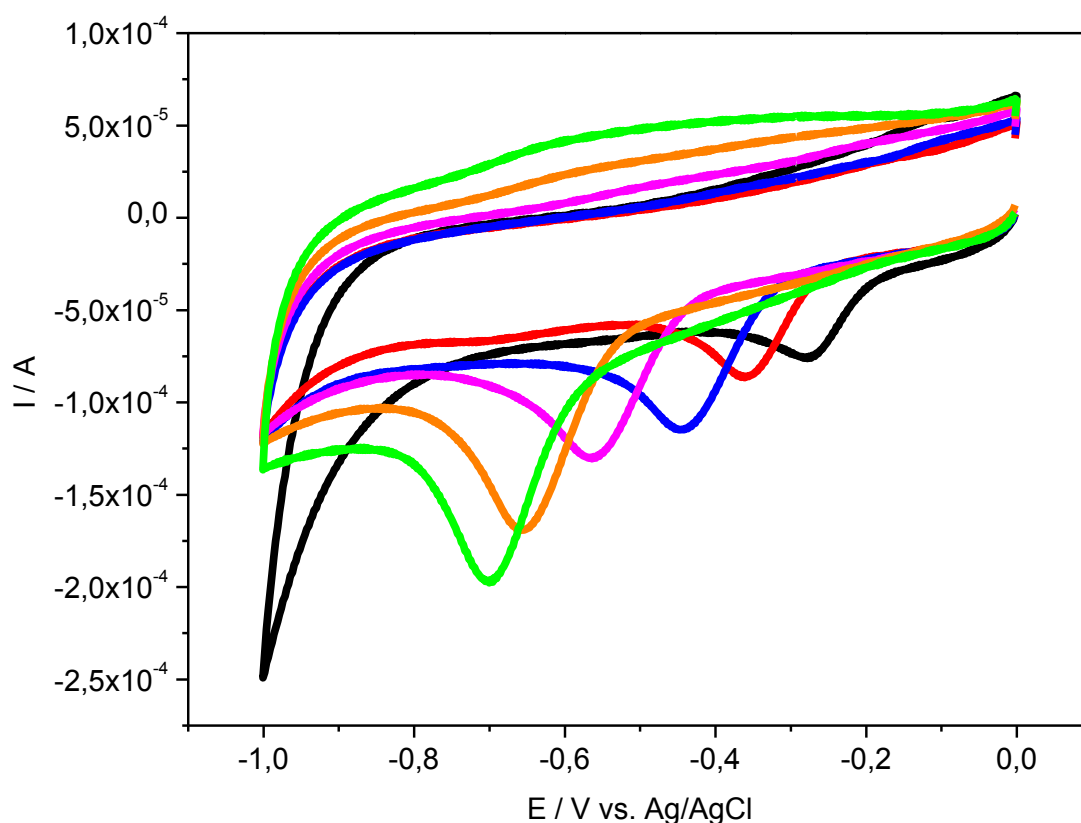


Figura 7. 1º Voltamogramas cíclicos de uma solução de MTZ em tampão BR 0,10 mol L⁻¹ para os pH: (-) 2,00, (-) 3,00, (-) 4,00, (-) 6,00, (-) 8,00 e (-) 10,00. $\Delta E_s = \dots v = 100$ mV, $T = 25$ °C).

A redução voltamétrica do MTZ, demonstra que a transferência eletrônica é fortemente dependente do pH do meio, visto que, os potenciais de pico deslocam-se para valores mais negativos com o aumento do mesmo. Além disso, foi possível definir o pH de trabalho em 10,00.

Com a definição do pH, foram avaliados os parâmetros da técnica para obtenção na melhor resposta eletroquímica. A tabela 1 mostra as faixas estudadas e

os parâmetros otimizados para determinação do MTZ usando a técnica de onda quadrada.

Tabela 6. Parâmetros experimentais otimizados para a determinação de MTZ por VOQ.

Parâmetros	Faixa estudada	Valor escolhido
f (Hz)	5 a 200	100
a (mV)	10 a 200	100
ΔE_s (mV)	1 a 7	4

Após a otimização dos parâmetros experimentais, foi utilizado o método de adição de padrão para construção da curva analíticas do metronidazol (Figura 3). As concentrações foram variadas no intervalo de $1,00 \times 10^{-4}$ a $7,00 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ e as medidas realizadas em duplicata

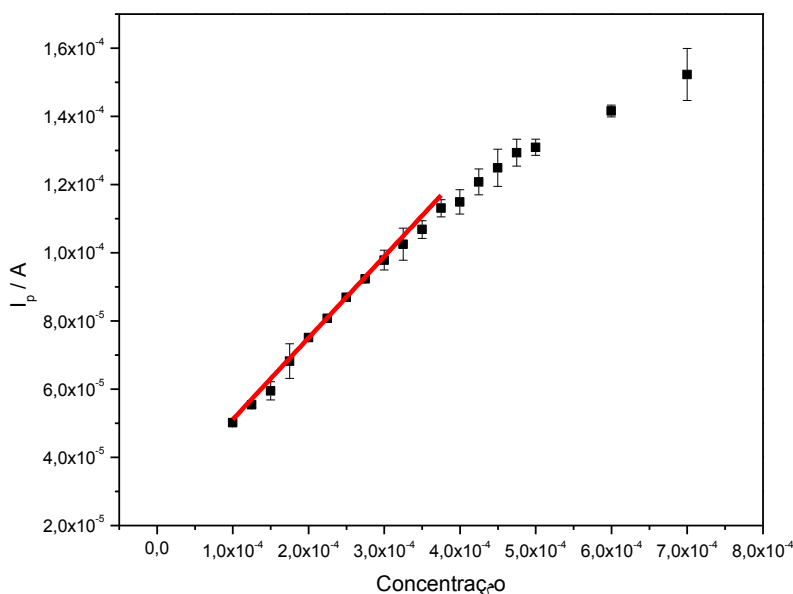


Figura 8. Curva analítica para o MTZ nas concentrações de $1,00 \times 10^{-4}$ a $7,00 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ ($f = 100$ s⁻¹, $\Delta E_i = 4$ mV e $a = 100$ mV)

Pode-se observar que a curva apresentou boa linearidade em uma faixa de concentração de $1,00 \times 10^{-4}$ a $4,00 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹ com um coeficiente de correlação de

0,998. A reta está representada pela equação $I_p = 2,73 + 0,24[MTZ]$ e o limite de detecção obtido para o MTZ em solução aquosa foi de $3,03 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

As curvas de recuperação para a determinação de MTZ em amostras de água potável da cidade de Toledo/PR foram realizadas em duplicata para avaliar a potencialidade da metodologia proposta. Foram realizadas adições de $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ a $250 \mu\text{mol L}^{-1}$ e o resultado médio pode ser visualizado na Tabela 02.

Tabela 02. Valor de recuperação obtido para o MTZ em amostras de água provenientes da água de abastecimento da cidade de Toledo-Pr..

Método eletroanalítico proposto		
Amostras	R	Equação da reta
		Recuperação (%)
Média	0,980	$I_p = 3,22 + 0,19[MTZ]$
		114,67%

Esses estudos são preliminares e terão que ser repetidos, entretanto indicam que o sensor é promissor para determinação de MTZ em água potável, apresentando uma recuperação dentro da faixa de 90 a 120%.