



Estado do Paraná

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ - Unioeste
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS - PPGCA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS
DE ZnO OBTIDAS POR CALCINAÇÃO DE NANOFIOS
ELETROFIADOS PARA POSSÍVEL APLICAÇÃO COMO
FOTOCATALISADORES**

Alessandra Eugênio Carli da Silva

Toledo – Paraná – Brasil

2018



Estado do Paraná

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ - Unioeste
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS - PPGCA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO
OBTIDAS POR CALCINAÇÃO DE NANOFIOS ELETROFIADOS
PARA POSSÍVEL APLICAÇÃO COMO FOTOCATALISADORES**

Alessandra Eugênio Carli da Silva
Professor Dr Maurício Ferreira Rosa

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: Prof. Dr. Maurício Ferreira Rosa
Co-orientador: Prof. Dr. Douglas Cardoso Dragunski

MARÇO / 2018

Toledo – PR

Ficha de identificação da obra elaborada através do Formulário de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da Unioeste.

Silva, Alessandra Eugênio Carli da
Síntese e caracterização de nanopartículas de ZnO
obtidas por calcinação de nanofios eletrofiados para
possível aplicação como fotocatalisadores /
Alessandra Eugênio Carli da Silva; orientador(a),
Maurício Ferreira da Rosa; coorientador(a), Douglas
Dragunski, 2018.
57 f.

Dissertação (mestrado), Universidade Estadual do
Oeste do Paraná, Campus de Toledo, Centro de
Engenharias e Ciências Exatas, Programa de Pós-
Graduação em Ciências Ambientais, 2018.

1. Poluentes emergentes. 2. Eletrofiação. 3.
Compostos nanoestruturados. I. Rosa, Maurício
Ferreira da. II. Dragunski, Douglas. III. Título.

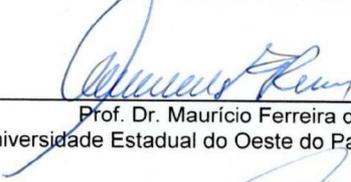
FOLHA DE APROVAÇÃO

Alessandra Eugênio Carli da Silva

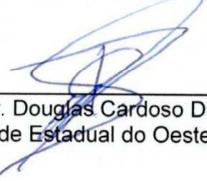
"Síntese e caracterização de nanopartículas de ZnO obtidas por calcinação de nanofios eletrofiados para possível aplicação como fotocatalisadores"

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



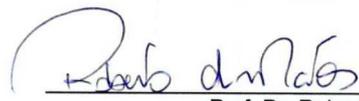
Prof. Dr. Maurício Ferreira da Rosa
Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Presidente)



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



Prof. Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti
Universidade Estadual do Oeste do Paraná



Prof. Dr. Roberto de Matos
Universidade Estadual de Londrina

Aprovada em: 22 de março de 2018.
Local de defesa: Auditório do Gerpel – Unioeste Toledo.

AGRADECIMENTOS

A Deus por estar sempre ao meu lado e por me ajudar a realizar mais este sonho.

Aos meus pais José Valter Eugênio (*in memoriam*) e Elizabeth Boaretto Eugênio, por sempre me incentivarem a ser uma pessoa melhor e me mostrarem que com empenho e dedicação as coisas mais imprevisíveis podem ser tornar realidade.

Ao meu esposo Jefferson Carli da Silva que tanto amo, por estar ao meu lado em todos os momentos, difíceis ou não, me apoiando e me ajudando mesmo quando eu não demonstrava ou pedia.

Aos meus filhos, Carlos Eduardo Carli Silva e Guilherme Eugênio Carli Silva, por entenderem que a mamãe nem sempre podia estar presente pois precisava estudar, que a televisão tinha que ficar com o volume baixinho pra não tirar a minha concentração, mas principalmente por serem a luz da minha vida e o que me motiva a viver da maneira mais exemplar possível em todos os dias e em qualquer atividade que eu realize.

As minhas irmãs, Lilian e Beatriz Eugênio, por estarem sempre ao meu lado, por serem a metade do meu coração e por mesmos nossos galhos estando separados continuamos unidas por nossas raízes.

Ao meu orientador Prof. Dr. Mauricio Ferreira Rosa e meu co-orientador Prof. Dr. Douglas Cardoso Dragunski pela confiança e oportunidade de trabalharmos juntos.

Ao professor Reinado Aparecido Baricatti, por sempre estar disposto a ajudar, sendo tirando dúvidas sobre os experimentos ou auxiliando na utilização dos equipamentos do laboratório.

Aos meus colegas de trabalho que incentivaram e apoiaram nos momentos de dificuldade.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais em geral, por despertarem em mim de maneira efetiva o interesse em proteger o meio ambiente.

A colaboração da Dra. Claudia Coutinho (Prati-Donaduzzi) por disponibilizar seu tempo e o equipamento difratômetro de raio-X, para a caracterização cristalina da amostra sintetizada neste trabalho.

Ao Complexo de Central de Apoio a Pesquisa (COMCAP-UEM), em especial ao Prof. Dr. Eduardo Radovanovic, que mesmo estando em seu período de férias, disponibilizou tanto o seu tempo quanto o MEV para a caracterização das amostras.

A empresa Prati-Donaduzzi, especialmente ao setor PD&I Analítico, por incentivar o meu desenvolvimento profissional e de seus colaboradores, permitindo a presença nas aulas mesmo em horário de trabalho, demonstrando mais uma vez ser fidedigna aos seus valores.

E finalmente, mas não menos importante a todos amigos e colegas que contribuíram de alguma forma a realização deste trabalho.

A todos o meu sincero muito obrigado!

A vida é tão preciosa para uma criatura muda quanto é para o homem. Assim como ele busca a felicidade e teme a dor, assim como ele quer viver e não morrer, todas as outras criaturas anseiam o mesmo.

Dalai Lama

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. JUSTIFICATIVA	13
2.1 Recursos Hídricos	13
2.2 Poluentes Emergentes	13
2.3 Possíveis Efeitos de Fármacos no Meio Ambiente	16
2.4 Tratamento Convencionais de Efluentes nas ETEs	19
2.5 Processos Oxidativos Avançados (POAs)	20
2.6 Processos Fotoquímicos – Fotocatálise heterogênea.....	21
2.7 Fotocatalisador ZnO.....	24
2.8 Ecoflex® - Poli (butileno adipato co-tereftalato) – PBAT	26
2.9 Eletrofiação	27
3. EXPERIMENTAL	30
3.1 Reagentes utilizados para a síntese das nanofibras	30
3.2 Preparo da solução polimérica.....	30
3.3 Processo de eletrofiação para a obtenção das nanofibras precursoras das nanopartículas de ZnO	31
3.4 Planejamento Experimental e Análise Estatística	32
3.5 Caracterização das nanofibras e nanopartículas	32
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1 Resultados da Avaliação por Microscópio óptico	35
4.2 Avaliação estatística.....	37
4.3 Resultados da Avaliação por DRX	38
4.4 Resultados da Avaliação por DSC e TGA.....	42
4.5 Resultados da Avaliação por MEV	43
4.6 Resultados da Avaliação por UV-Vis	43
5. CONCLUSÃO	45
REFERÊNCIAS.....	46

LISTA DE ABREVIATURAS

AINEs	Anti-inflamatórios não esteroidais
ANOVA	Análise de variância
BC	Bandas de condução
BV	Bandas de valência
COMCAP	Complexo de Centrais de Apoio a Pesquisa
DMF	Dimetilformamida
DRX	Difração de raio-X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
GIPeFEA	Grupo Interdisciplinar de Pesquisa em Eletroquímica e Fotoquímica Ambiental
ICWE	Conferência das Nações Unidas sobre a Água e o Meio Ambiente
KT	cetotestosterona
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MOCVD	Deposição de vapor químico de metal
PAN	Poliacrilonitrila
PBAT	Poli (butileno adipato co-tereftalato)
PE	Poluente emergente
POAs	Processos Oxidativos avançados
PVP	Polivinilpirrolidona
RGO	Óxido de grafeno reduzido
TCO	Óxido condutor transparente
TGA	Análise térmica gravimétrica
UEM	Universidade Estadual de Maringá
UV-Vis	Ultravioleta-visível

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Possíveis rotas de fármacos no meio ambiente	16
Figura 2. Mecanismo simplificado da fotoativação de um semiconductor.....	22
Figura 3. Estrutura cristalina da forma wurtzita do ZnO.	25
Figura 4. Estrutura química do PBAT.	26
Figura 5. Representação da montagem típica do sistema de eletrofição.....	28
Figura 6. Sistema de eletrofição.....	31
Figura 7. Difratoograma da amostra de ZnO (a) sintetizado comparado com (b) a base de dados.....	39
Figura 8. Imagens de DRX da amostra de ZnO comercial.....	40
Figura 9. Imagens de DRX da amostra de ZnO sintetizado.....	41
Figura 10. Resultados das análises de (a) TGA e (b) DSC das amostras de ZnO sintetizado.....	42
Figura 11. MEV da amostra de ZnO com ampliação de 10000 vezes: (a) comercial (b) sintetizado.....	43
Figura 12. Espectro UV-Vis amostra de ZnO: (a) comercial (b) sintetizado.....	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais classes dos poluentes emergentes.....	14
Tabela 2 - Condições operacionais utilizadas no experimento.....	32
Tabela 3 - Variáveis testadas e imagem da nanofibra obtida.....	36
Tabela 4 - Análise de variância (ANOVA) dos fatores tensão e distância.....	37
Tabela 5 - Estimativa dos coeficientes relacionadas as variáveis de entrada.....	37
Tabela 6 - Medidas descritivas da qualidade do ajuste.....	38
Tabela 7 – Ângulos de difração do DRX e plano da estrutura	40

RESUMO

SILVA, A. E. C. Síntese e caracterização de nanopartículas de ZnO obtidas por calcinação de nanofios eletrofiados para emprego como catalisadores em degradação de resíduos. 22 de março, 2018. 56 páginas. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) – Universidade do Oeste do Paraná. Toledo, 22 de março de 2018.

A presença de fármacos em água potável e de abastecimento é uma preocupação de saúde pública, visto que pouco se sabe sobre os efeitos crônicos do consumo ao longo prazo desses contaminantes. O potencial risco de contaminação da água de abastecimento, tem incentivado estudos com o objetivo de aumentar a eficiência na remoção desses poluentes emergentes. Dentre esses estudos, a fotocátalise vem sendo amplamente estudada devido a sua eficiência na descontaminação ambiental, redução, degradação, remediação ou transformação de resíduos químicos poluentes, tratamento de efluentes e purificação de águas residuárias. Os processos fotoquímicos apresentam bons resultados na degradação de compostos poluentes orgânicos e a possibilidade de obter fotocatalisadores em escala nanométrica através da técnica da eletrofiação pode torná-la ainda mais eficiente. Neste trabalho foi obtido através da eletrofiação de uma solução polimérica contendo PBAT/ZnO partículas de ZnO com escala reduzida. A caracterização do material sintetizado foi realizada por Microscopia Óptica, Difração de Raios-X (DRX), Análise Térmica Gravimétrica (TGA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrofotometria UV-Vis. A partir dos resultados obtidos foi possível concluir que, a diminuição da distância entre a agulha e o coletor e tensão elétrica utilizadas durante a eletrofiação dos nanofios de ZnO/PBAT, influencia na obtenção de fios com diâmetros menores e que a partir destas fibras há possibilidade de obtenção de nanopartículas de ZnO, com diâmetro médio de 46,69 nm, com fase cristalina característica e equivalente ao material comercial, porém com tamanho de partículas menores, o que sugere aumento da superfície de contato do material particulado com o composto a ser oxidado, favorecendo o processo de fotocátalise.

Palavras-chaves

Poluentes emergentes; eletrofiação; compostos nanoestruturados.

ABSTRACT

SILVA, A. E. C. Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles obtained by calcination of nanowires obtained by electrospinning for use as catalysts in waste degradation. March, 22, 2018. 56 pages. Dissertation (Master in Environmental Sciences) – University of the West of Paraná. Toledo, March, 22, 2018.

The presence of medicines in potable water is one of the biggest concernings in public health, once that there is not a lot knowledge about their chronical effects in a long term intake. The potential risk of contamination in the supplied water has motivated new researches aiming the increasing of the efficiency on removing these emerging pollutants. Among these researches the photocatalysis has widelly been studied due its efficiency on decontaminating chemical pollutants, effluents treatment and residual water purification. Photochemical processes presents positive results on the degradation of organic pollutants compounds and the possibility of obtaining photocatalysts in nanometric scales through the electrophase makes it even more efficient. In this work, by electrophase, was obtained a polimeric solution containing PBAT/ZnO, ZnO particules with reduced scales. The charcterization of the synthetized material was made by X-Ray Difrraction (XRD), Differential Thermal Analysis (DTA) Differential Scanning Calorimetry (DSC), Scanning Electronic Microscopy (SEM) and UV-Vis Spectrophotometry. From the obtained results it was possible to conclude that, the reduced distance between the needle and the collector and electric tension used during the electrospinning of ZnO/PBAT nanowires, influency on getting fibres with smaller diameters, from which there is a possibility of obtaining nanoparticles of ZnO, with mean diameter of 46,96 nm, in its crystalline characteristic phase and equivalent to the commercial material by the electrophased process, however, with the smaller particules, which suggests that with the increasing of the contact surface the compound to be oxidized, the phocatalysis process may be favored.

Keywords

Emerging pollutants; electrospinning; nanostrutured compounds

1. INTRODUÇÃO

O problema da poluição ambiental tem caráter mundial. Todos os setores da sociedade, indústria, comércio, escolas e órgãos do governo geram resíduos (FERNANDES, 2006a). Os grandes causadores desse problema são o crescimento demográfico e a expansão industrial, responsáveis pela contaminação atmosférica, do solo e dos recursos hídricos mundiais (ALVARENGA, 2010).

A água é o constituinte inorgânico mais abundante na matéria viva e é fundamental para a sua manutenção. Existem cerca de $1,36 \times 10^{18} \text{m}^3$ de água no planeta, sendo que 97% é representado pela água do mar, 2,2% em geleiras e 0,8% de água doce. Destes 0,8%, apenas 3% são águas de superfície, de fácil extração e isso torna ainda mais importante a necessidade de preservar os recursos hídricos e evitar a contaminação desta pequena fração disponível para consumo (VON SPERLING, 1996).

Dentre as diversas formas de utilização da água as principais são o abastecimento doméstico, o industrial, a irrigação e a dessedentação de animais, sendo que apenas as duas primeiras estão associados a um tratamento prévio, devido a necessidade de maior qualidade para consumo (VON SPERLING, 1996).

Muito tem se discutido sobre o descarte de medicamentos e seu impacto na contaminação do meio ambiente. Essa preocupação tem aumentado principalmente devido a identificação da presença de fármacos tanto na água quanto no solo (EICKHOFF *et al.*, 2009).

A frequente detecção de produtos farmacêuticos em ambientes aquáticos e em águas de abastecimento aumentou ainda mais a preocupação com o potencial impacto sobre o meio ambiente e a saúde pública. Desta forma, o monitoramento no meio ambiente de contaminantes conhecidos como emergentes, tem ganhado grande destaque na comunidade científica, principalmente a que se refere a seus efeitos como toxicidade aquática, genotoxicidade, perturbação endócrina, seleção de bactérias resistentes, entre outros (TAMBOSI *et al.*, 2010; KÜMMERER, 2009).

A presença de fármacos como analgésicos, antibióticos, reguladores lipídicos, anti-inflamatórios e hormônios sintéticos mesmo que em quantidades traço em água potável e de abastecimento é uma preocupação de saúde pública, visto que pouco se sabe sobre os efeitos crônicos do consumo ao longo prazo da mistura destes componentes (TAMBOSI *et al.*, 2010; BRANDT, 2012).

O Brasil é um grande consumidor de medicamentos e que, na maioria das residências, acaba por ter seu prazo de validade vencido e são descartados com o lixo doméstico ou esgoto comum. Estima-se que 20% de todos os medicamentos adquiridos acabam sendo descartados (SOUZA; FALQUETO, 2015).

Apesar da Resolução do CONAMA 283, 12 de julho de 2011 prever “a devolução ao fabricante ou ao importador dos medicamentos de Grupo B vencidos, alterados, interditados, parcialmente utilizados ou impróprios para o consumo” há uma inexistência de programas de recolhimento de medicamentos vencidos nas residências, o que agrava ainda mais o problema (SOUZA; FALQUETO, 2015).

Muitos fármacos atingem as redes de esgoto sanitário através das águas cinzas, excretas de indivíduos e descarte, nas instalações sanitárias, de produtos não usados ou com prazos de validade expirados. Atualmente, existem inúmeras pesquisas que apontam a ocorrência desses compostos em esgoto sanitário, efluentes de estações de tratamento de esgoto (ETE), águas superficiais e águas utilizadas para o consumo humano (SODRÉ *et al.*, 2010).

Os primeiros relatos de estudos quanto a presença de fármacos em ambientes aquáticos, datam da década de 70. Desde então, vários países iniciaram pesquisas que revelaram a presença destes contaminantes em várias partes do mundo. Grande parte desta contaminação se deve ao lançamento de esgoto *in natura*, devido à falta de infraestrutura em saneamento. Porém, o lançamento de efluentes de estação de tratamento de esgoto domésticos contribui de maneira significativa, devido à resistência dos fármacos aos tratamentos convencionais utilizados (MELO *et al.*, 2009).

Esse potencial risco de contaminação da água de abastecimento, tem incentivado estudos com o objetivo de identificar e quantificar esses resíduos, permitindo a minimização de seu descarte e o desenvolvimento de processos mais eficientes para sua remoção. Como alternativa ou complemento aos processos convencionais de tratamento de esgoto, nos últimos anos, várias tecnologias tem sido avaliadas com essa finalidade, como biorreatores com membranas, processos oxidativos avançados, carvão ativado e outros adsorventes (TAMBOSI *et al.*, 2010)

Dentre os processos oxidativos avançados, a fotocatalise vem sendo amplamente estudada devido a sua eficiência na descontaminação ambiental, redução, degradação, remediação ou transformação de resíduos químicos poluentes, tratamento de efluentes e purificação de águas residuárias (SOARES, 2013).

Basicamente, o mecanismo de atuação dos Processos Oxidativos Avançados (POAs) consiste na formação de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), altamente oxidantes, que podem reagir com uma série de classes de compostos orgânicos, possibilitando a completa mineralização ou a formação de compostos inócuos com CO_2 e H_2O (SOARES, 2013).

Uma possibilidade de melhorar ainda mais a eficiência nos processos oxidativos é a utilização de nanocompostos como catalisadores. Este interesse pode ser justificado pois, quando os materiais atingem tal escala, eles adquirem novas propriedades que modificam sensivelmente o tamanho e a morfologia das partículas.

Essas propriedades podem ser finamente controladas ao se aplicar metodologias adequadas de síntese, e dentre elas destaca-se a elevada área superficial específica, a modificação da morfologia, a fase cristalina e o grau de cristalinidade do material, a natureza e a quantidade de grupos superficiais, as propriedades texturais, dentre outras (LOPES *et al.*, 2014).

Isto faz com que eles se diferenciem de partículas macroscópicas, adquirindo propriedades mecânicas, ópticas magnéticas e químicas distintas e o aproveitamento dessas propriedades em aplicações tecnológicas é o que forma a base da nanotecnologia de materiais (QUINA, 2004).

Como os polímeros normalmente não possuem propriedades que impliquem em efeitos catalíticos, busca-se então o carregamento de fibras com catalisadores típicos como partículas metálicas de semicondutores. A nanofibra então, passa a oferecer um suporte de alta área específica e de estabilidade razoável, características fundamentais para sistemas catalíticos (COSTA *et al.*, 2012b).

Desta forma, este trabalho propõe obter nanopartículas de ZnO por eletrofiliação utilizando como suporte o biopolímero ecoflex[®] e caracterizá-las quanto a sua estrutura e morfologia.

2. JUSTIFICATIVA

2.1 Recursos Hídricos

Segundo a Conferência das Nações Unidas sobre a Água e o Meio Ambiente (ICWE, 1992) a “água doce é um recurso finito e vulnerável, essencial para sustentar a vida, desenvolvimento e o ambiente... tem um valor econômico em todos os seus usos competitivos e deve ser reconhecida como um bem econômico”.

Do total de água existente no planeta mais de 99% não serve para o consumo humano, sendo que 65% da água consumida são utilizados na agricultura, 25% na indústria e 10% para fins urbanos. Depois de ser utilizada, a água é, na maioria das vezes, descartada no meio ambiente em forma de esgoto ou sem tratamento (VARALLO *et al.*, 2010).

O Brasil é um país privilegiado, pois possui 13% dos recursos hídricos superficiais de água doce. Entretanto, esse sistema é bastante frágil (SCHNEIDER, 2003). A contaminação das águas naturais tem sido um dos grandes problemas da sociedade moderna e tornou-se assunto de interesse mundial, de modo que não apenas países desenvolvidos são afetados pelos problemas ambientais, mas as nações em desenvolvimento também sofrem com os impactos da poluição (KUNS; PERALTA-ZAMORA, 2002).

2.2 Poluentes Emergentes

Poluentes emergentes (PEs) são definidos como qualquer composto químico presente em uma ampla variedade de produtos comerciais que por não possuírem legislação regulatória própria, não são usualmente monitorados, mas que podem apresentar potencial risco a saúde humana e ao meio ambiente (FARRÉ *et al.*, 2008). Os PEs geralmente incluem misturas complexas de nova geração de pesticidas, antibióticos, medicamentos prescritos ou não prescritos, produtos de cuidado pessoal, doméstico e industrial, compostos antimicrobianos, fragrâncias, surfactantes e retardadores de chama. (ALVAREZ; JONES-LEPP, 2010).

A presença destes poluentes no meio ambiente apresentam como risco potencial a disfunção no sistema endócrino e reprodutivo de seres humanos e animais, abortos espontâneos, distúrbios metabólicos, incidência de neoplasias malignas e indução de bactérias mais resistentes (SILVA; COLLINS, 2011). Uma vez lançado no meio ambiente, os PEs estão sujeitos a processos que contribuem para a sua eliminação, como a biodegradação e degradação química ou fotoquímica (FARRÉ, 2008). Porém, mesmo não apresentando persistência, podem causar efeitos negativos devido a sua entrada contínua no meio ambiente, resultantes de processos industriais, descarte de produtos comerciais ou ainda por sua excreção na forma não metabolizada ou metabolizada, sendo lançados diretamente nos corpos hídricos ou na rede de esgoto. O descarte no solo e sedimentos pode levar a contaminação de mananciais e aquíferos. Na Tabela 1- Principais classes dos poluentes emergentes. são apresentadas as principais classes de poluentes emergentes.

Tabela 1- Principais classes dos poluentes emergentes.

Classe	Exemplos	Fonte
Produtos farmacêuticos		
Antibióticos (uso humano ou veterinário)	Clorotetraciclina, eritromicina, sulfametoxazol, lincomicina, trimetoprima	
Analgésicos e anti-inflamatórios	Ácido acetilsalicílico, diclofenaco, paracetamol, cetoprofeno, acetoaminofeno, ibuprofeno	
Drogas de uso psiquiátrico	Diazepam, fluoxetina, carbamazepina, paroxetina	
Reguladores lipídicos e seus metabólitos	Benzafibrato, ácido clofibrico, ácido fenofibrico	BILLA; DEZOTTI, 2003, BARCELÓ, 2003.
β-Bloqueadores	Atenolol, propanolol, metoprolol, betaxolol	
Meio de contrastes de raio-X	Iopamidol, diatrizoato, Iopromida, Iomeprol	
Contraceptivos	Etinilestradiol, desogestrel, mestranol	
Drogas de abuso	Anfetaminas, cocaína, tetra-hidrocanabinol, 3,4- metilendioxi metanfetamina (MDMA)	FARRÉ, <i>et al.</i> , 2008.
Produtos de higiene pessoal		
Fragrâncias	Almíscares nitrados, policíclicos e macrocíclicos	
Protetores solares	Benzofenonas, parabenos	BARCELÓ, 2003.
Repelentes de insetos	N, N-dietiltoluamida	
Antissépticos	Triclosano, clorofeno	

“continua”

(Continuação)

Classe	Exemplos	Fonte
Interferentes endócrinos		
Retardantes de chama	Difenil éteres polibromados (PBDE)	
Aditivos industriais	Ácido etilendiaminotetra-acético (EDTA), ácido nitriloacético (NTA)	
Surfactantes (não iônicos)	Alquilfenóis lineares, carboxilados (SPC) e etoxilados (APEO), compostos perfluorados	
Aditivos de gasolina	Metil-t-butil éter (MTBE)	
Inibidores de corrosão	Benzotriazóis, benzotiazóis	GHISELLI; JARDIM, 2007.
Hormônios naturais	17 β -estradiol, progesterona, testosterona, estrona	
Agrotóxicos	Atrazina, clordano, dieldrin, hexaclorobenzeno	
Hidrocarbonetos poliaromáticos (PAH)	Benzo[a]pireno, fluoranteno, antraceno, naftaleno	
Bifenilas policloradas (PCB)	3,3',4,4'- tetraclorobifenil (PCB 77), 3,4,4',5-tetraclorobifenil (PCB 81)	
Ftalatos	Dietilftalato, dibutilftalato	
Dioxinas e Furanos	2,3,7,8-tetracloro-p-dioxina (2,3,7,8-TCDD)	
Nova Classe	1,4-dioxano, produtos para desinfecção de piscinas	FARRÉ, <i>et al.</i> , 2008.

Dentre os PEs, a contaminação ambiental causada pelo acúmulo de medicamentos já foi comprovada em alguns estudos e parte dela é causada devido ao descarte incorreto de medicamentos e outra pelo que é excretado por urina ou fezes após o metabolismo incompleto destes produtos no corpo humano. Outra potencial fonte destes medicamentos no ambiente são os efluentes hospitalares, mesmo existindo um processo legal para gerenciar esses resíduos dos serviços de saúde (SOUZA; FALQUETO, 2015). A Figura 1 sugere as possíveis rotas dos fármacos no meio ambiente.

A atuação das ETE sobre estas substâncias podem propiciar a sua biodegradação, levando a sua mineralização a gás carbônico e água (MINETTO, 2009). Mas estudos comprovaram que há possibilidade de sua degradação ser parcial ou do fármaco persistir passando inalterado pelo sistema permanecendo no meio ambiente (BILLA; DEZOTTI, 2003).

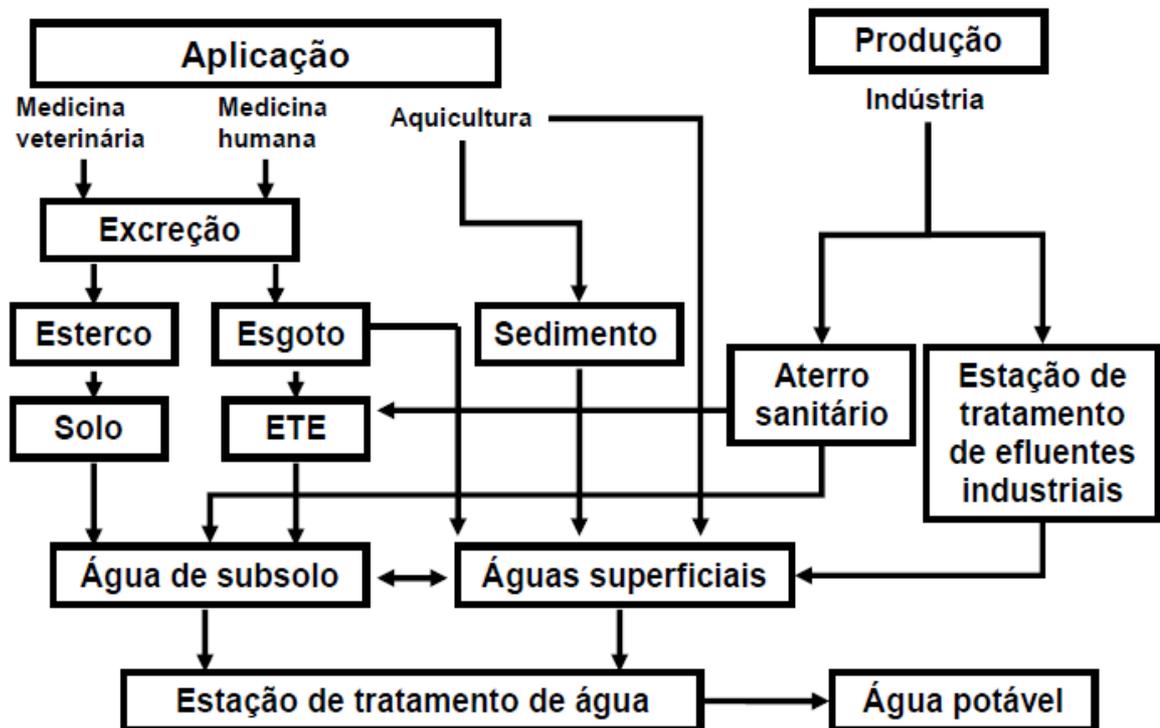


Figura 1. Possíveis rotas de fármacos no meio ambiente

Fonte: BILLA; DEZOTTI, 2003.

Fatos especialmente preocupantes referem-se aos medicamentos que podem causar dependência física ou psíquica, aos antibióticos, hormônios, anestésicos, antilipêmicos, meios de contraste de raios X, anti-inflamatórios entre outras substâncias. Neste contexto, a presença desses poluentes no meio ambiente pode culminar em impactos ambientais extremamente relevantes, afetando diversos ecossistemas (BARCELOS *et al.*, 2011).

2.3 Possíveis Efeitos de Fármacos no Meio Ambiente

A ocorrência de resíduos de fármacos no meio ambiente pode apresentar efeitos adversos em organismos aquáticos e terrestres. Pouco é conhecido sobre o comportamento dessas substâncias no ambiente aquático, não se sabendo ao certo quais organismos são afetados e em que grau. Como são substâncias biologicamente ativas, podem desencadear efeitos farmacodinâmicos em organismos aquáticos que possuam receptores enzimáticos compatíveis (MELO *et al.*, 2009).

Alygizakiz e colaboradores (2016) evidenciaram a presença de 38 fármacos na água do Mar Mediterrâneo Oriental (Golfo Saronikos e Baía Elefisis no Mar Egeu Central). A área é afetada por diversas pressões antropogênicas, pois recebe águas residuais tratadas da maior área de Atenas além dos efluentes portuários. Dentre os compostos detectados, podem ser citados, analgésicos (tramadol e paracetamol), anti-inflamatórios não esteroidais – AINEs (ácido salicílico, diclofenaco, ácido mefenâmico e naproxen), antibióticos (amoxicilina, claritromicina, trimetoprima, sulfametoxazol e sulfadiazina), anti-hipertensivos (valsartana), anestésicos (lidocaína), antiepilético (carbamazepina), antipsicóticos (amisulprida, haloperidol, sulpirida e clorpromazina), antidepressivos (norvenlafaxina, citalopram e duloxetina), diurético (hidroclorotiazina) e drogas de abuso (metanfetamina, efedrina).

Em 2017, González-Alonzo e colaboradores, realizaram a caracterização de medicamentos e drogas recreativas ao norte da Península Antártica. Neste estudo foi detectada a presença de analgésicos e anti-inflamatórios (acetaminofeno, diclofenaco, ibuprofeno, indometazina e naproxen), β -bloqueadores e antibióticos (atenolol, claritromicina, ofloxacino, sulfadiazina e sulfametoxazol), reguladores lipídicos e diuréticos (hidroclorotiazina) e drogas recreativas lícitas e ilícitas estimulantes (cafeína) e cocaína.

Foi evidenciada a presença de diclofenaco e benzoilecgonina em sedimentos, de acetaminofeno e diclofenaco em *Callitriche sp.* e de acetaminofeno e benzoilecgonina em *Patamogeton sp.* em estudos realizados em três rios em Londres, demonstrando o potencial efeito bioacumulador desses contaminantes em organismos aquáticos (WILKINSON *et al.*, 2018).

A maior preocupação com as implicações tóxicas dos produtos farmacêuticos está associada a exposição involuntária da biota aquática em seu ambiente natural, aumentando o risco de efeitos ecotoxicológicos (EBELE; ABDALLAH; HARRAD, 2016).

Franzellitti e colaboradores (2013) investigaram em sua pesquisa o efeito interativo de fluoxetina e propranolol em mexilhões (*Mytilus galloprovincialis*), onde demonstrou que a exposição crônica aos antidepressivos, aumentou os níveis de serotonina dos organismos, afetando as funções fisiológicas, incluindo reprodução, metabolismo e locomoção mesmo em níveis muito baixos.

O potencial efeito ecotoxicológico do ácido clofibrinico e da carbamazepina foi demonstrado por Cleuvers (2003) em testes realizados com *Daphnia magna*. Além

disso, a combinação dos compostos exibiu um efeito muito mais forte do que quando utilizados individualmente na mesma concentração. O mesmo efeito foi observado na combinação dos fármacos anti-inflamatórios diclofenaco e ibuprofeno.

A exposição a fármacos como os AINEs como o diclofenaco, o ibuprofeno e o naproxeno podem causar dificuldade na fertilização de ovos de peixe, apresentando um potencial risco ambiental por prejudicar a fecundidade e a desova, que pode levar ao declínio da população de peixes. A exposição de peixes machos a carbamazepina levou a redução significativa nas concentrações plasmáticas de 11-cetotestosterona (11-KT), sendo que esse é o hormônio sexual androgênico endógeno, necessário para o funcionamento do sistema reprodutivo portanto, influencia diretamente na população dos peixes. (ARCHER, 2017).

O potencial efeito de bioacumulação de diclofenaco em teias alimentares foi evidenciada por alguns autores. Khetan e colaboradores (2007), demonstraram a partir de testes de toxicidade aguda em organismos aquáticos como: crustáceos (*Daphnia magna*, *Ceriodaphnia dubia* e *Thamnocephalus platyurus*) rotífero (*Brachiomus calyciflorus*) e algas verdes (*Desmodesmus subspicatus*), que o diclofenaco pode ser potencialmente prejudicial a estes organismos, causando mortalidade e inibindo o crescimento. Alguns autores como Oaks e colaboradores (2004) e Kümmerer e colaboradores (2009) evidenciaram a possível implicação na mortalidade de urubus devido a problemas renais associados a acumulação deste fármaco. Além disso, Hong e colaboradores (2007) relataram o possível potencial genotóxico e efeito estrogênico deste fármaco em peixes medaka (*Oryzias latipes*), sendo que a toxicidade celular foi significativa até em concentrações abaixo de $1 \mu\text{g L}^{-1}$.

Outra preocupação associada a presença de fármacos no meio ambiente, está relacionada ao desenvolvimento de bactérias resistentes a antibióticos. O uso extensivo de antibióticos tanto pela medicina humana quanto veterinária é a principal causa do surgimento e propagação destas bactérias, que tornou-se uma ameaça evidente a prevenção e tratamento de diversas doenças infecciosas causadas por agentes patogênicos resistentes aos antibióticos (EBELE; ABDALLAH; HARRAD, 2016). Outro problema associado a presença dessa classe de fármacos, mesmo em concentrações muito baixas, é que eles podem exercer impactos em comunidades microbianas naturais, influenciando em suas transições.

Alguns trabalhos relatam os efeitos adversos causados por esses fármacos. Halling-Sørensen e colaboradores (2000), demonstraram os efeitos toxicológicos em algas verdes. A toxicidade de ácido oxolinico e de fluoroquinolona (ciprofloxacino, lomefloxacino, ofloxacino, levofloxacino, enrofloxacino e flumequina) em a *cynobacterium*, *Microcystis aeruginosa* - lentilha de água, *Lemna minor* - alga verde, *Pseudokirchneriella subcapitata* - crustáceo, *Daphnia magna*, *Pimephales promelas* foi relatada por Robinson e colaboradores (2005).

Mesmo podendo ser decompostos parcialmente por irradiação solar direta, a persistência parcial e a formação de combinações bioativas dos fármacos (PÉREZ-ESTRADA *et al.*, 2005), podem comprometer a qualidade dos recursos hídricos, alterando a biodiversidade e o equilíbrio de ecossistemas aquáticos (MELO *et al.*, 2009).

2.4 Tratamento Convencionais de Efuentes nas ETEs

Geralmente, os processos biológicos são os mais frequentemente utilizados, permitindo o tratamento de grandes volumes, alcançando altas taxas de remoção de matéria orgânica e com custos relativamente baixos. Porém, em estudos de biodegradação de fármacos, as taxas de remoção com sistemas convencionais de lodo ativado são de 50% (MELO *et al.*, 2009).

Os processos físicos (decantação, flotação, filtração e adsorção), mesmo sendo caracterizados pela transferência de fase contaminante sem que ocorra degradação, são eficientes para o pré ou pós-tratamento do processo final (KUNS; PERALTA-ZAMORA, 2002).

Os processos químicos são baseados na degradação dos contaminantes, por meio de oxidação, utilizando no processo oxidantes fortes como peróxido de hidrogênio (H₂O₂), cloro (Cl₂), dióxido de cloro (ClO₂) e permanganato (MnO₄⁻). No entanto, a utilização desses processos não garante a completa degradação dos contaminantes, podendo haver a formação de uma variedade de subprodutos, como ácidos orgânicos ou compostos organoclorados (MELO *et al.*, 2009).

A presença de fármacos em efluentes de ETE é devida a baixa eficiência da remoção dos mesmos pelos processos convencionais de tratamento e isso leva a contaminação de águas superficiais. Diante do exposto, a busca de métodos mais eficientes, capazes de promover a mineralização destes contaminantes é

imprescindível para que esses produtos não apresentem efeitos adversos ao meio ambiente (MELO *et al.*, 2009).

2.5 Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Os processos oxidativos avançados (POAs) tem a capacidade de degradar um grande número de substâncias recalcitrantes através de procedimentos de custo baixo e de simples operação. Os processos se baseiam na geração *in situ* do radical hidroxila (*OH) (VIANNA *et al.*, 2008) altamente oxidante, que podem reagir com uma série de classes de compostos orgânicos, possibilitando a completa mineralização ou a formação de compostos inócuos com CO_2 e H_2O (SOARES, 2013). Esses radicais podem ser formados por vários processos que podem ser classificados em sistemas homogêneos ou heterogêneos, conforme a ausência ou a presença de catalisadores na forma sólida, além de poderem estar ou não sob irradiação (CIOLA, 1981).

O radical hidroxila possui alta capacidade de oxidação envolvendo uma grande variedade de poluentes devido ao seu alto potencial de redução ($E^0 = 2,7\text{V}$) e por ser uma espécie não seletiva. Além disso, possuem uma rápida cinética de degradação para compostos orgânicos com constante de 10^6 e $10^{10}\text{L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ atingindo a mesma ordem de grandeza da constante de difusão do OH em meio aquoso ($k_{\text{dif}} = 7 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$) (HEWER, 2006).

A oxidação de compostos orgânicos e inorgânicos pelo radical hidroxila pode ocorrer por intermédio de três mecanismos descritos nas Equações 1 a 3:

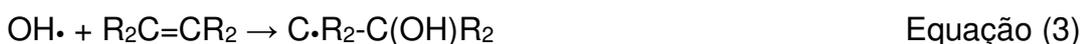
- Transferência de elétrons



- Abstração de hidrogênio



- Adição eletrolítica



As reações de abstração de hidrogênio e adição eletrolíticas são vias de ataque mais prováveis dos radicais hidroxilas aos compostos orgânicos poluentes, enquanto a transferência de elétrons é menos favorável devido à alta energia necessária para a

reorganização dos solventes durante a geração dos íons hidroxila hidratado (HEWER, 2006).

Os POAs são aplicáveis no tratamento de contaminantes em concentrações muito baixas e com exceção de alguns processos que podem envolver precipitação (óxidos férricos, por exemplo), não gerando resíduos, evitando a necessidade de tratamentos complementares para disposição (MORAIS, 2005).

Existem algumas limitações a sua aplicabilidade, principalmente no que se refere a custos altos devido à energia consumida pelas fontes de radiação e a formação de subprodutos de reação que podem ser tóxicos (MORAIS, 2005).

2.6 Processos Fotoquímicos – Fotocatálise heterogênea

Os processos fotoquímicos (homogêneos ou heterogêneos) apresentam alta eficiência na degradação de compostos poluentes orgânicos e entre os mais empregados em estudos de oxidação de compostos orgânicos recalcitrantes estão os processos homogêneos O_2/UV , H_2O_2/UV , $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$, $H_2O_2/O_3/UV$, O_3/UV , H_2O/UV (vácuo) e fotocatálise heterogênea (HEWER, 2006). A fotocatálise pode ser definida como a aceleração de uma fotorreação pela presença de um catalisador (FERREIRA, 2005). A fotocatálise heterogênea ao contrário da maioria dos processos fotoquímicos, não é seletiva, possibilitando sua utilização para o tratamento de misturas de contaminantes complexas. Como utiliza a radiação solar como fonte primária de energia, tem um valor ambiental significativo sendo um exemplo de tecnologia sustentável (GÁLVEZ *et al.*, 2001).

O mecanismo de ação da fotocatálise heterogênea não é completamente compreendido, mas é sabido que o processo é baseado na excitação eletrônica de um semicondutor visando a geração de sítios ativos oxidativos e redutivos em sua superfície. Um semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC) que são separadas por uma região conhecida como “*band gap*” (HEWER, 2006).

Quando um fóton de energia maior ou igual a do “*band gap*” incide sobre a partícula do semicondutor e é absorvido pela mesma um elétron da banda de valência é promovido para a banda de condução gerando uma vacância na banda de valência e um excesso de elétrons na banda condução. Essas vacâncias na BV formam sítios

oxidantes que catalisam reações químicas, oxidando compostos orgânicos até CO_2 e H_2O , e os elétrons excitados para a BC, reduzem os metais dissolvidos ou outras espécies presentes (FERREIRA, 2005). O mecanismo simplificado da fotoativação de um semicondutor é apresentado na Figura 2.

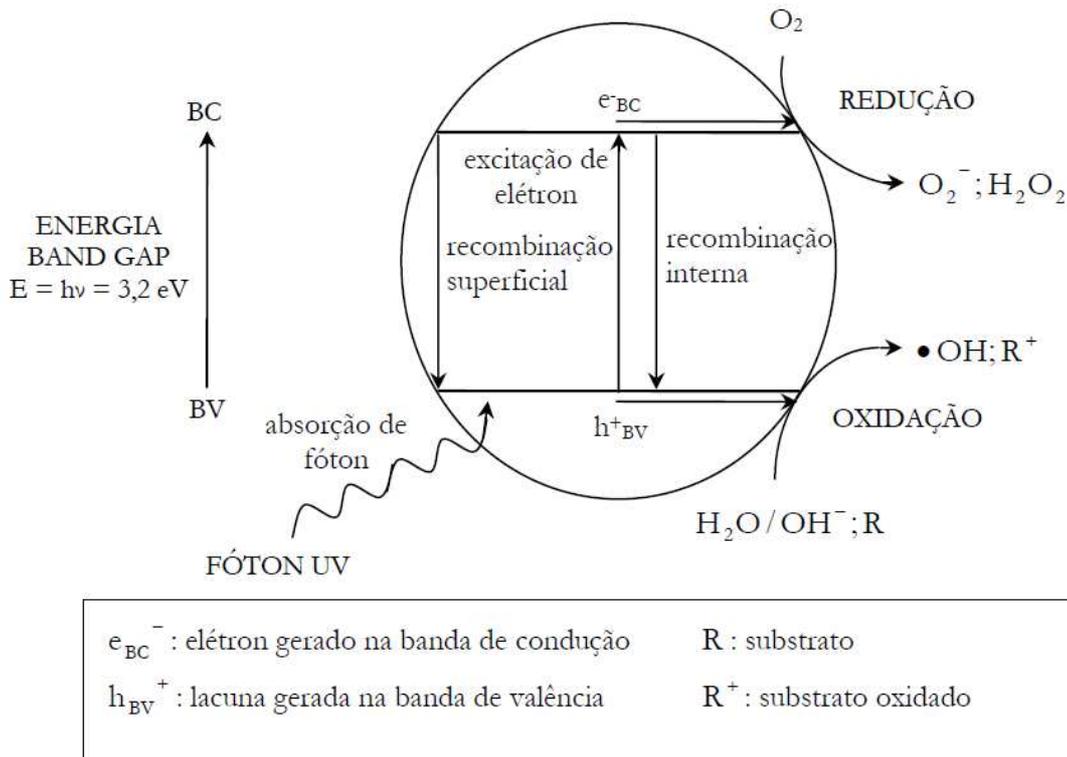


Figura 2. Mecanismo simplificado da fotoativação de um semicondutor.

Fonte: FERREIRA, 2005.

As lacunas fotogeradas (h_{BV}^+) podem oxidar os poluentes orgânicos de forma direta, ou por meio da reação com as moléculas de H_2O e HO^- gerando os radicais HO^\bullet (Equação 4). Já os elétrons fotogerados (e_{BC}^-) podem reduzir o oxigênio adsorvido na superfície do catalisador ou dissolvido na água, gerando radicais superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) (Equação 5).

As principais espécies presentes no meio reacional responsáveis pela destruição dos poluentes orgânicos são apresentadas nas Equações 4 e 5 (BEZERRA, 2016). As Equações de 6 a 10 demonstram a série de reações secundárias podem ocorrer (WANG *et al.*, 2014):



Segundo Gálvez e colaboradores (2001), vários fatores influenciam qualitativa e quantitativamente no processo de fotocatalise, dos quais são mencionados como determinantes:

- **pH:** afeta as propriedades da superfície do catalisador, sendo que o controle do pH é fundamental para a reprodução dos resultados.
- **Características do catalisador:** a alta área superficial aumenta a eficiência do catalisador, assim como a distribuição uniforme de partículas e a ausência de porosidade interna, cristalinidade e tamanho do cristalito.
- **Temperatura:** a eficiência de reações fotocatalíticas não é alterada de maneira significativa pela temperatura, sendo que esta é uma característica que torna o processo economicamente mais atraente.
- **Intensidade da radiação:** fator que determina a formação do par elétron-lacuna uma vez que, o aumento da intensidade luminosa pode aumentar rápida ou lentamente a velocidade da reação.
- **Projeto do reator:** Os parâmetros derivados do projeto e do tipo de reator também desempenham um papel importante no resultado da reação. Fatores como a geometria, óptica, distribuição de luz, a taxa de fluxo, etc. influenciam o desempenho final.
- **Concentração do contaminante:** A taxa de degradação aumenta com o aumento do concomitante inicialmente, após atingir um determinado valor crítico, essa taxa não é mais alterada pela concentração.
- **Aditivos:** Algumas substâncias podem afetar de maneira significativa a eficiência do processos de fotocatalise, seja por inibir ou por acelerar a taxa de degradação do poluente. Ânions como cloretos, sulfatos e fosfatos podem inibir o processo, pois podem adsorver na superfície do óxido, competindo com o composto a ser degradado, prejudicando a sua atividade catalítica. Já nitratos e percloratos não influenciam na

velocidade. Essa inibição está associada a adsorção desses íons no catalisador. Já os agentes oxidantes são essenciais no processo, aumentando sua velocidade, sendo que o oxidante mais comumente utilizado é o oxigênio, por apresentar baixo custo e não competir com o substrato no processo de adsorção.

Alguns semicondutores são utilizados na fotocatalise heterogênea, dentre os quais podem ser citados o CdS, SnO₂, Fe₂O₃, WO₃, ZnO, TiO₂ e Bi₂O₃. Estes semicondutores utilizados na fotocatalise heterogênea tem como finalidade degradar os compostos orgânicos. Algumas características devem ser consideradas na escolha deste semicondutor como: ser quimicamente e biologicamente inerte; fotocataliticamente estável; de fácil produção e uso; ter baixo custo; e não apresentar riscos ao meio ambiente e aos seres humanos (HEWER, 2006).

2.7 Fotocatalisador ZnO

Um bom catalisador deve apresentar elevada área superficial, distribuição uniforme de tamanho de partícula esféricas e ausência de porosidade interna.

Os fotocatalisadores são sólidos semicondutores que convertem a energia contida em fótons em energia eletroquímica em um sistema químico tanto para a oxidação, como para a redução de compostos químicos ou espécies químicas. Várias moléculas apresentam atividade fotocatalítica e entre elas pode-se citar TiO₂ e ZnO. Esses semicondutores podem atuar como fotocatalisadores em processos de oxidação e redução quando expostos a luz devido a sua estrutura eletrônica (SOARES, 2013).

Um material bastante promissor nesta área é o óxido de zinco (ZnO), devido suas potenciais propriedades químicas, ópticas, mecânicas, elétricas e magnéticas. Suas propriedades são dependentes da sua microestrutura e são determinadas principalmente pela morfologia e tamanho do material.

O ZnO é um pó fino, amorfo, de coloração branca, é uma molécula covalente e apresenta caráter anfótero. O óxido de zinco é um semicondutor que possui um “*band gap*” de 3,37 eV e boa mobilidade eletrônica. Ele não se decompõe à pressão atmosférica a não ser em temperaturas superiores a 2070 K. É um material de fácil cristalização e quando nanoestruturado apresenta algumas mudanças em suas propriedades, tais como, área superficial e estrutural. Na Figura 3, é apresentada a estrutura cristalina na forma hexagonal (wurtzita) é a mais estável

termodinamicamente e é constituída por átomos de zinco (Zn^{2+}) e oxigênio (O^{2-}) coordenados tetraedricamente e dispostos alternadamente camada por camada ao longo do eixo c (MAIRINCK *et al.*, 2014).

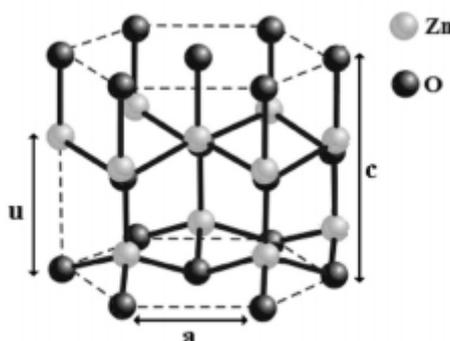


Figura 3. Estrutura cristalina da forma wurtzita do ZnO.

Fonte: FERNADES, 2006b.

O óxido de zinco é um semicondutor intrínseco, encontrado naturalmente no mineral chamado zincita e pertence à classe dos óxidos condutores transparentes (TCO), sendo altamente transparente à luz visível e eletricamente condutor. A utilização do semicondutor ZnO varia desde sensores a processos fotocatalíticos, devido suas propriedades particulares. Esse semicondutor traz consigo vantagens no que se refere à abundância e baixo custo, com propriedades mecânicas como resistência e elasticidade apreciáveis (DIAS, 2015).

Devido a essas características, recentemente sua utilização vem recebendo destaque nos diversos processos fotoquímicos. Em 2009, Lucilha e colaboradores demonstraram aumento na constante de velocidade de descoloração do corante acid orange 7 quando a fotocatalise foi mediada por ZnO. A utilização deste catalizador em suspensão também apresentou eficiência na degradação do antibiótico sulfamerazina, o qual foi totalmente degradado após 60 minutos (KANIOU, *et al.* 2005).

Em estudo realizado em 2010, Silva e colaboradores utilizaram ZnO na fotodegradação do corante vermelho de Drimaren, sendo que o oxido demonstrou-se um excelente fotocatalisador, evidenciando sua degradação através da descoloração do corante e acarretando em sua completa desmineralização.

A eficiência na degradação fotocatalítica de fármacos utilizando ZnO nanoestruturado foi estudada por alguns pesquisadores. Akkari e colaboradores (2018) realizaram seu trabalho utilizando nanopartículas de ZnO em uma superfície de argila fibrosa, onde obtiveram uma taxa de degradação satisfatória com os fármacos ibuprofeno, acetaminofeno e antipirina. Thi e Lee (2017), obtiveram uma eficiência de degradação de paracetamol de 99%, utilizando nanopartículas de ZnO dopadas com lantânio como fotocatalisador.

A eficiência na fotodegradação de carbamazepina, diclofenaco, lidocaína, metoprolol, propranolol, sulfadimidina e atenolol com nanofios de ZnO obtidos através de um processo conhecido com MOCVD (Deposição de vapor químico de metal) foi comprovada por Rogé e colaboradores (2017), onde foi possível observar a aumento na cinética de degradação desses antibióticos.

2.8 Ecoflex® - Poli (butileno adipato co-tereftalato) – PBAT

O PBAT é um polímero alifático aromático com balanço ajustável entre a biodegradação e as propriedades físicas desejáveis, é um polímero considerado completamente biodegradável. Além disso, é flexível e possui maior alongamento na ruptura que a maioria dos polímeros biodegradáveis. A parte alifática é responsável pela sua biodegradabilidade, e a parte aromática fornece melhores propriedades mecânicas comparadas a outros polímeros (SANTANA-MELO, 2016).

É comercialmente conhecido como Ecoflex®, um poliéster aromático-alifático biodegradável, produzido pela empresa BASF através da condensação do ácido 1,4-benzenodicarboxílico (tereftálico) e o ácido hexanodióico (adípico). Este polímero é degradado em poucas semanas e tem sua utilização viabilizada pelo processo de extrusão, formando filmes de elevada resistência (BRITO, 2013). A Figura 4 apresenta a estrutura química do PBAT.

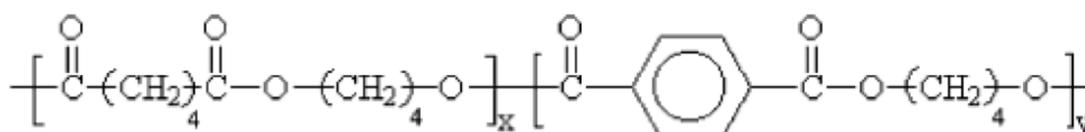


Figura 4. Estrutura química do PBAT.

Fonte: BRITO, 2013.

2.9 Eletrofiação

A nanotecnologia vem se destacando ao longo dos anos devido à versatilidade em suas aplicações. Um bom exemplo disso é a produção de membranas que podem ser utilizadas em diversas áreas, como a têxtil, biomédica, materiais funcionais, energia, eletrônica, cosméticos, compósitos e biomateriais (ANDRADE, 2012). Essa versatilidade é obtida através de diferentes arranjos geométricos, que levam a diferentes propriedades e aplicações. Dentre os trabalhos acerca do processamento destas nanoestruturas, destacando-se a produção de nanofibras ou nanofios entre os mais estudados dos quais, a eletrofiação apresenta-se bastante conveniente e tem sido extensamente estudada (COSTA *et al.*, 2012a).

Apesar da técnica de eletrofiação ter sido descoberta e patenteada em 1934 por Formhals, ficou esquecida por um longo período (BOGNITZKI *et al.*, 2001). A partir dos anos 90, com a crescente utilização da nanociência e nanotecnologia, a eletrofiação voltou a ser explorada. Isso ocorreu devido à evolução dos conhecimentos e de ferramentas de análise de estruturas de dimensões nanométricas que tornaram possível compreender as potencialidades inerentes a esta técnica (ANDRADE, 2012).

O processo de eletrofiação (Figura 5) consiste na aplicação de forças eletrostáticas e de arraste a uma solução polimérica para a formação de nanofibras. Um eletrodo conectado a uma fonte de alta tensão positiva (ou negativa) é inserido na solução polimérica contida em um tubo capilar, formando uma gota. Aumentando a tensão elétrica, a superfície da gota se alonga formando um cone (cone de Taylor). Quando a tensão superficial é rompida pela força eletrostática, um jato carregado da solução é ejetado. Durante a trajetória o solvente deste jato é evaporado e o polímero solidificado, formando uma membrana nanofibrilica em um coletor formado por uma manta metálica com aterramento (GUERRINI, 2006).

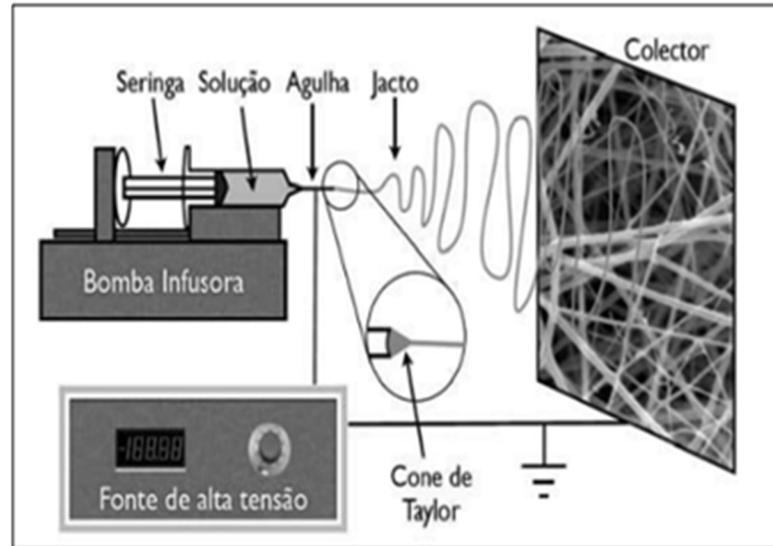


Figura 5. Representação da montagem típica do sistema de eletrofiação.

Fonte: FRANCO, et al. 2010.

A formação de fibras no processo de eletrofiação de soluções poliméricas está associada a uma concentração mínima necessária de polímero. Abaixo desta concentração a aplicação do campo elétrico resulta em eletropulverização, formando gotas (beads). Acima desta concentração mínima, em geral é obtida uma mistura de gotas e fibras, e aumentando ainda mais a concentração obtêm-se fibras contínuas (RENEKER; YARIN, 2008).

Na eletrofiação, a solução polimérica apresenta um comportamento visco elástico, de forma que ao mesmo tempo sofre deformação elástica como um sólido e um escoamento viscoso como um líquido. Desta forma, quando esta solução é submetida a uma tensão, sofre uma deformação que quando cessa, se recupera da deformação sofrida (comportamento elástico). Inicialmente, as cadeias poliméricas encontram-se em uma formação enovelada e estável (maior entropia). Durante a eletrofiação, a solução polimérica é submetida a uma tensão, que torna as cadeias poliméricas mais alinhadas e retilíneas (menor entropia) e ao mesmo tempo, as moléculas deslizam umas em relação as outras. Quando a tensão é retirada, a cadeia polimérica tende a voltar ao seu estado de equilíbrio termodinâmico, sendo que a recuperação da conformação enovelada é parcial, tornando-se mais alongada. A recuperação total da conformação inicial não ocorre como em um sólido ideal devido ao deslizamento entre as moléculas. Este emaranhamento evita a quebra do jato em

gotas esféricas no estiramento sofrido durante a trajetória. Esta quebra do jato também pode ser evitada controlando a viscosidade da solução (RIDOLFI, 2014).

Através da técnica de eletrofiação é possível obter membranas com características morfológicas únicas, podendo controlar o tamanho dos poros, principalmente por possibilitar um rigoroso controle do fluxo da solução, através da utilização de capilares ou agulhas, permitindo obter diferentes superfícies com um consumo reduzido de material (ANDRADE, 2012).

Desta forma, a aplicação de nanofibras em catálise é uma proposta promissora, visto que há possibilidade de produzir nanoestruturas de elevada superfície de contato, através de uma técnica simples e eficaz.

Porém, os polímeros não possuem naturalmente atividade catalítica, o que torna necessário dopar estas nanofibras com catalisadores como as partículas metálicas ou semicondutores. Nestes casos, os polímeros agem como suporte de elevada área específica e de boa estabilidade, características necessárias para a aplicação de processos catalíticos (SOARES, 2013).

Autores como Wang et al., 2016, compararam nanofibras de BiVO_4 -PVP (polivinilpirrolidona) com nanopartículas de BiVO_4 na degradação de azul de metileno e comprovaram que a nanofibra teve maior desempenho devido ao aumento da área superficial. Yu et al., 2016, realizaram experimentos na degradação de alaranjado de metila com membrana de AgI- TiO_2 /PAN (Poliacrilonitrila), avaliando seu potencial fotocatalítico e uma grande possibilidade de utilização para a remoção de poluentes no meio ambiente.

Em seu trabalho realizado em 2014, Ma e colaboradores prepararam nanofibras catiônicas e aniônicas de TiO_2 dopada com enxofre e avaliaram sua atividade fotocatalítica na remoção de poluentes orgânicos, sendo que as nanofibras catiônicas apresentaram maior potencial fotocatalítico.

Em sua pesquisa realizada em 2015, utilizando nanofibras porosas de RGO (óxido de grafeno reduzido) e InVO_4 , Ma e seus colaboradores, degradaram Rodamina B e comprovaram um aumento da atividade fotocatalítica quando comparado a InVO_4 puro. Essa melhora pode ser atribuída a presença de RGO, que atua como um capturador de elétrons, facilitando a transferência de carga e o processo da fotodegradação.

No artigo publicado por Kayaci e colaboradores (2014), foram sintetizadas nanofibras de ZnO /PAN a partir de técnica de eletrofiação. Ao avaliar sua estabilidade

estrutural, seu desempenho e potencial de reutilização, concluíram que estas nanofibras são adequadas para a utilização em tratamento de águas residuais com energia solar.

Apesar das pesquisas realizadas até o momento apresentarem resultados satisfatórios, ainda não há aplicação desses materiais em escalas industrial, sendo necessário o aprimoramento desta técnica aos sistemas catalíticos.

3. EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes utilizados para a síntese das nanofibras

Os reagentes utilizados para a obtenção da nanofibras foram clorofórmio, dimetilformamida (DMF), etanol (todos da marca Neon grau PA), PBAT (Ecoflex[®]), comercializado pela BASF e nitrato de zinco $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ da marca Dinâmica.

3.2 Preparo da solução polimérica

As soluções poliméricas foram preparadas de acordo com a metodologia utilizada em estudos anteriores do Grupo Interdisciplinar de Pesquisa em Eletroquímica e Fotoquímica Ambiental - GIPEFEA da Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE.

Inicialmente, preparou-se uma mistura contendo 85% (v/v) de clorofórmio, 10% (v/v) de DMF, 5% (v/v) de uma solução 0,8 g/mL de $(ZnNO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ solubilizado em etanol e 17% (m/v) do polímero PBAT.

O polímero foi dissolvido em clorofórmio, permanecendo sob agitação por 2 horas em um agitador magnético da marca Fisatom. Em seguida, foi adicionado a esta solução, o DMF e a solução alcoólica de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$, que permaneceu por mais 20 horas sob agitação para garantir a uniformidade. Todo procedimento foi realizado em frascos fechados para impedir a evaporação do solvente e manter sua concentração constante.

3.3 Processo de eletrofição para a obtenção das nanofibras precursoras das nanopartículas de ZnO

O processo de eletrofição foi realizado a temperatura ambiente (23 a 26 °C) e umidade variando de 26 a 30%. A montagem do aparato para a eletrofição seguiu conforme a representação esquemática apresentada na Figura 6.

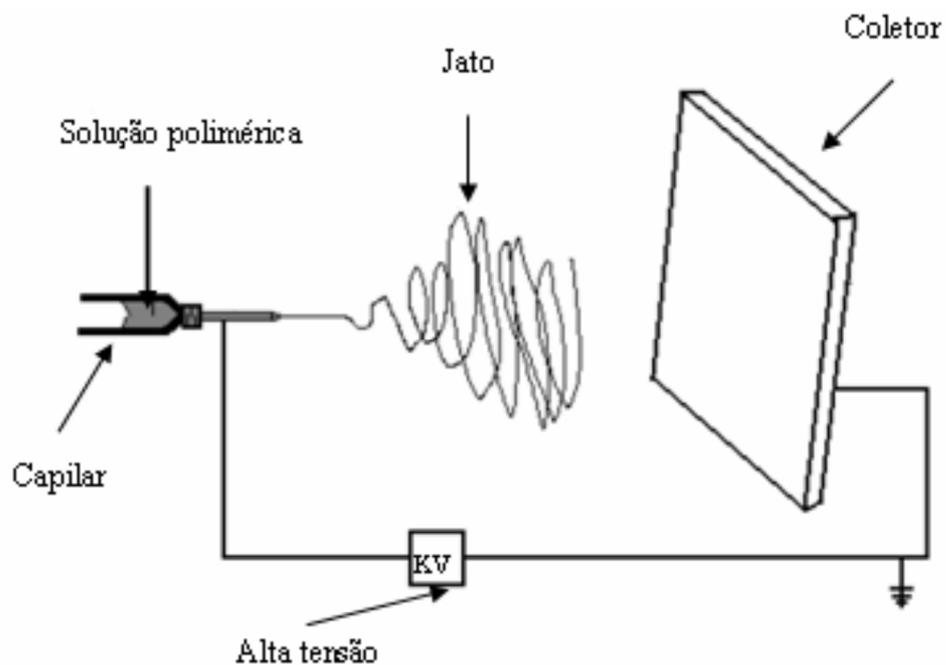


Figura 6. Sistema de eletrofição.

Fonte: ANDRADE, 2012.

A uma seringa de vidro com capacidade de 5 mL e 11 mm de diâmetro foram adicionados 5 mL da solução polimérica. Uma agulha de aço inoxidável foi utilizada como tubo capilar. O eletrodo conectado a uma fonte de alta tensão (kV) ligou a agulha até placa coletora previamente aterrada. A solução formou uma gota na ponta do capilar, sendo que, quando o sistema foi submetido a tensão houve a formação do cone de Taylor, em seguida formou-se um jato que foi ejetado até a placa coletora. Durante a trajetória, o solvente foi evaporado e foi possível obter a nanofibra eletrofiada em uma placa coletora.

3.4 Planejamento Experimental e Análise Estatística

Durante o processo de eletrofição, foi utilizado o fluxo de 1,0 mL.min⁻¹. A utilização de fluxos menores provocou entupimento da agulha devido a solidificação do polímero enquanto, fluxos maiores, provocava um jato com aspensão de gotículas na placa coletora, não formando fios. Foram avaliadas as condições operacionais em diferentes níveis (Tabela 2), como a tensão aplicada e a distância capilar-coletor bem como a interação entre eles por um planejamento experimental 2².

Tabela 2 - Condições operacionais utilizadas no experimento.

Variáveis	Níveis	
	-1	+1
Distância (cm)	12	20
Tensão (kV)	12	22

Os resultados obtidos para o diâmetros das fibras foram avaliados utilizando o Software Action Stat[®], onde foram realizadas as análises dos efeitos e interações.

3.5 Caracterização das nanofibras e nanopartículas

As características morfológicas e os diâmetros das nanofibras eletrofiadas foram avaliadas pelo microscópio óptico. Após a calcinação das nanofibras os material sintetizado foi caracterizado através de difração de raios-X (DRX), por análise térmica gravimétrica (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por espectroscopia UV-Vis.

3.5.1 Microscopia óptica

As características morfológicas e os diâmetros das nanofibras eletrofiadas foram avaliadas pelo microscópio óptico Olympus modelo CX-31 com câmera Olympus CS-30 acoplada, com ampliações de 100, 400 e 1000 vezes e com o auxílio do software analisador de imagens Quantikov.

3.5.2 Difração de Raios-X (DRX)

As informações sobre a estrutura cristalina e a pureza das nanopartículas de ZnO sintetizadas foram obtidas através da análise de DRX, sendo que a estrutura da amostra pode ser determinada através da comparação entre os difratogramas experimentais e os dados cristalográficos catalogados em Inorganic Crystal Structure Database para o ZnO. A partir da análise de DRX, também foi possível determinar o diâmetro médio dos cristalitos utilizando a equação de Scherrer (BÜRQUER, 2011 *apud* PATTERSON, 1939).

O difratômetro utilizado foi da marca Rigaku Mini Flex 600, com lâmpada de cobre (Cu), de 40 KV de potencial e 15 mA de corrente. As análises foram realizadas em parceria com o Laboratório de Análises Diferenciais da empresa farmacêutica Prati-Donaduzzi.

3.5.3 Análise térmica gravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A estabilidade térmica das partículas de ZnO, foi avaliada por TGA e temperaturas de fusão, de cristalização e a porcentagem de cristalinidade foram obtidas através de medidas por DSC.

A análise de TGA é uma técnica na qual a massa de uma substância é monitorada em função da temperatura ou do tempo em um sistema com atmosfera controlada (BROWN, 1988).

A análise de DSC é uma técnica que mede as temperaturas associadas com as transições dos materiais em função da temperatura e do tempo. Essas medidas informam, qualitativamente e quantitativamente sobre mudanças físicas e químicas que envolvem processos endotérmicos (absorção de calor), exotérmicos (liberação de calor) ou mudanças na capacidade calorífica. Verifica o processo de decomposição, o perfil das curvas endotérmicas e exotérmicas das amostras, bem como a estabilidade térmica do material (ANDRADE, 2012).

A DSC é uma das ferramentas analíticas mais úteis para investigar as propriedades térmicas de mudança de fase dos materiais. A análise detecta transições que implicam troca de energia, seja ganho de calor ou liberação de calor (processos

endotérmico e exotérmicos). Esta técnica é muito adequada para comprovar a pureza de um material, examinando a forma e largura do pico obtido (D`ALESIO, 2013)

As análises foram realizadas em parceria com o Laboratório de Análises Diferenciais de empresa Farmacêutica Prati-Donaduzzi, com o auxílio de um calorímetro TGG/DSC da marca METTLER TOLEDO, Star system, com taxas de aquecimento e resfriamento de $20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, na faixa de temperatura 30 a $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.5.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A avaliação morfológica das partículas sintetizadas foi avaliada por MEV. A preparação das amostras foram realizadas no Complexo de Centrais de Apoio a Pesquisa da Universidade Estadual de Maringá (COMCAP-UEM). O microscópio de varredura de elétrons utilizado foi da marca FEI, Modelo Quanta 250, operando a 15kV. As amostras foram metalizadas com ouro antes da observação em um equipamento de sputtering de ouro Baltec.

3.5.5 Espectroscopia UV-Vis

Segundo Viol e colaboradores (2011, *apud* ROGACH, 2008), semicondutores nanocristalinos coloidais apresentam comportamento intermediário entre cristais e átomos isolados, sendo que quando seu tamanho é reduzido abaixo do Raio de Bohr do éxciton, que é a distância média entre o elétron e a lacuna, o éxciton não é mais livre para se mover, sendo afetado pelos limites físicos do cristal. Este efeito é chamado de confinamento quântico. Desta forma, os pares de elétrons e as lacunas confinados nas três dimensões levam a um aumento na energia entre a banda de valência e a banda de condução (*band gap*) do material, de acordo com a diminuição do seu tamanho. Conseqüentemente, a absorção e a emissão óptica tende a se deslocar para regiões de menor comprimento de onda no espectro eletromagnético a medida que o tamanho da partícula diminui, resultando em um arco-íris de cores de emissão, da região do ultravioleta ao infravermelho.

Devido a essas propriedades ópticas dependentes do tamanho, a técnica de espectroscopia na região UV-Vis pode ser utilizada na caracterização de materiais nanoestruturados. A principal banda observada nos espectros de UV-Vis, é associada

a transição eletrônica fundamental sendo que, a largura da banda é dependente da distribuição do tamanho das nanopartículas.

Para análises de espectroscopia UV-Vis foram preparadas duas soluções aquosas, uma contendo ZnO comercial e outra, o ZnO sintetizado. As soluções foram submetidas a agitação em um ultrassom por 15 minutos permitindo a dispersão das partículas. Em seguida, o espectro de absorção foi registrado utilizando um Espectrofotometro Shimadzu UV-1800 com varredura na região do UV-Vis de 200 a 800 nm.

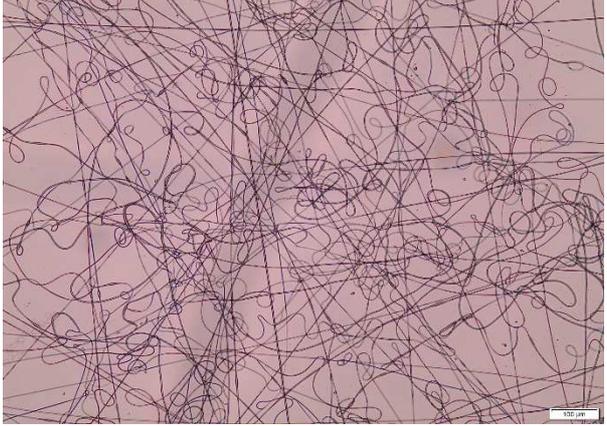
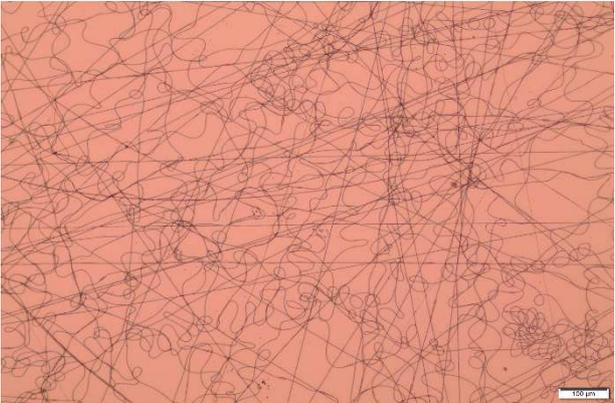
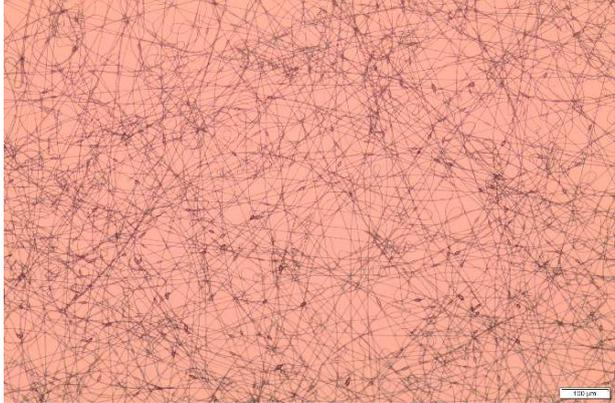
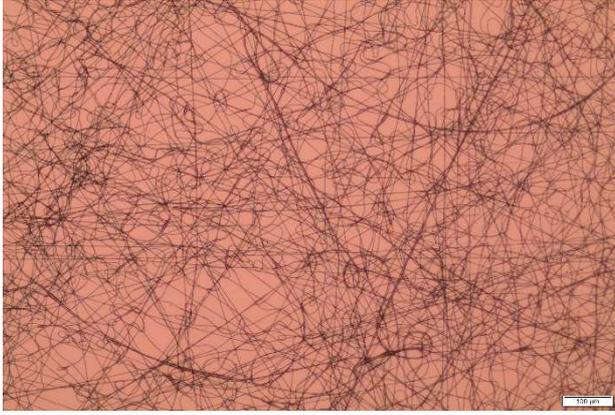
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Resultados da Avaliação por Microscópio óptico

Através das imagens das nanofibras de ZnO/PBAT eletrofiadas, obtidas através do microscópio óptico, foi possível avaliar estatisticamente a influência das variáveis distância e tensão no diâmetro dos nanofios.

Na Tabela 3 são apresentadas as variáveis testadas, os diâmetros médios e as imagens das nanofibras obtidas com escala de 100 μm a partir de cada uma das variações. O diâmetro obtido pode ser estipulado com o auxílio do software analisador de imagens Quantikov, onde foram realizadas 40 medidas das nanofibras e em seguida calculado o diâmetro médio de cada nanofilme. É possível observar que a distribuição dos nanofios apresentou homogeneidade. Em alguns testes houve formação de *beads*, porém apenas as características homogeneidade e diâmetro dos nanofios foram consideradas como críticas, pois os nanofios foram submetidos ao processo de sinterização.

Tabela 3 - Variáveis testadas e imagem da nanofibra obtida.

Distância agulha-coletor (cm)	12	
Tensão (kV)	12	
Diâmetro médio da fibra (nm)	1331 ± 192	
Distância agulha-coletor (cm)	12	
Tensão (kV)	22	
Diâmetro médio da fibra (nm)	1603 ± 284	
Distância agulha-coletor (cm)	22	
Tensão (kV)	12	
Diâmetro médio da fibra (nm)	1085 ± 105	
Distância agulha-coletor (cm)	22	
Tensão (kV)	22	
Diâmetro médio da fibra (nm)	1850 ± 257	

Escala: 100 μm.

4.2 Avaliação estatística

Inicialmente foram avaliadas as variáveis tensão e distância para o preparo das nanofibras ZnO/PBAT. De acordo com os resultados na Tabela 4 é possível observar que a variável tensão é significativa para o modelo, uma vez que o p-valor para o coeficiente é menor que $\alpha = 5\%$.

Tabela 4 - Análise de variância (ANOVA) dos fatores tensão e distância.

<i>Fatores</i>	<i>G.L.</i>	<i>Soma de Quadrados</i>	<i>Quadrado Médio</i>	<i>Estat. F</i>	<i>P-valor</i>
Tensão (kV)	1	17290563	17290563	407,36	$9,61 \cdot 10^{-7}$
Distância (cm)	1	100828	100828	2,38	0,17
Resíduos	5	254672	42445		

Na Tabela 5, são apresentadas as estimativas dos coeficientes relacionados as variáveis de entrada tensão e distância. Como pode ser observado, os coeficientes das variáveis são positivos e com isso, pode-se concluir que um aumento de tensão e distância resultam em um aumento no diâmetro da fibra. Avaliando o p-valor para cada um dos coeficientes ($\alpha < 5\%$) é possível observar que apenas a variável de entrada tensão, é significativa para o modelo.

Tabela 5 - Estimativa dos coeficientes relacionadas as variáveis de entrada.

<i>Preditor</i>	<i>Efeitos</i>	<i>Estimativa</i>	<i>Desvio Padrão</i>	<i>Estat.t</i>	<i>P-valor</i>
Tensão (kV)	136,10	68,05	10,51	6,47	$6,55 \cdot 10^{-4}$
Distância (cm)	32,40	16,20	10,51	1,54	0,17419

As medidas descritivas da qualidade do ajuste são apresentadas na Tabela 6. O valor de R^2 ajustado (0,98) demonstra que 98% dos dados pode ser explicado pelo modelo de regressão ajustado.

Tabela 6 - Medidas descritivas da qualidade do ajuste.

<i>Desvio Padrão dos Resíduos</i>	<i>Graus de Liberdade</i>	<i>R²</i>	<i>R² Ajustado</i>
206,02	6,00	0,99	0,98

De acordo com os resultados do tratamento estatístico, a solução teste para a obtenção das nanopartículas, foi eletrofiada utilizando o fluxo de 1,0 mL.min⁻¹, tensão de 12 kV e distância de 12 cm. Após a eletrofição, as fibras passaram por um processo de sinterização através de um tratamento térmico com temperatura de 300°C (PARIDA, *et al.*, 2006; SILVA, *et al.*, 2010) em um forno do tipo mufla (QUIMIS) por 6 horas, de forma com que o veículo polimérico e os solventes foram completamente removidos, restando apenas as nanopartículas de ZnO.

4.3 Resultados da Avaliação por DRX

A partir da análise de DRX, foi possível avaliar a estrutura cristalina e a pureza das nanopartículas obtidas a partir da sinterização dos nanofios de ZnO/PBAT. Os difratogramas obtidos na análise encontram-se na Figura 7.

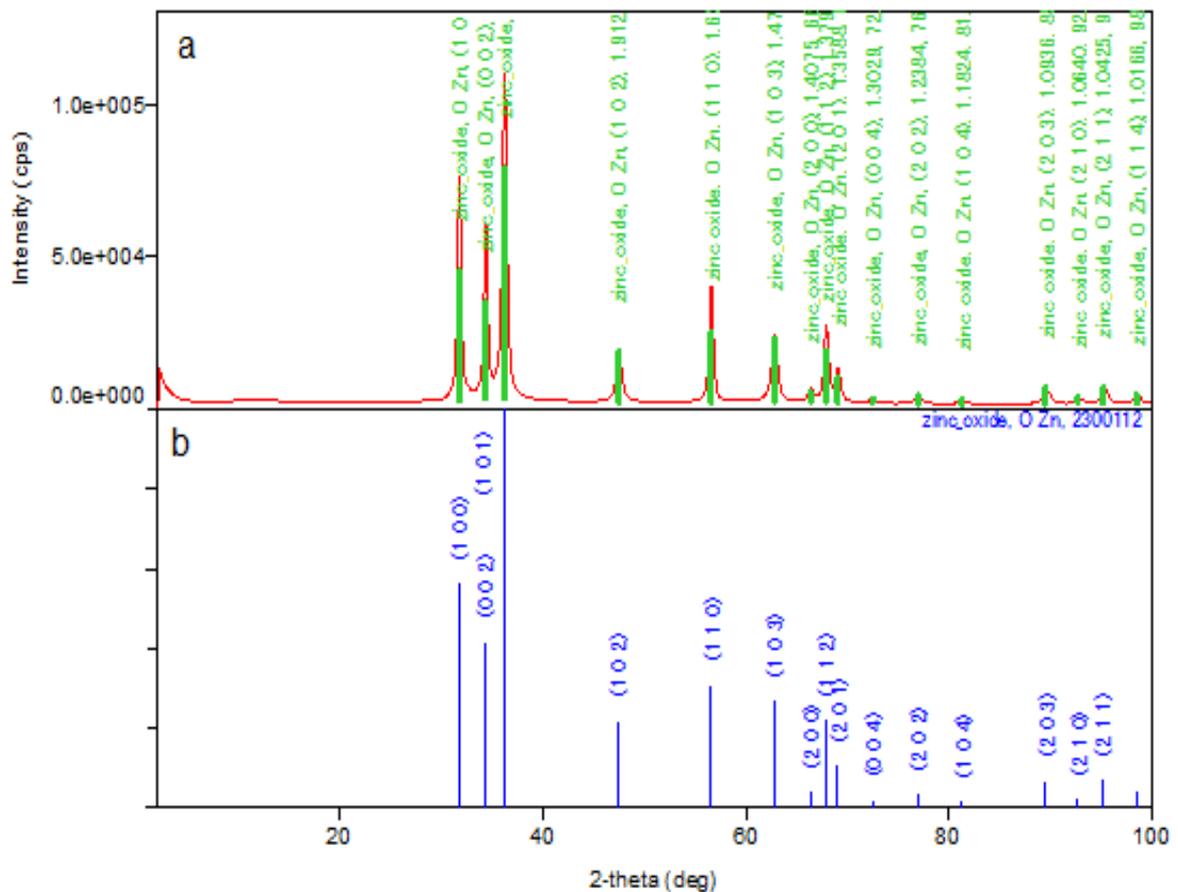


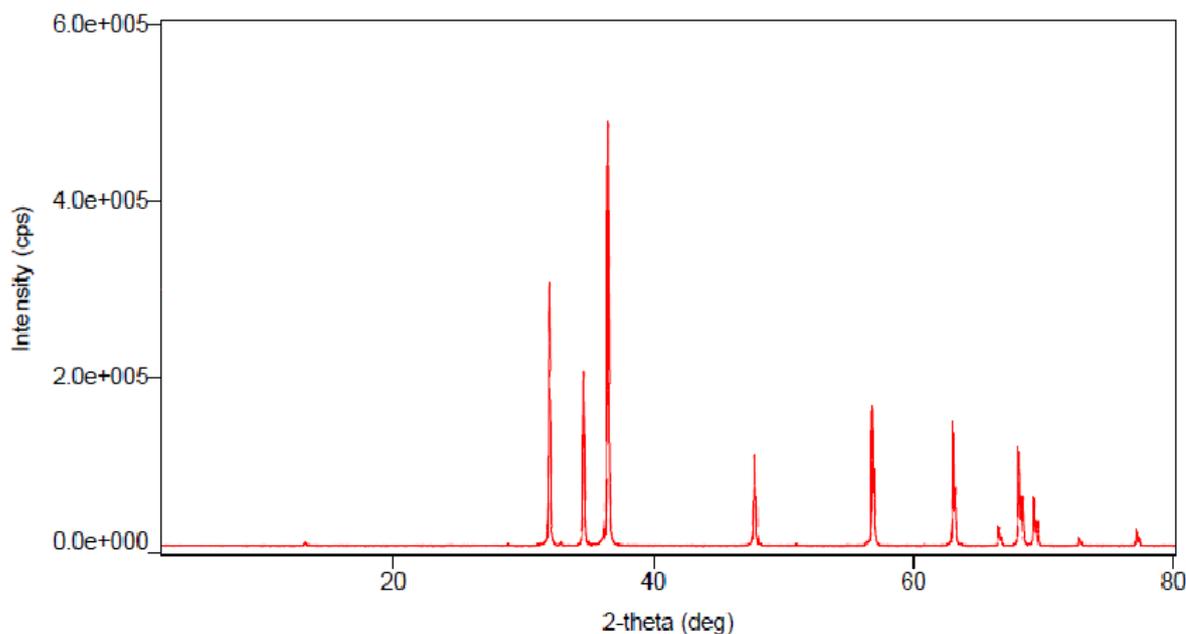
Figura 7. Difratoograma da amostra de ZnO (a) sintetizado comparado com (b) a base de dados.

Os picos característicos de uma fase cristalina hexagonal de wurtzita encontram-se na Tabela 7. Os picos localizados a 2θ , de $31,74^\circ$ a $66,31^\circ$ correspondem ao plano de reflexão da estrutura de ZnO hexagonal e analisando a base de dados, observou-se que os picos obtidos no difratograma de ZnO sintetizado, correspondem aos picos ZnO comercial, confirmando a síntese de ZnO.

Tabela 7 – Ângulos de difração do DRX e plano da estrutura

ZnO (ZHOU, 2016)	ZnO comercial	ZnO sintetizado	Plano
31,71 °	31,75°	31,74°	(1 0 0)
34,41 °	34,38°	34,36°	(0 0 2)
36,21 °	36,22°	36,21°	(1 0 1)
47,51 °	47,55°	47,49°	(1 0 2)
56,61 °	56,60°	56,57°	(1 1 0)
63,00 °	62,81°	62,79°	(1 0 3)
66,08 °	66,28°	66,31°	(2 0 0)
68,00 °	67,91°	67,89°	(1 1 2)
68,28 °	68,54°	69,04°	(2 0 1)
71,64 °	72,41°	72,46°	(0 0 4)
75,96 °	77,15°	77,01°	(2 0 2)

Como pode ser observado nas Figura 8 e 9, houve alteração na intensidade e na largura dos picos comparando os difratogramas, o que indica a diminuição do cristalito (COSTA, 2007).

**Figura 8.** Imagens de DRX da amostra de ZnO comercial.

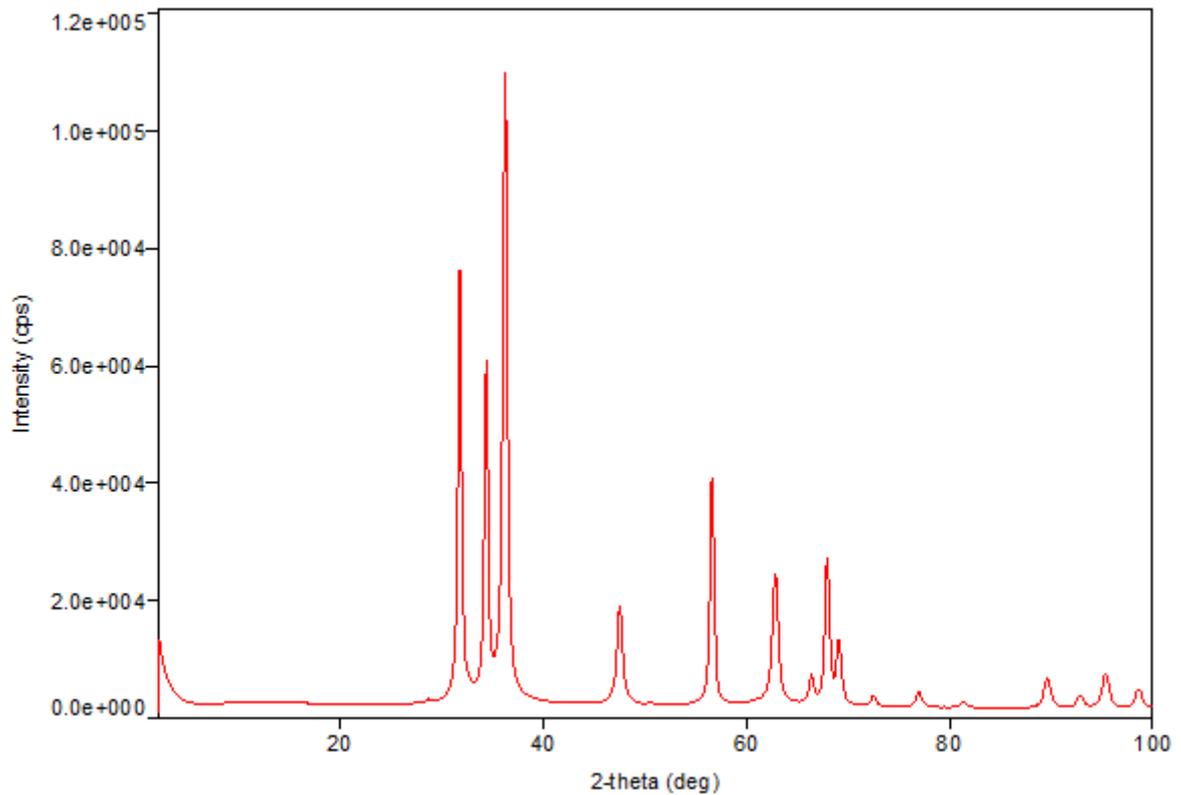


Figura 9. Imagens de DRX da amostra de ZnO sintetizado.

A partir da análise de DRX foi possível determinar o tamanho médio das partículas utilizando a equação de Scherrer (Equação 11), conforme descrito anteriormente no plano (1 0 1) da estrutura hexagonal wurtzita de ZnO em torno de $2\theta = 36,22$ e $36,21^\circ$ para o ZnO comercial e o sintetizado respectivamente.

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{Equação 11})$$

Onde, d é o diâmetro médio das partículas em nm; k é a constante de proporcionalidade que depende da forma das partículas, assumida como sendo esférica (0,94); λ é o comprimento de onda do feixe de raio-X incidente ($1,5406 \text{ \AA}$) para Cu $k\alpha$; β é a largura à meia altura do pico (rad) e $\cos\theta$, o cosseno da metade do ângulo de difração do pico mais intenso no difratograma.

Os diâmetros médios calculados para as partículas foram 153,26 nm ZnO comercial e 46,69 nm para o ZnO sintetizado, comprovando que ocorreu a diminuição da partícula e o aumento da superfície de contato, podendo contribuir de maneira positiva na atividade do catalisador sintetizado.

4.4 Resultados da Avaliação por DSC e TGA

O comportamento térmico das partículas de ZnO sintetizadas foi avaliado a partir de medidas de análise de TGA e DSC, demonstradas nas figuras 10a e 10b.

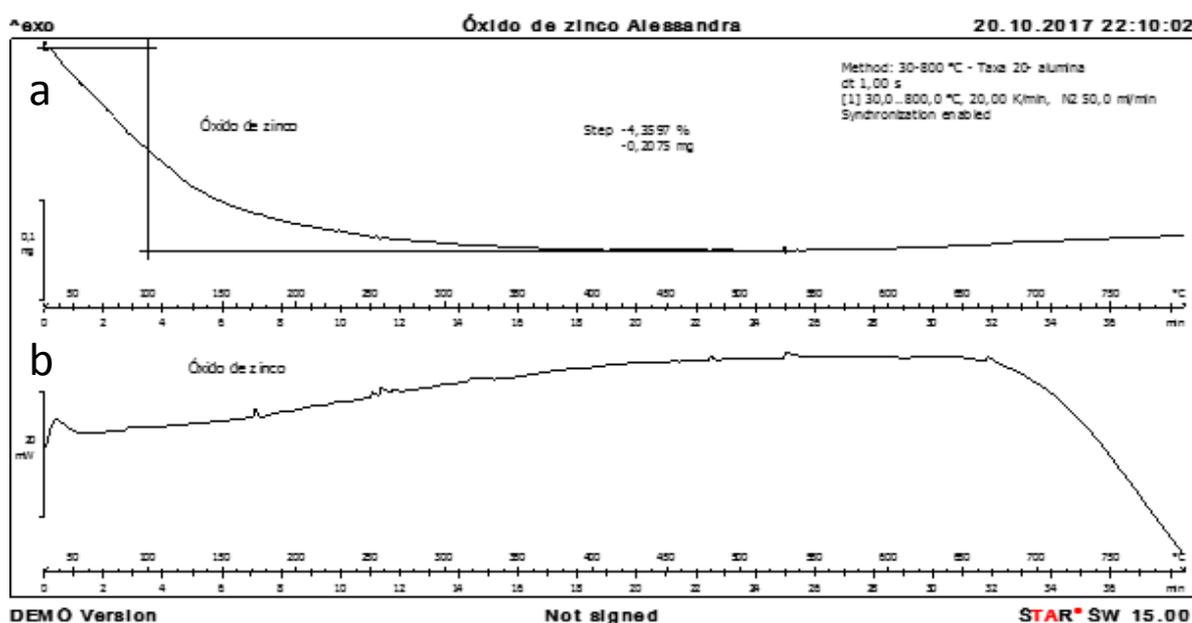


Figura 10. Resultados das análises de (a) TGA e (b) DSC das amostras de ZnO sintetizado.

Observando a análise de TGA é possível verificar que houve um pequena taxa de perda de massa nas temperatura de 30 a 100°C, que pode ser atribuída a desidratação da amostra. Após essa temperatura a massa da amostra manteve-se estável até 800°C.

A partir da análise da curva de DSC, é possível observar o comportamento térmico em função da temperatura para a amostra de ZnO sintetizada. Inicialmente há um relaxamento de estrutura com absorção de energia, porém não houve nucleação de outra fase até 700°C, sendo que a estrutura permaneceu estável.

4.5 Resultados da Avaliação por MEV

A partir das análises de MEV de ZnO comercial (Figura 11a) e ZnO sintetizado (Figura 11b), obtidas com ampliação de 10000 vezes, foi possível verificar que o material que há diferenças entre o tamanho das partículas entre os materiais. Ainda avaliando a Figura 10b, nota-se que o ZnO sintetizado, apresenta partículas heterogêneas de menor tamanho. Com a diminuição destas partículas, o processo de fotocatalise pode ser facilitado devido ao aumento da área superficial do composto.

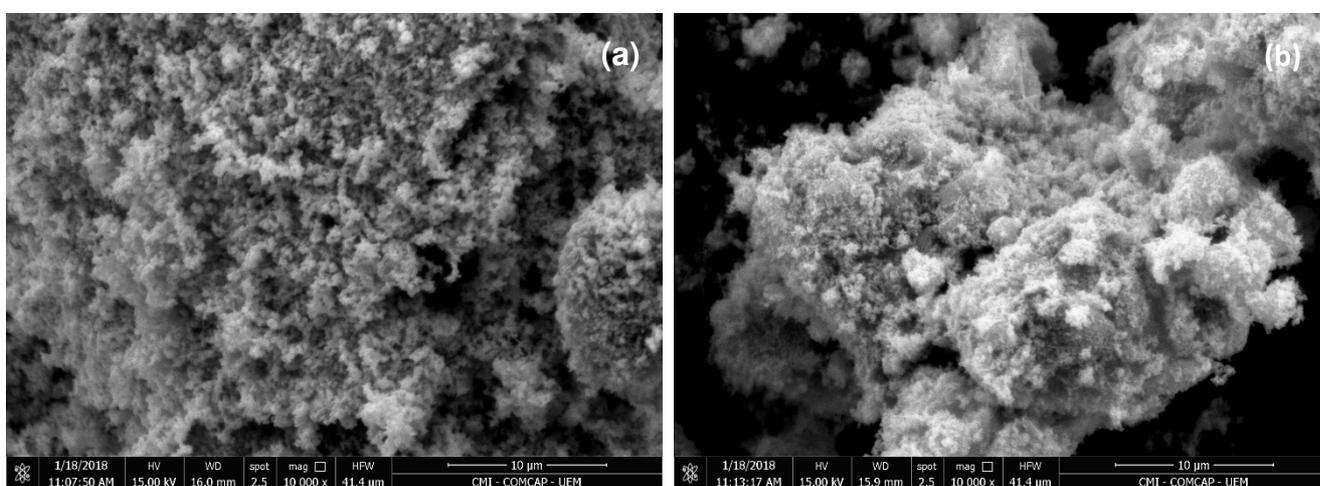


Figura 11. MEV da amostra de ZnO com ampliação de 10000 vezes: (a) comercial (b) sintetizado.

4.6 Resultados da Avaliação por UV-Vis

A Figura 12a e 12b apresentam os espectros de absorção UV-Vis obtidos para as soluções preparadas com ZnO comercial e ZnO sintetizado através da calcinação dos nanofios, respectivamente. Analisando a Figura 11 é possível observar uma banda em aproximadamente 373 nm. Segundo El-Kader e colaboradores (2013), essa banda é atribuída aos grupos cromóforos de ZnO. Na Figura 11b, foi observado um aumento de intensidade nesta banda que é associado a maior concentração de ZnO disperso na solução preparada com ZnO sintetizado. Além disso, foi possível observar claramente um deslocamento da banda de 379 nm, no ZnO comercial, para 374 nm no ZnO sintetizado, indicando diferença entre os tamanhos das partículas. O

estreitamento apresentado por essa banda, indica maior uniformidade no diâmetro das partículas (VIOL, 2011).

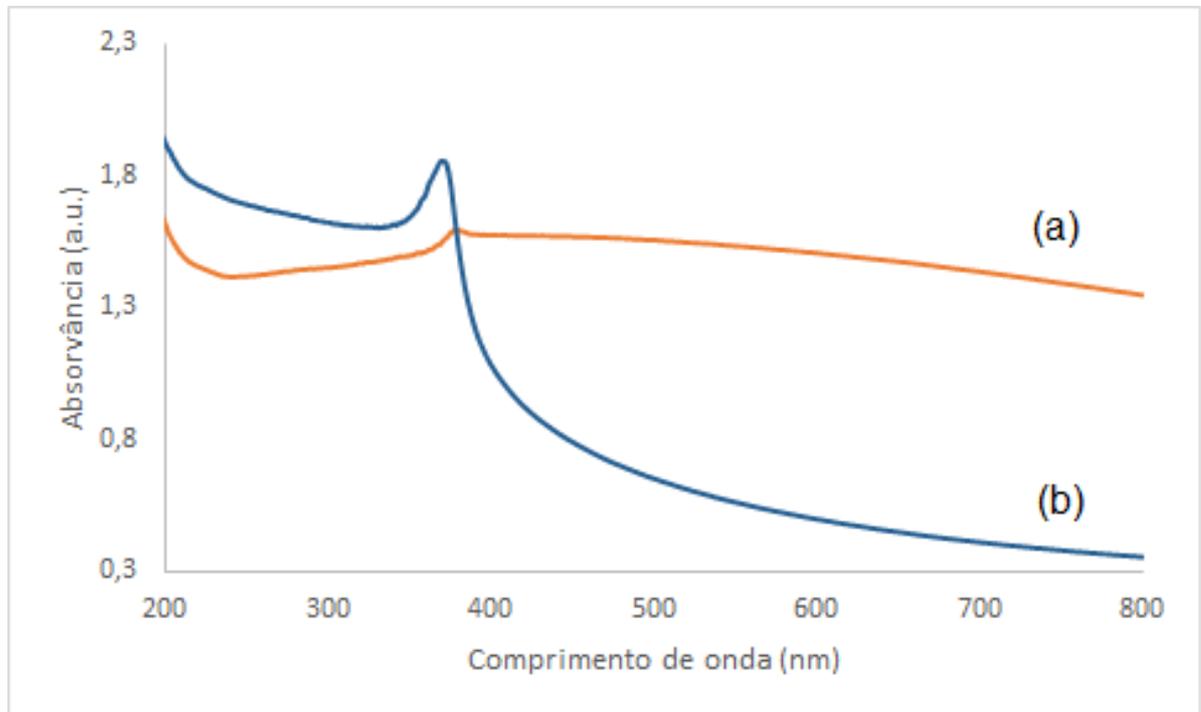


Figura 12. Espectro UV-Vis amostra de ZnO: (a) comercial (b) sintetizado.

O aumento de concentração na amostra preparada com ZnO sintetizado indica uma dispersão coloidal, onde as partículas apresentam tamanho menores que 1000 nm, não ocorrendo sedimentação e sendo capazes de causar dispersão da luz (SHAW, 1992). Na amostra preparada com ZnO comercial, observou-se uma sedimentação muito rápida, indicando a presença de partículas maiores em suspensão.

5. CONCLUSÃO

A conservação da qualidade dos recursos hídricos está diretamente ligada a utilização consciente, evitando a deterioração do meio ambiente, minimizando ou revertendo processos que prejudiquem a potabilidade desta água. A utilização de nanocompostos heterogêneos para a degradação de fármacos por processo oxidativos é uma técnica relativamente simples e que pode ser aplicada com eficiência, promovendo a remediação da degradação deste recurso natural.

Desta forma, a partir dos resultados obtidos foi possível concluir que a diminuição da distância entre a agulha e o coletor utilizada na eletrofiação dos nanofios de ZnO/PBAT influencia na obtenção de nanofibras de diâmetros menores e que a partir delas há a possibilidade de obtenção de obter ZnO com fase cristalina característica e equivalentes ao material comercial empregando o processo de eletrofiação, porém com tamanho de partículas menores, o que sugere que com o aumento da superfície de contato do material particulado com o composto a ser oxidado, o processo de fotocatalise pode ser favorecido.

REFERÊNCIAS

AKKARI, M. *et al.* ZnO/sepiolite heterostructured materials for solar photocatalytic degradation of pharmaceuticals in wastewater, **Applied Clay Science**, v. 156, p. 104 – 109.

ALYGIZAKIZ, N. A. *et al.* Occurrence and spatial distribution of 158 pharmaceuticals, drugs of abuse and related metabolites in offshore seawater, **Science of the Total Environment**, v. 541, p. 1097 – 1105, 2016.

ALVARENGA, L. S. V.; NICOLETTI, M. A. Domestic discarding of medicines and some considerations about the current environment impact. **Revista Saúde**, v. 4, n. 3, p. 34 – 39, 2010.

ALVAREZ, D. A.; JONES-LEPP, T. L. Sampling and analysis of emerging pollutants. In: Li, Y., Migliaccio, K. (Eds.), *Water Quality Concepts, Sampling and Analyses*. CRC Press, Taylor & Francis Group, USA, p. 158–199, 2010.

ANDRADE, S. M. B. ***Eletrofição e caracterização de membranas biopoliméricas a base de quitosana extraída dos exoesqueletos de crustáceos***. 2012. 131f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2012.

ARCHER, E. *et al.* The fate of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), endocrine disrupting 2 contaminants (EDCs), metabolites and illicit drugs in a WWTW and environmental waters. **Chemosphere**, v. 174, p. 437 – 446, 2017.

BARCELÓ, D. Emerging pollutants in water analysis. **Trends in Analytical Chemistry**, n. 10, v. 22, p. xiv – xvi, 2003.

BARCELOS, M. N. *et al.* Aplicação do método FMEA na identificação de impactos ambientais causados pelo descarte doméstico de medicamentos. **Engenharia Ambiental - Espírito Santo do Pinhal**, v. 8, n. 4, p. 062-068, out./dez. 2011.

BEZERRA, P. C. S. **Síntese e caracterização de TiO₂ puro e dopado com boro, nitrogênio ou prata para a aplicação em fotocatalise**. 2016. 83 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, Campo Grande, MS, 2016.

BILLA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. **Química Nova**, v. 26, n. 4, p. 523 – 530, 2003.

BOGNITZKI, M. *et al.* Nanostructured fibers via electrospinning. **Advanced Materials**, v. 13, n. 1, p. 70 – 72, 2001.

BRANDT, E. M. F. **Avaliação da remoção de fármacos e desreguladores endócrino em sistemas simplificados de tratamento de esgoto (Reatores UASB seguidos de pós-tratamento)**. 2012. 146 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. RE no 901, de 29 de maio de 2003. Guia para ensaios de dissolução para formas farmacêuticas solidas orais vde liberação imediata (FFSOLI). **Diário Oficial da União, Brasília**, 02 jun. 2003e.

BRITO, R. M. **Elaboração e caracterização de filmes a base de amido, gelatina, glicerol e óleo essencial**. 2013. 39 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnólogo em Alimentos) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, UTFPR, Londrina - PR, 2013.

BROWN, M. E. **Introduction to Thermal Analysis: *Techniques and Applications***. London: Chapman and Hall, 1988, 211p.

BÜRQUER, T. S. Desenvolvimento de filmes de ZnO para aplicação em fotocatalise. 2011. 93 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre – RS, 2011.

CIOLA, R. Fundamentos da Catalise. São Paulo: EDUSP/Moderna, 1981.

CLEUVERS, M. Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects. **Toxicology Letters**, v. 142, p. 185 – 194, 2003.

COSTA, A. C. F. M. et al., Avaliação do tamanho da partícula do ZnO obtido pelo método Pechini. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2, n. 3, p. 14 – 19, 2007.

COSTA, R. G. F. *et al.* Eletrofiação de polímeros em solução. Parte I: fundamentação teórica. **Polímeros**, 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.

D`ALESIO, H. A. **Síntese de Óxido de Titânio Nanoestruturado**. 2013. 87 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC, 2013.

DIAS, J. A. **Avaliação fotocatalítica de partículas semicondutoras baseadas em óxidos de zinco e cobalto obtidas por moagem de alta energia**. 2015, p. 91. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Alfenas – Poços de Caldas, MG, 2015.

EBELE, A. J.; ABDALLAH, M. A.; HARRAD, S. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment, **Emerging Contaminants**, Article in press, p. 1 – 16, 2016.

EICKHOFF, P.; HEINECK, I.; SEIXAS, L. J. Gerenciamento e destinação final de medicamentos: uma discussão sobre o problema. **Revista Brasileira de Farmácia**, v. 90, n. 1, p. 64–68, 2009.

EL-KADER, F. H. A. et al. Structural, optical and thermal characterization of ZnO nanoparticles doped in PEO/PVA blend films. **Nano Science and Nano Technology**, v. 7, n. 5, p. 179 – 188, 2013.

FARRÉ, M. *et al.* Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 27, n. 11, p. 991 – 1007, 2008.

FERNADES, A. N. *et al.* Removal of methylene blue from aqueous solution by peat. **Journal of Hazardous Materials**, v. 144, p. 412 – 419, out. 2006a.

FERNADES, M. **Estudo de vacâncias e falhas de empilhamento em ZnO wurtzita**. 2006, p. 72. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, SP, 2006b.

FERREIRA, I. V. L. Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. 2005, f. 187. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2005.

FRANCO, J. C. S.; BORGES, J. P. Produção de fibras de hidroxiapatite por electrofiação. **Ciência e Tecnologia dos Materiais**, v. 22, n 1/2, p. 57 – 64, 2010.

FRANZELLITTI, S. *et al.* The mode of action (MOA) approach reveals interactive effects of environmental pharmaceuticals on *Mytilus galloprovincialis*, **Aquatic Toxicology**, v. 140 – 141, p. 249 - 256, 2013.

FORMHALS, A. **Process and apparatus for preparing artificial threads**. US1975504 A, 05 dez. 1930, 02 out. 1934,

GÁLVEZ, J. B. *et al.* **Purificación de aguas por fotocátalisis heterogénea: estado del arte**. In: **Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea**, Red CYTED VIII-G. Ed. Miguel A. Blesa. Cap. 3, p. 3-26, 2001.

GHISELLI, G.; JARDIM, W. F. Interferentes endócrinos no ambiente. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 695 – 706, 2007.

GONZÁLEZ-ALONZO, S. *et al.* Occurrence of pharmaceutical, recreational and psychotropic drug residues in surface water on the northern Antarctic Peninsula region. **Environmental Pollution**, v. 229, p. 241 – 254, 2017.

GUERRINI, L. M.; BRANCIFORTI, M. C.; BRETAS, R. E. Eletrofição do Poli (álcool vinílico) Via Solução aquosa. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 4, p. 286 – 293, 2006.

HALLING-SØRENSEN, B. *et al.* Environmental risk assessment of antibiotics: comparason of mecillinam, trimethoprim and ciprofloxacin, **Journal of Antimicrobial Chemotherapy**, v. 46, p. 53 – 58, 2000.

HEWER, T. L. R. **Síntese e modificação superficial do TiO₂ visando aumentar a eficiência do processo de fotocatalise heterogênea no tratamento de compostos fenólicos**. 2006, 124 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2006

HIND, A. R. *et al.* At the solid/liquid interface: FTIR - ATR the tool of choice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, p. 91 – 114, 2001.

HONG, H. N. *et al.* Analysis of the effects diclofenac has on Japanese medaka (*Oryzias latipes*) using real-time PCR. **Chemosphere**, v. 67, n. 11, p. 2115-2121, 2007.

ICWE. **The Dublin Statement and Report on the Conference and the International Conference on Water and the Environmental Development Issues for the Twenty-first Century**. WMO. Genève, Switzerland, 1992.

KANIOU, *et al.* Photocatalytic oxidation of sulfamethazine. **Chemosphere**, v. 60, p. 372 – 380, 2005.

KAYACI, *et al.* Enhanced photocatalytic activity of homoassembled ZnO nanostructures on electrospun polymeric nanofibers: A combination of atomic layer deposition and hydrothermal growth. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 156–157, p. 173 – 183, 2014.

KHETAN, S.K.; COLIINS, T. J. Human pharmaceuticals in the aquatic environment: a challenge to Green chemistry. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 6, 2319-2364, 2007.

KÜMMERER, K. The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use – present knowledge and future challenges. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 2354 – 2366, 2009.

KUNS, A.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78 – 83, 2002.

LOPES, O. F. *et al.* Óxidos de Nióbio: uma visão sobre a síntese de Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. **Química Nova**, v. 38, n. 1, p. 106 – 117, 2015.

LUCILHA, A. C.; TAKASHIMA, K. Efeitos de agentes oxidante e oxigênio dissolvido na descoloração do azo corante acid Orange 7 por fotólise e fotocatalise. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1399 – 1404, 2009.

MA, D. *et al.* RGO/InVO₄ hollowed-out nanofibers: Electrospinning synthesis and its application in photocatalysis. **Applied Surface Science**, v. 353, p. 118 – 126, 2015.

MA, D. *et al.* Fabrication and photocatalytic properties of cationic and anionic S-doped TiO₂ nanofibers by electrospinning. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 147, p. 49 – 57, 2014.

MAIRINCK, C. *et al.* Síntese, propriedades e aplicações de óxido de zinco nanoestruturado. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 5, p. 1185-1204, 2014.

MELO, S. A. S. *et al.* Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 2, n. 31, p. 188 – 197, 2009.

MINETTO, L. **Reatores de Discos rotativos e tubular helicoidal na degradação fotocatalítica de diclofenaco e carga orgânica de efluente hospitalar**. Santa Maria, RS: 2009. 86f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2009.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução no 283, de 12 de julho de 2001.

MORAIS, J. L. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário**. Curitiba: 2005. 229 f. Tese (Doutorado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

OAKS, J.L. *et al.* Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan. **Nature**, v.427, p. 630-633, 2004.

PARIDA, K. M. *et al.* Physico-chemical characterization and photocatalytic activity of zinc oxide prepared by various methods. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 298, p. 787 – 793, 2006.

PÉREZ-ESTRADA, L. A. *et al.* Photo-Fenton degradation of diclofenaco: Identification of main intermediates and degradation path-ways. **Environment Science Technology**, v. 39, p. 8300-8306, 2005.

QUINA, F. Nanotecnologia e o meio ambiente: Perspectivas e riscos. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 1028-1029, 2004.

RENEKER, D. H.; YARIN, A. L. Electrospinning jets and polymer nanofibers. **Polymer** 2008; 49: 2387-2425.

RIDOLFI, D. M. **Produção e caracterização de nanofibras de quitosana com nanocristais de celulose para aplicações biomédicas**. 2014. 84 f. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Campina – SP, 2014.

ROBINSON, A.; BELDEN, J. B.; LYDY, M. J. Toxicity of fluroquinolone antibiotis to aquatic organisms, *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 24, n. 2, p. 423 – 430, 2005.

ROGÉ, et al. Photocatalytic degradation behavior of multiple xenobiotics using MOCVD synthesized ZnO nanowires. **Catalysis Today** (2017) no prelo

SANDERSON, H. *et al.* Probabilistic hazard assessment of environmentally occurring pharmaceuticals toxicity of fish, daphnids and algae by ECOSAR screening. **Toxicology Letters**, v. 144, n. 3, p. 383-395, 2003.

SANTANA-MELO, G. F. **Efetividade de Scaffolds de poli (butileno adipato-co-tereftalato) / nanohidroxiapatita obtidos por eletrofiação para a aplicação biomédica: avaliação in vitro**. 2016. 73 f. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista Júlio Mesquita Filho, São José dos Campos - SP, 2016.

SCHNEIDER, I. A. H. **Plantas Aquáticas: Absorventes Naturais para a Melhoria da Qualidade da Água. 2003**. 16f. XIX Prêmio Jovem Cientista – 2003 – Água Fonte de Vida. 2003.

SHAW, D. J., 1992, **Colloid & Surface Chemistry**. 4 ed., Eastbourne, Great Britain, Elsevier Science Ltd.

SKOOG, D. A.: HOLLER, J. F. NIEMAN, A. T. Princípios da análise Instrumental. 5^o ed. Bookman: Porto Alegre. 2002.

SILVA, C. G. A.; COLLINS, C. H. Aplicações de cromatografia liquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. **Química Nova**. v. 34, n. 4, p. 665 – 676, 2011.

SILVA, S. S. *et al.* Nanocompósitos semicondutores ZnO/TiO₂. Testes fotocalíticos. **Química Nova**. v. 33, n. 1, p. 85 – 89, 2010.

SOARES, L. **Obtenção por electrospinning e caracterização de fibras nanoestruturadas de TiO₂ e sua aplicação fotocatalítica**. 2013. 82 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre – RS, 2013.

SODRÉ, F. F.; LOCATELLI, M. A. F.; JARDIM, W. F. Occurrence of Emerging Contaminants in Brazilian Drinking Waters: A Sewage-To- Tap Issue. **Water Air Soil Pollut**, v. 206, p. 57 – 67, 2010.

SOUZA, C. P. F. A.; FALQUETO, E. Descarte de Medicamentos no Meio Ambiente no Brasil. **Revista Brasileira de Farmácia**, v. 96, n. 2, p. 1142 – 1158, 2015.

TAMBOSI, J. L. *et al.* Recent research data on the removal of pharmaceuticals from sewage treatment plants (STP), *Química Nova*, v. 33, n. 2, p. 411-420, 2010.

THI, V. H.; LEE, B. Effective photocatalytic degradation of paracetamol using La-doped ZnO photocatalyst under visible light irradiation, **Materials Research Bulletin**, v. 96, p. 171 – 182, 2017.

VARALLO, A. C. T. *et al.* Alterações nos atributos de um latossolo vermelho-amarelo irrigado com água de reuso. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 14, n. 4, p. 372 – 377, 2010.

VIANNA, V. B.; TÔRRES, A. R.; AZEVEDO, E. B. Degradação de corantes ácidos por processos oxidativos avançados usando um reator com disco rotatório de baixa velocidade. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1353-1358, 2008.

VIOL, L. C. S., *et al.* Precipitação seletiva de tamanhos em nanopartículas semicondutoras coloidais de CdTe e CdSe: um estudo por espectroscopia UV-Vis. **Química Nova**, v. 34, n. 4, p. 595-600, 2011.

VON SPERIING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 2. ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais; 1996.

WANG, Y. *et al.* Review of the progress in preparing nano TiO₂: An important environmental engineering material. **Journal of Environmental Sciences**, v. 26, p. 2139–2177, 2014.

WANG, M. *et al.* Open porous BiVO₄ nanomaterials: Electrons spinning fabrication and enhanced visible light photocatalytic activity. **Materials Research Bulletin**, v. 74, p. 258-263, 2016.

WILKINSON *et al.* Spatial (bio)accumulation of pharmaceuticals, illicit drugs, plasticisers, perfluorinated compounds and metabolites in river sediment, aquatic plants and benthic organisms, **Environmental Pollution**, v. 234, p. 864 – 875, 2018.

YU, D. *et al.* AgI-modified TiO₂ supported by PAN nanofibers: A heterostructured composite with enhanced visible-light catalytic activity in degrading MO. **Dyes and Pigments**, v. 133, p. 51-59, 2016.

ZHOU, S. L. *et al.* ZnO nanoflowers photocatalysis of norfloxacin: Effect of triangular silver nanoplates and water matrix on degradation rates. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2016. v. 328, p. 97–104.