



Estado do Paraná

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

**ESTUDOS DOS PARÂMETROS PARA ELETROFIAÇÃO DE
ECOVIO®/PCL CONTENDO CARVÃO MODIFICADO NA
ADSORÇÃO DE TETRACICLINA**

Mônica Carminati Scariotto

TOLEDO – PARANÁ – BRASIL

2018



Estado do Paraná

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

**ESTUDOS DOS PARÂMETROS PARA ELETROFIAÇÃO DE
ECOVIO®/PCL CONTENDO CARVÃO MODIFICADO NA
ADSORÇÃO DE TETRACICLINA**

Mônica Carminati Scariotto

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: Douglas Cardoso Dragunski

MARÇO/2018

Scariotto, Mônica Carminati

Estudos dos parâmetros para eletrofiação de ECOVIO®/PCL contendo carvão modificado na adsorção de tetraciclina / Mônica Carminati Scariotto; orientador(a), Douglas Cardoso Dragunski, 2018. 63 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. Tratamento de água. 2. Filme eletrofiado. 3. Antibiótico. 4. Carvão funcionalizado. I. Cardoso Dragunski, Douglas. II. Título.

SUMÁRIO

RESUMO GERAL	5
ABSTRACT	6
INTRODUÇÃO GERAL	3
OBJETIVOS	6
ARTIGO I	7
INTRODUÇÃO	9
MATERIAIS E MÉTODOS	10
1. Ensaio adsorptivos preliminares	10
2. Granulometria	11
3. Ponto de Carga Zero (PCZ)	12
4. Ensaio adsorptivos	12
5. Caracterização do material adsorvente	12
5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	12
5.2. Difratoimetria de Raios-X (DRX)	12
5.3. Análise termogravimétrica (TGA)	13
5.4. Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	13
RESULTADOS E DISCUSSÃO	13
1. Caracterização	13
1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	13
1.2. Difratoimetria de Raios-X (DRX)	14
1.3. Análise termogravimétrica (TGA)	15
1.4. Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	15
2. Ensaio adsorptivos preliminares	17
3. Granulometria	18
4. Ponto de Carga Zero (PCZ)	19
5. Efeito do pH	20
CONCLUSÃO	23
REFERÊNCIAS	23
ARTIGO II	27
INTRODUÇÃO	28
MATERIAIS E MÉTODOS	31
1. Preparação das soluções poliméricas	31
2. Determinação dos parâmetros de eletrofição	32
3. Caracterização das fibras	33
3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	33
3.2. Difratoimetria de Raios-X (DRX)	33
3.3. Análise termogravimétrica (TGA)	33
3.4. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	34
3.5. Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	34
4. Ensaio adsorptivos	34
RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
1. Eletrofição	35
2. Caracterização das fibras	39
2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	39
2.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Difratoimetria de Raio-X (DRX) ..	40
2.2. Análise Termogravimétrica (TGA)	47
3. Ensaio adsorptivos	51
CONCLUSÃO	52
REFERÊNCIAS	52
CONSIDERAÇÕES FINAIS	54
REFERÊNCIAS	55

RESUMO GERAL

SCARIOTTO, Mônica Carminati. **Estudos dos parâmetros para eletrofição de Ecovio®/PCL contendo carvão modificado na adsorção de tetraciclina.** Dissertação (Mestrado). Universidade do Oeste do Paraná – UNIOESTE – Toledo. 2018.

Novas técnicas têm surgido no ramo da ciência ambiental com o objetivo de desenvolver tratamentos de água utilizando materiais biodegradáveis, como alguns polímeros, e materiais de uso secundário, como resíduos de fontes domésticas, industriais e agrícolas. Filmes com boa capacidade de adsorção de poluentes podem ser produzidos pela técnica de eletrofição utilizando polímeros biodegradáveis. A adsorção de contaminantes também pode ser eficiente por meio de carvão modificado proveniente de fontes naturais. O objetivo do presente trabalho visou produzir filmes eletrofiados de Ecovio® e PCL, com e sem a incorporação de carvão funcionalizado a partir de resíduo de osso de tilápia (CAF), para a adsorção de tetraciclina (TC) em solução aquosa. Inicialmente, ensaios adsorptivos foram realizados para selecionar a modificação físico-química do CAF que obteve maior adsorção. Em seguida, filmes poliméricos foram produzidos com e sem a incorporação de CAF, e submetidos a ensaios adsorptivos em diferentes pH juntamente com o CAF isolado. Os materiais foram analisados por meio de Microscopia Óptica, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Análise Termogravimétrica (TGA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Difractometria de Raios-X (DRX). O CAF tratado com HCl na granulometria de 150 *mesh* obteve a maior eficiência adsorptiva, sendo utilizado nos ensaios subsequentes. Os parâmetros de eletrofição e preparo de soluções poliméricas apresentaram diferenças discretas para os diâmetros de fibras obtidos. Notou-se uma redução discreta nos diâmetros com a incorporação de CAF. Os parâmetros de eletrofição selecionados foram 14 kV, 1 mL h⁻¹ e 12 cm. A MEV mostrou que o CAF apresenta sítios heterogêneos em sua superfície e que para os filmes eletrofiados houve a formação de *beads* e diferenças na superfície das fibras, de acordo com cada solvente utilizado. O FTIR indicou que o CAF é formado por principalmente por HAp e colágeno. A influência do pH foi constatada por meio de ensaios adsorptivos, em que pH alcalino se mostrou mais eficiente, com adsorção de TC (100 mg L⁻¹) de 20,45 mg g⁻¹ (pH 10) e 19,23 mg g⁻¹ (pH 9) para o CAF e 19,93 mg g⁻¹ (pH 9) para a blenda de 15% (m/v) de Ecovio®85/15PCL/CAF com solventes clorofórmio/DMF. Os mecanismos sugeridos na adsorção de TC no presente estudo são a difusão de cargas na superfície do carvão e a formação de complexos.

PALAVRAS-CHAVE: tratamento de água, antibiótico, filme eletrofiado.

ABSTRACT

SCARIOTTO, Mônica Carminati. **Studies of parameters for electrospinning of Ecovio®/PCL containing modified carbon for tetracycline adsorption.** Dissertação (Mestrado). Universidade do Oeste do Paraná – UNIOESTE – Toledo. 2018.

New techniques have emerged in the field of environmental science with the aim of developing water treatments using biodegradable materials, such as some polymers, and secondary materials such as household, industrial and agricultural waste. Films with good adsorption capacity of pollutants can be produced by the electrospinning technique using biodegradable polymers. The adsorption of contaminants can also be efficient by means of modified carbon from natural sources. The objective of the present work was to produce Ecovio® and PCL electrospun films, with and without incorporation of functionalized carbon from tilapia bone residue (CAF), for the adsorption of tetracycline (TC) in aqueous solution. Initially, adsorptive tests were performed to select the physicochemical modification of the CAF that obtained the highest adsorption. Then, polymer films were produced with and without the incorporation of CAF, and subjected to adsorption tests at different pHs along with the isolated CAF. The materials were analyzed by means of Optical Microscopy, Scanning Electron Microscopy (SEM), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Thermogravimetric Analysis (TGA), Differential Scanning Calorimetry (DSC) and X-Ray Diffraction (XRD). CAF treated with HCl in 150 *mesh* granulometry obtained the highest adsorptive efficiency and was used in the subsequent tests. The parameters of electrospinning and preparation of solutions presented discrete differences for the obtained fiber diameters. A small reduction in diameters was observed with incorporation of CAF. The electrospinning parameters selected were 14 kV, 1 mL h⁻¹ and 12 cm. The SEM showed that CAF had heterogeneous sites on its surface and, for electrospun films, there was *beads* formation and differences in the surface of the fibers, according to the solvent used. The FTIR indicated that CAF consists mainly of HAp and collagen. The influence of the pH was verified through adsorptive tests, in which alkaline pH was more efficient, with adsorption of TC (100 mg L⁻¹) of 20.45 mg g⁻¹ (pH 10) and 19.23 mg g⁻¹ (pH 9) for CAF and 19.93 mg g⁻¹ (pH 9) for the Ecovio®85/PCL15/CAF blend of 15% (w/v) with chloroform/DMF solvents. The mechanisms suggested in the adsorption of TC in the present work are diffusion of charges on the surface of carbon and formation of complexes.

KEYWORDS: water treatment, antibiotic, electrospun film.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema do aparato de eletrofição.	4
Figura 2 - Microscopia Eletrônica de Varredura do CAF (150 <i>mesh</i>) (a) aumento de 604x (b) aumento de 1000x.	13
Figura 3 - Difratoograma de raios-x do CAF com granulometria de 150 <i>mesh</i>	14
Figura 4 – Curva termogravimétrica do CAF no intervalo de 30 a 750 °C.	15
Figura 5 - Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), com faixa espectral de 600 a 4000 cm ⁻¹	16
Figura 6 - Ponto de Carga Zero (pH _{pzc}) do CAF, com pH inicial de 2 a 10.	19
Figura 7 - Diagrama de distribuição das espécies. Equilíbrio de ionização da TC em função do pH da solução.	21
Figura 8 - Absorbância com comprimento de onda de 275 nm.	21
Figura 9 - quantidade de TC adsorvida no CAF em função do pH, (3 a 10).	22
Figura 10 - Estrutura química do ácido polilático (PLA).	28
Figura 11 - Estrutura química do poli(butileno adipato co-tereftalato) apresentando as frações rígida e flexível derivadas do tereftálico e adípico, respectivamente.	29
Figura 12 - Estrutura da policaprolactona (PCL).	29
Figura 13 - Fibras eletrofiadas (1 mL/h, d = 12 cm e d.d.p = 14 kV). (a) 15% Ecovio®85/PCL15 e (b) 15% Ecovio®85/PCL15/CAF, com clorofórmio. (c) 20% Ecovio®85/PCL15 e (d) 20% Ecovio®85/PCL15/CAF, com clorofórmio. (e) 15% Ecovio®75/PCL25 e (f) 15% Ecovio®75/PCL25/CAF, com clorofórmio. (g) 15% Ecovio®85/PCL15 e (h) 15% Ecovio®85/PCL15/CAF, com THF. (i) 20% Ecovio®85/PCL15 e (j) 20% Ecovio®85/PCL15/CAF, com THF. (k) 15% Ecovio®75/PCL25 e (l) 15% Ecovio®75/PCL25/CAF, com THF.	35
Figura 14 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com aumento de 4000x. (a) 15% (m/v) com clorofórmio/DMF e blenda Ecovio®/PCL (75/25 m/m). (b) 15% (m/v) com clorofórmio/DMF e blenda Ecovio®/PCL (75/25 m/m) e CAF. (c) 15% (m/v) com THF/DMF e blenda Ecovio®/PCL (75/25 m/m). 15% (m/v) com THF/DMF e blenda Ecovio®/PCL (75/25 m/m) e CAF.	39
Figura 15 - Análise de DSC. (a) 15% Ecovio®85/PCL15. (b) 15% Ecovio®85/PCL15 com e sem CAF, com clorofórmio. (c) 15% Ecovio®85/PCL15 com e sem CAF, com THF.	43
Figura 16 – Difratomia de Raios X (DRX). (a) 15% Ecovio®85/PCL15 e (b) 15% Ecovio®85/PCL15/CAF, com clorofórmio. (c) 20% Ecovio®85/PCL15 e (d) 20% Ecovio®85/PCL15/CAF, com clorofórmio. (e) 15% Ecovio®75/PCL25 e (f) 15% Ecovio®75/PCL25/CAF, com clorofórmio. (g) 15% Ecovio®85/PCL15 e (h) 15% Ecovio®85/PCL15/CAF, com THF. (i) 15% Ecovio®75/PCL25 e (j) 15% Ecovio®75/PCL25/CAF, com THF.	46
Figura 17 - Termograma (TGA). (a) amostras 1 a 10. (b) TGA e DTGA [15% m/v] Ecovio®75/PCL25 com clorofórmio (amostra 5). (c) TGA e DTG [15% m/v] Ecovio®75/PCL25 com THF (amostra 9).	47
Figura 18 - Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) com módulo ATR na faixa de 400 cm ⁻¹ - 4000 cm ⁻¹ . (a) amostras preparadas com clorofórmio/DMF. (b) amostras preparadas com THF/DMF.	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Condições das ativações do carvão de osso de tilápia (CAF).....	11
Tabela 2 - Espectro infravermelho dos principais agrupamentos do CAF.	16
Tabela 3 - Adsorção de 50 mL de TC (100 mg L-1) em 0,1 g de CAF com diferentes modificações ácidas e básicas.....	17
Tabela 4 – Efeito da granulometria na adsorção de TC (50 mg L-1) no CAF.....	19
Tabela 5 - Efeito do pH na adsorção TC (100 gm L-1) em 0,1 g de CAF	20
Tabela 6 - Características da tetraciclina.	20
Tabela 7 - Concentração de polímeros, solventes e CAF para o preparo de 5 mL de solução polimérica.	32
Tabela 8 - Parâmetros utilizados no processo de eletrofiação.	32
Tabela 9 - Diâmetro de fibras obtido por eletrofiação da solução de 15% m/v, variando a proporção de blenda Ecovio®/PCL, concentrações poliméricas, incorporação de carvão e parâmetros de eletrofiação (vazão, distância da agulha ao alvo coletor e tensão aplicada).	36
Tabela 10 - Diâmetro de fibras obtido por eletrofiação da solução de 20% m/v, variando a proporção de blenda Ecovio®/PCL, concentrações poliméricas, incorporação de carvão e parâmetros de eletrofiação (vazão, distância da agulha ao alvo coletor e tensão aplicada).....	37
Tabela 11 - Características dos filmes eletrofiados com diferentes concentrações poliméricas, proporções de blenda, incorporação de carvão e solventes.....	38
Tabela 12 - Pontos de fusão e cristalização e calor de fusão e cristalização das amostras de filmes de Ecovio®/PCL e Ecovio®/PCL/CAF preparados com clorofórmio/DMF e THF/DMF.....	42
Tabela 13 - Porcentagem de cristalinidade calculada para os quatro picos referentes às blendas poliméricas de Ecovio®/PCL e Ecovio®/PCL/CAF preparados com clorofórmio/DMF e THF/DMF.....	44
Tabela 14 - Principais bandas identificadas nos filmes com e sem incorporação de CAF.	50
Tabela 15 - Influência do pH (5 e 9) na adsorção de TC (100 mg L-1) em solução aquosa, por meio de CAF.	51

INTRODUÇÃO GERAL

Os antibióticos são um grupo de poluentes emergentes que exigem uma análise minuciosa no campo da ciência ambiental. Estudos indicam que os metabólitos de antibióticos podem ser persistentes e acumulativos em alimentos, água e solo (MANZETTI e GHISI, 2014).

As maiores fontes de contaminação de águas por antibióticos são os efluentes domésticos e atividades agrícolas. Os resíduos de fármacos são liberados por humanos e animais domésticos, preferencialmente através da urina e das fezes e, portanto, tendem a estar presentes nas águas residuais (NUNES, 2010; MANZETTI e GHISI, 2014).

Segundo Gao et al. (2012) os antibióticos são tóxicos para bactérias na água e no solo e podem alterar o equilíbrio da população microbiana, microflora e do ecossistema. A exposição a esses compostos também pode ocasionar a disseminação de genes resistentes a antibióticos entre microrganismos.

A tetraciclina (TC) está entre os antibióticos mais eficientes para uso humano e veterinário. Esses medicamentos são administrados normalmente via oral e a absorção pelo trato gastrointestinal é irregular. A absorção da TC varia entre 60 a 80%, sendo o restante eliminado nas excreções (DAGHRIR e DROGUI, 2013; GARCIA et al. 2012). Liu et al. (2018) corrobora que a TC está entre os antibióticos mais encontrados nas estações de tratamento de águas residuais.

Tratamentos de água convencionais como a coagulação, filtração e cloração podem remover cerca de 50% de fármacos da água. Contudo, tratamentos avançados como processos por membranas e carvão ativado removem maiores concentrações (WHO, 2012).

Membranas podem ser definidas como barreiras que separam duas fases e que restringem, total ou parcialmente, o transporte dos componentes presentes nas fases (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Em processos que utilizam membranas porosas, a capacidade de seletividade de compostos está diretamente associada à relação entre o tamanho dos compostos presentes na água e o tamanho dos poros da membrana. Características como a distribuição de tamanho de poros, porosidade superficial e espessura representam parâmetros morfológicos relevantes (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Membranas com estruturas de nanofibras altamente porosas podem ser produzidas pela técnica de eletrofiação a partir de diversos polímeros. Ao contrário das técnicas convencionais, a eletrofiação é capaz de produzir fibras de diâmetros menores do que 2 μm e elevada relação área/volume. Além disso, é considerada a

técnica mais apropriada para a produção de nanofibras por ser de fácil manuseio e permitir controlar a estrutura e a morfologia das fibras (LEINDECKER; ALVES; BERGMANN, 2013; AHMED; LALIA; HASHAIKEN, 2015).

O processo de eletrofiação (Figura 1) consiste, basicamente, em um reservatório para solução polimérica, uma fonte de alta tensão e um coletor, no qual as fibras são depositadas. A solução polimérica que pode ser produzida dissolvendo-se uma blenda ou um copolímero que consiste em dois ou mais tipos de polímeros em solvente adequado, na produção de membranas (RAMAKRISHNA et al., 2005; COSTA et al., 2012).

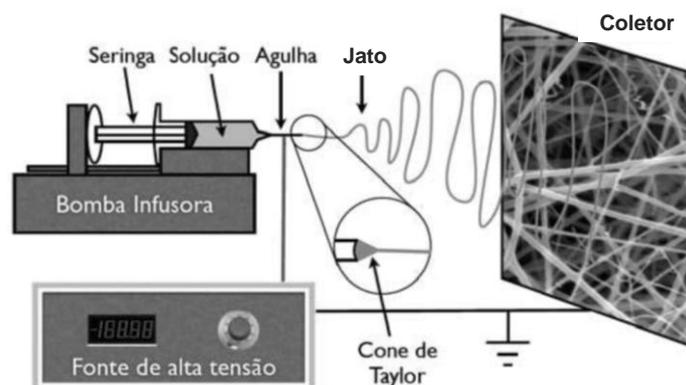


Figura 1 - Esquema do aparato de eletrofiação.

Fonte: Franco et al., 2009.

A solução polimérica contida no reservatório, usualmente uma seringa, é forçada a escoar por uma agulha fina ou bico injetor por ação da gravidade ou com o auxílio de uma bomba de infusão na presença de um campo elétrico externo até atingir a placa coletora (LEINDECKER, ALVES E BERGMANN, 2013).

Além de processos por membranas, o carvão ativado (CA) também é um material de estrutura altamente porosa utilizado como adsorvente por possuir excelente capacidade de remoção para uma ampla variedade de contaminantes (LIM et al., 2012; YU et al., 2016). Segundo Zhang et al. (2018) o processo de adsorção é ambientalmente vantajoso, de baixo custo e simplicidade na operação.

De acordo com Gupta e Ali (2013) as matérias-primas utilizadas na produção de CA envolvem resíduos de petróleo, cascas de arroz e coco, algas, quitosana, tanino, biomassa, madeiras, resíduos industriais e agrícolas.

Atualmente, diversos subprodutos de origem agrícola estão sendo explorados para serem reaproveitados como adsorventes de baixo custo. Restos de ossos animais fornecem uma alternativa para aproveitamento desses resíduos, contribuindo para a minimização de impactos ambientais (PATEL et al., 2015; LIM et al., 2012).

Liu et al. (2016) afirmam que elevadas quantidades de resíduos de peixes, incluindo escamas, ossos/espinhas e vísceras são gerados pela indústria de alimentos anualmente, e que esse material apresenta grandes quantidades de carbono, podendo ser utilizado como matéria-prima de baixo custo no processo de adsorção.

O carvão de osso (*bonechar*) é considerado um adsorvente misto constituído por carbono e fosfato de cálcio, o qual está na forma de hidroxiapatita (HAp), e é produzido principalmente por meio da carbonização dos ossos (MORENO-PIRAJÁN et al., 2010).

Os métodos de desenvolvimento de CA podem ser resumidos em: (1) matérias-primas de preço reduzido e métodos físico-químicos de ativação do carvão e (2) a melhoria da capacidade de adsorção com a incorporação de outras substâncias ao carvão ativado para ativá-lo de maneiras diferentes (YU et al., 2016).

Na ativação química o material precursor é tratado com agentes ativadores tais como KOH, ZnCl₂, NaOH, HCl, K₂CO₃, H₃PO₄ e FeCl₃. Já na ativação física, o material é carbonizado em temperaturas em torno de 300 a 500°C (AHMED, 2017).

A produção de adsorventes a base de carbono por carbonização de ossos de peixes é promissora, pois além de gerar adsorventes para a purificação da água, também contribui para a minimização desses resíduos (NIELSEN; ZHANG; BANDOSZ, 2015).

A incorporação de CA em membranas poliméricas pode tornar a eficiência de remoção de poluentes ainda mais vantajosa, pois o CA é um material carbonáceo poroso que passa por um processo para aumentar a porosidade interna, tornando a membrana com maior potencial de adsorção de substâncias de pequenos diâmetros (SILVA, 2012).

A partir da fundamentação exposta, o objetivo deste trabalho é avaliar a eficiência de adsorção de TC em solução aquosa por meio de membranas eletrofiadas com os polímeros Ecovio® e PCL, associada ao carvão modificado de osso de tilápia como material adsorvente alternativo.

OBJETIVOS

Objetivo geral

Avaliar os parâmetros da eletrofição da blenda polimérica (Ecovio e PCL), com e sem carvão modificado de osso de tilápia, na adsorção de tetraciclina em meio aquoso.

Objetivos específicos

Determinar as melhores concentrações e proporções da blenda polimérica Ecovio® e PCL em diferentes solventes.

Selecionar os melhores parâmetros de eletrofição para obter o menor diâmetro de fibras e a menor quantidade de *beads* nas fibras.

Incorporar carvão ativado às fibras que obtiverem os melhores resultados para diâmetro de fibras *beads*.

Verificar a eficiência de remoção da tetraciclina na água pelo processo de adsorção por filme eletrofiado com e sem carvão.

Avaliar a adsorção de tetraciclina pelo carvão modificado do osso de tilápia.

ARTIGO I

ESTUDO DA ADSORÇÃO DE TETRACICLINA POR CARVÃO MODIFICADO DE OSSO DE TILÁPIA

RESUMO

Resíduos de fármacos são liberados pelos humanos e animais preferencialmente através da urina e fezes e tendem a estar presentes nas águas residuais, visto que os tratamentos convencionais não são capazes de remover grandes quantidades desses contaminantes. Nesse contexto, tratamentos com carvão ativado estão sendo largamente empregados, pois o carvão é um material poroso com características adsorptivas para diferentes contaminantes, e que pode ser produzido a partir de matérias-primas alternativas. O objetivo deste estudo foi avaliar a eficiência da adsorção de tetraciclina (TC 100 mg L⁻¹) utilizando como material adsorvente o carvão modificado de osso de tilápia (CAF). O experimento consistiu de ensaios adsorptivos preliminares com diferentes ativações físico-químicas com o objetivo de selecionar o tratamento que melhor adsorve a TC. O CAF funcionalizado com HCl apresentou remoção de 14,06 mg g⁻¹, e foi submetido a ensaios de granulometria, pH_{pcz}, influência do pH (3 a 10) e caracterização (MEV, DRX, TGA e FTIR). Os resultados demonstraram que o CAF apresenta pH_{pcz} em 7,18 e que em meio alcalino (pH 10) a adsorção da TC é mais eficiente (20,45 mg g⁻¹). A partir do MEV foi possível notar a presença de camadas irregulares formadas pelo tratamento físico-químico. O CAF apresentou baixa cristalinidade e a análise TGA indicou perda de umidade e resíduos de componentes orgânicos no carvão. A partir do FTIR, foi possível notar que o carvão é composto principalmente por hidroxiapatita (HAp) e colágeno. O estudo demonstrou que resíduos de ossos de peixes podem ser aproveitados como adsorvente alternativo na remoção de TC em solução aquosa.

PALAVRAS-CHAVE: carvão funcionalizado, tratamento de água, antibiótico.

ABSTRACT

Drug residues are released by humans and animals preferentially through urine and faeces and tend to be present in wastewater, since conventional treatments are not able to remove large amounts of such contaminants. In this context, treatments with activated carbon are being widely used, because coal is a porous material with adsorptive characteristics for different contaminants, and that can be produced from alternative raw materials. The objective of this study was to evaluate the efficiency of adsorption of tetracycline (TC 100 mg L⁻¹) using modified tilapia bone carbon (CAF) as adsorbent material. The experiment consisted of preliminary adsorption tests with different physicochemical activations, with the objective of selecting the treatment that best adsorbed to TC. The CAF functionalized with HCl showed a removal of 14.06 mg g⁻¹, and was submitted to tests of granulometry, pH_{pcz}, pH influence (3 to 10) and characterization (SEM, XRD, TGA and FTIR). The results showed the CAF presents pH_{pcz} in 7.18 and that in alkaline medium (pH 10) the adsorption of the TC was more efficient (20.45 mg g⁻¹). From SEM it was possible to notice the presence of irregular layers possibly formed by the physical-chemical treatment. The CAF presented low crystallinity and the TGA analysis indicated moisture loss and residues of organic components in the carbon. From FTIR, it was possible to notice that the carbon

is composed mainly of hydroxyapatite (HAp) and collagen. The study demonstrated that fish bone residues can be used as an alternative adsorbent in the removal of TC in aqueous solution.

KEYWORDS: functionalized carbon, water treatment, antibiotic.

INTRODUÇÃO

Os antibióticos podem entrar no meio ambiente de diversas maneiras, como por exemplo, por meio da produção de ingredientes farmacêuticos ativos, descarte incorreto de medicamentos, efluentes domésticos e atividades agrícolas. Alguns antibióticos são facilmente degradados, como a penicilina, enquanto outros são mais persistentes, como as tetraciclina, permitindo a acumulação em concentrações mais elevadas na natureza. A ocorrência de antibióticos na água expõe o homem e os animais a concentrações baixas e constantes de antibióticos através da contaminação da água potável (MANZETTI E GHISI, 2014; HARJA e CIOBANU, 2018).

Fármacos possuem atividade biológica e, portanto, distinguem-se da maioria dos compostos sintetizados pelo ser humano. São compostos propositalmente fabricados por transformação química, com a finalidade de alterarem funções biológicas (NUNES, 2010).

Segundo Nunes (2010) esses compostos podem sofrer diluição e encontram-se em baixas concentrações no ambiente aquático. Também sofrem adsorção a materiais inertes, depósito em sedimentos. Além disso, podem sofrer hidrólise, foto-oxidação pela luz solar e degradação microbiológica, tornando possível o surgimento de novas estruturas com efeitos biológicos potencialmente distintos.

Diante desse contexto, o carvão ativado (CA) tem sido largamente estudado como alternativa no tratamento de água, pois é um material de estrutura porosa que possui área superficial elevada, excelente capacidade de adsorção para uma ampla variedade de contaminantes da água e pode ser produzido a partir de matérias-primas de baixo custo (YU et al., 2016).

A adsorção é uma operação unitária que envolve o contato entre um sólido e um fluido, transferindo a massa da fase fluida (adsorvato) para a superfície do sólido (adsorvente). São duas fases dentre as quais os constituintes se distribuem diferentemente, havendo tendência de acumulação de uma substância sobre a superfície da outra (RUTHVEN, 1984).

De acordo com Gupta (2013) a capacidade adsorvativa do material pode mudar com a variação da temperatura, natureza do adsorbato e adsorvente, condições de pH, temperatura, concentração do poluente, tempo de contato e tamanho da partícula do adsorvente.

O uso secundário de subprodutos agrícolas na produção de CA contribui para a minimização de impactos ambientais. No Brasil, a tilápia é o cultivo aquícola mais importante, não apenas em termos de volume produzido, como também no aspecto socioeconômico, contribuindo para a geração de renda e de segurança alimentar.

Entre 2005 e 2015, a produção do peixe mais cultivado no Brasil, a tilápia (*Oreochromis niloticus*), deu um salto de 223% com a modernização e a intensificação da produção tanto em tanques-rede em reservatórios como nos viveiros escavados (EMBRAPA, 2017).

Frente à geração excessiva de resíduos no beneficiamento de tilápia e à contaminação da água por antibióticos, o presente estudo teve como objetivo avaliar a eficiência da remoção de TC em solução aquosa por meio de carvão modificado de osso de tilápia.

MATERIAIS E MÉTODOS

O carvão modificado de osso de tilápia (Tilápia do Nilo - *Oreochromis niloticus*) foi utilizado como material adsorvente na remoção de TC em meio aquoso. O experimento consistiu de ensaios adsorptivos preliminares utilizando osso de tilápia tratado com diferentes condições físico-químicas. A partir dos resultados preliminares, o tratamento com a maior adsorção foi adotado nas etapas subsequentes, que consistiram de ensaios de granulometria, ponto de carga zero (PCZ), adsorção em pH 3 a 10 e, por fim, a caracterização do material.

1. Ensaios adsorptivos preliminares

Os tratamentos do CAF selecionados para os ensaios adsorptivos receberam prévias modificações físico-químicas com ácido clorídrico (HCl), nítrico (HNO₃), fosfórico (H₃PO₄) e solução alcalina hidróxido de sódio (NaOH) na concentração de 1 mol L⁻¹, seguido da calcinação do material tratado em mufla a 550°C por 120 min, e posterior impregnação com solução de HCl e NaOH (0,1 mol L⁻¹), lavagem com água destilada e secagem a 100°C . As condições das diferentes ativações do CAF estão dispostas na Tabela 1.

Tabela 1 - Condições das ativações do carvão de osso de tilápia (CAF).

Amostra	Tratamento (1 mol)	Impregnação (0,1 mol L ⁻¹)
1	HCl	-
2	HCl	HCl
3	HCl	NaOH
4	NaOH	HCl
5	NaOH	NaOH
6	H ₃ PO ₄	-
7	H ₃ PO ₄	HCl
8	H ₃ PO ₄	NaOH
9	HNO ₃	-
10	HNO ₃	HCl
11	HNO ₃	NaOH

Para os ensaios adsorptivos 0,1 g de CAF foi adicionado em frascos de vidro contendo 50 mL da solução de TC com concentração de 100 mg L⁻¹ (LI et al., 2017). Os frascos foram vedados com filme plástico e mantidos na incubadora shaker (TE-421 Tecnal®) com agitação de 100 rpm e temperatura de 25 ± 3 °C, por um período de 40 horas. Os testes foram conduzidos em triplicata e com soluções controle.

Após o período de agitação, as soluções foram centrifugadas a 5000 rpm por 5 minutos e o pH final foi registrado. A quantidade adsorvida foi determinada por meio da leitura da absorbância em UV-Vis (Shimadzu UV Espectrophotometer).

Com base nos ensaios adsorptivos preliminares, a funcionalização que obteve maior eficiência na adsorção de TC nas condições estudadas foi adotada nas etapas subsequentes da pesquisa.

2. Granulometria

O ensaio de granulometria repetiu os mesmos parâmetros dos ensaios adsorptivos preliminares, porém consistiu em fazer a mistura 50 mL de solução aquosa de TC (50 mg L⁻¹) com 0,1 g de CAF em diferentes granulometrias (150, 200 e 270 *mesh*). A granulometria que apresentou o melhor resultado foi mantida até o final do experimento.

3. Ponto de Carga Zero (PCZ)

O procedimento consistiu em fazer a mistura de 0,1 g de CAF em 50 mL de solução aquosa de NaCl 0,1 mol L⁻¹, sob diferentes condições de pH (2 a 10), seguindo a metodologia de Regalbuto e Robles (2004).

O pH foi ajustado com soluções de HCl e NaOH 0,1 mol.L⁻¹ e os frascos contendo as soluções foram mantidos na incubadora shaker (TE-421 Tecnal®) com agitação de 100 rpm e temperatura de 25 ± 3 °C, por um período de 24 horas. Após isso, o pH final foi registrado.

4. Ensaio adsorptivos

O pH da solução de TC (100 mg L⁻¹) foi ajustado em pH 3 a 10 utilizando soluções de HCl e NaOH 0,1 mol.L⁻¹. Os frascos contendo a mistura de 0,1 g de CA e 50 mL da solução de TC foram vedados com filme plástico, e mantidos na incubadora shaker (TE-421 Tecnal®) com agitação de 100 rpm e temperatura de 25 ± 3 °C, por um período de 24 horas. Após isso, o pH final foi registrado. A quantidade adsorvida foi determinada por meio da leitura da absorbância em UV-Vis.

5. Caracterização do material adsorvente

5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos materiais foi obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando-se um aparelho Tescan® (Vega 3), com tensão de 20 kV. As amostras foram colocadas sobre a superfície do suporte com fita de carbono dupla face e, em seguida, metalizadas com uma fina camada de ouro utilizando um metalizador Denton.

5.2. Difratoimetria de Raios-X (DRX)

O grau de cristalinidade foi obtido pela difração de raios-X utilizando um difratômetro Bruker®, com difração em ângulo 2θ, variando de 7° a 80°, usando radiação CuKα de λ=1,5406 Å.

5.3. Análise termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica do carvão foi verificada por meio de analisador térmico (Perkin Elmer STA 6000) com porta amostra. As condições experimentais utilizadas foram: atmosfera dinâmica de nitrogênio com vazão de 50 mL min⁻¹, razão de aquecimento de 10°C min⁻¹ e intervalo de temperatura de 30 a 750 °C.

5.4. Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os materiais foram analisados por Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), com faixa espectral de 600 a 4000 cm⁻¹, utilizando-se o módulo de Refletância Total Atenuada (ATR).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

1. Caracterização

1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

De acordo com a Figura 2 é possível notar que o CAF apresenta camadas rugosas que podem proporcionar a adsorção de TC na superfície do carvão.

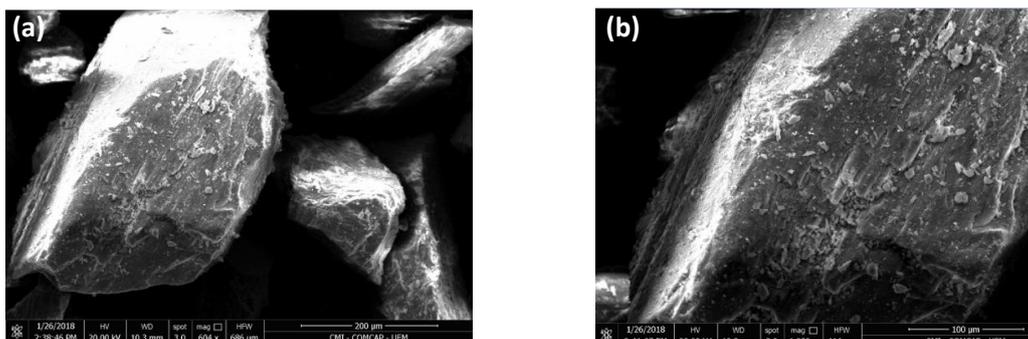


Figura 2 - Microscopia Eletrônica de Varredura do CAF (150 mesh) (a) aumento de 604x (b) aumento de 1000x.

Ossos em geral são constituídos de cerca de 30% de matéria orgânica e 70% de compostos inorgânicos em relação ao peso do osso (MOBASHERPOUR, 2010). Os ossos de peixes são basicamente formados de hidroxiapatita (HAp) carbonatada, colágeno, proteína não-colágena e água (PAL et al. 2017).

Os sítios irregulares formados estão relacionados ao tratamento ácido recebido pelo carvão, onde são removidos principalmente os compostos inorgânicos presentes. O tratamento térmico a 550°C também é atribuído à formação de irregularidades na superfície do carvão, dada a carbonização dos compostos orgânicos.

1.2. Difractometria de Raios-X (DRX)

De acordo com a Figura 3 é possível observar que o CAF apresentou picos mais alargados, indicando que este material não possui alta cristalinidade. Segundo Pal et al. (2017) o resultado pode ser justificado pela presença de resíduos de colágeno e outras proteínas. Os autores citados afirmam que com o aumento da temperatura de calcinação os picos da HAp se tornam mais intensos e estreitos devido a presença principalmente da Hap e menores quantidades de fosfato tricálcico.

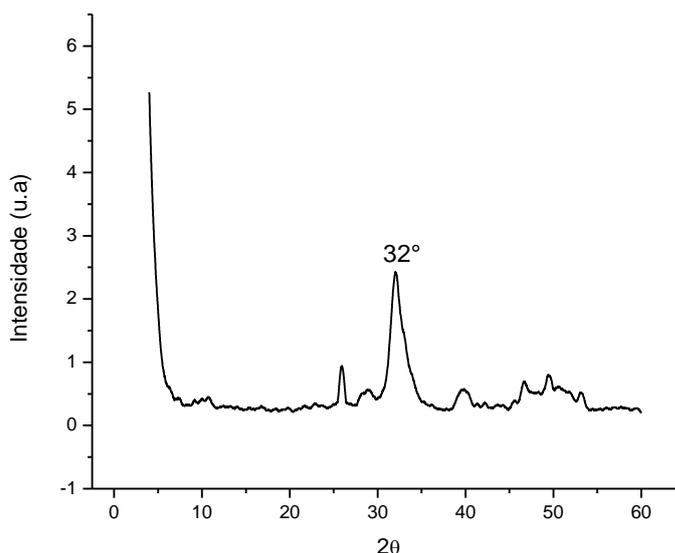


Figura 3 - Difratograma de raios-x do CAF com granulometria de 150 *mesh*.

O pico mais intenso ocorre em $2\theta = 32^\circ$, o qual indica um comportamento típico da HAp (YAMAMURA et al, 2018). A baixa cristalinidade pode estar relacionada com a temperatura de utilizada no tratamento do carvão (550 °C). Durante a pirólise, o carbono orgânico é convertido em carbono inorgânico amorfo e a extensão da conversão depende da variação das condições de pirólise (GRAY, 2014).

Santos et al. (2005) relatam que ao aumentar a temperatura do tratamento térmico da HAp de 300 para 700 °C, há um aumento na cristalinidade. Os autores

concluíram que o processo final do tratamento térmico é muito eficaz em transformar a fase amorfa em fase cristalina.

1.3. Análise termogravimétrica (TGA)

De acordo com a curva termogravimétrica (Figura 4) é possível identificar dois momentos principais de perda de massa do CAF. O primeiro evento ocorre entre 30 a 100 °C, indicando a perda da umidade do carvão. O segundo evento ocorre em temperaturas próximas de 450 °C e está relacionado com a liberação de compostos voláteis, ou seja, a matéria orgânica que ainda não foi totalmente degradada na ativação do CAF.

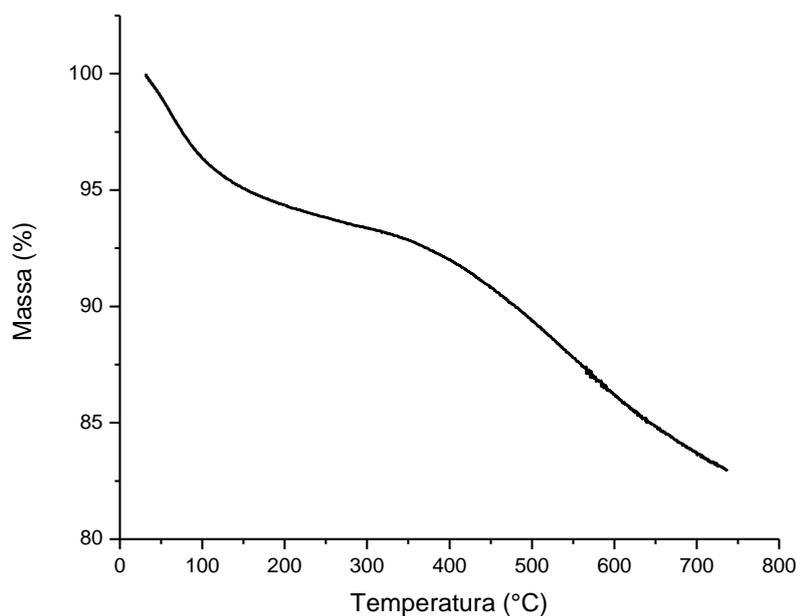


Figura 4 – Curva termogravimétrica do CAF no intervalo de 30 a 750 °C.

1.4. Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os principais agrupamentos do CAF observados no espectro de infravermelho estão apresentados na Figura 5 e na Tabela 2. É possível notar que há predominância de HAp e colágeno nas estruturas do CAF.

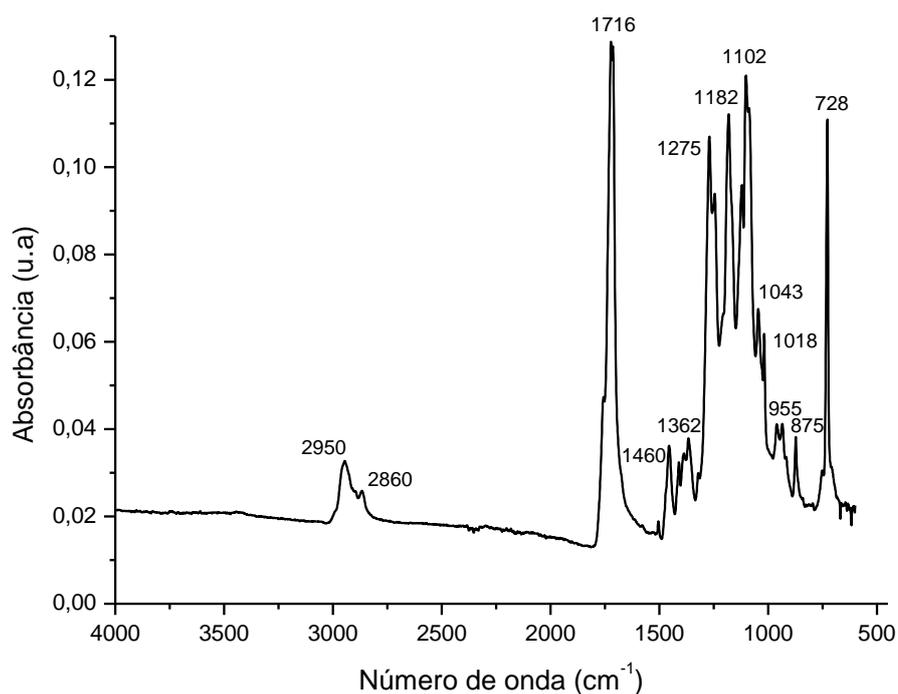


Figura 5 - Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), com faixa espectral de 600 a 4000 cm^{-1} .

Tabela 2 - Espectro infravermelho dos principais agrupamentos do CAF.

Número de onda (cm^{-1})	Característica	Grupo Funcional	Componente
2950	Grupos CH_2	Amida	Colágeno
2860	C-H		
1716	Grupos CH_2 Grupos -CO	Carbonila	Ácido graxo
1460	Vibração N-H	Amida II	Colágeno
	Grupo C-H	Carbonato	
1390	Grupo C-O	Carbonato	Apatitas
	Grupo CH_3	Amida	Colágeno
1362	Deformação assimétrica angular CH_3	Amida	Colágeno
1247	Estiramento N-H	Amida III	Colágeno
	Deformação C-N		
1102	Grupo P-O	Fosfato	HAp
1043	Vibrações P-O	Fosfato	HAp
1018	Vibrações P-O	Fosfato	HAp
955	Estiramento P-O	Fosfato	HAp
873	Vibrações CO_3^{2-}	Carbonato	Apatitas carbonatadas

Fonte: Kizilkaya (2010); Boutinguiza et al. (2012); Pal et al. (2017).

As bandas em 2950, 2860 e 1716 cm^{-1} referem-se aos grupos alifáticos $-\text{CH}_2$ e carbonila ($-\text{CO}$). A banda 1460 cm^{-1} está relacionada aos grupos carbonato (CO_3^{-2}) e a amida II, onde este último decorre da flexão vibratória de grupos N-H e alongamentos vibratórios de C-N. Em 1390 e 1362 cm^{-1} há a deformação de grupos carbonato. A banda em 1247 cm^{-1} representa a amida III e está relacionada com estiramento C-N e deformação N-H (KIZILKAYA et al., 2010).

As bandas em 1043, 1018 e 955 cm^{-1} são relativas a vibrações dos grupos $-\text{PO}_4^{-3}$ presentes na HAp. Resultados análogos foram encontrados por Goto e Sasaki (2014) e Pal et al. (2017) ao calcinarem ossos de peixes em temperaturas de 200 a 1000 $^{\circ}\text{C}$. Os autores relacionaram as bandas citadas com a vibração de estiramento das ligações P-O, em que em torno de 1000-1100 cm^{-1} foram mais intensificados entre os modos do fosfato. A banda 873 cm^{-1} é atribuída ao grupo carbonato (CO_3^{-2}).

2. Ensaios adsorptivos preliminares

As diferentes condições utilizadas nos ensaios e o resultado da quantidade de TC adsorvida estão dispostos na Tabela 3. O carvão que obteve a melhor adsorção foi tratado com NaOH e impregnado com NaOH.

Tabela 3 - Adsorção de 50 mL de TC (100 mg L^{-1}) em 0,1 g de CAF com diferentes modificações ácidas e básicas.

Ativação	Ensaio	
	pH final	q_{ads}^* (mg g^{-1})
HCl⁽¹⁾	6,06	14,06 ± 2,23
HCl + HCl	5,6	8,10 ± 1,57
HCl + NaOH	6,62	10,75 ± 0,69
H₃PO₄⁽¹⁾	6,11	11,5 ± 1,53
H ₃ PO ₄ + HCl	5,61	12,01 ± 1,65
H ₃ PO ₄ + NaOH	8,57	6,70 ± 1,37
NaOH + HCl	6,86	12,18 ± 1,14
NaOH + NaOH	6,79	14,42 ± 1,63
HNO₃⁽¹⁾	6,72	12,44 ± 1,56
HNO ₃ + HCl	6,13	11,45 ± 1,36
HNO ₃ + NaOH	6,9	12,03 ± 1,59
Controle	3,4	-

* q_{ads} : quantidade adsorvida.

⁽¹⁾ sem impregnação.

A hidroxiapatita de cálcio ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), principal componente da fase inorgânica dos ossos dos peixes, exhibe características adsorptivas que podem ocorrer

por meio de reações de trocas iônicas, complexação superficial com fosfato, cálcio e grupos hidroxila, e/ou coprecipitação de novas fases parcialmente solúveis (MOBASHERPOUR, 2010). A estrutura da hidroxiapatita é aberta e hospedeira, permitindo a substituição de todos os seus íons Ca^{2+} , PO_4^{3-} e OH^- (MOREIRA, 2007).

O tratamento com HCl remove principalmente os constituintes inorgânicos por meio da lixiviação do P e do Mg devido à cisão das ligações dos íons fosfato presentes na estruturas das apatitas, e das ligações O–Mg e/ou OH–Mg, respectivamente. Já o tratamento com NaOH remove principalmente as fases orgânicas (KIZILKAYA et al., 2010).

Para que ocorra a adsorção é preciso haver uma interação entre adsorvente e adsorbato. Peng et al. (2016) afirmam que existem múltiplos mecanismos de ação no processo de adsorção como, por exemplo, interações π - π , ligações de hidrogênio, interações covalentes e eletrostáticas.

Peng et al. (2016) também ressaltam que do ponto de vista da adsorção de antibióticos, o número de anéis aromáticos do fármaco representa um fator importante na taxa de adsorção, indicando que quanto mais anéis aromáticos presentes, como no caso da TC, mais rápida pode ser a taxa de adsorção em materiais à base de carbono. A TC é formada por quatro anéis aromáticos com vários grupos funcionais em cada anel, incluindo fenol, álcool, cetona e amina.

Tratamentos com NaOH podem resultar em microporos através da reação entre o carbono e o hidróxido de sódio produzindo carbonato de sódio, gás hidrogênio e sódio metálico. O carbonato de sódio formado libera os gases CO e CO_2 das partículas do carvão, deixando os poros expostos (MARTINS et al., 2014; LILLO-RÓDENAS et al., 2003).

Porém, com o objetivo de reduzir a geração de resíduos neste trabalho, o carvão funcionalizado com HCl foi selecionado para os ensaios subsequentes, visto que o tratamento ácido obteve eficiência adsorptiva próxima ao tratamento NaOH + NaOH.

3. Granulometria

De acordo a Tabela 4 nota-se que houve pouca variação na quantidade de TC adsorvida nas diferentes granulometrias.

Tabela 4 – Efeito da granulometria na adsorção de TC (50 mg L^{-1}) no CAF.

Granulometria (<i>mesh</i>)	q_{ads}^* (mg.g^{-1})
150	$9,85 \pm 0,79$
200	$9,37 \pm 0,37$
270	$9,19 \pm 0,58$

* q_{ads} : quantidade adsorvida.

Apul et al. (2017) observaram que a trituração do carvão ativado em pó resultou na diminuição do diâmetro da partícula de $1 \mu\text{m}$ para $0,2 \mu\text{m}$. A área superficial e o volume de poros também decresceu (24% e 38%, respectivamente) indicando que a rede de poros foi alterada depois da trituração do carvão. Esse resultado foi atribuído à destruição ou bloqueio dos poros durante o esmagamento.

A granulometria menor (150 *mesh*) possivelmente apresenta maior quantidade de partículas de diferentes tamanhos, indicando que para essas condições, a heterogeneidade na superfície auxilia no processo de adsorção. Além disso, deve-se ressaltar que a quantidade de material obtida nesta faixa é maior, evitando mais perda do material adsorvente. Dessa forma, para os ensaios seguintes a granulometria de 150 *mesh* foi selecionada pela maior eficiência adsortiva.

4. Ponto de Carga Zero (PCZ)

O pH de ponto de carga zero é definido como o pH em que a superfície do carvão possui carga neutra (AHMAD; KUMAR, 2010). O pH_{pcz} foi utilizado para determinar as propriedades elétricas na superfície do adsorvente (Figura 6).

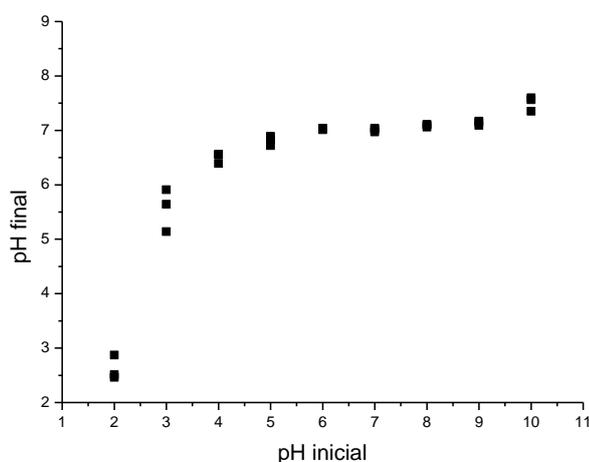


Figura 6 - Ponto de Carga Zero (pH_{pcz}) do CAF, com pH inicial de 2 a 10.

O pH_{PCZ} em 7,18 indica grupos superficiais neutros. Valores superiores a este pH indicam que a superfície do adsorvente reúne cargas negativas, enquanto que com valores inferiores, concentram-se cargas positivas (MENÉNDEZ-DIAZ; MARTIN-GULLÓN, 2006).

5. Efeito do pH

A variação do pH muda a especiação química para grupos orgânicos ionizáveis, como também afeta a carga superficial do adsorvente (ZHANG et al., 2018). De acordo com a Tabela 5 é possível notar que a eficiência de adsorção da TC foi maior em pH 10.

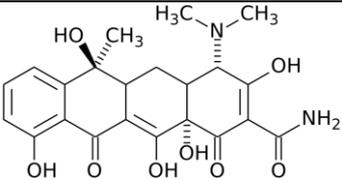
Tabela 5 - Efeito do pH na adsorção TC (100 gm L^{-1}) em 0,1 g de CAF

pH_{inicial}	pH_{final}	$q_{\text{ads}}^* (\text{mg.g}^{-1})$
3	6,2	12,87
4	5,9	15,84
5	6,4	18,78
6	6,9	15,53
7	7	18,03
8	7,4	17,75
9	7,6	19,23
10	7,6	20,45

* q_{ads} : quantidade adsorvida

De acordo com Khanday e Hameed (2018) o efeito do pH na adsorção da TC está relacionado com o grau de ionização dessa substância. Segundo Zhang (2018) a TC apresenta moléculas anfotéricas com três constantes de dissociação, listados na Tabela 6.

Tabela 6 - Características da tetraciclina.

Substância	Estrutura	Peso		
		molecular (g mol^{-1})	pka	Configuração
Cloridrato de tetraciclina (TC)		444,4	3,30; 7,68 e 9,68	Planar

Fonte: Zhang et al. (2018).

Quando o pH está abaixo de 3,3, a TC existe na forma de cátion (TCH_3^+). Em pH entre 3 e 7,7, a TC existe como zwitterion (TCH_2^\pm) e maior que 7,7 na forma de ânion (TCH^- ou TC^{2-}). O diagrama da distribuição das espécies da TC em função do pH da solução está apresentado na Figura 7.

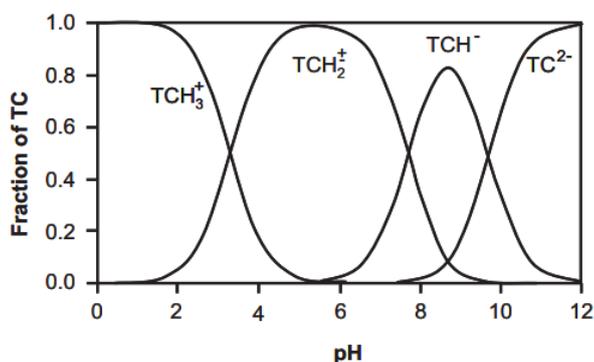


Figura 7 - Diagrama de distribuição das espécies. Equilíbrio de ionização da TC em função do pH da solução.

Fonte: adaptado de Rivera-Utrilla et al. (2013).

O pico de absorção em 275 nm foi utilizado para calcular a concentração da TC em meio aquoso (Figura 8). De acordo com a Figura 9 nota-se que com o aumento do pH de 3 para 5, há o aumento da adsorção da TC. Após este evento, com aumento do pH para 6, houve uma queda na quantidade adsorvida. A partir do pH 7 há um aumento na adsorção.

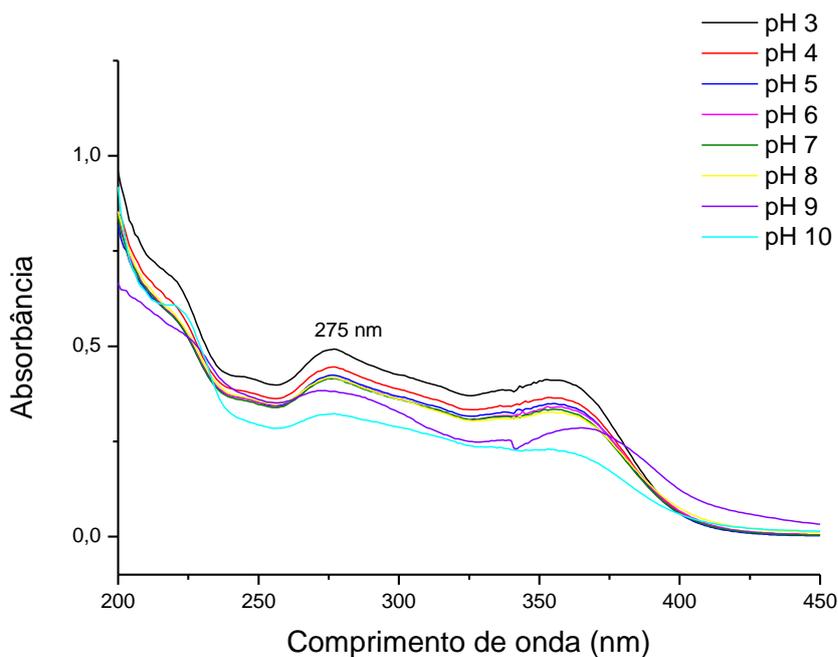


Figura 8 - Absorbância com comprimento de onda de 275 nm.

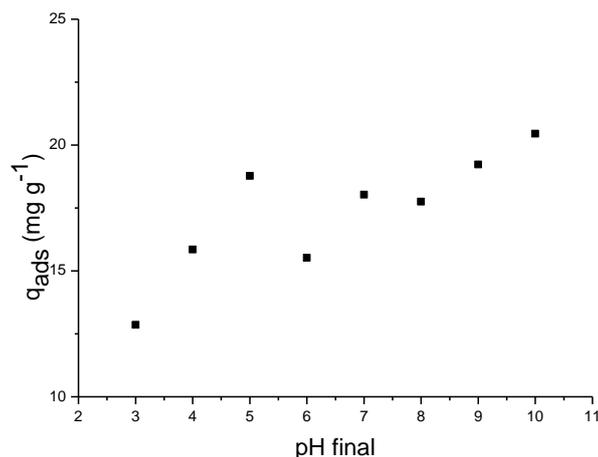


Figura 9 - quantidade de TC adsorvida no CAF em função do pH, (3 a 10).

Segundo Harja e Ciobanu (2018) diferentes interações entre os grupos na superfície da HAp e os grupos iônicos ou polares de moléculas orgânicas podem ocorrer.

A TC possui vários grupos polares e ionizáveis como amina, carboxila, fenol, álcool e cetona. Em um estudo conduzido por Harja e Ciobanu (2018) na remoção de oxitetraciclina (OTC) utilizando HAp, os autores concluíram que o mecanismo de adsorção pode estar relacionado a diversos fatores, devido a superfície da HAp e dependência da OTC ao pH. Dentre esses fatores, pode haver a interação entre o grupo funcional amina da TC com o grupo fosfato da HAp, ligações de hidrogênio entre os grupos da OTC e os grupos hidroxila da HAp, trocas iônicas, complexação superficial e formação de compostos insolúveis.

No geral, a remoção de TC em meios ácidos é mais eficiente e está atribuída ao mecanismo de troca de cátions (ERSAN, 2015). Tal fato foi registrado por Khanday (2018), Lin He et al. (2017), Ahmed (2017) e Lian et al. (2013). Os autores citados relacionaram a adsorção da TC em carvão principalmente com interações eletrostáticas e interações π - π .

Contudo, no presente estudo, foi verificado que a maior eficiência ocorreu a partir do pH 8. A TC encontra-se na forma de ânion acima de pH 7,7 e, neste mesmo pH, o carvão apresenta superfície com cargas negativas, resultando na repulsão de cargas. Dessa forma, o mecanismo de adsorção não ocorre por interação eletrostática, mas possivelmente por complexação ou difusão de partículas na superfície do carvão.

Harja e Ciobanu (2018) concluíram que maior eficiência de remoção de OTC em HAp ocorreu em pH 8 possivelmente por complexação superficial. Mecanismos físicos como forças de Van der Waals e ligações de hidrogênio entre as moléculas de

OTC e grupos –OH na superfície da HAp podem contribuir para o mecanismo de complexação superficial. Resultados similares foram apresentados por Zhang (2017), onde se demonstrou a formação de complexos superficiais entre os grupos da amida da OTC e os íons Ca presentes no fosfato de cálcio da HAp.

Ao avaliar o mecanismo de adsorção de TC em HAp, Ersan (2015) constatou que a maior remoção ocorreu quando o pH da solução estava maior que o pK_{a2} (7,7) da TC, indicando que o mecanismo de adsorção estava relacionado com troca de cátions e complexação superficial.

CONCLUSÃO

Com base nos resultados de DRX e FTIR foi possível notar a predominância de HAp e colágeno na composição do CAF, os quais estão relacionados com o mecanismo de adsorção da TC. O carvão de osso de tilápia modificado com HCl foi utilizado em ensaios adsorptivos de TC em diferentes valores de pH. Os resultados indicaram ponto de carga zero em 7,18 e a dependência da remoção do antibiótico com a variação do pH. A maior eficiência de remoção foi verificada em pH alcalino (pH 10), com $q_{ads} = 20,45 \text{ mg g}^{-1}$. O mecanismo de adsorção da TC no CAF possivelmente está relacionado com a difusão de partículas na superfície do carvão ou formação de complexos.

O presente estudo demonstrou que ossos provenientes do beneficiamento de peixes podem se tornar uma alternativa de baixo custo na produção de carvão ativado, minimizando a degradação ambiental.

REFERÊNCIAS

AHMAD, R.; KUMAR, R. Adsorption studies of hazardous malachite green onto treated ginger waste. **Journal of Environmental Management**, v. 91, n. 4, p. 1032-1038, 2010.

BOUTINGUIZA, M.; POU, J.; COMESAÑA, R.; LUSQUIÑOS, F.; CARLOS, A. de; LEÓN, B. Biological hydroxyapatite obtained from fish bones. **Materials Science and Engineering C**, v. 32, 478–486, p.478-486, 2012.

EMBRAPA. **Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária**. Produção de tilápia no Brasil cresce 223% em dez anos. Folhetos, 2017. Disponível em:

<<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/21621836/producao-de-tilapia-no-brasil-cresce-223-em-dez-anos>>. Acesso em: 05/02/2018.

ERSAN, M., GULER, U.A., ACIKEL, U., SARIOGLU, M. Synthesis of hydroxyapatite/clay and hydroxyapatite/pumice composites for tetracycline removal from aqueous solutions, **Process Safety and Environment Protection**, v. 96, p. 22-32. 2015.

GOTO, T.; SASAKI, K. Effects of trace elements in fish bones on crystal characteristics of hydroxyapatite obtained by calcinations. **Ceramics International**, v. 40, p. 10777–10785. 2014.

GRAY, M.; JOHNSON, M. G.; DRAGILA, M.I.; KLEBER, M. Water uptake in biochars: the roles of porosity and hydrophobicity. **Biomass Bioenergy**, v. 61, p. 196-205. 2014.

GUPTA, V. K.; ALI, I. Water Treatment for Inorganic Pollutants by Adsorption Technology. In: GUPTA, V. K.; ALI, I. **Environment Water: Advances in Treatment, Remediation and Recycling**. p. 29-91. 2013.

HARJA, M.; CIOBANU, G. Studies on adsorption of oxytetracycline from aqueous solutions onto hydroxyapatite. **Science of the Total Environment**, v. 628–629, p. 36–43. 2018.

KHANDAY, W. A.; HAMEED, B. H. Zeolite-hydroxyapatite-activated oil palm ash composite for antibiotic tetracycline adsorption. **Fuel**, v. 215, p. 499 – 505. 2018.

KIZILKAYA, B.; TEKINAY, A. A.; DILGIN, Y. Adsorption and removal of Cu (II) ions from aqueous solution using pretreated fish bones. **Desalination**, v. 26, p. 37–47. 2010.

LIN, H.; LIU, F.; ZHAO, M.; QI, Z.; SUN, X.; AFZAL, M. Z.; SUN, X.; LI, Y.; HAO, J.; WANG, S.; Electronic-property dependent interactions between tetracycline and graphene nanomaterials in aqueous solution. **Journal of Environmental Sciences**, v. 66, p. 286-294. 2017.

LI, H.; HU, J.; MENG, Y.; SU, J.; WANG, X. An investigation into the rapid removal of tetracycline using multilayered graphene-phase biochar derived from waste chicken feather. **Science of the Total Environment**, v. 603–604, p. 39–48. 2017.

LIAN, F., SONG, Z., LIU, Z., ZHU, L., XING, B. Mechanistic understanding of tetracycline sorption on waste tire powder and its chars as affected by Cu^{2+} and pH. **Environmental Pollution**, v. 178-791, p. 264-270. 2013.

LILLO-RÓDENAS, M. A.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH: An insight into the chemical activation mechanism. **Carbon**, v. 41, p. 267-275. 2003.

MANZETTI, S.; GHISI, R. The environmental release and fate of antibiotics. **Marine Pollution Bulletin**, v.79, p.7–15, 2014.

MARTINS, A. C.; PEZOTI, O.; CAZETTA, A. L.; BEDIN, K. B.; YAMAZAKI, D. A. S.; BANDOCH, G. F. G.; ASEFA, T.; VISENTAINER, J. V.; ALMEIDA, V. C. Removal of tetracycline by NaOH-activated carbon produced from macadamia nut shells: Kinetic and equilibrium studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 260, p. 291-299. 2015.

MENÉNDEZ-DIAZ, J. A.; MARTIN-GULLÓN, I. Chapter 1 Types of carbon adsorbents and their production. **Interface Science and Technology**, v. 7, p. 1-47. 2006.

MOREIRA, E.L.; ARAUJO, J. C.; MORAES, V. C. A.; MOREIRA, A. P. D.. Análise por difração de raio-x de uma hidroxiapatita carbonatada usando o método de Rietveld. **Matéria (Rio de Janeiro)**, Rio de Janeiro, v. 12, n. 3, p. 494-502, 2007 .

MOBASHERPOUR, E. SALAHI, M. PAZOUKI. Comparative of the removal of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Ni^{2+} by nano crystallite hydroxyapatite from aqueous solutions: Adsorption isotherm study. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 5, n. 4, p. 438-446. 2012.

NUNES, B. Fármacos no ambiente: implicações ecotoxicológicas. **CAPTAR – Ciência e Ambiente para todos**, v. 2, n. 1, p. 9 – 20, 2010.

PAL, A.; PAUL, S.; CHOUDHURY, A. R.; BALLA, V. K.; DAS, M.; SINHA, A. Synthesis of hydroxyapatite from Lates calcarifer fish bone for biomedical applications. **Materials Letters**, v. 203, p. 89-92. 2017.

PENG, B.; CHEN, L.; QUE, C.; YANG, K.; DENG, F.; DENG, X.; SHI, G.; XU, G.; WE, M. Adsorption of Antibiotics on Graphene and Biochar in Aqueous Solutions Induced by π - π Interactions. **Nature**. Scientific Reports, v. 6, p. 1-10, 2016.

RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. Editora John Wiley .USA. 1984.

YAMAMURA, H.; SILVA, V. H. P. da, Ruiz, P. L. M.; USSUI V.; LAZAR, D. R. R.; RENNO, A. C. M.; Ribeiro, D. A. Physico-chemical characterization and biocompatibility of hydroxyapatite derived from fish waste. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, p. 1233 – 1240. 2018.

YU, F.; LI, Y.; HAN, S.; MA, J.; Adsorptive removal of antibiotics from aqueous solution using carbon materials. **Chemosphere**, v. 153, p. 365-385, 2016.

ZHANG, H.; YAN, D.; GEDARA, S. M. K.; MARAKKALAGE, S. S. F. D.; METHAL, J. G. K.; HAN, Y.; DAI, H. Effects of crystallinity and surface modification of calcium phosphate nanoparticles on the loading and release of tetracycline hydro-chloride. IOP Conference Series. **Material Science and Engineering**, v 182 - 012052. 2017.

ZHANG, Y.; OU, H. LIU, H.; KE, Y.; ZHANG W.; LIAO, G.; WNG, D. Polyimide-based carbon nanofibers: A versatile adsorbent for highly efficient removals of chlorophenols, dyes and antibiotics. **Colloids and Surfaces A**, v. 537, p. 92–101. 2018.

ARTIGO II

ELETROFIAÇÃO DE ECOVIO®/PCL CONTENDO CARVÃO DE OSSO MODIFICADO PARA A ADSORÇÃO DE TETRACICLINA EM SOLUÇÃO AQUOSA

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo avaliar os parâmetros experimentais (tensão, distância agulha ao coletor, concentração de polímero e proporção de blenda) na formação de fibras eletrofiadas de Ecovio® e PCL. Além disso, também foram realizados testes de adsorção de tetraciclina utilizando filmes com e sem carvão de osso de tilápia incorporado às soluções poliméricas. A partir dos experimentos de eletrofiação, notou-se a presença de *beads* e pouca variação do diâmetro de fibras para os diferentes parâmetros utilizados. Dessa forma, a escolha dos parâmetros também baseou-se na análise qualitativa por meio de Microscopia Óptica e Microscopia Eletrônica de Varredura, as quais indicaram formação de *beads* e diferenças na superfície das fibras de acordo com o solvente utilizado. O processo de eletrofiação foi realizado utilizando como parâmetros 1 mL h⁻¹ na vazão de alimentação, tensão aplicada de 14 kV e distância da agulha ao alvo coletor de 12 cm. Por meio dos ensaios adsorptivos, verificou-se que o pH exerceu forte influência na adsorção de TC (100 mg L⁻¹), e que para os filmes com e sem CAF, o pH alcalino se mostrou mais eficiente, com adsorção de 20,45 mg g⁻¹ (pH 10) e 19,23 mg g⁻¹ (pH 9) para o CAF e 19,93 mg g⁻¹ (pH 9) para a blenda de 15% (m/v) de Ecovio®85/15PCL/CAF com solventes clorofórmio/DMF. Os mecanismos sugeridos na adsorção da TC envolvem difusão de partículas e a formação de complexos.

PALAVRAS-CHAVE: fibras eletrofiadas, polímero, antibiótico, tratamento de água.

ABSTRACT

The objective of the present work was to evaluate the experimental parameters (tension, needle distance to the collector, polymer concentration and blends ratio) in the formation of electrospun fibers using Ecovio® and PCL. In addition, tetracycline adsorption tests were performed using films with and without treated fishbone incorporated to polymeric solution. From electrospinning experiments, the presence of *beads* and little variation of fiber diameter were observed for different parameters used. Thus, the choice of parameters was also based on the qualitative analysis using Optical Microscopy and Scanning Electron Microscopy (SEM), which indicated *beads* formation and differences in the surface of the fibers according to the solvent used. The electrospinning process was performed using as parameters 1 mL h⁻¹ in the feed flow, applied voltage of 14 kV and distance of the needle to the collector target of 12 cm. By adsorption tests, it was found that pH exerted a strong influence on the adsorption of TC (100 mg L⁻¹), and for the films with and without CAF and for the isolated CAF, the alkaline pH was more efficient, with adsorption of 20,45 mg g⁻¹ (pH 10) and 19.23 mg g⁻¹ (pH 9) for CAF and 19.93 mg g⁻¹ (pH 9) for the blend of 15% (m/v) of Ecovio®85/15PCL/CAF with chloroform / DMF solvents. The mechanisms suggested in the adsorption of CT involve diffusion of particles and the formation of complexes.

KEYWORDS: electrospun fibers, polymer, antibiotic, water treatment.

INTRODUÇÃO

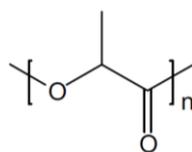
Segundo Niaounakis (2014), nos últimos anos o interesse na proteção do meio ambiente, não apenas usando produtos feitos a partir de fontes renováveis, mas também produtos que se degradam no meio ambiente, estão crescendo de forma acelerada.

Niaounakis (2014) declara que legislações estão surgindo em quase todos os países desenvolvidos com o intuito de reduzir o volume de desperdício de polímeros sólidos gerados todos os anos. Em particular, polímeros sintéticos biodegradáveis têm atraído atenção especial por permitirem melhor controle das propriedades físico-químicas (FUKUSHIMA et al., 2012).

A mistura de polímeros proporciona um meio mais rápido e econômico de alterar ou melhorar propriedades, eliminando o alto custo e o esforço exigido na investigação e desenvolvimento de novos polímeros como, por exemplo, biopolímeros (SAINI; ARORA; KUMAR, 2016).

Nampoothiri, Nair e John (2010) citam como exemplo poliésteres biodegradáveis desenvolvidos comercialmente: polihidroxialcanoatos (PHA), polihidroxibutirato (PHB), polihidroxivelerato (PHV), polibutileno succinato (PBS), polibutileno succinato adipato (PBSA), alifático-aromáticos copoliésteres (AAC), tereftalato de polietileno (PET), polimetileno adipato-tereftalato (PTMAT), ácido poliláctico (PLA), polibutileno adipato-tereftalato (PBAT) e policaprolactona (PCL).

O PLA (Figura 10) pertence à família dos poliésteres usualmente feitos de ácidos α -hidróxi e é considerado um material seguro pelo FDA – Food and Drugs Administration (AVÉROUS; BOQUILLON 2004; SAINI; ARORA; KUMA, 2016).



Poly(lactide) (PLA)

Figura 10 - Estrutura química do ácido poliláctico (PLA).

Fonte: Fukushima et al., 2012.

O PLA possui algumas limitações como, por exemplo, fraca resistência, de modo que as pesquisas estão centradas na obtenção de PLA com outros compostos biodegradáveis e não-biodegradáveis, e também por meio da composição com fibras, micro e nanopartículas (CASTRO-AGUIRE et al., 2016).

Ecoflex®, PLA ou poliésteres alifáticos biodegradáveis, como PCL (Policaprolactona) (BASF, 2013).

As aplicações de fibras poliméricas eletrofiadas contemplam diversos setores, como por exemplo, biomédico, liberação de fármaco no organismo, cicatrização de feridas, implantes, próteses, vasos sanguíneos, pele artificial, engenharia de tecidos, nanocatálise, imobilização de enzimas, geração de energia, meios filtrantes de alta eficiência, afinidade de membranas, biossensores, roupas de proteção, substratos de catalisadores e materiais adsorventes (SUBBIAH et al., 2005; BJARDWAJ; KUNDU, 2010; GARG; BOWLIN, 2011; SAINI; ARORA; KUMAR, 2016).

Há um interesse global na superação dos desafios presentes em transformar a eletrofição de uma tecnologia experimental em escala de laboratório para um processo de nível industrial com o intuito de gerar membranas de nanofibras para várias aplicações promissórias (AHMED; LALIA; HASHAIKEN, 2015).

Essa técnica é muito utilizada por ser simples e versátil e, atualmente, é um método bem estabelecido e eficaz para produzir nanofibras de modo contínuo. É considerada a técnica mais apropriada para a produção de nanofibras por ser de fácil manuseio e permitir controlar a estrutura e a morfologia das fibras, que podem ser densas, porosas, na forma de fitas e tubos ocos ou preenchidos (LEINDECKER; ALVES; BERGMANN, 2013).

Segundo Thompson et al. (2007), as propriedades das nanofibras podem variar, pois muitas variáveis podem influenciar o processo como, por exemplo, o polímero (tipo, massa molecular), solventes (tipo, pressão de vapor, difusão no ar), aditivos (surfactantes, sais), concentrações de polímero, as propriedades de solução (comportamento reológico, viscosidade, tensão superficial, condutividade elétrica e permissividade dielétrica), campo elétrico (força, geometria), taxa de alimentação da solução, diâmetro do orifício da agulha, distância da agulha ao coletor, e as condições ambientais (umidade relativa do ar, temperatura).

O objetivo deste trabalho é avaliar os parâmetros de eletrofição de Ecovio® e PCL, utilizando diferentes solventes, proporções de blenda e concentrações poliméricas. Após isso, o trabalho destina-se a avaliar a adsorção de TC em meio aquoso utilizando membranas eletrofiadas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os polímeros Ecovio® e PCL foram utilizados em diferentes condições experimentais no processo de eletrofiação para a produção de membranas que posteriormente foram empregadas como material adsorvente na remoção de cloridrato de tetraciclina (TC) em meio aquoso, com e sem a inserção de carvão de osso de tilápia modificado com HCl (CAF).

As membranas foram confeccionadas com e sem a incorporação do carvão à solução polimérica, reproduzindo os melhores parâmetros de eletrofiação encontrados nos ensaios preliminares.

As condições mais favoráveis foram escolhidas considerando o diâmetro das fibras e quantidade de *beads* encontrados.

A fim de avaliar as características das membranas, foram realizadas análises de MEV, TGA, DRX, DSC e FTIR.

Os ensaios de adsorção foram realizados em pH 5 e 9, visando permanecer próximo da faixa dos valores preconizados pela Portaria 2.914/11 do MS, a qual dispõe sobre a qualidade da água para consumo humano.

1. Preparação das soluções poliméricas

Neste trabalho foram utilizados os polímeros Ecovio® (104627 Da, BASF®) e PCL (65.000 g.mol⁻¹, Dupont®), os solventes DMF (N,N-Dimetilformamida, Neon), Tetrahidrofurano (THF – C₄H₈O 99% P.A, Neon), clorofórmio (CHCl₃ 99,8% P.A, Neon), e carvão modificado de osso de tilápia (CAF) na produção de membranas eletrofiadas.

Para determinar as melhores condições para obtenção das fibras, foram preparadas 12 soluções de 5 mL, em que foram variadas as concentrações das blendas, solventes, proporções dos polímeros na blenda e incorporação de 10% em massa do CAF.

As soluções foram preparadas utilizando os solventes (clorofórmio/DMF e THF/DMF) nas proporções de 85/15 (v/v), e os polímeros Ecovio® e PCL nas proporções de 85/15 e 75/25 (m/m), empregando a metodologia adaptada de Goes (2012). O CAF foi incorporado às soluções na concentração de 10% (m/m). A Tabela 7 apresenta as condições de preparo das soluções poliméricas.

Tabela 7 - Concentração de polímeros, solventes e CAF para o preparo de 5 mL de solução polimérica.

Amostra	Solventes %	Blenda (%)	Concentração polimérica (%)	Carvão (%)
	Solvente:Solvente (v:v)	Ecovio®:PCL (m:m)	Polímero:Solvente (m:v)	Polímero:Carvão (m:m)
1	Clorofórmio:DMF	85:15	15	10
2			15	
3			20	
4			20	
5	85:15	75:15	15	10
6			15	
7	THF:DMF	85:15	15	10
8			15	
9			20	
10			20	
11	85:15	75:15	15	10
12			15	

Inicialmente, a massa de Ecovio® foi misturada com o solvente (Clorofórmio ou THF) e deixada sob agitação magnética (Fisatom®) até a completa dissolução do polímero (GOES, 2012). Em seguida, o PCL foi adicionado à solução seguindo o mesmo procedimento. Posteriormente a dissolução do PCL, acrescentou-se o DMF para aumentar a condutividade elétrica da solução (TAN et al., 2005).

Toda a mistura foi deixada sob agitação constante por 24h, a fim de obter uma solução mais homogênea. Após esse período, o CAF foi incorporado e as soluções foram mantidas em agitação por mais 12h. Para que não ocorresse a evaporação dos solventes, as soluções foram preparadas em frascos de vidro com vedação hermética.

2. Determinação dos parâmetros de eletrofição

Com o objetivo de analisar os fatores que influenciam na formação das fibras eletrofiadas, foram variados os parâmetros de distância da agulha ao alvo coletor, tensão aplicada e a vazão de alimentação (Tabela 8).

Tabela 8 - Parâmetros utilizados no processo de eletrofição.

Parâmetro	Varição
Distância entre agulha e alvo coletor (cm)	12 e 15
Tensão aplicada (kV)	14, 18 e 22
Alimentação de polímero (mL/h)	0,5 e 1

Em cada ensaio, seringas contendo solução polimérica foram alocadas à bomba de infusão. Um dos terminais da fonte de tensão foi conectado diretamente à placa metálica de aço inoxidável, outro aterrado à placa, enquanto o último terminal foi conectado à agulha da seringa (diâmetro de 0,70 mm).

Durante o processo de eletrofiação, lâminas microscópicas foram acopladas à placa metálica e substituídas cada 2 minutos em variação de parâmetros, para posterior análise das fibras em microscópio óptico. Os experimentos foram realizados em temperatura média de 22 a 25°C e umidade do ar entre 45 a 55% URA.

3. Caracterização das fibras

Após o processo de eletrofiação, os melhores resultados foram escolhidos analisando-se as características das fibras formadas nas lâminas por meio de microscópio óptico Olympus CX-31, com câmera Olympus CS-30 acoplada. As imagens das fibras foram capturadas utilizando o cellSens Software, e os diâmetros das fibras foram analisados por meio do software Quantikov. Para os melhores resultados, foram produzidas membranas com e sem incorporação de CA.

3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos materiais foi obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando-se um aparelho Tescan® (Vega 3), com tensão de 20 kV. As amostras foram colocadas sobre a superfície do suporte com fita de carbono dupla face e, em seguida, metalizadas com uma fina camada de ouro utilizando um metalizador Denton.

3.2. Difractometria de Raios-X (DRX)

O grau de cristalinidade foi obtido pela difração de raios-X utilizando um difratômetro Bruker®, com difração em ângulo 2θ , variando de 7° a 80°, usando radiação $\text{CuK}\alpha$ de $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$.

3.3. Análise termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica dos filmes foi verificada por meio de analisador térmico (Perkin Elmer STA 6000) com célula cerâmica. As condições experimentais utilizadas para 6 mg de cada amostra foram: atmosfera dinâmica de Nitrogênio com vazão de 50

mL min⁻¹, razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e intervalo de temperatura de 30 a 750 °C.

3.4. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As propriedades térmicas de 6 mg de cada amostra foram investigadas utilizando analisador térmico (Shimadzu DSC-60) com atmosfera dinâmica de N₂ com vazão de 50 mL min⁻¹, razão de aquecimento de 10°C min⁻¹, variando a temperatura de 30 °C a 190 °C.

Os pontos de fusão, cristalização e os calores envolvidos nos processos foram obtidos por meio do software TA-60WS.

3.5. Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os materiais foram analisados por espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), com de 600 a 4000 cm⁻¹, utilizando-se o módulo de Refletância Total Atenuada (ATR).

4. Ensaio adsorptivos

Para determinar a eficiência da remoção de TC pelas membranas com e sem CAF, ensaios adsorptivos foram realizados em pH 5 e 9. A solução de TC foi preparada na concentração de 100 mg L⁻¹ e o pH ajustado para 5 e 9 utilizando soluções de NaOH e HCl (0,1 M). O experimento foi conduzido colocando-se 25 mg de filme polimérico em contato com 50 mL de solução de TC (LAKHDHAR; MANGIN; CHABOT, 2015).

Os testes foram conduzidos em triplicata e com soluções controle. Os Erlenmeyers foram colocados na incubadora shaker (TE-421 Tecnal®) com agitação de 100 rpm e temperatura de 25 ± 2°C pelo período de 24h.

Após o período de agitação, as soluções foram centrifugadas em centrífuga (Spinlab®) a 5000 rpm durante 5 minutos e, posteriormente, o pH foi medido utilizando o medidor de pH B10 Marte®

A quantidade adsorvida foi determinada por meio da leitura da absorbância em UV-vis (Shimadzu UV Espectrophotometer). Uma curva de calibração foi construída a partir da solução inicial de tetraciclina, com comprimento de onda de 275 nm.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

1. Eletrofiação

A seleção do melhores resultados da eletrofiação de Ecovio®/PCL e Ecovio®/PCL/CAF concentrou-se na menor presença de *beads* (Figura 13) e menores diâmetros das fibras formadas (Tabelas 9 e 10).

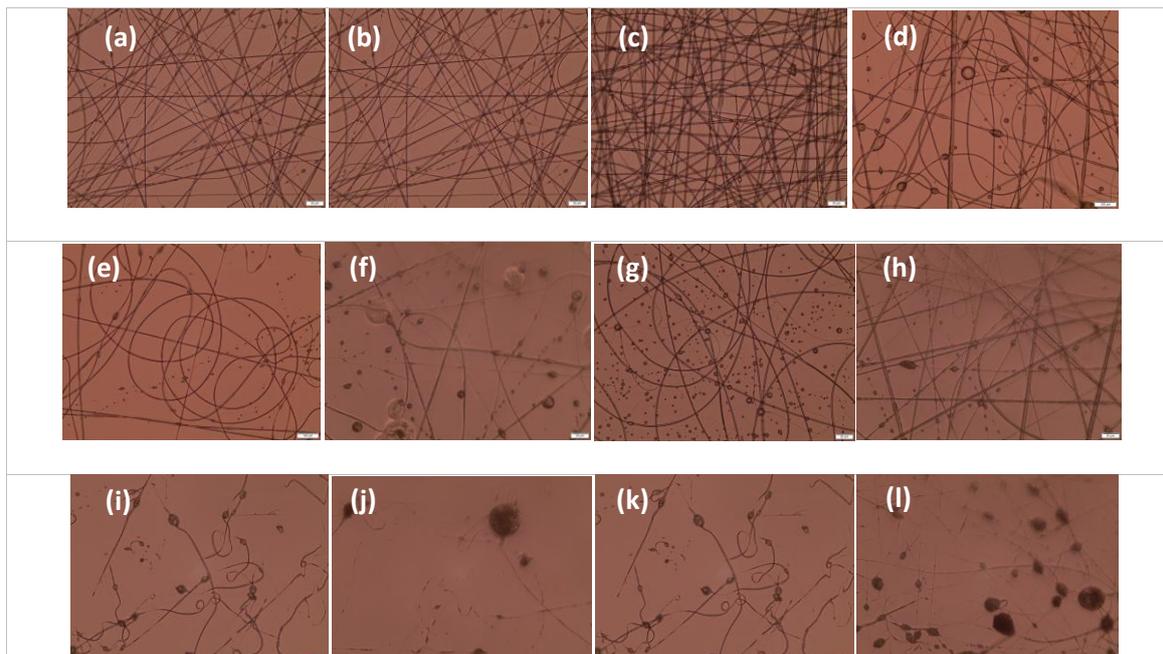


Figura 13 - Fibras eletrofiadas (1 mL/h, $d = 12$ cm e d.d.p = 14 kV). (a) 15% Ecovio®85/PCL15 e (b) 15% Ecovio®85/PCL15/CAF, com clorofórmio. (c) 20% Ecovio®85/PCL15 e (d) 20% Ecovio®85/PCL15/CAF, com clorofórmio. (e) 15% Ecovio®75/PCL25 e (f) 15% Ecovio®75/PCL25/CAF, com clorofórmio. (g) 15% Ecovio®85/PCL15 e (h) 15% Ecovio®85/PCL15/CAF, com THF. (i) 20% Ecovio®85/PCL15 e (j) 20% Ecovio®85/PCL15/CAF, com THF. (k) 15% Ecovio®75/PCL25 e (l) 15% Ecovio®75/PCL25/CAF, com THF.

De acordo com a Figura 5 nota-se que para os parâmetros utilizados, houve a formação de fibras e *beads*. A Tabela 3 apresenta os diâmetros das fibras da concentração de 15% (m/v) e a Tabela 4 de 20% (m/v), obtidos a partir da variação de parâmetros experimentais (vazão de alimentação, distância da agulha ao alvo coletor e tensão aplicada) e de soluções poliméricas.

Ao analisar as fibras (Tabela 9 e 10), nota-se que a incorporação de carvão diminuiu de forma pouco significativa o diâmetro das fibras formadas e que para ambos os solventes o diâmetro das fibras obteve valores aproximados. As vazões de alimentação também não apresentaram grandes variações quanto ao diâmetro de fibras e formação de *beads*.

Tabela 9 - Diâmetro de fibras obtido por eletrofiação da solução de 15% m/v, variando a proporção de blenda Ecovio®/PCL, concentrações poliméricas, incorporação de carvão e parâmetros de eletrofiação (vazão, distância da agulha ao alvo coletor e tensão aplicada).

Blenda 15 %							
Proporção	Distância	Vazão	Solvente	CA	Tensão aplicada		
					14 kV	18 kV	22 kV
Ecovio/PCL (85/15 m/m)	12 cm	0,5 (mL h ⁻¹)	Clorof		1,22 ± 0,19 µm	1,13 ± 0,20 µm	1,11 ± 0,15 µm
			THF		1,23 ± 0,19 µm	1,21 ± 0,28 µm	1,08 ± 0,14 µm
			Clorof	10%	0,97 ± 0,20 µm	1 ± 0,12 µm	0,99 ± 0,15 µm
		THF	10%	1,20 ± 0,11 µm	1,19 ± 0,11 µm	1,02 ± 0,11 µm	
		THF		1,24 ± 0,15 µm	1,14 ± 0,10 µm	1,15 ± 0,12 µm	
		THF		1,11 ± 0,21 µm	1,20 ± 0,17 µm	1,02 ± 0,12 µm	
	15 cm	0,5 (mL h ⁻¹)	Clorof		0,99 ± 0,17 µm	1,09 ± 0,17 µm	1,13 ± 0,19 µm
			THF		1,13 ± 0,27 µm	1,02 ± 0,17 µm	1,17 ± 0,22 µm
			Clorof	10%	0,98 ± 0,20 µm	0,99 ± 0,10 µm	0,98 ± 0,19 µm
		THF	10%	1,10 ± 0,15 µm	1 ± 0,18 µm	1,13 ± 0,18 µm	
		THF		1,01 ± 0,23 µm	1,11 ± 0,20 µm	1,13 ± 0,25 µm	
		THF		1,13 ± 0,27 µm	1,02 ± 0,17 µm	1,17 ± 0,22 µm	
Ecovio/PCL (75/25 m/m)	12 cm	0,5 (mL h ⁻¹)	Clorof		1,08 ± 0,14 µm	1,09 ± 0,20 µm	1,02 ± 0,15 µm
			THF		0,96 ± 0,13 µm	1,08 ± 0,20 µm	1,01 ± 0,15 µm
			Clorof	10%	1,02 ± 0,12 µm	1,07 ± 0,12 µm	1,01 ± 0,11 µm
		THF	10%	0,97 ± 0,12 µm	1,03 ± 0,12 µm	1 ± 0,19 µm	
		THF		1,12 ± 0,23 µm	1,13 ± 0,20 µm	1,09 ± 0,15 µm	
		THF		0,97 ± 0,17 µm	1,05 ± 0,24 µm	1,04 ± 0,12 µm	
	15 cm	0,5 (mL h ⁻¹)	Clorof	10%	1,09 ± 0,25 µm	1,10 ± 0,24 µm	1,08 ± 0,22 µm
			THF	10%	0,98 ± 0,15 µm	1,01 ± 0,17 µm	1,03 ± 0,13 µm
			THF		1,06 ± 0,20 µm	1,09 ± 0,15 µm	1,09 ± 0,12 µm
		THF		0,99 ± 0,19 µm	1,09 ± 0,17 µm	1,17 ± 0,29 µm	
		Clorof	10%	1,01 ± 0,13 µm	1,05 ± 0,13 µm	1,05 ± 0,25 µm	
		THF	10%	1 ± 0,26 µm	1,02 ± 0,22 µm	1,16 ± 0,12 µm	
1 (mL h ⁻¹)	THF		1,09 ± 0,21 µm	1,13 ± 0,10 µm	1,08 ± 0,22 µm		
	THF		1,04 ± 0,15 µm	0,98 ± 0,19 µm	1,07 ± 0,21 µm		
	Clorof	10%	1,08 ± 0,17 µm	1,11 ± 0,18 µm	1,07 ± 0,18 µm		
	THF	10%	1,01 ± 0,09 µm	1,01 ± 0,10 µm	1,04 ± 0,14 µm		

Tabela 10 - Diâmetro de fibras obtido por eletrofiação da solução de 20% m/v, variando a proporção de blenda Ecovio®/PCL, concentrações poliméricas, incorporação de carvão e parâmetros de eletrofiação (vazão, distância da agulha ao alvo coletor e tensão aplicada).

Blenda 20 %							
Proporção	Distância	Vazão	Solvente	CA	Tensão aplicada		
					14 kV	18 kV	22 kV
Ecovio/PCL (85/15)	12 cm	0,5 (mL h ⁻¹)	Clorof		1,15 ± 0,20 µm	1,18 ± 0,14 µm	1,26 ± 0,17 µm
			THF		0,96 ± 0,17 µm	0,86 ± 0,14 µm	0,89 ± 0,13 µm
			Clorof	10%	1,05 ± 0,22 µm	1,9 ± 0,20 µm	1,20 ± 0,20 µm
		THF	10%	0,94 ± 0,12 µm	0,85 ± 0,16 µm	0,85 ± 0,10 µm	
		1 (mL h ⁻¹)	Clorof		1,17 ± 0,13 µm	1,20 ± 0,14 µm	1,28 ± 0,10 µm
			THF		1 ± 0,10 µm	1,08 ± 0,25 µm	0,90 ± 0,09 µm
	Clorof		10%	1,09 ± 0,15 µm	1,12 ± 0,15 µm	1,19 ± 0,15 µm	
	15 cm	0,5 (mL h ⁻¹)	Clorof		1,16 ± 0,20	1,34 ± 0,28 µm	1,20 ± 0,18 µm
			THF		0,92 ± 0,20 µm	0,90 ± 0,22 µm	0,87 ± 0,19 µm
			Clorof	10%	1,02 ± 0,12 µm	1,22 ± 0,12 µm	1,13 ± 0,10 µm
		THF	10%	0,96 ± 0,19 µm	0,92 ± 0,18 µm	0,88 ± 0,08 µm	
		1 (mL h ⁻¹)	Clorof		1,20 ± 0,13	1,33 ± 0,20 µm	1,22 ± 0,11 µm
THF				1,20 ± 0,18 µm	1,05 ± 0,17 µm	1 ± 0,19 µm	
Clorof	10%		1,1 ± 0,13 µm	1,20 ± 0,16 µm	1,17 ± 0,16 µm		
THF	10%	1,18 ± 0,10 µm	1,01 ± 0,10 µm	1,01 ± 0,26 µm			
Ecovio/PCL (75/25)	12 cm	0,5 (mL h ⁻¹)	Clorof		1,18 ± 0,17 µm	1,12 ± 0,18 µm	1,10 ± 0,18 µm
			THF		1,13 ± 0,26 µm	1,17 ± 0,24 µm	1,17 ± 0,31 µm
			Clorof	10%	1,16 ± 0,22 µm	1,11 ± 0,29 µm	1,08 ± 0,21 µm
		THF	10%	1,10 ± 0,20 µm	1,12 ± 0,20 µm	1,11 ± 0,29 µm	
		1 (mL h ⁻¹)	Clorof		1,19 ± 0,21 µm	1,14 ± 0,16 µm	1,14 ± 0,11 µm
			THF		1,11 ± 0,28 µm	1,06 ± 0,18 µm	1,15 ± 0,16 µm
	Clorof		10%	1,17 ± 0,12 µm	1,13 ± 0,12 µm	1,12 ± 0,15 µm	
	THF	10%	1,09 ± 0,15 µm	1,03 ± 0,11 µm	1,03 ± 0,18 µm		
	15 cm	0,5 (mL h ⁻¹)	Clorof		1,20 ± 0,13 µm	1,14 ± 0,14 µm	1,14 ± 0,13 µm
			THF		1,11 ± 0,22 µm	1 ± 0,21 µm	1,17 ± 0,21 µm
			Clorof	10%	1,15 ± 0,23 µm	1,11 ± 0,26 µm	1,10 ± 0,10 µm
		THF	10%	1,13 ± 0,09 µm	0,98 ± 0,09 µm	0,98 ± 0,10 µm	
1 (mL h ⁻¹)		Clorof		1,22 ± 0,16 µm	1,16 ± 0,12 µm	1,14 ± 0,19 µm	
		THF		1,11 ± 0,13 µm	1,08 ± 0,12 µm	1,05 ± 0,17 µm	
	Clorof	10%	1,20 ± 0,11 µm	1,13 ± 0,11 µm	1,11 ± 0,18 µm		
THF	10%	1,10 ± 0,14 µm	1,03 ± 0,14 µm	1,03 ± 0,14 µm			

Os resultados que mais se aproximaram do objetivo proposto por este trabalho (menor diâmetro e número de *beads* e fibras contínuas e uniformes) foram realizados com vazão de alimentação de 1 mL h⁻¹, distância da agulha ao alvo coletor de 12 cm e tensão aplicada de 14 kV.

Após selecionar os parâmetros de eletrofiação e soluções poliméricas, 10 filmes eletrofiados foram confeccionados conforme as seguintes condições (Tabela 11).

Tabela 11 - Características dos filmes eletrofiados com diferentes concentrações poliméricas, proporções de blenda, incorporação de carvão e solventes.

Filme	Concentração polimérica (m/v)	Proporção de blenda Ecovio®/PCL (m/m)	% CAF (m/m)	Solvente 85/15 (v/v)
1	15%	85/15		Clorofórmio/DMF
2	15%	85/15	10%	Clorofórmio/DMF
3	20%	85/15		Clorofórmio/DMF
4	20%	85/15	10%	Clorofórmio/DMF
5	15%	75/25		Clorofórmio/DMF
6	15%	75/25	10%	Clorofórmio/DMF
7	15%	85/15		THF/DMF
8	15%	85/15	10%	THF/DMF
9	15%	75/25		THF/DMF
10	15%	75/25	10%	THF/DMF

A confecção dos filmes com THF na concentração de 20% e proporção de 85:15 (Ecovio®/PCL m/m) não foi possível devido a alta viscosidade da solução. A viscosidade elevada juntamente com a volatilidade do solvente não permitiu a ejeção do jato polimérico, causando a solidificação do polímero na ponta da agulha sem atingir a placa coletora. Por meio da microscopia óptica, também notou-se a presença de gotas pulverizadas e baixa formação de fibras apresentadas anteriormente (Figura 11c e 11d).

Os autores Casasola et al. (2014) relataram resultados similares na eletrofiação de soluções de PLA dissolvido em THF. As fibras não foram produzidas de forma contínua, o que pode estar relacionado à alta tensão superficial e menor constante dielétrica característicos do solvente.

Na eletrofiação, as cargas da solução polimérica devem ser altas o suficiente para vencer a tensão superficial da solução. Com a redução da tensão superficial, fibras podem ser obtidas sem *beads*. Geralmente, a alta tensão superficial de uma solução inibe o processo de eletrofiação por causa da instabilidade dos jatos e a geração de gotas pulverizadas (BHARDWAJ, KUNDU, 2010).

Em relação à formação de beads verificou-se por meio de análise qualitativa que a variação da distância, tensão e vazão de alimentação apresentaram condições similares para esse parâmetro. Dessa forma, em vista de otimizar o tempo do processo de eletrofiação, a vazão de alimentação de 1 mL h⁻¹ foi escolhida, juntamente com a seleção da menor tensão (14 kV).

2. Caracterização das fibras

2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As diferentes condições de concentrações poliméricas, proporções de blenda e solventes, juntamente com os parâmetros de eletrofição influenciaram na formação de *beads* e aspectos da superfície das fibras.

De acordo com as imagens de MEV é possível notar que as fibras de Ecovio®/PCL (75/25 m/m) produzidas na concentração de 15% (m/v) com clorofórmio/DMF (Figura 14a e 14b) apresentam menos rugosidades em relação as fibras com THF/DMF eletrofiadas nas mesmas condições (Figura 14c e 14d).

A incorporação do carvão à solução polimérica também resultou na geração de grânulos maiores e em maior quantidade (Figura 14b e 14d). As mesmas características foram observadas para outras soluções utilizadas neste experimento.

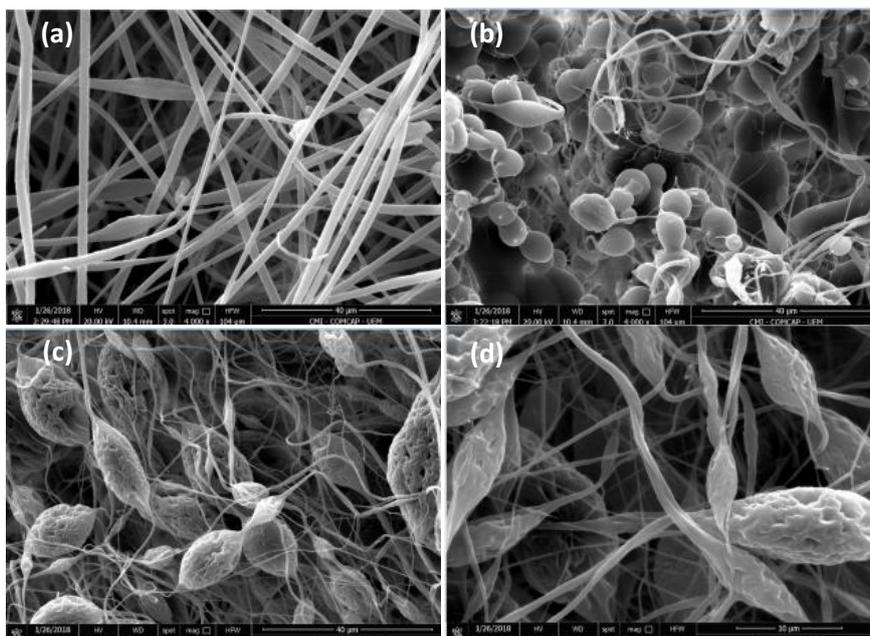


Figura 14 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com aumento de 4000x. (a) 15% (m/v) com clorofórmio/DMF e blenda Ecovio®/PCL (75/25 m/m). (b) 15% (m/v) com clorofórmio/DMF e blenda Ecovio®/PCL (75/25 m/m) e CAF. (c) 15% (m/v) com THF/DMF e blenda Ecovio®/PCL (75/25 m/m). (d) 15% (m/v) com THF/DMF e blenda Ecovio®/PCL (75/25 m/m) e CAF.

Os pesquisadores Konstantinos et al. (2015) avaliaram as características de filmes poliméricos fabricados com PCL e os solventes clorofórmio e THF. Os autores citados constataram que o clorofórmio resultou em fibras com superfície lisa, mas desigual, com fissuras visíveis em alguns locais. Já as fibras com THF resultaram em superfície mais áspera. Tal fato foi relacionado com a condutividade elétrica das

soluções, já que a constante dielétrica do THF ($\epsilon = 7,6$) e do clorofórmio ($\epsilon = 4,8$) são menores que o DMF ($\epsilon = 38,3$).

A presença de gotas pulverizadas nas fibras também foi observada por Casasola et al. (2014) na eletrofição de PLA/clorofórmio e PLA/DMF. A baixa constante dielétrica do clorofórmio (4,8) foi apontada como a possível causa pelo aparecimento de “gotículas”. Segundo Bhardwaj e Kundu (2010) a condutividade elétrica da solução reflete na densidade de cargas e no nível de alongamento do jato por uma força elétrica. Portanto, sob a mesma tensão e distância, a solução com alta condutividade elétrica pode causar maior alongamento por toda a extensão do jato e também fibras eletrofiadas com menor diâmetro (TAN et al., 2005).

Casasola et al. (2014) relatam que apesar de apresentar maior constante dielétrica, o DMF (38,3) possui ponto de ebulição mais alto (153 °C) que o clorofórmio (61,6°C). Quando um solvente de baixa volatilidade é usado, a evaporação não acontece rapidamente e fibras úmidas e com *beads* são formadas (AHMED; LALIA; HASHAIKEN, 2015).

O possível mecanismo de formação de poros foi sugerido por Huang e Thomas (2018). Durante o processo de extração de PLA em clorofórmio em um ambiente úmido (em torno de 55% URA), as moléculas voláteis do solvente evaporam, levando a um efeito de resfriamento que faz com que o vapor d'água se condense na superfície da fibra, formando gotículas de água. As gotículas de água se estabilizam e aparecem na superfície da fibra devido à hidrofobicidade do PLA e a imiscibilidade do clorofórmio em água. A porosidade é formada quando as gotículas evaporam.

Outro mecanismo proposto por Huang e Thomas (2018) é a separação de fase induzida por vapor, onde um solvente miscível em água (como DMF) com alto ponto de ebulição em um ambiente úmido é eletrofiado. Devido ao fato de o vapor d'água ser miscível com o solvente, as moléculas de água penetram nos jatos das fibras, levando à separação das fases e a uma estrutura porosa.

2.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Difractometria de Raio-X (DRX)

O PLA é um polímero com ponto de fusão (T_F) $\approx 151,3^\circ\text{C}$ e cristalização (T_C) em torno de 60°C , enquanto o PBAT tem $T_F \approx 100$ a 120°C . PCL é um poliéster semicristalino, com T_F de 56°C e T_C de -60°C e 31°C (NAIR; LAURENCIN, 2007). O comportamento térmico das amostras foi analisado por DSC na faixa de 30 a 190°C .

A cristalinidade é um fator importante ao se trabalhar com polímeros biodegradáveis. O PLA e o PCL são polímeros semicristalinos, onde a cristalinidade

predomina no interior do polímero, apresentando uma estrutura mais ordenada e degradação mais lenta que os polímeros amorfos. A eletrofiação afeta a cristalinidade dependendo da composição do polímero, peso molecular, grau de cristalinidade e solventes utilizados. Não existe regra geral e os casos devem ser investigados um a um (PISANI et al., 2018).

A Tabela 12 apresenta os calores de fusão e cristalização das amostras. Dois pontos de fusão definidos foram identificados nos picos 1 e 3, referentes a fusão do PBAT e PLA, respectivamente. Os picos 1 e 2 pertencem às fusões dos dois diferentes monômeros constituintes do co-polímero PBAT, sendo que o pico 1 (≈ 60 °C) resulta da fusão do monômero alifático (polibutileno adipato) e o pico 2 (≈ 120 °C) do monômero aromático (polibutileno tereftalato) (AVÉROUS; LE DIGABEL, 2006).

A primeira T_F do PBAT é próxima da T_F do PCL e da T_c do PLA, sobrepondo os efeitos das blendas. O mesmo efeito foi relatado por Patrício e Bártolo (2013) ao realizarem análises térmicas em blendas de PCL/PLA. Os autores citados sugerem que os polímeros são imiscíveis, já que possuem pontos de fusão diferentes (PCL ≈ 56 °C e PLA ≈ 150 °C) e que a T_c de PLA foi sobreposta pela T_F do PCL.

López-Rodríguez et al. (2006) relataram curvas de DSC na blenda de PLA/PCL, com um salto de calor em torno de 60°C atribuído à sobreposição da transição vítrea do PLA e ao pico de fusão de PCL, e um pico de fusão em torno de 180°C que pode ser atribuído à fusão da fase cristalina do PLA. A blenda também apresentou dois picos exotérmicos, sendo o primeiro pico a 100°C referente à cristalização do PLA, e o segundo pico logo antes do ponto de fusão. Esse evento pode ser explicado pela possibilidade de recristalização dos cristais polilático de perfeição inferior em α cristais de perfeição mais elevada (LÓPEZ-RODRÍGUEZ; A. LÓPEZ-ARRAIZA, MEAURIO; SARASUA, 2006). O mesmo fenômeno foi observado no presente estudo (Figura 15).

O PCL é mais cristalino enquanto o PLA é praticamente amorfo ou ligeiramente cristalino. A cristalinidade elevada geralmente leva à uma baixa intensidade de transição vítrea devido a pequena fração da fase amorfa, e à mobilidade dificultada dos segmentos amorfos próximos das estruturas cristalinas (URQUIJO, GUERRICA-ECHEVARRIA, EGUIAZABAL, 2015).

Tabela 12 - Pontos de fusão e cristalização e calor de fusão e cristalização das amostras de filmes de Ecovio®/PCL e Ecovio®/PCL/CAF preparados com clorofórmio/DMF e THF/DMF.

Amostra	Pico 1		Pico 2		Pico 3		Pico 4		Pico 5		Pico 6		Pico 7	
	T _{Fusão} (°C)	Calor (J/g)	T _{Cristalização} (°C)	Calor (J/g)	T _{Cristalização} (°C)	Calor (J/g)	T _{Cristalização} (°C)	Calor (J/g)						
1	58,72	10,25	126,74	6,18	154,03	11,43			90,47	-7,95	92,67	-4,05	36,85	-3,54
2	59,51	11,03	127,61	6,05	154,26	7,34			95,33	-5,66	90,03	-7,15	36,78	-3,55
3	59,35	16,07	127,48	3,11	154,93	5,92			88,04	-7,53	87,85	-17,89	37,65	-5,14
4	59,23	12,52	126,61	4,87	154,82	6,36			95,88	-4,53	88,62	-7,04	38,14	-3,67
5	59,39	11,39	124,28	4,51	154,06	7,19			89,60	-7,51	115,69	-1,87	37,16	-5,82
6	59,67	18,41	126,48	6,17	154,69	7,81			94,95	-6,17	89,69	-12,76	39,58	-5,23
7	59,93	11,91			153,92	3,95	161,81	0,12	87,73	-3,34	89,84	-4,83	36,15	-6,02
8	60,10	12,16			152,60	2,97	161,26	0,96	90,32	-2,63	87,84	-7,74	36,26	-3,17
9	59,82	24,69			153,31	0,93	160,37	0,59	86,36	-2,96	85,54	-18,23	43,48	-10,36
10	59,73	20,92			153,73	5,22	162,42	0,09	90,76	-3,83	88,38	-4,98	42,27	-11,46

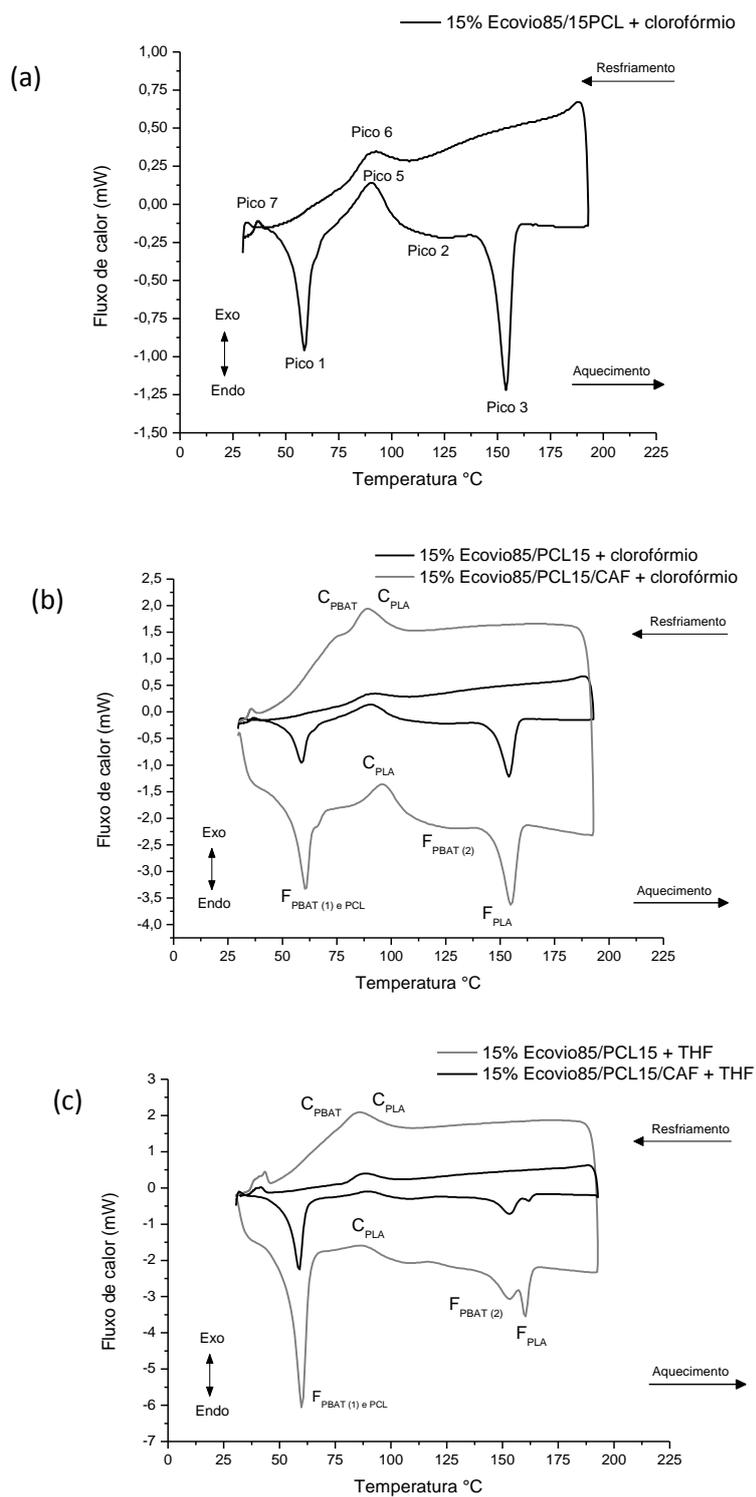


Figura 15 - Análise de DSC. (a) 15% Ecovio®85/PCL15. (b) 15% Ecovio®85/PCL15 com e sem CAF, com clorofórmio. (c) 15% Ecovio®85/PCL15 com e sem CAF, com THF.

A cristalinidade (Tabela 13) das membranas foi calculada por meio da equação $X_{\%} = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_o} \times 100$, onde ΔH_m é a entalpia de fusão, ΔH_c é a entalpia de cristalização e ΔH_o é a entalpia de fusão teórica da amostra 100% cristalina, que assume os valores para PLA $\Delta H_m^o = 93 \text{ J g}^{-1}$, PBAT $\Delta H_m^o = 114 \text{ J g}^{-1}$ e PCL $\Delta H_m^o = 139,5$ (THONGSONG; KULSETTHANCHALEE; THREEPOP NATKUL, 2017; PEREIRA; MORALES, 2014; GOES, 2012).

Tabela 13 - Porcentagem de cristalinidade calculada para os quatro picos referentes às blendas poliméricas de Ecovio®/PCL e Ecovio®/PCL/CAF preparados com clorofórmio/DMF e THF/DMF.

Amostra	Cristalinidade 1X _c (%)		Cristalinidade 2X _c (%)	Cristalinidade 3X _c (%)	Cristalinidade 4X _c (%)	
	PCL	PBAT	PBAT	PLA	PLA	PBAT
1	9,88	12,54	8,973	16,65		
2	10,45	15,94	11,57	15,58		
3	15,20	29,78	18,42	25,6		
4	11,60	17,15	10,44	14,41		
5	12,33	11,63	5,59	9,74		
6	16,94	27,34	16,60	22,12		
7	12,85	14,68		9,44	5,32	4,34
8	13,45	17,45		11,52	9,35	7,63
9	30,75	37,64		20,6	20,24	16,51
10	28,4	22,71		10,97	5,45	4,45

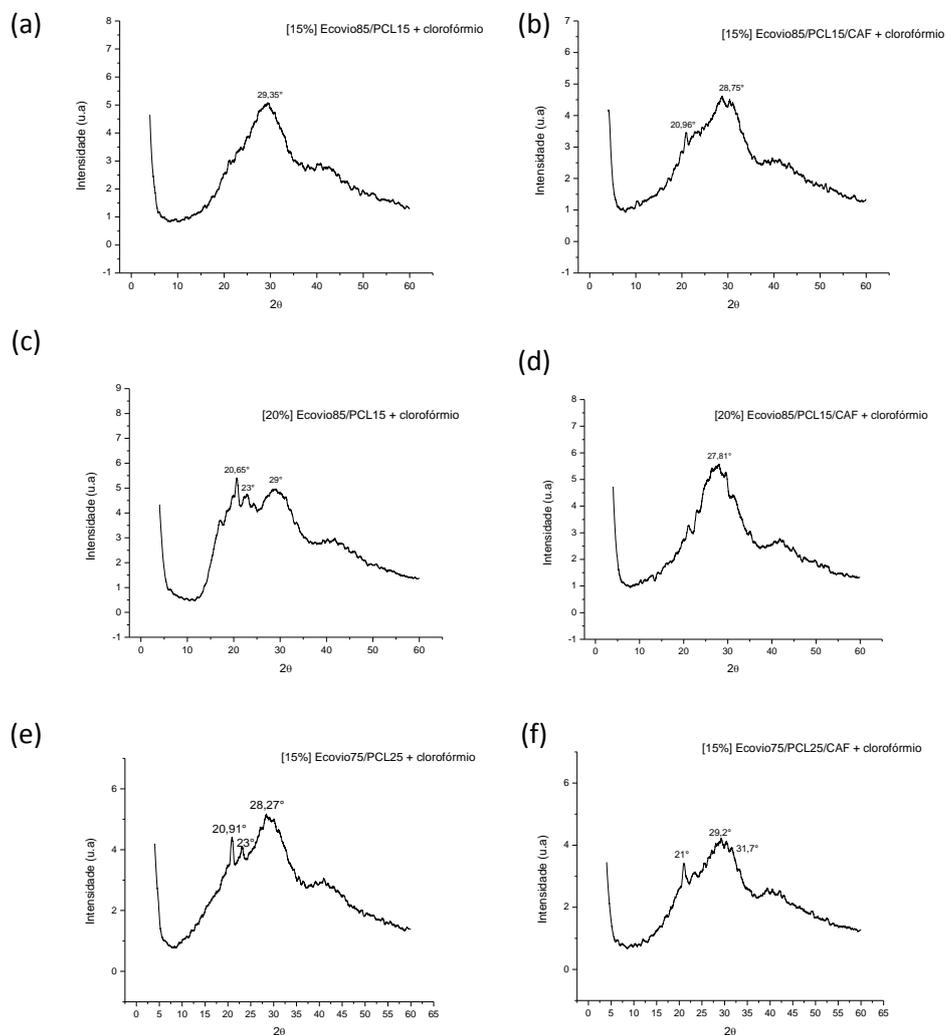
Na eletrofiação, a rápida solidificação do polímero ocorre pela rápida evaporação do solvente. Por este motivo, as propriedades e interações entre polímeros e solventes são fatores importantes na cristalinidade e orientação das fibras eletrofiadas. Como as cadeias moleculares não têm tempo suficiente para formar uma estrutura cristalina durante a eletrofiação, o desenvolvimento da cristalinidade sob uma rápida solidificação é impactada. Essa condição afeta particularmente polímeros flexíveis com baixas T_c, os quais tem mais mobilidade em suas temperaturas durante o processo e cristalizam em um tempo mais curto que um polímero rígido com T_c alta. Fibras eletrofiadas também apresentam certo nível de alinhamento nas cadeias, ocasionando a cristalização em temperaturas mais baixas. Dessa forma a cristalização do PCL (T_c ≈ -60 °C e 30°C) pode ser facilitada pelo estiramento da cadeia durante a formação das fibras eletrofiadas (OLIVEIRA et al., 2013).

De acordo com a Tabela 13 é possível verificar que a incorporação de CAF aumentou a cristalinidade de algumas amostras. Contudo, para a concentração de 20% (m/v) na proporção de Ecovio®85/PCL15 (m/m) com clorofórmio (amostra 4) e concentração de 15% (m/v) na proporção de Ecovio®75/PCL25 (m/m) com THF (amostra 10) houve a diminuição da cristalinidade. A concentração mais alta (20%

m/v) na amostra 4 possivelmente está relacionada com o grau de a tensão superficial da solução, causando a diminuição da cristalinidade

Para a proporção de Ecovio®75/PCL25 (m/m) houve o aumento da cristalinidade das amostras com THF (9 e 10) em relação às amostras com clorofórmio (5 e 6), decorrente das interações entre os polímeros e os diferentes solventes.

Os espectros de DRX (Figura 16) indicam caráter predominantemente amorfo característico dos polímeros. Os filmes com e sem CAF incorporado apresentaram picos de difração em $2\theta \approx 16,7$ (amostra 6, 8 e 9), $2\theta \approx 20,65$ (3, 5, 9 e 10), $2\theta \approx 21,3$ (amostra 8), $2\theta \approx 23,3$ (amostra 8, 9 e 10) e $2\theta \approx 28,7$ (amostra 10).



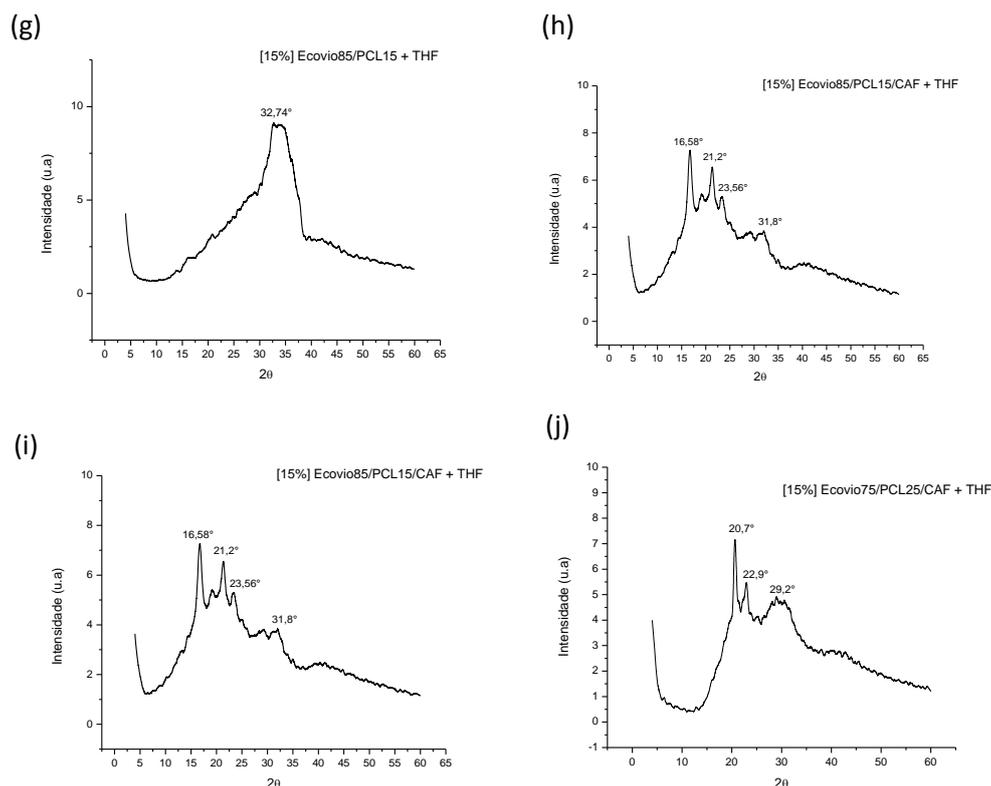


Figura 16 – Difratomia de Raios X (DRX). (a) 15% Ecovio®85/PCL15 e (b) 15% Ecovio®85/PCL15/CAF, com clorofórmio. (c) 20% Ecovio®85/PCL15 e (d) 20% Ecovio®85/PCL15/CAF, com clorofórmio. (e) 15% Ecovio®75/PCL25 e (f) 15% Ecovio®75/PCL25/CAF, com clorofórmio. (g) 15% Ecovio®85/PCL15 e (h) 15% Ecovio®85/PCL15/CAF, com THF. (i) 15% Ecovio®75/PCL25 e (j) 15% Ecovio®75/PCL25/CAF, com THF.

A literatura reporta picos de DRX característicos de HAp torno de $2\theta \approx 31,7^\circ$ e do PCL em $2\theta \approx 21$ e 23° . Para a blenda PBAT/PLA estudos relataram picos próximos de $2\theta \approx 17,7^\circ$, $20,6^\circ$, $23,5^\circ$ e $25,3^\circ$. Esses picos são característicos da fase cristalina do PBAT na blenda PBAT/PLA. O PLA em cristalinidade considerável apresenta pico de $2\theta \approx 16,8^\circ$ (LEE et al., 2003; CHIVRAK et al., 2006; CARRASCO et al., 2010). A presença de picos de HAp proveniente do CAF apresentou-se de forma sutil nas amostras 6 e 8.

O pico de difração em $2\theta \approx 16,7$ indica que o PBAT influencia na estrutura da fase cristalina do PLA. Esse comportamento foi confirmado pela análise de DSC apresentado anteriormente. Tais dados corroboram com os valores obtidos no cálculo de cristalinidade (Tabela 13), pois nota-se que ao surgirem picos mais definidos, ocorre um aumento da cristalinidade.

2.2. Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi conduzida para estudar a estabilidade térmica dos filmes eletrofiados. As blendas com e sem CAF apresentaram 2 eventos principais de perda de massa em torno de 280°C e 420°C (Figura 17). A incorporação de CAF às blendas resultou em um aumento na temperatura de degradação para todos os filmes, com exceção da amostra 7 (Figura 17a e 17b.).

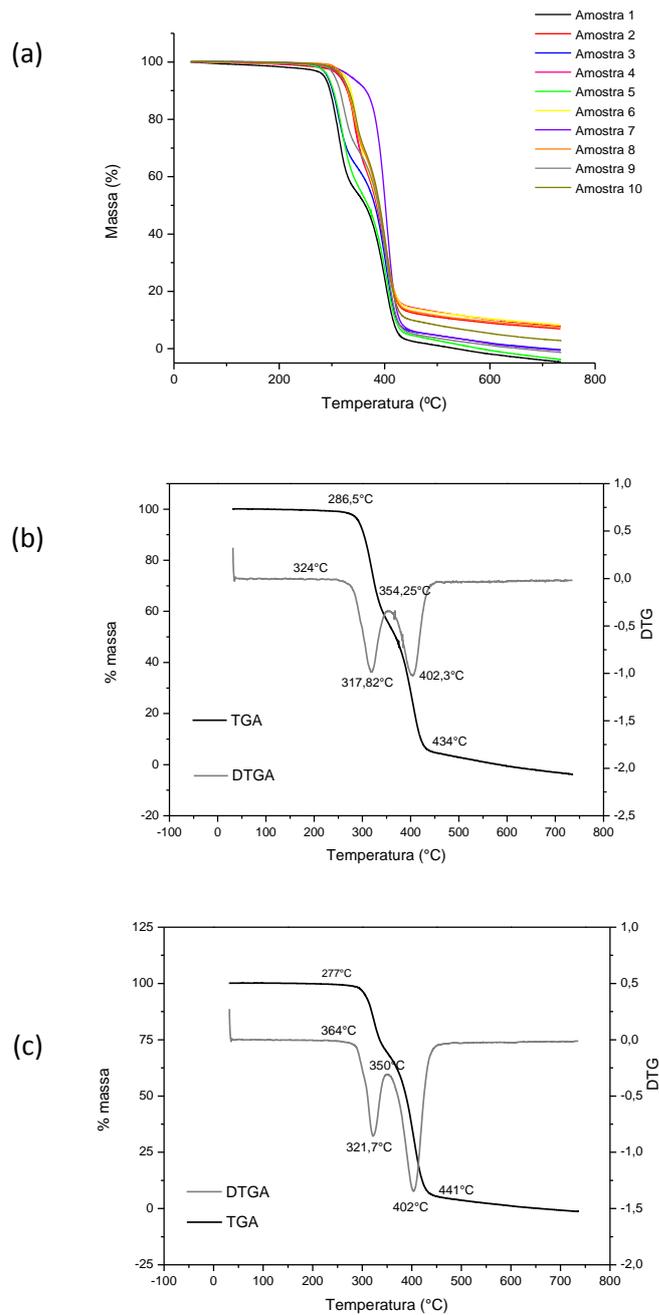


Figura 17 - Termograma (TGA). (a) amostras 1 a 10. (b) TGA e DTGA [15% m/v] Ecovio®75/PCL25 com clorofórmio (amostra 5). (c) TGA e DTG [15% m/v] Ecovio®75/PCL25 com THF (amostra 9).

O primeiro momento da perda de massa refere-se à umidade presente nas fibras, e a maior perda de massa (entre 280 a 420°C) envolve a perda de massa orgânica.

Para ambos os solventes, as blendas apresentaram dois eventos térmicos (Figura 17c e 17d), sendo o primeiro em torno de 317°C e o segundo em 402°C para o clorofórmio, e em 321°C e 402°C para THF. O primeiro pico da derivada refere-se à degradação do PLA, enquanto o segundo pico é do PBAT.

2.3. Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A presença dos grupos funcionais das blendas Ecovio®/PCL e Ecovio®/PCL/CAF preparadas com clorofórmio/DMF e THF/DMF (85/15 v/v) está representada pela Tabela 14 e pela Figura 18a e Figura 18b, respectivamente.

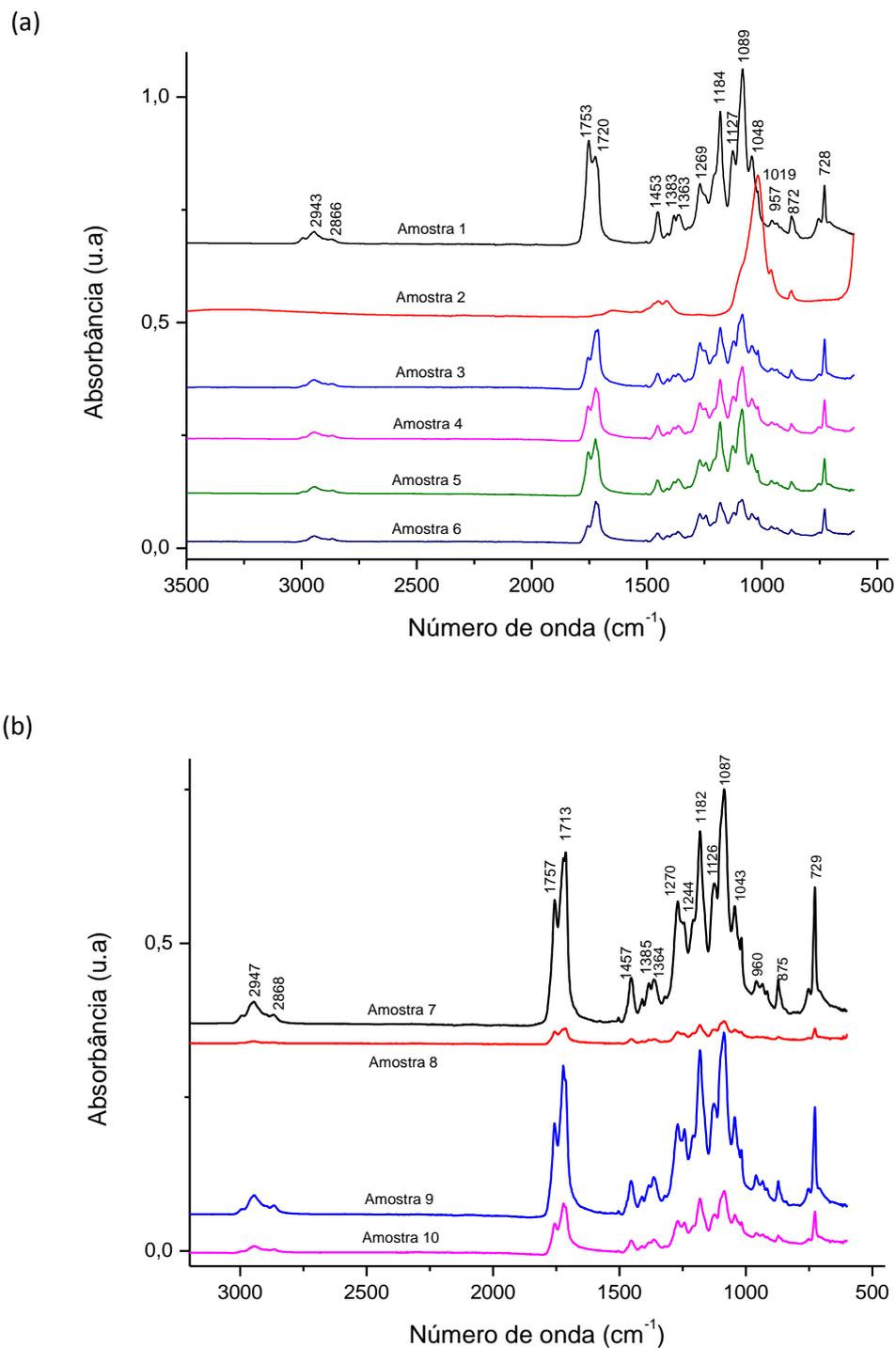


Figura 18 - Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) com módulo ATR na faixa de 400 cm^{-1} - 4000 cm^{-1} . (a) amostras preparadas com clorofórmio/DMF. (b) amostras preparadas com THF/DMF.

Tabela 14 - Principais bandas identificadas nos filmes com e sem incorporação de CAF.

N° de onda (cm ⁻¹)	Vibração
2943	Estiramento CH ₂
2866	Estiramento C-H simétrico e assimétrico
1753	Estiramento grupo éster C=O
1720	Estiramento grupo éster C=O
1453	Deformação assimétrica C-H; C-O estiramento
1383	Deformação simétrica C-H
1363	Deformação angular C-H
1269	Estiramento grupo C-O
1244	Estiramento assimétrico grupo -C-O-C
1184	Estiramento assimétrico grupo -C-O-C
1127	Estiramento simétrico grupo -C-O-C
1089	Estiramento simétrico grupo -C-O-C
1048	Estiramento grupo C-O
957	Estiramento C-O simétrico
872	Estiramento -COO
728	Estiramento C-H

Fonte: Tang et al. (2004); Neto et al. (2015); Choi et al. (2015); Pisani et al. (2018).

O espectro de infravermelho apresentou bandas características do PBAT na faixa de em 2943 cm⁻¹, 1720 cm⁻¹, 1269 cm⁻¹ e 728 cm⁻¹, que correspondem aos estiramentos dos grupos C-H das porções alifáticas e aromáticas; a ligação C=O do grupo éster; ao estiramento vibracional C-O do grupo éster e metileno (CH₂), respectivamente (NETO et al., 2015).

A banda em 1753 cm⁻¹ (ou 1757 cm⁻¹ para THF) também refere-se às ligações C=O do grupo éster, característico da estrutura do PCL e PLA (CHOI et al, 2015). Pisiani et al. (2018) também identificaram na blenda de PLA/PCL as bandas de absorção em 1454 e 1382 cm⁻¹, correspondentes à deformações C-H assimétricas e simétricas.

Ao analisarem os espectros de infravermelho de filmes de PCL produzidos com clorofórmio e com THF, Tang et al. (2004) constataram que os filmes obtiveram padrões semelhantes de absorção de FTIR-ATR, indicando que para esses solventes não houve mudança nos espectros.

A incorporação de CAF à solução também não promove mudanças significativas os espectros das membranas, possivelmente pela baixa quantidade de carvão.

3. Ensaio adsorptivos

A influência do pH na adsorção de TC (100 mg L^{-1}) foi analisada por meio de ensaios adsorptivos em pH 5 e 9 (Tabela 15).

Tabela 15 - Influência do pH (5 e 9) na adsorção de TC (100 mg L^{-1}) em solução aquosa, por meio de CAF.

Concentração polimérica (m/v)	Composição da blenda (Ecovio/PCL)	CA (% m/m)	Solvente (% v/v)	q_{ads} em pH 5 (mg g^{-1})	q_{ads} em pH 9 (mg g^{-1})	
15%	85/15 (% m/m)	-	Clorof/DMF	1,7	5,6	
			THF/DMF	0	0	
			10%	Clorof/DMF	0,55	19,93
			THF/DMF	0,74	0	
15%	75/25 (% m/m)	-	Clorof/DMF	0	8,67	
			THF/DMF	3,8	0	
			10%	Clorof/DMF	0	7,2
			THF/DMF	8,35	1,83	
20%	85/15 (% m/m)	-	Clorof/DMF	1,25	11,51	
			10%	Clorof/DMF	0	11,3

De acordo com a Tabela 9 nota-se que a maior eficiência adsorptiva ocorreu em meio alcalino. Para o pH 5 a maior adsorção ($q_{\text{ads}} 8,35 \text{ mg g}^{-1}$) ocorreu pelo filme eletrofiado com 15% (m/v) de Ecovio®75/PCL25 com CAF, solubilizados em THF/DMF (amostra 10). Já para o pH 9, a eficiência ($q_{\text{ads}} 19,93 \text{ mg g}^{-1}$) foi maior com 15% (m/v) de Ecovio®85/PCL15 com CAF solubilizados em clorofórmio/DMF, seguido de 20% (m/v) de Ecovio®75/PCL25 sem CAF solubilizados em clorofórmio/DMF (amostra 3) ($q_{\text{ads}} 11,51 \text{ mg g}^{-1}$) e por fim, e 20% (m/v) de Ecovio®75/PCL25 com CAF solubilizados em clorofórmio/DMF (amostra 4) ($q_{\text{ads}} 11,3 \text{ mg g}^{-1}$).

A influência do pH na adsorção de 50 mL de solução de TC (100 mg L^{-1}) utilizando apenas CAF (0,1g), discutida no Artigo 1, apresentou resultados análogos à adsorção por filmes eletrofiados, onde o pH 9 adsorveu melhor a TC ($q_{\text{ads}} 19,23 \text{ mg g}^{-1}$) em relação ao pH 5 ($q_{\text{ads}} 18,7 \text{ mg g}^{-1}$), porém nota-se que para este caso a diferença é discreta.

Os resultados utilizando apenas CAF corroboram com os valores apresentados pelos filmes eletrofiados, visto que para ambos o pH alcalino foi mais eficiente. Os mecanismos de adsorção anteriormente discutidos explanam que possivelmente a adsorção ocorre por meio da difusão de partículas na superfície do CAF ou pela formação de complexos. Outro fator associado ao efeito da adsorção é a hidrofobicidade e apolaridade dos filmes eletrofiados, em que a interação entre a TC e as fibras pode ser menor.

A variação na quantidade de TC adsorvida nos diferentes filmes pode estar relacionada com grau de distribuição do CAF nas fibras. De acordo com Apul et al. (2017) as partículas de carvão podem ser parcial ou completamente encapsuladas pelo polímero durante o processo de eletrofiação,

CONCLUSÃO

As fibras de Ecovio®/PCL eletrofiadas com e sem carvão apresentaram a formação de *beads* e gotas pulverizadas em diferentes graus, porém o diâmetro das fibras formadas não sofreu grande variação para os diferentes parâmetros de eletrofiação e soluções utilizados. A confecção de fibras com THF com 20% (m/v) Ecovio®85/PLC15 não foi possível devido à alta viscosidade e tensão superficial.

O pH exerceu influência no processo de adsorção de TC em solução aquosa, com a maior eficiência em pH 9. O grau de distribuição do CAF ao longo das fibras não pôde ser avaliado, contudo sugere-se que o mecanismo de adsorção ocorre por meio de difusão de partículas e complexação.

Os resultados deste trabalho têm relevância para o tratamento de águas residuais, visto que maior capacidade adsorptiva ocorreu em pH 9, o qual se enquadra dentro dos parâmetros de potabilidade exigidos pela Portaria 2.914/12 do Ministério da Saúde.

REFERENCIAS

APUL, O. G.; REITZENSTEIN, H., N.; JARED, S.; LADNER, D.; HRISTOVSKI, L. D. WESTERHOFF. Superfine powdered activated carbon incorporated into electrospun polystyrene fibers preserve adsorption capacity. **Science of The Total Environment**, v. 592, p. 458-464. 2017.

AVÉROUS, L.; LE DIGABEL, F. Properties of biocomposites based on lignocellulosic fillers. **Carbohydrate Polymers**, v. 66, n. 4, p. 480–493, 2006.

CARRASCO, F., PAGÉSB, P., GÁMEZ-PÉREZ, J., SANTANA, O. O., MASPOCH, M. L. Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n.2, p. 116-125, 2010.

CASASOLA, R.; THOMAS, N. L.; TRYBALA, A.; GEORGIADOU, S. Electrospun poly lactic acid (PLA) fibres: Effect of different solvent systems on fibre morphology and diameter. **Polymer**, v.55 p. 4728-4737. 2014.

CHIVRAC, F., KADLECOVA, Z., POLLET, E., AVÉROUS. L. Aromatic copolyester-based nano-biocomposites: elaboration, structural characterization and properties. **Journal Polymer Environment**, v. 14, p. 393–401, 2006.

CHOI, D.J., CHOI, S.M., KANG, H.Y., MIN, H. J., LEE, R., IKRAM, M., SUBHAN, F., JIN, S.W., JEONG, Y.H., KWAK, J.Y., YOON, S., Bioactive fish collagen/polycaprolactone composite nanofibrous scaffolds fabricated by electrospinning for 3D cell culture. **Journal of Biotechnology**, v. 205, p. 47 – 58. 2015.

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

HUANG, C.; THOMAS, N. L. Fabricating Porous Poly(lactic acid) Fibres via Electrospinning. **European Polymer Journal**, v. 99, p. 464-476. 2018.

KONSTANTINOS, A. G.; KATSOGIANNIS, G. T.; VLADISAVLJEVIĆ, S. G. Porous electrospun polycaprolactone (PCL) fibres by phase separation. **European Polymer Journal**. V. 69, p. 284-295. 2015.

LAKHDHAR, I.; MANGIN, P.; CHABOT, N. Copper (II) ions adsorption from aqueous solutions using electrospunchitosan/peo nanofibres: Effects of process variables and processoptimization. **Journal of Water Process Engineering**, v. 7p, 295–305. 2015.

LEE K. H.; H KIM.; Y., KHIL, M. S.; Y.; RA, M. D.; LEE R. Characterization of nano-structured poly(ϵ -caprolactone) nonwoven mats via electrospinning. **Polymer**, v. 44, n. 4, p. 1287–1294, 2003.

LÓPEZ-RODRÍGUEZ; A. LÓPEZ-ARRAIZA, MEAURIO; SARASUA, 2006. Crystallization, Morphology, and Mechanical Behavior of Polylactide/Poly(-caprolactone) Blends. **Polymer Engineering and Science**, v. 44, n. 9, p. 1299–1308. 2006

NAIR, L.S.; LAURENCIN, C.T. Biodegradable polymers as biomaterials. **Progress in Polymer Science**, v. 32, p.762–798. 2007.

NETO, W. A. R.; PAULA, A. C. C.; MARTINS, T. M. M.; GOES, A. M.; AVEROUS, L.; SCHLATTER, G.; BRETAS, R. E. S. Poly (butylene adipate-co-terephthalate)/hydroxyapatite composite structures for bone tissue recovery. **Polymer Degradation and Stability**, v. 120, p. 61 – 69. 2015.

OLIVEIRA, J. E.; MATTOSO, L. H. C.; ORTS, W. J.; MEDEIROS, E. S. Structural and Morphological Characterization of Micro and Nanofibers Produced by Electrospinning and Solution Blow Spinning: A Comparative Study. **Advances in Materials Science and Engineering**. 2013. 14 p.

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

PISANI, S.; DORATI, R.; CONTI, B.; MODENA, T.; BRUNI, G.; GENTA, I. Design of copolymer PLA-PCL electrospun matrix for biomedical applications. **Reactive and Functional Polymers**, v. 124, p. 77–89, 2018.

SAINI P.; ARORA M.; KUMAR M.N.V. R. Poly(lactic acid) Blends in Biomedical Applications. **Advanced Drug Delivery Reviews**. 48p. 2016.

TAN, S. –H.; INAI, R.; KOTAKI, M.; RAMAKRISHNA, S. Systematic parameter study for ultra-fine fiber fabrication via electrospinning process. **Polymer**, 46, p. 6128 – 6134. 2005.

TANG, Z. G.; BLACK, R. A.; CURRAN, J. M.; HUNT, J. A.; RHODES, N. P.; WILLIAMS, D. F. Surface properties and biocompatibility of solvent-cast poly[ε-caprolactone] films. **Biomaterials**, v. 25, p. 4741–4748. 2004.

THONGSONG, W.; KULSETTHANCHALEE, C.; THREEPOPATKUL, P. Effect of polybutylene adipate- co -terephthalate on properties of polyethylene terephthalate thin films. **Materials Today: Proceedings**, v. 4, n. 5, p. 6597–6604, 2017.

URQUIJO, J.; GUERRICA-ECHEVARRÍA, G.; EGUIAZABAL, J. I. Melt processed PLA/PCL blends: Effect of processing method on phase structure, morphology, and mechanical properties. **Journal of Applied Polymer Science**. 2015.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente estudo mostrou através de ensaios adsorptivos que o osso de peixe modificado (CAF) pode ser aproveitado como material adsorvente alternativo para remoção TC em solução aquosa, juntamente com filmes de Ecovio®/PCL eletrofiados com e sem CAF incorporado.

Para as condições estudadas o CAF que obteve a melhor adsorção (q_{ads} 14,06 mg g⁻¹) foi tratado HCl e na granulometria de 150 *mesh* (q_{ads} 9,85 mg g⁻¹). A MEV indicou a presença de camadas heterogêneas e irregulares na superfície do CAF e por meio da análise de FTIR foi possível verificar que o carvão é composto principalmente por HAp e colágeno.

Para os ensaios de eletrofiação, foi verificado por meio de microscopia óptica que as fibras eletrofiadas apresentaram *beads* e algumas irregularidades de acordo com o solvente utilizado, para todos os parâmetros estudados. Os parâmetros selecionados para a eletrofiação foram vazão de alimentação de 1 mL h⁻¹, tensão aplicada de 14 kV e distância de 12 cm para todos os filmes confeccionados.

A variação dos parâmetros experimentais de eletrofição e das soluções (concentração polimérica, proporção de blenda e incorporação de CAF) apresentaram mudanças discretas quanto ao diâmetro das fibras.

O diâmetro das fibras diminuiu sensivelmente com a incorporação do carvão à solução polimérica. As fibras com THF/DMF mostraram aspecto mais rugoso, enquanto os solventes clorofórmio/DMF apresentaram superfície mais lisa.

Por meio dos ensaios adsortivos, verificou-se que o pH exerce grande influência na adsorção de TC, e que para os filmes com e sem CAF e para o CAF isolado, o pH alcalino se mostrou mais eficiente, com adsorção de 20,45 mg g⁻¹ (pH 10) e 19,23 mg g⁻¹ (pH 9) para o CAF e 19,93 mg g⁻¹ (pH 9) para a blenda de 15% (m/v) de Ecovio®85/15PCL/CAF com solventes clorofórmio/DMF. Os mecanismos sugeridos na adsorção da TC envolvem difusão de partículas e a formação de complexos.

A distribuição do CAF ao longo das fibras eletrofiadas, bem como a influência na adsorção de TC quando incorporado à blenda eletrofiada não se mostrou clara, contudo é possível sustentar que há eficiência adsortiva promissora, já que em pH 9 o sistema Ecovio®/PCL/CAF e CAF isolado apresentaram maior adsorção com q_{ads} de 19,93 mg g⁻¹ e 19,23 mg g⁻¹, respectivamente.

Os resultados indicam a viabilidade de aplicação das técnicas estudadas para o tratamento de água, visto que o pH da solução que exibiu maior remoção está dentro da faixa preconizada pela Portaria 2.914/1 do MS e pela CONAMA 357/2005, as quais dispõem sobre a potabilidade de água e o enquadramento dos corpos hídricos, respectivamente.

REFERÊNCIAS

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

AHMED, F. E.; LALIA, B. S.; HASHAIKEH, R. A review on electrospinning for membrane fabrication: Challenges and applications. **Desalination**, v. 356, p. 15 – 30. 2015

DAGHRIR, R.; DROGUI, P. Tetracycline antibiotics in the environment: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 11, n. 3, p. 209 – 227, 2013.

GARCIA, A.; ALVAREZ, A.; MATAMOROS, V. SALVADÓ, V.; FONTÀS, C. Development of polymer inclusion membranes for the extraction of antibiotics from environmental waters. **Procedia Engineering**, v. 44, p. 804 – 806, 2012.

GAO, Y. LI, Y.; ZHANG, L.; HUANG, H.; HU, J.; SHAH, S. M.; SU, X. Adsorption and removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by graphene oxide. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 368, p. 540-546. 2012.

GUPTA, V. K.; ALI, I. Water Treatment for Inorganic Pollutants by Adsorption Technology. In: GUPTA, V. K.; ALI, I. Environment Water: Advances in Treatment, Remediation and Recycling. 2013. p. 29-91.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. Processos de Separações por Membranas. Rio de Janeiro: e-papers, 2006. 180 p.

LEINDECKER, G. C.; ALVES, A. K.; BERGMANN, C. P. Obtenção por *electrospinning* e caracterização de fibras de pentóxido de nióbio (Nb₂O₅). **Estudos Tecnológicos em Engenharia**, 9 ed., v. 2, p. 102 – 100, 2013.

LIM, H. K.; TENG, T. T.; IBRAHIM, M. H.; AHMAD, A.; CHEE, H. T. Adsorption and Removal of Zinc (II) from Aqueous Solution Using Powdered Fish Bones. **APCBEE Procedia**, v. 1, p. 96-102. 2015.

LIU, Z.; ZHANG, F.; LIU, T.; PENG, N.; GAI, C. Removal of azo dye by a highly graphitized and heteroatom doped carbon derived from fish waste: Adsorption equilibrium and kinetics. **Journal of Environmental Management**, v. 182, p. 446-454. 2016.

MANZETTI, S.; GHISI, R. The environmental release and fate of antibiotics. **Marine Pollution Bulletin**, v.79, p.7–15, 2014.

MORENO-PIRAJÁN, J. C.; GÓMEZ-CRUZ, R.; GARCÍA-CUELLO, V.S.; GIRALDO, L. Binary system Cu(II)/Pb(II) adsorption on activated carbon obtained by pyrolysis of cow bone study. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 89, p. 122 – 128. 2010.

NIELSEN, L.; ZHANG, P.; BANDOZS, T. J. Adsorption of carbamazepine on sludge/ fish waste derived adsorbents: Effect of surface chemistry and texture. **Chemical Engineering Journal**. v. 267, p. 170-181. 2015.

NUNES, B. Fármacos no ambiente: implicações ecotoxicológicas. **CAPTAR – Ciência e Ambiente para todos**, v. 2, n. 1, p. 9 – 20. 2010.

PATEL, S.; HAN, J.; QIU, W.; GAO, W. Synthesis and characterisation of mesoporous bone char obtained by pyrolysis of animal bones, for environmental application. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, p. 2368-2377. 2015.

W.H.O, 2012. **Pharmaceuticals in Drinking-water**. Technical report, ISBN 9789241502085, p. 52.

YU, F.; LI, Y.; HAN, S.; MA, J.; Adsorptive removal of antibiotics from aqueous solution using carbon materials. **Chemosphere**, v. 153, p. 365-385. 2016.