UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Obtenção e Caracterização de membranas poliméricas produzidas a partir da técnica de eletrofiação para remoção do fármaco cloridrato de tetraciclina

Vanessa Pagno

Toledo – PR

2018

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Obtenção e Caracterização de membranas poliméricas produzidas a partir da técnica de eletrofiação para remoção do fármaco cloridrato de tetraciclina

Vanessa Pagno

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

Orientador(a): Aparecido Nivaldo Módenes
Coorientador(a): Douglas Cardoso Dragunski

Toledo – PR
2018

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

Pagno, Vanessa
Obtenção e Caracterização de membranas poliméricas produzidas a partir da técnica de eletrofiação para remoção do fármaco cloridrato de tetraciclina / Vanessa Pagno; orientador(a), Aparecido Nivaldo Módenes; coorientador(a), Douglas Cardoso Dragunski, 2018.
87 f.

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

1. Obtenção de membranas poliméricas. 2. Eletrofiação. 3. Polímeros biodegradáveis . 4. Remoção de poluentes. I. Módenes, Aparecido Nivaldo. II. Dragunski, Douglas Cardoso. III. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Vanessa Pagno

"Obtenção e caracterização de membranas poliméricas produzidas a partir da técnica de eletrofiação para remoção do fármaco cloridrato de tetraciclina".

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

Prof. Dr. Aparecido Nivaldo Módenes (Presidente-Orientador)

Prof. Reinaldo Aparecido Bariccatti (Unioeste)

Prof. Dr. Paulo Rodrigo Stival Bittencourt (UTFPR)

Agradecimentos

À Deus, pelo dom da vida e por todas as coisas maravilhosas que me foram concedidas.

À minha família, em especial, à minha irmã gêmea, Fabiana Pagno, pelo incentivo, apoio e carinho em todos os momentos da minha vida.

Agradeço aos meus orientadores, Professor Dr. Aparecido Nivaldo Módenes e Professor Dr. Douglas Cardoso Dragunski, pela orientação, paciência, apoio e dedicação a esta pesquisa.

À professora Dra. Leila Denise Fiorentin Ferrari por suas significativas contribuições nesta pesquisa.

*Aos professores da comissão examinadora da qualificação e de defesa do mestrado: Professora Dra Josiane Caetano Dragunski; Professor Dr. Paulo Rodrigo Stival Bittencourt*t; *Professor Dr. Aparecido Reinaldo Baricatti; e Prof Dr. Fabiano Bisnella Scheufele, pela presença e contribuições nesta pesquisa.*

À Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE) e Programa de Pós-graduação em Química, pela oportunidade concedida.

À Universidade Estadual de Maringá (UEM) e Universidade Federal Tecnológica do Paraná (UTFPR), Campus Medianeira – Paraná, pela colaboração nesta pesquisa.

Aos laboratórios GIPeFEA e Controle de Poluição por ceder os equipamentos necessários para realizar esta pesquisa.

Aos meus colegas do Programa de Pós-Graduação em Química, em especial, às colegas Alexandra Aparecida do Amaral, Francimeire Piva Borsato, Desirée Tamara Sheidt e Cristiane Guellis, pelo apoio e amizade.

Ao técnico Leandro Couto Silva pelas análises realizadas que contribuíram com esta pesquisa.

Às colegas de Laboratório Bruna Cristina Gonçalves e Cristiane Guellis por suas contribuições nesta pesquisa.

À CAPES e Fundação Araucária pelo apoio financeiro.

Muito Obrigada!

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS 7
LISTA DE TABELAS 8
LISTA DE FIGURAS 8

RESUMO 10
ABSTRACT 11
INTRODUÇÃO GERAL 12
OBJETIVOS 13
ESTRUTURA DO TRABALHO 13
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 14

1.1 Problemas ambientais: contaminação das águas – fármacos 14
1.2 Membranas poliméricas – eletrofiação 15
1.3 Remoção de poluentes – adsorção 19
1.4 Referências 20

2. Artigo I – Obtenção e caracterização de membranas poliméricas de PBAT/PCL, a partir da técnica de eletrofiação, com incorporação de carvão ativado e tratamento térmico, para remoção do fármaco cloridrato de tetraciclina 27
[Preparado de acordo com as normas da revista Journal of Environmental Chemical Engineering, Qualis A2] 27

Resumo 27
Abstract 27
2.1 Introdução 28
2.2 Materiais e métodos 29

2.2.1 Preparo das soluções: Blenda PBAT/PCL e cloridrato de tetraciclina 29
2.2.2 Preparo do carvão ativado – CA-BCB 30
2.2.3 Parâmetros de eletrofiação 30
2.2.3.1 Tratamento térmico 31
2.2.4 Caracterização morfológica das blendas poliméricas 31
2.2.5 Caracterização funcional das membranas poliméricas 32

2.3 Resultados e discussões 32

2.3.1 Estudo dos parâmetros de eletrofiação 32
2.3.2 Caracterização do material 33
2.3.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 33
2.3.2.2 Análise termogravimétrica (TG) 34
2.3.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) 35
2.3.2.4 Análise de difração de raio X 40
2.3.2.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) 44

2.3.2.6 Análise de molhabilidade da superfície do material 46
2.4 Aplicação do material: Permeação de tetraciclina 47

2.5 Conclusões 51
2.6 Referências 51

3. Artigo II – Obtenção de blendas poliméricas PBAT-PCL e Quitosana-PEO para aplicações ambientais 56
[Preparado de acordo com as normas da revista Journal of Environmental Chemical Engineering, Qualis A2] 56

Resumo 56
Abstract 56
3.1 Introdução 57
3.2 Materiais e Métodos 59

3.2.1 Preparo das soluções: Blendas PBAT-PCL e Quitosana-PEO 59
3.2.2 Parâmetros para obtenção das membranas 59
3.2.3 Caracterização morfológica das membranas 59

3.2.3.1 Microscopia óptica e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 60
3.2.3.2 Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) 60
3.2.3.3 Estabilidade Térmica (TG e DSC) 60
3.2.3.4 Difração de raios X 61
3.2.3.5 Ângulo de contato 61

3.2.4 Caracterização funcional das membranas 61

3.3 Resultados e discussões 61

3.3.1 Obtenção das fibras poliméricas 61
3.3.2 Caracterização morfológica das membranas poliméricas 62

3.3.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 62
3.3.2.2 Análise termogravimétrica (TG) 64
3.3.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) 68
3.3.2.4 Análise de difração de raios X 70
3.3.2.5 Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) 72
3.3.2.6 Análise de molhabilidade da superfície das membranas poliméricas 75

3.3.3 Aplicação das membranas na retenção do fármaco cloridrato de tetraciclina 76

3.4 Conclusões 82
3.5 Referências 83

CONSIDERAÇÕES FINAIS 87
ANEXO I – Normas da revista Journal of Environmental Chemical Engineering 87

LISTA DE ABREVIATURAS

ACNFs – Nanifibras de carbono ativado
CA – Carvão Ativado
Ca-BCB - Carvão Ativado de biomassa de casca de castanha-do-Brasil
Ca-CB – Carvão Ativado comercial de casca de coco de babaçu
CTC – cloridrato de tetraciclina
DSC – Análise Exploratória Diferencial
DXC – doxiciclina
FTIR-ATR – Espectroscopia de Infravermelho de transformação de Fourier, acoplado à técnica de refletância total atenuada (atr)
FTIR - Espectroscopia de Infravermelho de transformação de Fourier
GACs – Carbonos Ativados granulares comerciais
LDPE – Polietileno não-biodegradável de baixa densidade
M – Merck
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
NF – Nanofiltração
OTC – Oxitetraciclina
PAC – Carvão Ativado em pó
PAN – Poliacrilonitrilo
PBAT – Poli (bultileno adipato-co-tereftalato)
PCL – Poli(ε-caprolactona)
PEO – Poli (óxido de etileno)
PFHP – Produtos de Higiene Pessoal
PGA – ácido poliglicólico
PHAs – Polihidroxialcanoatos
PPs – Produtos Farmacêuticos
PWWTP – Estações de tratamento de águas residuais farmacêuticas
Qm – Capacidade de adsorção em monocamada
QNs - Quinolones
SAs – Sulfonamides
S – SorboNorit
TC – Tetraciclina
TGA – Análise Térmica Gravimétrica
Xc – Porcentagem de cristalinidade da amostra
ΔHm – entalpia de fusão da amostra
ΔHc – entalpia de cristalização a frio da amostra
ΔHm° – entalpia de fusão teórica da amostra 100% cristalina

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1. Relação de capacidade adsortiva de tetraciclina com diferentes adsorventes.....20

ARTIGO I

Tabela 2.1. Valores de fusão e recristalização – membranas de PBAT/PCL, PBAT/PCL com tratamento térmico, PBAT/PCL com adição de CA-BCB e PBAT/PCL com adição de CA-BCB com tratamento térmico. 40
Tabela 2.2. Taxa de cristalinidade das membrnas poliméricas compostasr por: PBAT/PCL, PBAT/PCL com tratamento térmico,PBAT/PCL com adição de CA-BCB e PBAT/PCL com adição de CA-BCB com tratamento térmico. 40
Tabela 2.3. Principais bandas no infra-vermelho das fibras de PBAT e PCL realizadas no módulo FT-IR (ATR) na região de 4000 cm-1 a 650 cm^{-1}. 46

ARTIGO II

Tabela 3.1. Valores de temperatura e entalpias de fusão e recristalização para as blendas PBAT-PCL/Quitosana-PEO e PBAT-PCL-CA/Quitosana-PEO. 71

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Fórmula estrutural do cloridrato de tetraciclina 15
Figura 1.2. Representação de um aparelho de eletrofiação, com coletor estático 16
Figura 1.3. Fórmula estrutural do polímero poli (butileno adipato-co-tereftalato)..... 17
Figura 1.4. Fórmula estrutural do polímero poli (ε-caprolactona)..... 17
Figura 1.5. Fórmula estrutural da Quitosana..... 18
Figura 1.6. Fórmula estrutural do polímero poli (óxido de etileno) 18

ARTIGO I

Figura 2.1. (a) Fibras de PBAT/PCL; (b) Fibras PBAT/PCL contendo CA-BCB. Aumento de 400 vezes. Parâmetros de eletrofiação: vazão – 0,5 mL h^{-1}; distância – 12 cm; e voltagem – 15 kV.. 33
Figura 2.2. Imagens de Microscopia Eletrônica de varredura em ampliações de 10.000 x (escala 10 μm) para filmes de PBAT/PCL (a) PBAT/PCL/T.T. (b), PBAT/PCL/CA-BCB (c) e PBAT/PCL/CA-BCB/T.T (d). Condições: distância entre coletor-seringa – 12 cm, tensão – 15 kV e vazão 0,5 mL h^{-1}..... 35
Figura 2.3. (a) Curvas termogravimétricas (TG) para os polímeros PBAT e PCL puros e CA-BCB; (b) Curvas termogravimétricas (TG) para as blendas PBAT/PCL com e sem tratamento térmico e adição de CA-BCB; (c) Curva de calorimetria exploratória dieferencial (DSC) para o polímero PBAT puro; (d) Curva de DSC para o polímero PCL puro; (e) Curva de DSC para o carvão ativado de biomassa de castanha-do-Brasil (CA-BCB); (f) Curvas de DSC para membranas PBAT/PCL, PBAT/PCL com tratamento térmico, PBAT/PCL/CA-BCB e PBAT/PCL/CA-BCB com tratamento térmico. 39
Figura 2.4. Difratogramas de DRX obtidos nas faixas de valores 2θ, entre 4° e 60°, com incremento de 0,01° para as membranas com compostas por: (a) PBAT puro; (b) PCL puro; (c) carvão ativado de biomassa de castanha-do-Brasil; (d) membranas PBAT/PCL com tratamento térmico, PBAT/PCL com adição de CA-BCB com tratamento térmico. 43
Figura 2.5. Espectros vibracionais ((FT-IR (ATR)) das membranas, realizadas no módulo FT-IR (ATR) na região de 4000 cm-1 a 650 cm-1: (a) PBAT puro; (b) PCL puro; (c) PBAT/PCL; (d)

PBAT/PCL com tratamento térmico, (e) PBAT/PCL/CA-BCB e (f) PBAT/PCL/CA-BCB com tratamento térmico;. 45
Figura 2.6. Ângulo de contato formado entre uma gota de água destilada e a superfície das blendas poliméricas PBAT/PCL (a), PBAT/PCL com tratamento térmico (b), PBAT/PCL/CA-BCB (c) e PBAT/PCL/CA-BCB com tratamento térmico (d). 47
Figura 2.7. (a) Curvas de compactação das membranas, dada pelo fluxo de água em função do tempo. (b) Curvas de fluxo de tetraciclina das membranas compostas por: PBAT/PCL, PBAT/PCL com tratamento térmico e (c) PBAT/PCL com adição de CA-BCB, com tratamento térmico. 49
Figura 2.8. (a) Representação gráfica da permeabilidade e (b) fluxo de tetraciclina para membranas de PBAT/PCL/T.T. contendo recheio de CA-BCB. 50

ARTIGO II

Figura 3.1. Microfibras obtidas a partir de um micriscópio óptico (a) PBAT/PCL; (b) PBAT/PCL contendo Ca-CB e (c) Quitosana-PEO. Aumento de 400 vezes, parâmetros de eletrofiação: vazão 1mL h-1, distância 18 cm e voltagem 18 kV. 63
Figura 3.2. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura, com escala de 2 μm, para filmes de (a) PBAT-PCL e (b) PBAT-PCL-CA, e escala de 10 μm para filme de (c) Quitosana-PEO. Condições: distância 18 cm, voltagem 18 kV, vazão 1 mL h^{-1} 64
Figura 3.3. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura, com ampliações de 10.000 x para filmes (a) PBAT-PCL/Quitosana-PEO e (b) PBAT-PCL-CA/Quitosana-PEO. Condições: distância 18 cm, voltagem 18 kV, vazão 1 mL h^{-1}. 64
Figura 3.4. Curvas termogravimétricas com derivadas das curvas de decomposição (DTGA) das membranas (a) PBAT-PCL, (b) Quitosana-PEO, (c) carvão ativado de coco de babaçu, (d) PBAT-PCL/Quitosana-PEO, (e) PBAT-PCL-CA/Quitosana-PEO. 68
Figura 3.5. Curvas de DSC membrana (a) PBAT/PCL, (b) Quitosana-PEO, (c) PBAT-PCL/Quitosana-PEO e (d) PBAT-PCL-CA/Quitosana-PEO. Parâmetros: vazão – 1 mLh-1 , distância entre coletor e agulha – 18 cm e voltagem – 18 kV. 70
Figura 3.6. Difratogramas de DRX para amostras (a) Quitosana-PEO; (b) PBAT-PCL; (c) PBAT-PCL/Quitosana-PEO, (d) PBAT-PCL-CA/Quitosana-PEO e (e) Carvão comercial de casca de coco de babaçu (CA-CB). Obtidos nas faixas de valore 2θ, entre 4° e 60 °, com incremento de 0,01°. 73
Figura 3.7. Espectros vibracionais (FT-IR (ATR)) das membranas (a) Quitosana-PEO, (b)PBAT-PCL, (C) PBAT-PCL/Quitosana-PEO, (d) PBAT-PCL-CA/Quitosana-PEO e (e) Carvão ativado comercial de casca de coco de babaçu (Ca-CB), realizadas no módulo FT-IR (ATR) na região de 4000 cm^{-1} a 650 cm^{-1} 75
Figura 3.8. Ângulo de contato formado entre uma gota de água destilada e a superfície das blendas poliméricas: (a) PBAT-PCL; (b) PBAT-PCL/Quitosana-PEO e (c) PBAT-PCL-CA/Quitosana-PEO 77
Figura 3.9. (a) Compactação da membrana PBAT/PCL-Quitosana-PEO; (b) Compactação da membrana PBAT-PCL-CA/Quitosana-PEO; (c) Fluxo de CTC, concentração de 100 mg L^{-1}, para a membrana PBAT-PCL/Quitosana-PEO; (d) Fluxo de CTC, concentração de 100 mgL^{-1}, para a membrana PBAT-PCL-CA/Quitosana-PEO; (e) Capacidade de remoção de CTC para a membrana PBAT-PCL/Quitosana-PEO; (f) Capacidade de remoção de CTC para a membrana PBAT-PCL-CA/Quitosana-PEO, nas concentrações 100, 200 e 500 mgL^{-1}. 81
Figura 3.10. Fluxo sujo - membrana PBAT-PCL-CA/Quitosana-PEO 83

RESUMO

PAGNO, Vanessa. **OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS PRODUZIDAS A PARTIR DA TÉCNICA DE ELETROFIAÇÃO, PARA REMOÇÃO DO FÁRMACO CLORIDRATO DE TETRACICLINA.** Toledo. 2017. 87 Folhas. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE. Toledo, 01 de agosto de 2018.

Nos últimos anos, tem sido crescentes as preocupações ambientais frente aos contaminantes emergentes detectados em ambientes aquáticos, principalmente em águas residuais. Dentre esses contaminantes, os antibióticos chamam atenção devido aos riscos que podem trazer aos microorganismos presentes no meio ambiente, pondendo desencadear resistências a bactérias, trazendo consequências graves à saúde humana e animal. Dentre os principais antibióticos encontrados em águas residuais, as tetraciclinas se destacam devido ao seu alto consumo, principalmente em medicamentos farmacêuticos e terapia humana. Frente a esse problema ambiental, diversas técnicas vêm sendo estudadas para minimizar essa situação, tais como a adsorção por meio de materiais porosos como o carvão ativado, resinas e membranas adsorventes. Mediante a este problema, o objetivo deste trabalho foi a obtenção e caracterização de membranas poliméricas, produzidas pela técnica de eletrofiação, utilizando-se de polímeros biodegradáveis, com adição de carvão ativado e tratamento térmico, para remoção do fármaco cloridrato de tetraciclina. Os polímeros utilizados foram o poli (ε-caprolactona) (PCL) poli butileno adipato-co-tereftalato (PBAT), quitosana (CS) e poli (óxido de etileno) (PEO), com adição de carvão ativado (carvão carvão ativado de biomassa de castanha-do-Brasil (CA-BCB) e carvão comercial de casca de coco de babaçu (Ca-CB)) nas soluções poliméricas. Este trabalho está divido em dois artigos científicos, no primeiro são obtidas membranas de PBAT/PCL com e sem tratamento térmico e membranas de PBAT/PCL/CA-BCB com tratamento térmico. No segundo, são obtidas membranas de PBAT-PCL com tratamento térmico, e PBAT-PCL-CA com tratamemto térmico, ambas com a blenda Quitosana-PEO eletrofiadas na superfície. Nos dois artigos todas as membranas produzidas foram caracterizadas: pela morfologia, Microscopia eletrônica de varredura (MEV); estrutura molecular das blendas, Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR); comportamento térmico, análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC); cristalinidade, difração de raios-x (DRX); e molhabilidade da superfície, ângulo de contato. No primeiro artigo, a incorporação de CA-BCB promoveu um maior estiramento das fibras e redução de seus diâmetros médios, fato comprovado com as análises de MEV. Houve uma redução da cristalinidade, como indicado nas curvas de DSC, mesmos comportamentos foram observado para o tratamento térmico das membranas e as análises de FTIR mostraram que a estrutura química dos polímeros não é alterada. Com as análises de ângulo de contato, verificou-se que as membranas possuem caráter hidrofóbico, que aumenta com o tratamento térmico. Com os testes de remoção do fármaco cloridrato de tetraciclina (CTC), verificou-se que as membranas apresentaram capacidade de remoção inicial de 67% com a adição de CA-BCB como recheio. No segundo artigo, foram observadas alterações nas propriedades térmicas da blenda com a adição de carvão ativado comercial de coco de babaçu (CA-CB) e redução da cristalinidade dos polímeros, fato este comprovado com as análises de DSC. Com as análises de FTIR verificou-se bandas características para as duas blendas, PBAT-PCL e Quitosana-PEO e possível interação entre as mesmas. O ângulo de contato reduziu com a presença da blenda Quitosana-PEO na superfície, mostrando caráter mais hidrofílico, e aumentou com a adição de carvão ativado, apresentando caráter mais hidrofóbico. Testes de remoção do fármaco CTC foram realizados em diferentes concentrações 100, 200 e 500 mg L^{-1}. Para a maior concentração foi observada uma capacidade de remoção de, aproximadamente, 80% indicando que as modificações na superfície, adição de Ca-CB, tratamento térmico e adição da blenda Quitosana-PEO, favorecem a sua aplicação na remoção de CTC de águas residuais.

Palavras-Chave: Membranas poliméricas; Eletrofiação; Polímeros biodegradáveis; Remoção de poluentes;

ABSTRACT

PAGNO, Vanessa. **OBTAINING AND CHARACTERIZING POLYMERIC MEMBRANES PRODUCED FROM THE ELECTROSPINNING TECHNIQUE FOR REMOVED OF THE DRUG TETRACYCLINE CHLORIDRATE**. Toledo 2018. 87 leaves. Dissertation (MS). State University of West Paraná – UNIOESTE. Toledo, 01 August 2018.

Environmental concerns over emerging pollutants detected in aquatic environments, especially in wastewater, have increased in recent years. Among these contaminants, antibiotics call attention because of the risks they can bring to the microorganisms present in the environment, posing a trigger for resistance to bacteria, bringing serious consequences to human and animal health. Among the main antibiotics found in wastewater, tetracyclines stand out due to their high consumption, mainly in pharmaceutical drugs and human therapy. Facing this environmental problem, several techniques have been studied to minimize this situation, such as adsorption by means of porous materials such as activated carbon, resins and adsorbent membranes. The objective of this work was to obtain and characterize polymer membranes produced by the electrophying technique using biodegradable polymers, with and without heat treatment, for the removal of the drug tetracycline hydrochloride. The polymers used were poly (ε-caprolactone) (PCL) polybutylene adipate-co-terephthalate (PBAT), chitosan (CS) and polyethylene oxide (PEO), with addition of activated charcoal biomass of Brazil nut (CA-BCB) and commercial charcoal of babassu coconut husk (Ca-CB)) in the polymer solutions. This work is divided into two scientific articles, the first one is obtained PBAT / PCL membranes with and without heat treatment and PBAT / PCL / CA-BCB membranes with and without heat treatment. In the second, PBAT-PCL membranes with thermal treatment, and PBAT-PCL-CA with thermal treatment, both with the surface-electrophysed Chitosan-PEO blends are obtained. In the two articles all the membranes produced were characterized: by morphology, Scanning Electron Microscopy (SEM); molecular structure of the blends, Infrared Spectroscopy with Fourier Transform (FTIR); thermal behavior, thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC); crystallinity, X-ray diffraction (XRD); and wettability of the surface (contact angle). In the first article, the incorporation of CA-BCB promoted a greater stretching of the fibers and reduction of their average diameters, a fact proven with the analyzes of SEM. There was a decrease in crystallinity, as indicated in the DSC curves, same behaviors were observed for the heat treatment of the membranes. The FTIR analysis showed that the chemical structure of the polymers was not altered. With the contact angle analysis, it was verified that the membranes have hydrophobic character, which increases with the heat treatment. With tetracycline hydrochloride (CTC) drug stripping tests, the membranes were found to have an initial removal capacity of 67% with the addition of CA-BCB as a filler. In the second article, changes in the thermal properties of the blends were observed, the addition of commercial activated charcoal of babassu coconut (CA-CB) and reduction of the crystallinity of the polymers, as evidenced by the DSC analysis. With the FTIR analysis, characteristic bands were verified for the two blends, PBAT-PCL and Chitosan-PEO. The contact angle reduced with the presence of the Chitosan-PEO blends on the surface, showing a more hydrophilic character, and increased with the addition of activated carbon, presenting a more hydrophobic character. CTC drug removal tests were performed at different concentrations 100, 200 and 500 mg L^{-1}. For the higher concentration, a removal capacity of approximately 80% was observed, indicating that surface modifications, addition of Ca-CB, heat treatment and addition of the Chitosan-PEO blend favor its application in the removal of CTC from waste water.

Keywords: Polymeric membranes; Electrospinning; Biodegradable polymers; Removal of pollutants;

INTRODUÇÃO GERAL

Estima-se que 11% da população mundial não possui acesso à água potável [1], há uma crise mundial em níveis local, regional e nacional, no que se refere ao acesso de água potável [2], embora haja água em abundância no planeta, pois cerca de 70% da superfície terrestre seja composta por água, 97% desta é salgada demais para consumo, e dos 3% restantes a maioria se encontra no subsolo ou em glaciares, ficando apenas 1% própria para o consumo [1,3]. Um agravante para essa situação está ligado diretamente à disponibilidade de recursos hídricos de qualidade que tem diminuído drasticamente nos últimos anos, devido ao desenvolvimento econômico, industrial e tecnológico, que levou ao aumento populacional, principalmente nas cidades e, consequentemente, aumento da demanda por recursos hídricos. Uma vez que a maioria das atividades que usam água produz águas residuais [4], houve também um aumento significativo da taxa de resíduos em estações de tratamento de águas [5], causando problemas graves como a eutrofização e a contaminação dos recursos existentes [2], por poluentes emergentes [6-7].

Os poluentes chamados emergentes são compostos persistentes no meio ambiente, oriundos dos aditivos usados na gasolina, bem como produtos farmacêuticos (PPs) e produtos de higiene pessoal (PFHP) [7]. Dentre estes, os resíduos farmacêuticos têm se destacado [8], principalmente se tratando de antibióticos e analgésicos [9]. Dentre os antibióticos mais utilizados em larga escala está a tetraciclina, aplicada principalmente em terapia humana e uso veterinário [10], e isso implica que este fármaco está sendo constantemente liberado no meio ambiente, podendo causar danos ao meio ambiente [11-12], como a resistência a antibióticos [13], por exemplo. Frente a este problema ambiental, diversas técnicas podem ser aplicadas para a remoção desse contaminante das águas, se destacam: processos oxidativos avançados [14]; degradação fotocatalítica; ação de microalgas [15]; eletrocoagulação [16]; adsorção [17-19]; filtração por membranas [20], como nanofibras (NF) e osmose reversa (RO) [6]; dentre outras.

A obtenção de membranas poliméricas é vantajosa, pois apresentam boa capacidade de remoção de poluentes das águas e boa reutilização [21]. As membranas podem ser obtidas por diversas técnicas, uma delas é a eletrofiação, que utiliza-se de forças eletrostáticas para a obtenção de nanofibras e microfibras [22] com alta porosidade [23] e grande área superficial em relação ao seu volume [24-25]. A eletrofiação também permite trabalhar com uma gama de polímeros sintéticos e naturais. Devido à demanda por materiais renováveis, nos últimos anos, os polímeros biodegradáveis estão sendo mais utilizados. Dentre os polímeros biodegradáveis eletrofiáveis, destacam-se: a quitosana [26], o poli óxido de etileno (PEO) [26], o poli (e-caprolactona) (PCL) [27] e o poli butileno adipato-co-tereftalato (PBAT) [28].

Além disso, para melhorar as propriedades das membranas, pode-se adicionar agentes funcionalizantes nas soluções poliméricas [1], como o carvão ativado, por exemplo, que pode auxiliar na remoção de micropoluentes [20]. Outra maneira de modificar as propriedades das membranas é a aplicação de tratamentos térmicos na superfície, para alterar a estabilidade e tamanho de poros [29].

No presente trabalho é apresentado um estudo de obtenção e caracterização de membranas poliméricas das blendas PBAT-PCL e Quitosana-PEO, produzidas a partir do processo de eletrofiação, com aplicação de tratamento térmico e adição de carvão ativado (carvão ativado comercial de casca de coco de babaçu (CA-CB) e carvão ativado de biomassa de casca de castanha-do-Brasil (CA-BCB)), para remoção do fármaco cloridrato de tetraciclina (CTC).

OBJETIVOS

Objetivo Geral

Produzir membranas poliméricas a partir da técnica de eletrofiação, utilizando polímeros biodegradáveis, contendo carvão ativado, para remoção do fármaco cloridrato de tetraciclina.

Objetivos específicos

- Produzir membranas eletrofiadas compostas pela blenda PBAT/PCL;
- Incorporar carvão ativado como agente funcionalizante nas membranas e modificar a superfície das membranas com tratamento térmico específico;
- Caracterizar o material obtido e realizar testes de remoção do fármaco cloridrato de tetraciclina;

ESTRUTURA DO TRABALHO

Para uma melhor apresentação da pesquisa, primeiramente é apresentada a revisão bibliográfica, onde são explanados os conceitos de remoção de poluentes e obtenção de membranas a partir da técnica de eletrofiação, necessários para o desenvolvimento desta pesquisa. Posteriormente, segue a apresentação de dois artigos, divididos em dois capítulos.

No primeiro capítulo é apresentada a pesquisa realizada com a produção de microfibras de poli (butileno adipato-co-tereftalato)/ poli (ε-caprolactona) (PBAT/PCL) com incorporação de (CA-BCB) e tratamento térmico, para obtenção de membranas para remoção do fármaco tetraciclina. No segundo capítulo são apresentados resultados obtidos a partir da eletrofiação da blenda com concentração de 2% (m/v) composta de 90% Quitosana e 10% poli (óxido de etileno) (PEO) (m/m)

na superfície de membranas com concentração de 20% (m/v) PBAT-PCL, composta de 75% PBAT e 25% PCL (m/m), com adição de 10% (m/m) de carvão ativado comercial de casca de coco de babaçu (CA-CB), e sua possível aplicação na remoção do fármaco cloridrato de tetraciclina.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Problemas ambientais: contaminação das águas – fármacos

Nos últimos anos, diversos constituintes químicos e microbianos considerados como poluentes emergentes foram encontrados em ambientes aquáticos, trazendo preocupações frente à possível contaminação das águas [11]. Dentre estes poluentes se destacam os produtos farmacêuticos, que mesmo em pequenas quantidades podem trazer grandes riscos à saúde [30]. A preocupação maior, atualmente, está frente ao uso abusivo de medicamentos humanos e veterinários que são constantemente liberados em ambientes aquáticos, principal por meio de águas residuais domésticas, hospitalares e agrícolas [11, 31].

Dentre os produtos farmacêuticos mais encontrados nas águas, se destacam: antibióticos, analgésicos e drogas hormonais [30]. Os antibióticos são substâncias orgânicas sintetizadas naturalmente por microorganismos ou artificialmente pela indústria farmacêutica [10], que podem matar ou inibir o crescimento de bactérias [10,32].

A maioria dos antibióticos de uso veterinário causa preocupações ambientais, devido ao uso em larga escala, à difícil metabolização desses compostos e a excreção dos mesmos, principalmente pela urina e estrume dos animais, que geralmente são usados como adubo [10, 32]. Os antibióticos liberados no meio ambiente podem aumentar a resistência de bactérias aos antibióticos, reduzindo seu potencial terapêutico e trazendo conseqüências graves, principalmente aos microrganismos presentes no meio aquático [32-34].

Vários antibióticos têm sido estudados nos últimos anos como: amoxicilina [8,14]; tetraciclina [31,35-38]; ciprofloxacina [7,39-40]; venlafaxina [7]; citalopram [7]; azitromicina [7]; norfloxacina [39]; claritromicina [7]; ofloxacina [39]; clortetraciclina [37]; oxitetraciclina [37-38,40]. Dentre esses fármacos, as tetraciclinas se destacam devido ao seu uso em larga escala, tratamentos humanos e de animais [10,30].

A tetraciclina (TC) (Figura 1.1) é uma das mais importantes classes de antibióticos, utilizada principalmente devido ao seu baixo custo [32], pode-se ser aplicada como tratamento de primeira escolha em infecções causadas por bactérias como: chlamydia, rickettsia, mycoplasma, brucella e spirochaeteae [41]. As tetraciclinas também são utilizadas, em larga escala, no tratamento de doenças em animais, para nutrição animal e como aditivos alimentares [41].

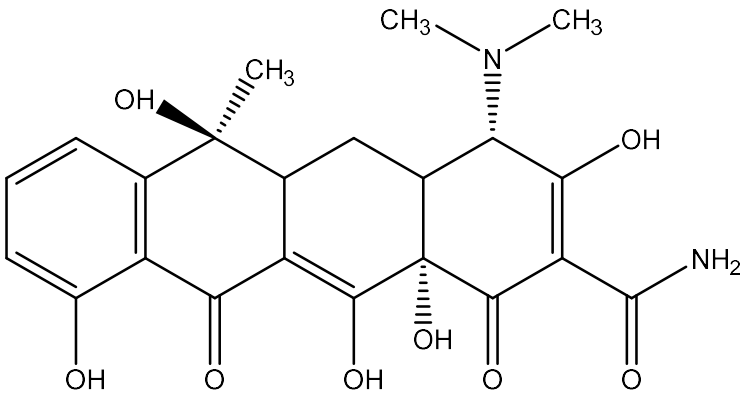


Figura 1.1. Fórmula estrutural da tetraciclina.

A tetraciclina já foi detectada em diversas análises, em baixas concentrações, em águas residuais urbanas e industriais [42-43] e pecuárias [44]. Este fato é preocupante, devido às tetraciclinas possuírem, em sua estrutura química, diversos grupamentos possíveis para fazer ligações, e por isso, em solução, elas tendem a formar complexos com íons metálicos estáveis que podem apresentar toxicidade ao meio ambiente [41]. Além disso, estudos indicam que, aproximadamente, 90% da tetraciclina ingerida é excretada através da urina [45], este dado é preocupante, visto que o uso de tetraciclinas tem aumentado nos últimos anos e o excesso desta popde deixar o meio propício a bactérias resistentes a este antibiótico.

Em sua pesquisa, Hou e colaboradores [37] detectaram três tipos de tetraciclinas em Estações de tratamento de águas residuais farmacêuticas (PWWTP) da China. São elas: oxitetraciclina (OTC), numa concentração de 334,3 ± 43,2 mg L^{-1}; cloridrato de tetraciclina (CTC), numa concentração de 11,9 ± 2,2; e tetraciclina (TC) 1,8 ± 0,5 mg L^{-1} [37]. Frente a este problema ambiental, há a necessidade de retirar estes compostos poluentes das águas residuais. Neste sentido, as membranas poliméricas produzidas a partir da eletrofiação podem ser aplicadas, apresentando vantagens devido à sua: simplicidade, facilidade de uso, escalas micrométricas e nanométricas [22], alta porosidade, área superficial elevada [24-25], capacidade de remoção de poluentes das águas e boa reutilização [21].

1.2 Membranas poliméricas – eletrofiação

As membranas poliméricas podem ser obtidas a partir de diversas técnicas, uma delas é a eletrofiação [46-48]. Este processo tem chamado atenção de pesquisadores devido às suas vantagens, com relação à técnica de síntese e de produto formado [47]. Desta maneira, a eletrofiação se tornou uma importante tecnologia de produção de nanofibras [48] devido à sua versatilidade em processar larga escala de polímeros, e pela sua facilidade em produzir nanofios

com diâmetros e morfologias específicos [46], podem ser utilizadas em diversas áreas como a biomedicina, indústrias têxteis, eletrônico, óptica e remediação ambiental [49].

O estudo sobre a eletrofiação teve início com pesquisas sobre o líquido carregado por um campo elétrico de Willian Gilbert, em 1600. Neste estudo, Gilbert utilizou um pedaço de âmbar esfregado, que gera atrito, e analisou como um líquido interage com a força eletrostática. Com neste estudo, a eletrofiação passou a ser utilizada no ano de 1745 para produção de aerossol [46]. Somente 300 anos depois da observação de Willian Gibert, a carga mínima para uma gota vencer sua tensão superficial e gerar um jato líquido, quando submetida em um campo elétrico, foi calculada por Lord Rayleigh [46].

No início do século XX, Zeleny realizou estudos a respeito do comportamento de gotículas de fluido na extremidade de capilares metálicos, analisando ainda a intensidade da carga superficial aplicada quando havia variação na pressão em um reservatório de líquido [46]. No entanto, de acordo com a literatura, somente em 1934 surgiu a primeira patente criada para descrever a técnica de eletrofiação. Criada por Formhals, este aparelho produzia filamentos de polímeros a partir de repulsões eletrostáticas entre cargas de superfície [50].

A composição básica de um aparelho de eletrofiação (Figura 1.2), consiste de uma seringa contendo uma solução polimérica, uma fonte de alimentação de alta tensão, uma agulha e um coletor metálico e uma bomba infusora [49] o que faz com que este equipamento seja de fácil confecção e manuseio. Desta maneira, no processo de eletrofiação tradicional, tem-se uma solução polimérica contida na seringa e quando o êmbolo é pressionado para frente, formando uma gota dessa solução polimérica na ponta da agulha [46,49]. Com a voltagem aplicada no sistema, forma-se uma diferença de tensão entre a ponta da agulha e o coletor (que é aterrado), isso faz com a tensão superficial aplicada na ponta da agulha forme um cone, conhecido como cone de Taylor, a partir da solução e, quando a diferença de potencial aplicada é maior que a tensão superficial da solução, formam-se jatos poliméricos [51] e fibras poliméricas ficam depositadas no coletor. Neste processo, as fibras obtidas com diâmetros inferiores a 1000 nm são definidas como nanofibras [51].

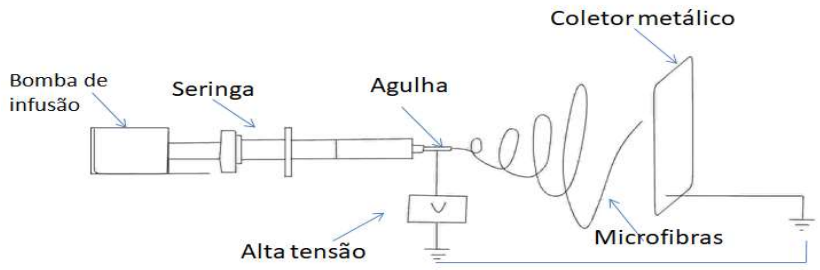


Figura 1.2. Representação de um aparelho de eletrofiação, com coletor estático.

A eletrofiação ainda permite trabalhar uma gama de polímeros sintéticos e naturais. No entanto, devido aos impactos ambientais causados pelos plásticos derivados de petróleo, houve um aumento na demanda de materiais ecológicos, biodegradáveis [52-53]. Diante disso, diversos polímeros biodegradáveis têm sido estudados e aplicados à técnica de eletrofiação, tais como: ácido polilático (PLA) [53-54]; ácido poliglicólico (PGA); poli (ε-caprolactona) (PCL) [27,55-57]; polihidroxialcanoatos (PHAs); poli butilenoadipato-co-tereftalato (PBAT) [53-54,58]; poli (óxido de etileno) (PEO) [59-61]; e quitosana [21,26,62-63], dentre outros.

O PBAT é bastante aplicado na obtenção de membranas poliméricas, possui propriedades mecânicas semelhantes às do polietileno não-biodegradável de baixa densidade (LDPE) [52-53], é um co-poliéster alifático-aromático [64] sintético, biodegradável, bem flexível, com um alto alongamento na ruptura e em suas propriedades hidrofílicas [54], por isso, seu uso na produção de membrana é vantajoso. Sua fórmula estrutural é representada na Figura 1.3.

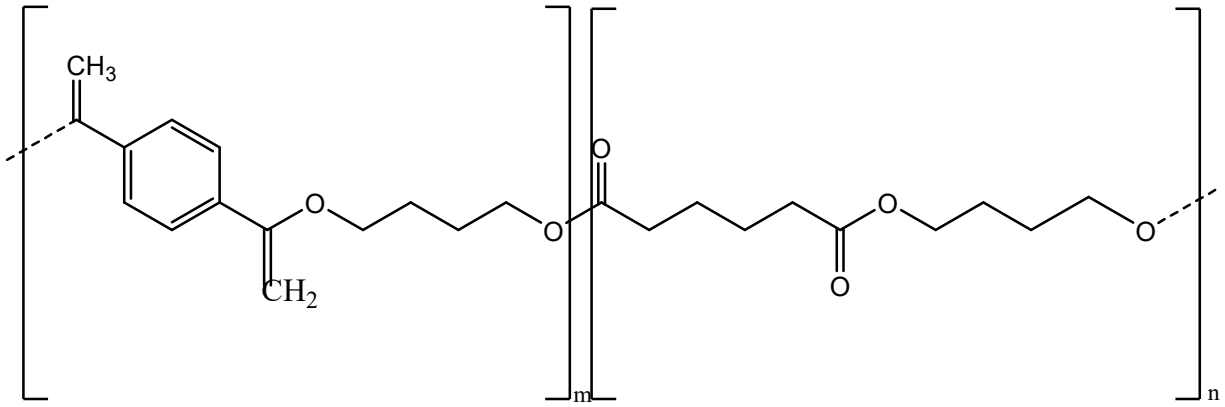


Figura 1.3. Fórmula estrutural do polímero poli (butileno adipato-co-tereftalato)

Outro polímero biodegradável bastante utilizado na técnica de eletrofiação é PCL, poliéster alifático, sintético, não tóxico, composto por longas ligações entre os grupos éster polar [53]. Sua fórmula estrutural é apresentada na Figura 1.4

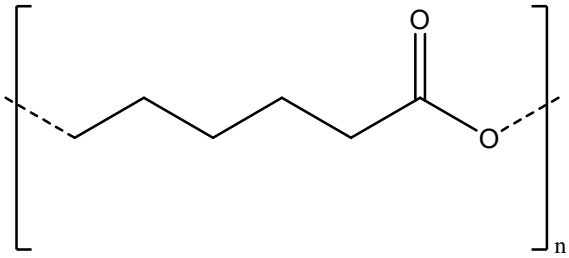


Figura 1.4. Fórmula estrutural do polímero poli (ε-caprolactona)

O PCL é um polímero termoplástico obtido a partir da síntese de óleo bruto, derivado da polimerização de abertura de anel de ε-caprolactona por meio de um catalisador [52] aniônicos,

catiônicos e de coordenação ou mesmo por meio de abertura de anel de radicais livres de 2-metileno-1-3-dioxipano [52]. Esta polimerização de abertura do PCL foi estudada pela primeira vez no ano de 1930, pelo grupo Carothers, além disso, este polímero é flexível, hidrofóbico e semicristalino [52]. Devido ao seu baixo ponto de fusão (59-64 °C), este polímero possui boa solubilidade [66]. O PCL possui boa biocompatibilidade com outros polímeros e, por isso, pode ser utilizado para a obtenção de microfibras em blendas, pelo processo de eletrofiação [57].

Outro polímero biodegradável e muito utilizado no processo de eletrofiação é a quitosana (Figura 1.5), também denominado poli-N-acetil-2-amino-2-desoxi-Dglucopiranose [61]. A quitosana é uma macromolécula linear e semi-cristalina, um dos raros polissacarídeos alcalinos da natureza, não é solúvel em água neutra, solubiliza apenas em soluções aquosas ácidas [61]. É obtida a partir da desacetilação da quitina, que é abundante e prontamente disponível como resíduo de conchas de crustáceos [67].

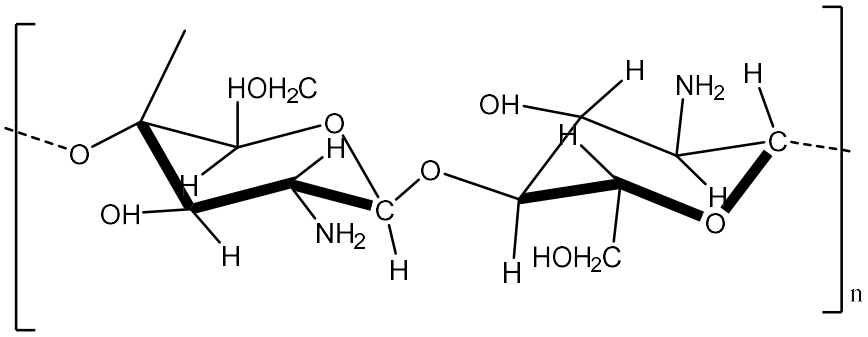


Figura 1.5. Fórmula estrutural da Quitosana

A quitosana tem excelentes propriedades biológicas, tais como biocompatibilidade, biodegradabilidade, não é tóxica, baixa imunogenicidade e possui atividade antibacteriana [61,68-69]. No entanto, há uma dificuldade em obter fibras eletrofiadas de quitosana, devido à existência de grupos amino, por isso, uma abordagem comum para melhorar as propriedades deste polímero é misturá-lo a outros polímeros [61], tal como o poli (óxido de etileno) (Figura 1.6) [26,69]. O PEO é um polímero sintético, possui alta biocompatibilidade com outros polímeros e baixa toxicidade [26,59].

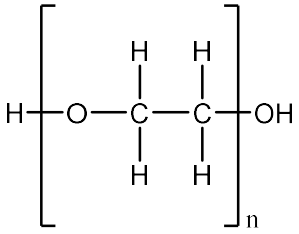


Figura 1.6. Fórmula estrutural do polímero poli (óxido de etileno)

1.3 Remoção de poluentes – adsorção

A adsorção é um processo em que se retira moléculas ou íons de um fluido, utilizando-se de uma superfície sólida. A adsorção pode também ser considerada como uma interação entre um adsorbato e um adsorvente [70]. O adsorvente geralmente é um material poroso, com sítios adsorventes, que vai reter o adsorbato, este que pode ser um gás ou líquido. Alguns adsorventes utilizados são: os nanotubos de carbono [71], o carvão ativado [72-73] e as resinas [74].

O processo de adsorção é dependente das condições experimentais e, portanto, para realizar um estudo de adsorção, faz-se necessário compreender os parâmetros adsortivos, tais como: pH, temperatura; concentração da amostra líquida; tamanho de partícula do adsorvente; estrutura do adsorbato, dentre outras [70].

A adsorção se destaca por ser um método eficiente e está sendo amplamente utilizado na remoção de poluentes da água e águas residuais [18,72], devido à sua facilidade de operação, não toxicidade, boa remoção de poluentes [19] e viabilidade econômica [67]. Neste sentido, na literatura, são encontrados estudos com aplicação de carvão ativado como material adsorvente para remover tetraciclina de águas residuais, neste sentido, Zhang e colaboradores [17] investigaram a adsorção de seis grupos de 28 antibióticos, dentre esses a tetraciclina, utilizando-se de carvão ativado em pó (PAC). De acordo com os autores, a remoção desses antibióticos da água foi eficiente, apresentando uma capacidade de remoção foi de 220 ng mg^{-1}, e eficiência de remoção de tetraciclina obtida estimada em aproximadamente 90% com 5 mg L^{-1} do adsorvente [17].

Visando a redução do custo de obtenção do carvão ativado comercial, diversos estudos estão sendo realizados em que se faz uso de resíduos agroindustrais na produção de carvão ativado de biomassa de resíduos agroindustriais, tais como: biomassa de palma [75]; casca de pepino [76]; palha de trigo [77]; endocarpo de coco [78]; ossos de boi [79]; casca de arroz [80], dentre outros.

Martins e colaboradores [45] estudaram a adsorção de tetraciclina em carvão ativado produzido a partir da casca de noz de macadâmia. Obteve-se uma capacidade máxima de adsorção em monocamada (Qm) deste fármaco em 455,33 mg g^{-1} [45]. Ocampo-Pérez e colaboradores [81] também realizaram estudos de adsorção de tetraciclinas (tetraciclina, oxitetraciclina, clorotetraciclina) utilizando-se de carbonos ativados granulares comerciais (GACs), SorboNorit (S) e Merk (M). Obteve-se elevada capacidade de remoção dessas tetraciclinas. Para o adsorvente S, verificou-se Qm nos valores 375,4 mg g^{-1} de tetraciclina; 252,6 mg g^{-1} de oxitetraciclina; e 65,1 mg g^{-1} de clorotetraciclina. Já o adsorvente M 471,1 mg g^{-1}; 413,2 mg g^{-1}; 309,9 mg g^{-1} [81], respectivamente às tetraciclinas mencionadas acima, como indicado na Tabela 1.1.

Tabela 1.1. Relação de capacidade adsortiva de tetraciclina com diferentes adsorventes.

Adsorvato	Adsorvente	Capacidade de adsorção ($mg\ g^{-1}$)	Referência
Tetraciclina (TC) Tetraciclina (TC)	CA CA – casca de noz de macadâmia	220 ($ng\ mg^{-1}$) 455,33	[17, 45]
Oxitetraciclina (OTC); Clorotetraciclina (CTC)	SorboNorit (S); Merck (M)	252,6; 413,2 65,1; 309,9	[81]
Tetraciclina (TC)	CA – com e sem nitrato férrico ITAC-Fe e ITAC	625,0; 769,2	[82]
Tetraciclina (TC)	Carvão ativado	312	[83]

Devido a estas características vantajosas, o carvão ativado ainda pode ser utilizado como agente funcionalizante, incorporado em membranas poliméricas, para melhorar as propriedades das membranas e auxiliar na remoção de micropoluentes, como as tetraciclinas, de águas residuais [20].

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho é a obtenção e caracterização de membranas poliméricas eletrofiadas, utilizando polímeros biodegradáveis, sintéticos e naturais, com incorporação de carvão ativado e tratamento térmico da superfície das membranas, para remoção do fármaco cloridrato de tetraciclina.

1.4 Referências

[1] F. E. Ahmed, R. Hashaikeh, B. S. Lalia, A review on electrospinning for membrane fabrication: Challenges and applications, Desalination. 356 (2015) 15-30.

[2] E. Mathioulakis, V. Belessiotis, E. Delyannis, Desalination by using alternative energy: review and state-of-the-art, Desalination. 203 (2007) 345-365.

[3] M. M. A. Shirazi, A. Kargari, M. J. A. Shirazi, Direct contact membrane distillation for seawater desalination, Desalination and Water Treatment. 49 (2012); 368-375.

[4] WWAP (United Nations World Water Assessment Programe), The United Nations World Water Development Report 2017.,Wastewater: The Untapped Resource. (2017), Paris, UNESCO.

[5] P. Binnal, P. N. Babu, Optimization of environmental factores effecting tertiary of municipal wasterwater by chlorella protothecoides in a lab scale photobioreactor, Journal of Water Process Enginnering. 17 (2017) 290-298.

[6] S. A. Snyder, S. Adham, A. M. Redding, F. S. Cannon, J. DeCarolis, J. Oppenheimer, E. C. Wer, Y. Yoon, Role od membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals, Desalination. 202 (2007) 156-181.

[7] L. Ivanová, M. Fáberová, T. Mackul'ak, R. Grabic, I. Bodík, Estimation of amount of selected pharmaceuticals sorbed onto digested sludge from wastewater treatment plant Brastislava-Petrzälka, Environmental Research. 155 (2017) 31-35.

[8] R. Andreozzi, M. Canterino, R. Marotta, N. Paxeus, Antibiotic removal from wasterwater: The ozonation of amoxicillin, Journal of Hazardous Materials. 122 (2005) 243-250.

[9] Y. Luo, X. Lin, M. Rysz, Y. Wang, H. Zhang, P. J. J. Alvarez, Ocurrence and transporto f tetracycline, sulfonamide, quinolone, and macrolide antibiotics in the haihe River basin, China, Environmental Science and Tecnology. 45 (2011) 243-250.

[10] S. Kuppusamy, D. Karkala, K. Venkateswarlu, M. Megharaj, Y-E. Yoon, Y. B. Lee, Veterinary antibiotics (VAs) contamination as a global agro-ecological issue: A critical view, Agriculture Ecosystems and Environment. 257 (2018) 47-59.

[11] A. Kumar, D. Pal, Antibiotic resistance and wastewater: correlation, impact and critical human heath challenges, Journal of Environmental Chemical Engineering. 6 (2018) 52-58.

[12] M. H. Marzbali, M. Esmaieli M, Fixed bed adsorption of tetracycline on a mesoporous actived carbon: Experimental study and neuro-fuzzy modeling, Journal of Applied Research and Technology. 15 (2017) 454-463.

[13] A. Sarmah, M. T. Meyer, A. B. A. Boxall, A global perspective on the use, Sales, exposure pathuways, ocurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environmental, Chemosphere. 65 (2006) 725-759.

[14] M. Li, Z. Zeng, Y. Li, M. Arowo, J. Chen, H. Meng, Treatment of amoxicilin by O3/Fenton process in a rotating packed bed, Journal of Environmental Management. 150 (2015) 404-411.

[15] P. Binnal, P. N. Babu, Optimization of environmental factores affecting tertiary treatment of municipal wasterwater by *Chlorella protothecoides* in a lab scale photobiorreactor, Journal of Water Process Engineering. 17 (2017) 290-298.

[16] F. R. Espinoza-Quiñones, A. R. de Souza, A. N. Módenes, D. E. G. Trigueiros, A. R. de Pauli, P. S. C. de Souza, A. D. Kroumov, Removal, Antibacterial Effects, and Toxicity Assessment of Ciprofloxacin Treated by the Electrocoagulation Process, Water, Air, & Soil Pollution. (2016) 227-460.

[17] X. Zhang, W. Guo, H. H. Ngo, H. Wen, N. Li, W. Wu, Performance evalution of powdered activated carbon for removing 28 types of antibiotics from water, Journal of Environmental Management. 172 (2016) 192-200.

[18] F. B. Scheufele, A. N. Módenes, C. E. Borba, F. R. Espinoza-Quiñones, R. Bergamasco, N. C. Pereira, Monolayer-multilayer adsorption phenomenological model: Kinetics, equilibrium and thermodynamics, Chemical Engineering Journal. 284 (2015) 1328-1341.

[19] A. N. Módenes, F. B. Scheufele, F. R. Espinoza-Quiñones, P. S. C. de Souza, C. R. B. Cripa, J. dos Santos, V. Steffen, A. D. Kroumov, Adsorption of Direct of Yellow ARLE Dye by Activated Carbono f Shell of Coconut Palm: Diffusional Effects on Kinetics and Equilibrium States, International Journal Bioautomotion. 19 (2015) 187-206.

[20] M. Taheran, M. Naghdil, S. K. Brar, E. Knystautas, M. Verma, R. Y. Surampalli, J. R. Valero, Development of adsorptive membranes by confinement of activated biochar into electrospun nanofibers. Beilstein J, Nanotechnol. 7 (2016) 1556-1563.

[21] M. Khorram, A. Mouravi, N. Mehranbod, Chromium removal using adsorptive membranes composed of electrospun plasma-treated functionalized polyesthylene terephatalate (PET) with chitosan, Journal of Environmental Chemical Engineering. 5 (2017) 2366-2377.

[22] B. Emo, C. T. Eberlin, K. R. Hixon, E. A. G. Kabaf, J. M. Laktas, S. A-Sell, A study on the potential of doped electrospun polystyrene fibers in arsenic filtration, Journal of Environmental Chemical Engineering. 5 (2015) 232-239.

[23] H. Homayoni, S. A. H. Ravando, M. Valizadeh, Electrospinning of chitosan nanofibers: Processing optimization, Carbohydrate Polymers. 77 (2009) 656-661.

[24] R. B. P. Marcelino, M. M. D. Leão, K. M. Lago, C.C. Amorin, Multistage ozone and biological treatment system for real wastewater containing antibiotics. Journal of Environmental Management, 195 (2017) 110-116.

[25] B. S. Munteanu, C. Vasile, Antioxidant, antimicrobial nanostructure for medical and food packaging applications, Journal of Nanoscience and Nanomedicine. 1 (2017) 15-20.

[26] I. Kohsari, Z. Shariatinia, S. M. Pourmourtazavi, Antibacterial electrospun chitosan-polyethylene oxide nanocomposite mats containing ZIF-8 nanoparticles, International Journal of Biological Macromoleculares. 91 (2016) 778-788.

[27] S. Turkkan, A. E. Pazarçeviren, D. Keskin, N. E. Machin, Ö. Duygulu, A. Tezcaner, Nanosized CaP-silk fibroins-PCL-PEG-PCL/PCL based bilayer membranes for guided boné regeneration, Materials Science & Enginnering C. 80 (2017) 484-493.

[28] S. Shankar, J-W. Rhim, Tocopherol-mediated synthesis of silver nanoparticles and preparation of antimicrobial PBAT/silver nanoparticles composite films, LWT – Food Science and Technology. 72 (2016) 149-156.

[29] B. S. Lalia, E. Guillen-Burrieza, H. A. Arafat, R. Hashaikeh, Fabrication and characterization of polyvinylidenefluoride-co-hexafluoropropylene (PVDF-HFP) electrospun membranes for direct contact membrane distillation, Journal of Membrane Science. 428 (2013) 104-115.

[30] M. J. Ahmed. Adsorption of quinolone, tetracycline, and penicillin antibiotics from aqueous solution using activated carbons: Review, Environmental Toxicology and Pharmacology. 50 (2017) 1-10.

[31] D. W. Hawker, D. Chimpalee, P. Vijuksangsith, M. Boonsaner, The pH dependence of the cellulosic membrane permeation of tetracycline antibiotics, Journal of Environmental Chemical Engineering. 3 (2015) 2408-2415.

[32] Y-L. Liu, X-M Wang, H-W. Yang, Y. F. Xie, Adsorption of pharmaceutical onto isolated polymide active layer of NF/RO membranes, Chemosphere. 200 (2018) 36-47.

[33] J. Torres-Pérez, C. Gérente, Y. Andrés, Sustainable Activated Carbons from Agricultural Residues Dedicated to Antibiotic Removal by Adsorption, Chinses Journal of Chemical Engineering. 20 (2012) 524-529.

[34] L. Tan, L. Li, N. Ashbolt, X. Wang, Y. Cui, X. Zhu, Y. Xu, Y. Yang, D. Mao, Y. Luo. Arctic antibiotic resistance gene contamination of antropogenic activities and natural origin. Science of The Total Environmental. 2017.

[35] S. Koike, I. G. Krapac, H. D. Oliver, A. C. Yannarell, J. C. Chee-Sanford, R. I. Aminov, R. I. Mackie, Monitoring and Source Tracking of Tetracycline Resistance Genes in Lagoons and

Groundwater Adjacent to Swine Production Faculities over a 3-Year Period, Applied and Environmental Microbiology. (2007) 4813-4823.

[36] Y. Wang, H. Zhang, J. Zhang, C. Lu, Q. Huang, J. Wu, F. Liu, Degradation of tetracycline in aqueous media by ozonation in na internal loop-lift reactor, Journal of Hazardous Materials. 192 (2011) 35-43.

[37] J. Hou, C. Wang, D. Mao, Y. Luo, The Ocurrence and fate of tetracyclines in two pharmaceutical wastewater treatment plants of Norhern China, Environ Sci Pollut Res. 119 (2015) 1379-1385.

[38] Z. Hu, Y. Liu, G. Chen, X. Gui, T. Chen, X. Zhan, Characterization of organic matter degradation during composting of manure-straw mixtures with tetracyclines, Bioresource Tecnology. 102 (2011) 7329-7334.

[39] P. G. Zanchetta, A. Pena, R. F. Gonçalves, Desenvolvimento e validação de método para quantificação de ofloxacina, norfloxacina e ciprofloxacina em urina humana, Engenharia Sanitária Ambiental. 20 (2015) 207-314.

[40] M. M. Barbooti, H. Su, P. Punamiya, D. Sarkar, Oxytetracycline montmorillonite,. Int. J. Environ.Sci.Technol. 11 (2014) 69-76.

[41] C. M. C. M. Couto, M. Montenegro, B. S. M. Conceição, S. Rei, Complexação da tetraciclina, da oxitetraciclina com catião cobre (II), Estudo potenciométrico. Química Nova. 23 (2000) 457-460.

[42] A. Novo, S. André, P. Viana, O. C. Nunes, C. M. Manaia, Antibiotic resistance, antimicrobial residues and bacterial comunity composition in urban wastewater, Water research. 47 (2013) 1875-1887.

[43] M. Saghi, K. Mahanpoor, Photocatalytic degradation of tetracycline aqueous solutions by nanospherical a Fe_2O_3 supported on 12-tungstosilic acid as catalyst: using full factorial experimental design, Int J Ind Chem. 8 (2016) 297-313.

[44] H. Jiang, D. Xhang, S. Xiao, C. Geng, X. Zhang, Ocurrence and sources of antibiotic and their metabolites in river water, WWTPs, and swine wastewater in Jiulongjiang River basin, south China, Environmental Science and Pollution Research. 20 (2013) 9075-9083.

[45] A. C. Martins, O. Pezoti, A. L. Cazetta, K. C. Bedin, D. A. S. Yamazaki, G. F. G. Bandoch, T. Asefa, J. V. Visentainer, V. C. Almeida, Removal of tetracycline by NAOH-activated produced from macadamia nut shells: Kinetic and equilibrium studies, Chemical Engineering Journal. 260 (2015) 291-299.

[46] Lin T, Wang X. Needleless electrospinning of nanofibres: Technology and applications. 2013.

[47] N. A. M. Barakat, A. G. El-Deen, K. A. Khalil, Effective Modified Carbon Nanofibers as Electrodes for Capacitive Deionization Process, Journal of Materials Science and Chemical Engineering. 2 (2014) 38-42.

[48] J. Liu, D. Y. Lin, B. Wei, D. C. Martin, Singles electrospun PLLA and PCL polymer nanofibers: Increased molecular orientation with decreased fiber diameter, Polymer. 118 (2017) 143-149.

[49] O. G. Apul, N. H. V. Reitzentein, J. Schoepf, D. Ladner, K. D. Hristovski, P. Westerhoff, Superfine powdered activated carbon incorporated into electrospun polystyrene fibers preserve adsorption capacity, Science of the Total Environmental. 592 (2017) 458-464.

[50] P. I.Woodhead, Electrospinning foir tissue generation, Bosworth, Lucy A; Downes, A. s.I.: Woodhead publishing limited. (2011).

[51] A. Valizadeh, F. S. Mussa, Electrospinning and electrospun nanofibres, IET Nanobiotecnol. 8 (2014) 83-92.

[52] Q. Wang, C. T. Nomura, A survey of Biodegradable Plastics in the U.S., *バイオプラジャーナル*.36 (2010) 18-23.

[53] H. Wang, D. Wei, A. Zheng, H. Xiao, Soil burial biodegradation of antimicrobial biodegradable PBAT films, Polymer Degradation and Stability. 116 (2015) 14-22.

[54] Y-X. Weng, Y-J. Jin, Q-Y. Meng, L. Wang, M. Zhang, Y-Z. Wang, Biodegradation behavior of poly(butylene adipate-co-terephtalate) (PBAT), poly (lactic acid) (PLA), and their blend under soil conditions, Polymer Testing. 32 (2013) 918-926.

[55] C. G. Pitt, Poly-ε-caprolactone and its copolymers, Marcel Dekker. New York. (1990).

[56] S. Gautam, A. K. Dinda, N. C. Mishra, Fabrication and characterization of PCL/gelatin composite nanofibrous scaffold for engineering applications by electrospinning method, Materials Science and Engineering C. 33 (2013) 1228-1235.

[57] S. Pisani, R. Dorati, B. Conti, T. Modena, G. Bruni, I. Genta, Design of copolymer PLA-PCL electrospun matrix for biomedical applications, Reactive and Functional Polymers. 124 (2018) 77-89.

[58] B. V. M. Rodrigues, A. S. Silva, G. F. S. Melo, L. M. R. Vaconcellos, F. R. Marciano, A. O. Lobo, Influence of low contents of superhydrophilic MWCNT on the properties and cell viability of electrospun poly (buthylene adipate-co-terephtalate) fibers, Materials Science and Engineering C. 59 (2016). 782-791.

[59] J-W. Lu, Y-L. Zhu, Z-X. Guo, P. Hu, J. Yu, Electrospinning of soduim alginate with poly (ethylene oxide), Polymer. 47 (2006) 8026-8031.

[60] J. G. Fernandes, D. M. Correia, J. P. Botello, F. Dourado, C. Ribeiro, S. Lanceros-Méndez, V. Sencadas, PHB-PEO electrospun fiber membranes containing chlorhexidene for drug delivery applications, Polymer Testing. 34 (2014) 64-71.

[61] S. Yang, P. Lei, Y. Shan, D. Zhang, Preparation and characterization of antibacterial electrospun chitosan/poly(vinyl alcohol)/graphene oxide composite membrane, Applied Surface Science. 435 (2018) 832-840.

[62] N. Naseri, C. Algan, V. Jacobs, M. John, K. Oksman, A. P. Mathew, Electrospun chitosan-based nanocomposite mats reinforced with chitin nanocrystals for wound dressing, Carbohydrate Polymers. 109 (2014) 7-15.

[63] Q. Li, X. Wang, X. Lou, H. Yuan, H. Tu, B. Li, Y. Zhang, Genipin-crosslinked electrospun chitosan nanofibers: Determination of crosslinking conditions and evalution of cytocompatibility, Carbohydrate Polymers. 130 (2015) 166-174.

[64] G. Bheemaneni, S. Saravana, R. Kandaswamy, Processing and Charactherization of poly (butylene adipate-co-terephtalate)/Wollastonite Biocomposites for Medical Applications, Materials Today: Proceedings. 5 (2018) 1807-1816.

[65] D. Wei, H. Wang, Z. Ziaee, F. Chibante, A. Zheng, H. Xiao, Biodegradable poly (e-caprolactone)/lithium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide as gel polymer electrolyte, Ionics. 23 (2017) 2657-2662.

[66] M. A. Woodruff, D. W. Hutmacher, The returno f a forgotten polymer-Polycaprolactone in the 21st century, Progress in Polymer Science. 35 (2010) 1217-1256.

[67] I. Lakhdhar, P. Mangin, B. Chabot, Copper (II) íons adsoption from aqueous solutions using electrospun chitosan/peo nanofibres: Effects of process variables and process optimization, Journal of Water Process Engineering. 7 (2015) 295-305.

[68] M. Pakravan, M-C. Heuzey, A. Ajji, Core-Shell Structure PEO-Chitosan Nanofibers by Coaxial Electrospinning, Biomacromoleculares. 13 (2012) 412-421.

[69] B. Ardeshirodeh, A. Aboutalebi, M. Irani, L. R. Rad, S. Shamshiri, Controlled release of doxorubicin from electrospun PEO/chitosan/graphene oxide nanocomposite nanofibrous scaffolds, Material Science and Engineering: C. 48 (2015) 384-390.

[70] J. F. Duarte-Neto, J. M. Cartaxi, G. A. Neves, R.R. Menezes, Processos de adsorção de corates e argilas esmectíticas: uma revisão, Materiais e Processos. 9 (2014) 51-59.

[71] X.Yu, W. Sun, J. Ni, LSER model for organic compounds adsorption by single-walled carbon nanotubes: Comparison with multi-walled carbon nanotubes and activated carbon, Environmental Pollution. 206 (2015) 652-660.

[72] P. Liao, Z. Zhan, J. Dai, X. Wu, W. Zhang, K. Wang, S. Yuan, Adsorption of tetracycline and chloramphenicol in aqueous solutions by bamboo charcoal: A Batch and fixed-bed column study, Chemical Engineering Journal. 228 (2013) 496-505.

[73] Y. Chen, F. Wang, L. Duan, H. Yang, J. Gao, Tetracycline adsorption onto Rice husk ash, na agricultural waste: Its kinetic and thermodynamic studies, Journal of Molecular Liquids. 222 (2016) 487-494.

[74] Q. Zou, Z. Li, C. Shuang, A. Li, M. Zhang, M. Wang, Effcient removal of tetracycline by reusable magnetic microspheres with a high surface área, Chemical Enginnering Journal. 210 (2012) 350-356.

[75] J. Pal, W. Duo, M. Hakkarainen, R. K. Srivastava, The viscoelastic interation between dispersed and continuous phase of PCL/HÁ-PVA oil-in-water emulsion uncovers the theoretical and experimental basis for fiber formation during emulsin electrospinning, European Polymer Journal. (2017).

[76] M. Basu, A. K. Guha, L. Ray, Adsorption of Lead on Cucumber Peel, Journal of Cleaner Production. 151 (2017) 603-615.

[77] T. I. Bhuiyan, J. K. Tak, S. Sessarego, D. Harfield, J. M. Hill, Adsorption of acid-extractable organics from oil sands processaffected water onto biomass-based biochar: Metal content matters, Chemosphere.168 (2017) 1337-1344.

[78] E. L. Schneider, Adsorption of phenolic compounds on activated carbon. 2008. 93f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Processos) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.

[79] M. M. S. Monarin, Estudo da adsorção e dessorção do corante têxtil Crimson HEXL M735e empregando diferentes carvões ativados. 2012. 126f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Processos) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2012.

[80] L. T. Schneider, Casca de arroz como agente adsorvente no tratamento de óleo residual. 2017. 81f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Energia e Agricultura) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2017

[81] R. Ocampo-Pérez, R. Leyva-Ramos, J. Rivera-Utrilla, J. V. Flores-Cano, M. Sánchez-Polo, Modeling adsoption rate of tetracyclines on activated carbons from aqueous phase, Chemical Engineering Research and Design. 104 (2015) 579-588.

[82] G. Li, D. Zhang, M. Wang, J. Huang, L. Huang, Preparation of activated carbons from Iris tectorum employing ferric, Ecotoxicology and Environmental Safety. 98 (2013) 273-282.

[83] R. Acosta, V. Fierro, A. Martinez de Yuso, D. Nabarlatz, A. Celzard, Tetracycline adsorption onto activated carbons produced by KOH activation of tyre pyrolysis char, Chemosphere. 149 (2016) 168-176.

Artigo I – Obtenção e caracterização de membranas poliméricas de PBAT/PCL, a partir da técnica de eletrofiação, com incorporação de carvão ativado e tratamento térmico, para remoção do fármaco cloridrato de tetraciclina

[Preparado de acordo com as normas da revista Journal of Environmental Chemical Engineering, Qualis A2]

Vanessa Pagno [1]*, Aparecido Nivaldo Módenes[2], Douglas Cardoso Dragunski[3]

[1] Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Paraná, Brasil.

[2] Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Paraná, Brasil.

[3] Departamento de Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Brasil.

* Correpondence: Tel.: +554599843539

Email: vanessapagn@gmail.com (V. Pagno)

Resumo

Este trabalho teve por objetivo a produção de membranas poliméricas utilizando a técnica de eletrofiação para uso no processo de remoção do fármaco cloridrato de tetraciclina (CTC). Para tanto, foi confeccionada uma blenda, com uma concentração de 20% (m/v), composta de 75% Poli butileno adipato-co-tereftalato (PBAT) e 25% de poli (ε-caprolactona) (PCL) (m/m), solvatada em clorofórmio (CL) e N-N dimetilformamida (DMF) na proporção 85/15% (v/v), respectivamente. Foi realizada a incorporação de 10% (m/m) de carvão ativado de biomassa de casca de castanha-do-Brasil (CA-BCB) na solução polimérica e, após eletrofiada, foram realizados tratamentos térmicos na superfície da membrana. O material obtido foi caracterizado pela morfologia (Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)), estrutura molecular da blenda PBAT/PCL (Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)), comportamento térmico (Análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC)), cristalinidade (Difração de raios-X (DRX)) e molhabilidade da superfície das membranas (ângulo de contato e absorção de H_2O). Com a incorporação de CA-BCB, as fibras ficaram com diâmetros menores, fato este comprovado pelos MEVs. As análises de FTIR mostraram que não há mudança na estrutura química dos polímeros. Além disso, ocorreu uma redução nos valores de cristalinidade das blendas, como analisado nas curvas de DSC e DRX, mesmo comportamento foi constatado após o tratamento térmico das membranas. Com a adição de carvão ativado, verificou-se um aumento na estabilidade do material, fato este comprovado com as análises de TGA e MEV. As análises de ângulo de contato evidenciaram o caráter hidrofóbico do material e com os testes de remoção de cloridrato de tetraciclina verificou-se uma capacidade de remoção inicial de, aproximadamente, 67% e remoção com fluxo de permeado constante de, aproximadamente, 14%, indicando que as membranas eletrofiadas de PBAT/PCL, com tratamento térmico e adição de CA-BCB, podem ser um potencial para a remoção de fármacos das águas.

Palavras-chave: Membranas biodegradáveis; nanofibras; Remoção poluentes.

Abstract

This work aimed at the production of polymeric membranes from the electrospinning technique for use in the removal of the drug tetracycline hydrochloride (CTC). For this purpose, a blend was

prepared with a concentration of 20% (m/v), composed of 75% Polybutylene adipate-co-terephthalate (PBAT) and 25% poly (ε-caprolactone) (PCL) (m/m), solvated in chloroform (LC) and N N-dimethylformamide (DMF) in the ratio 85/15% (v/v), respectively. It was carried out the incorporation of 10% (m/m) of activated biomass of brazil nutshell (CA-BCB) in the polymer solution, after electrospun, thermal treatments were performed on the surface of the membrane. The obtained material was characterized by the morphology (Scanning Electron Microscopy (SEM), molecular structure of the PBAT/PCL (Fourier transform infrared spectroscopy), thermal behavior (Thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry DSC), crystallinity (X-ray diffraction (XRD)) and wettability of the surface of the membranes (contact angle and absorption of H_2O). With the incorporation of CA-BCB, the fibers were more stretched, that is, with smaller diameters, fact proven by the SEMs. The FTIR analysis showed that there is no change in the chemical structure of the polymers. In addition, a decrease in the crystallinity values of the blends was observed, as analyzed in the DSC and XRD curves, the same behavior was observed after the thermal treatment of the membranes. With the addition of activated carbon, there was an increase in the stability of the material, fact proven with the analyzes of TGA and SEM. The contact angle analysis showed the hydrophobic character of the material. Tetracycline hydrochloride removal tests showed an initial removal capacity of approximately 67% and constant permeate flow removal of approximately 14%, indicating that electrospun membranes of PBAT/PCL with termical treatment and containing activated carbon maybe a potential for removal of drugs from the water.

Keywords: Electrospinning; Membrane; Tetracycline; Activated Charcoal; Brazil nuts.

2.1 Introdução

Nos últimos anos a preocupação com a contaminação ambiental tem aumentado, pois diversos constituintes químicos e microbianos detectados em ambientes aquáticos, em baixas concentrações, passaram a ser considerados como poluentes emergentes [1] que podem prejudicar o consumo de água potável [2]. Dentre esses contaminantes se destacam as tetraciclinas (TC), antibióticos muito utilizados em medicamentos veterinários [3-4] e terapia humana devido à sua alta atividade antimicrobiana [5-6].

Uma vez que as tetracilinas são utilizadas em larga escala, para eliminar ou prevenir infecções bacterianas [7] ou mesmo como aditivos alimentares para animais [2] e não são totalmente metabolizadas pelo organismo animal [1,8-9], pode-se dizer que estes compostos estão sendo constantemente liberados no meio ambiente. As conseqüências disso podem ser nocivas em vários ecossistemas, inclusive toxicidade aguda e crônica [2,7]. Isso porque a tetraciclina possui alta solubilidade em água e, devido aos diversos grupamentos disponíveis para fazer ligações, em sua estrutura química, este fármaco em solução tende a formar complexos com íons metálicos presentes nas águas o que a deixa mais estável e persistente no meio ambiente [10].

Frente a este problema ambiental, alguns estudos foram realizados no sentido de retirar estes compostos poluentes das águas, como a remoção por meio de: processos oxidativos avançados [11]; degradação fotocatalítica; ação de mmicroalgas [12]; adsorção [13-17]; filtração por membranas [18]; dentre outras.

Dentre essas técnicas, as membranas poliméricas são preferíveis devido à alta capacidade de remoção de micropoluentes, melhor reutilização e recuperação do material [19]. Além disso, destaca-se o interesse por tecnologia em nanofibras [20], que podem ser obtidas por técnicas como a eletrofiação [21-22], técnica simples que utiliza-se de forças eletrostáticas para a produção de nanofibras [23-24] e microfibras, com alta porosidade [25], baixo peso, pequeno tamanho dos poros [26] e grande área superficial em relação ao seu volume [23-24].

Essa técnica também permite trabalhar com uma diversidade de polímeros biodegradáveis, sintéticos e naturais, incluindo o Poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) [27-29] e o Poli (ε-caprolactona) (PCL) [30-31]. O PBAT é um polímero com uma estrutura alifática e outra aromática, que possui biodegradabilidade, flexibilidade [32-33], porém baixa resistência térmica e mecânica [27] e, por isso, torna-se interessante trabalhar com blendas poliméricas, adicionando, um polímero biocompatível, como o PCL, poliéster alifático, biodegradável, não tóxico [34-35], flexível e semicristalino [36].

Para melhorar as propriedades das membranas produzidas pelo processo de eletrofiação, pode-se incorporar aditivos funcionalizantes [18,37-38] como o carvão ativado [18], por exemplo. Com o intuito de tornar este processo mais econômico, o carvão ativado pode ser produzido a partir de biomassa de materiais agroindustriais (6,17,39], como a biomassa de casca de castanha-do-Brasil. Esta oleaginosa é originada da árvore nativa da Amazônia (*Betholletia excelsa*) e as cascas das noses são duras e espessas [40], deixando uma grande quantidade de biomassa que pode ser submetida à pirólise para a produção de um material adsorvente. Além disso, pode-se modificar as propriedades das membranas, como estabilidade e tamanho dos poros, a partir de um tratamento térmico na superfície das membranas [41], que pode auxiliar no processo de remoção de micropoluentes.

O objetivo deste trabalho foi produzir membranas eletrofiadas compostas por blendas de PBAT e PCL para aplicação na remoção do fármaco cloridrato de tetraciclina. As blendas foram sintetizadas utilizando uma concentração de 20% PBAT/PCL (m/v), com adição de carvão ativado de biomassa de casca de castanha-do-Brasil (CA-BCB). Foi realizado um tratamento térmico para a redução dos espaçamentos entre as fibras. As membranas obtidas foram caracterizadas e testadas para remoção de CTC.

2.2 Materiais e métodos

2.2.1 Preparo das soluções: Blenda PBAT/PCL e cloridrato de tetraciclina

As soluções poliméricas com concentrações de 20% PBATPCL (m/v) foram preparadas nas proporções: 75% PBAT (Ecoflex FBX 7011, BASF Corp.) e 25% PCL (m/m), juntamente com os solventes: clorofórmio e N, N-dimetilformamida, nas proporções 85/15% (v/v), respectivamente,

estas quantidades foram utilizadas mediante estudos realizados anteriormente em nosso grupo de pesquisa, em que obteve-se fibras uniformes com esta concentração. Primeiramente os polímeros, PBAT e PCL, foram solvatados em clorofórmio e N, N-dimetilformamida, com auxílio de um agitador magnético (100 rpm), durante 24 horas e temperatura de 25^0 C, em frasco de vidro fechado, então submetido ao processo de eletrofiação. O PBAT e PCL utilizados são fornecidos de maneira granular.

As soluções de tetraciclina foram preparadas com o princípio ativo cloridrato de tetraciclina (CTC), de fórmula $C_{22}H_{25}ClN_2O_8$ e massa molar 480,9 g mol^{-1}, cedido por uma empresa farmacêutica da região oeste do Paraná-BR.

2.2.2 Preparo do carvão ativado – CA-BCB

Foi preparado 2 L de uma solução 0,5 mol L^{-1} de hidróxido de sódio (NaOH), na qual foram adicionados 100 g de carvão ativado de biomassa de casca de castanha-do-Brasil (CA-BCB). A mistura ficou em constante agitação (150 rpm), durante 24 horas, a uma temperatura de 25 °C. A casca foi lavada com água destilada, até a água de lavagem apresentar um pH próximo ao da água destilada (pH ≈ 7) e, depois, foi seca a 100 °C em estufa. Posteriormente, o material foi colocado em um cadinho de porcelana e submetido à pirólise em um forno modelo FIVE PQ 10P - EDG, em atmosfera de N_2, numa temperatura de 900 °C, com rampa de aquecimento de 15 °C min^{-1} e fluxo de N_2 de 50 mL h^{-1}, durante 2 horas [42].

2.2.3 Parâmetros de eletrofiação

As membranas poliméricas foram obtidas em um modelo de eletrofiação simples, com coletor estático, sendo que as soluções poliméricas, com e sem CA-BCB, foram colocadas em uma seringa de vidro de 3 mL, com agulha do tipo Hamilton de diâmetro de 1,5 mm. Na bomba infusora (SP100ISyringue Pump) aplicou-se um fluxo constante de 0,5 mLh^{-1}, mediante a estudos realizados anteriormente. Os parâmetros estudados foram: distância entre a agulha e o coletor metálico, 12 cm a18 cm; e o potencial aplicado na fonte de alta tensão (Bertan, modelo 30-R) de 15 a 22 kV. As condições ambientais são importantes na obtenção das membranas poliméricas e, por isso, trabalhou-se com temperatura aproximada de 20 ± 5°C; e umidade ambiente 50 ± 5%. Para determinar estes parâmetros, primeiramente foram obtidas as fibras em placas de vidro, fixadas no coletor metálico, e estas foram analisadas com um microscópio ótico Olympus modelo CX31, câmera Olympus SC30 com ampliação de 400 vezes, este ligado a um software Analisis Get It®.

Para a obtenção de membranas poliméricas funcionalizadas, foram incorporadas proporções de 10% de CA-BCB (m/m) nas soluções poliméricas, em duas granulometrias: 0,074-0,052 mm; 0,053-0,44 mm.

2.2.3.1 Tratamento térmico

Foram realizados tratamentos térmicos na superfície das mesmas para modificar o tamanho dos poros e estabilidade, com auxílio de uma chapa de aquecimento com temperatura de 40°C, deixada em contato por 5 segundos, posicionados entre duas folhas de papel (Adaptado de Lalia et al., [41]).

2.2.4 Caracterização morfológica das blendas poliméricas

Todas as membranas foram caracterizadas utilizando as seguintes análises: Microscopia eletrônica de varredura (MEV), termogravimétricas (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), difração de raios X (DRX), Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), ângulo de contato e absorção de H_2O.

As análises de MEV foram realizadas no equipamento Tescan® (Vega 3), para tal análise, as amostras foram acondicionadas em fitas adesivas dupla face de carbono e fixados em um suporte, depois, as amostras foram metalizadas com ouro até a espessura de aproximadamente 5 nm, com auxílio de um metalizador Denton. O diâmetro médio das fibras foi determinado pelo software Quantikov Image Analyzer 10.1, a partir das imagens obtidas com o MEV, sendo que foram medidos 70 diâmetros escolhidos aleatoriamente.

As análises de TG foram obtidas a partir de um analisador térmico Perkin Elmer STA 4000, com célula cerâmica em que a variação de massa foi analisada numa faixa de temperatura de 30 a 750 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1}, sob fluxo contínuo de gás nitrogênio de 50 mL min^{-1}, com massa da amostra utilizada de aproximadamente 6 mg.

Para as análises de DSC utilizou-se um analisador térmico Shimadzu DSC-60, com condições térmicas: fluxo de nitrogênio de 50 mL min^{-1}; faixa de temperatura de 0 a 200 °C; razão de aquecimento de 10 °C min^{-1}, sob fluxo contínuo de nitrogênio com vazão de 50 mL min^{-1}; e resfriamento de 200 °C a 0 °C, com razão de -10 °C min^{-1}, com massa de amostra de aproximadamente 5 mg, com um porta amostra de alumínio tampado, para observação da recristalização do material analisado.

A partir das curvas térmicas foram obtidos os valores de pontos de fusão, recristalização, e calores envolvidos nos processos com auxílio do software TA-60 WS. Para analisar a cristalinidade dos picos observados nos termogramas, fez-se o cálculo da porcentagem de cristalinidade, conforme a equação proposta por Goes [43-46]. Considerou-se a entalpia de fusão 100% cristalina ($\Delta H^{\circ}m$) do PBAT igual a 114 J g^{-1} [47] e do PCL igual a135 J g^{-1} [46].

A fim de analisar o grau de cristalinidade das amostras e as possíveis alterações na estrutura dos polímeros, com o tratamento térmico e adição de CA-BCB, foram realizadas análises de raios X, utilizando um difratômetro Bruker®, com difração em ângulo 2θ, variando de 4° a 60° e incremento

0,01°, usando radiação CuKa de λ=1,5406 Å, como monocromador de grafite. As medidas de cristalinidade com base nas curvas de DRX foram realizadas no software DIFRAC.EVA.

As membranas produzidas também foram avaliadas por espectros FTIR, em um Espectrômetro Perkin-Elmer FTIR, utilizando o módulo de Refletância Total Atenuada (ATR), com temperatura ambiente, 25 °C, na região de 650 a 4000 cm^{-1}, com incremento de 2 cm^{-1}.

Para analisar possíveis modificações na molhabilidade das membranas com a adição de CA-BCB e com o tratamento térmico da superfície, foram realizados testes de ângulo de contato, pelo método da gota séssil. Foram realizadas duas medidas para cada membrana, utilizando 5 μL de água destilada, a 25°C. As amostras foram colocadas sobre um suporte fixo e o microscópio USC foi posicionado na vertical para capturar as imagens das gotas de água na superfície das blendas e as imagens da água sobre a superfície das blendas foram obtidas com o software AmScope.

Para a análise da absorção de água das membranas, foram colocadas amostras das blendas com e sem CA-BCB, em um Becker de 50 mL contendo 40 mL de água, à temperatura ambiente, durante 24 horas [48].

2.2.5 Caracterização funcional das membranas poliméricas

Para a caracterização funcional do material foi utilizado um módulo em aço inoxidável de filtração frontal. Primeiramente, realizou-se a compactação das membranas, todas com 1 mm de diâmetro, com água destilada, à pressão atmosférica, até a o fluxo permeado se manter constante, com critério de estabilidade ± 5%. Posteriormente fez-se a passagem da solução sintética de tetraciclina, com uma concentração de 25 mg L^{-1} (esta concentração foi utilizada pois com menor concentração, foi observado um menor fluxo do fármaco, mediante a estudos anteriores) até o permeado se manter constante, com coletas de amostras em tempos de 5 min (Adaptado de [18]) Para a identificação de retenção de cloridrato de tetraciclina, as amostras foram analisadas em espectrofotômetro de UV-visível (UV-1800 Shimatzu), no comprimento de onda de 275 nm [49].

2.3 Resultados e discussões

2.3.1 Estudo dos parâmetros de eletrofiação

Foram realizados estudos dos parâmetros de eletrofiação com a blenda PBAT/PCL, com vazão 0,5 mL h^{-1}, com variação dos parâmetros de trabalho: distância entre coletor e seringa – de 12 a 18 cm; e voltagem – de 15 a 22 kV. Verificou-se, em dados não mostrados, que as fibras obtidas nos parâmetros 12 cm e 15 kV apresentaram fibras com poucos *beads* (Figura 2.1, imagem a).

Após a determinação dos parâmetros de eletrofiação, fez-se a incorporação de 10% CA-BCB (m/m), para as duas granulometrias de CA-BCB (0,074-0,053 mm e 0,053-0,044mm) na solução

polimérica. Verificou-se que o carvão ficou em suspensão e a viscosidade da solução aumentou. Com testes preliminares, dados não mostrados, constatou-se que as melhores fibras eletrofiadas foram obtidas com a granulometria 0,074-0,053 mm (Figura 2.1, imagem b). Além disso, com a incorporação de CA-BCB na solução polimérica de PBAT/PCL, as fibras apresentaram maior estiramento devido ao carvão ativado ser um condutor elétrico, aumentando a condutividade da solução, isso fez com que houvesse uma redução do número de *beads*.

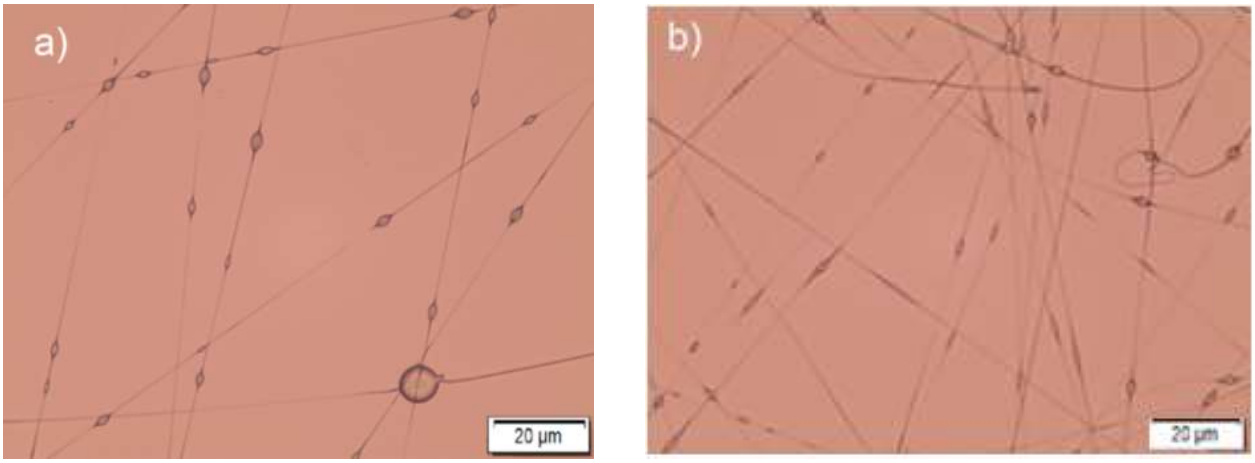


Figura 2.1. (a) Fibras de PBAT/PCL; (b) Fibras PBAT/PCL contendo CA-BCB. Aumento de 400 vezes. Parâmetros de eletrofiação: vazão – 0,5 mL h-1; distância – 12 cm; e voltagem – 15 kV.

Nota-se que, embora as fibras de PBAT/PCL tenham apresentado alguns *beads*, estas ficaram contínuas, tornando possível a obtenção de membranas poliméricas eletrofiadas desta blenda. No entanto, para uma análise mais detalhada da morfologia das membranas, faz-se necessário observar as micografias obtidas com análises de MEV, que mostram as fibras com um aumento de 10.000 vezes e com melhor resolução.

2.3.2 Caracterização do material

2.3.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com as análises MEV foram obtidas as micrografias das membranas PBAT/PCL, PBAT/PCL/T.T., PBAT/PCL/CA-BCB e PBAT/PCL/CA-BCB/T.T., como indicado na Figura 2.2. Constata-se que com o tratamento térmico houve um achatamento nas fibras, como já observado por Lalia et al., [41], pois os polímeros que compõe a blenda possuem baixo ponto de fusão, aproximadamente 60 °C. Com o tratamento térmico da membrana contendo 10% CA-BCB, este achatamento das fibras foi menor, isso se deve ao fato de o carvão ativado modificar a morfologia da membrana, alterando a fusibilidade do material, possivelmente devido à interação carvão/polímero.

Comparando as membranas PBAT/PCL com a membrana PBAT/PCL com tratamento térmico, nota-se que os *beads* presentes na primeira membrana (Figura 2.2, imagem a) não estão presentes na segunda membrana (imagem b). Verifica-se também que com a incorporação de 10% CA-BCB (m/v) na membrana PBAT/PCL, (imagem c) houve um estiramento maior das fibras e redução do número de *beads*, comparado com a membrana PBAT/PCL (imagem a), como já mencionado, isso ocorre devido ao aumento da viscosidade da solução e da condutividade do carvão que faz com que as fibras se alonguem mais, deixando a membrana com maior estabilidade térmica e, por isso, o achatamento das fibras foi menor após o tratamento térmico.

Constatou-se ainda, a partir das análises de MEV, que a membrana PBAT/PCL apresentou diâmetro médio das fibras de 620 ± 5,4 nm, enquanto que a membrana PBAT/PCL/CA-BCB apresentou um diâmetro médio de 580 ± 2,9 nm, indicando, portanto, que após a adição de CA-BCB houve uma redução no diâmetro médio e que as fibras ficaram mais uniformes. Desta maneira, as análises de MEV indicam que o tratamento térmico promoveu um achatamento das fibras, mediante a fusão dos polímeros e, após a adição de CA-BCB houve um maior estiramento nas fibras promovendo uma redução no diâmetro médio das mesmas.

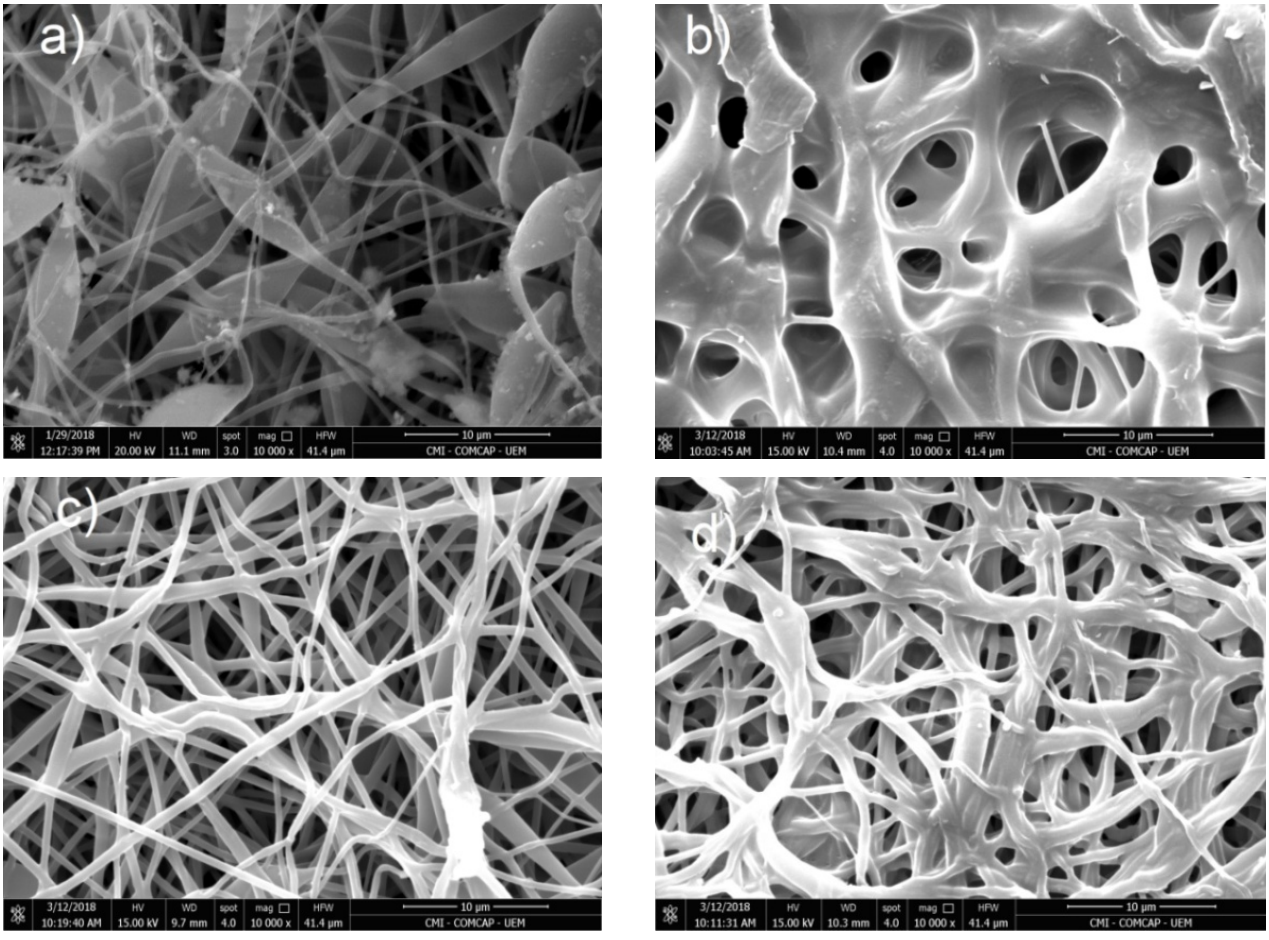


Figura 2.2. Imagens de Microscopia Eletrônica de varredura em ampliações de 10.000 x (escala 10 µm) para filmes de (a) PBAT/PCL (b) PBAT/PCL/T.T., (c) PBAT/PCL/CA-BCB e (d)

PBAT/PCL/CA-BCB/T.T. Condições: distância entre coletor-seringa – 12 cm, tensão aplicada – 15 kV e vazão – 0,5 mL h^{-1}.

2.3.2.2 Análise termogravimétrica (TG)

As análises de TG foram realizadas em uma faixa de temperatura de 0 a 850 °C para os polímeros PBAT e PCL puros, para as membranas compostas por suas blendas, com adição de CA-BCB e tratamento térmico e para o CA-BCB. O PBAT puro teve uma pequena perda de massa próximo de 200 °C, iniciando uma perda de massa mais significativa no intervalo de temperatura de 320 °C a 390 °C [33], como pode-se observar na Figura 2.3 (imagem a). O PCL apresentou uma perda de massa semelhante à perda de massa do PBAT puro, com temperatura inicial de aproximadamente 355 °C e temperatura final de aproximadamente 430 °C (Figura 2.3, imagem a). Na literatura, relata-se que a perda de massa do PCL ocorre próxima de 319 °C [50], o que não foi observado nessas análises.

Para o CA-BCB pode-se notar que a perda de massa torna-se contínua próxima de 400 °C, sendo que em 850 °C ainda não houve a perda total do material, indicando que este material possui resistência a temperaturas mais altas (Figura 2.3, imagem a).

A blenda PBAT/PCL apresentou uma perda de massa incicial em 319°C devido à perda de massa do PCL [50] que está em menor quantidade na blenda e tende a degradar primeiro. Outro evento maior de perda de massa é observado próximo de 400 °C, referente à perda de massa do PBAT [51] em maior quantidade nessa blenda (Figura 2.3, imagem b). Desta maneira, pode-se observar que em blenda, os polímeros apresentaram uma maior estabilidade térmica.

Para a membrana PBAT/PCL com tratamento térmico os mesmos eventos foram observados, porém um pouco deslocados, em temperaturas de, aproximadamente, 315°C e 403°C. Para a membrana PBAT/PCL contendo CA-BCB observou-se um pequeno evento próximo de 323 °C e um segundo evento em 412 °C, e para a membrana PBAT/PCL contendo CA-BCB e com tratamento térmico, esses mesmos eventos foram observados em temperaturas de 320 e 402 °C, respectivamente (Figura 2.3, imagem b), indicando que a adição de CA-BCB provocou um aumento na estabilidade do material.

Constata-se, portanto, que com o tratamento térmico para ambas as membranas, houve uma pequena na temperatura de perda de massa das membranas e que após a adição de carvão ativado houve um aumento na estabilidade térmica das membranas, corroborando para as análises observadas com as imagens de MEV, em que as fibras coaleceram mais nas membranas de PBAT/PCL, ao serem submetidas ao tratamento térmico, comparadas com as membranas contendo CA-BCB.

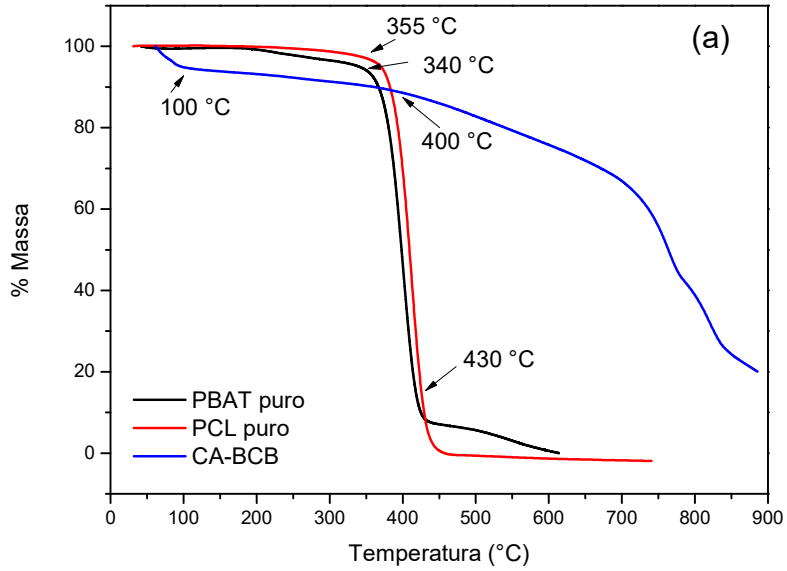
2.3.2.3 Calorimetria Exploratória diferencial (DSC)

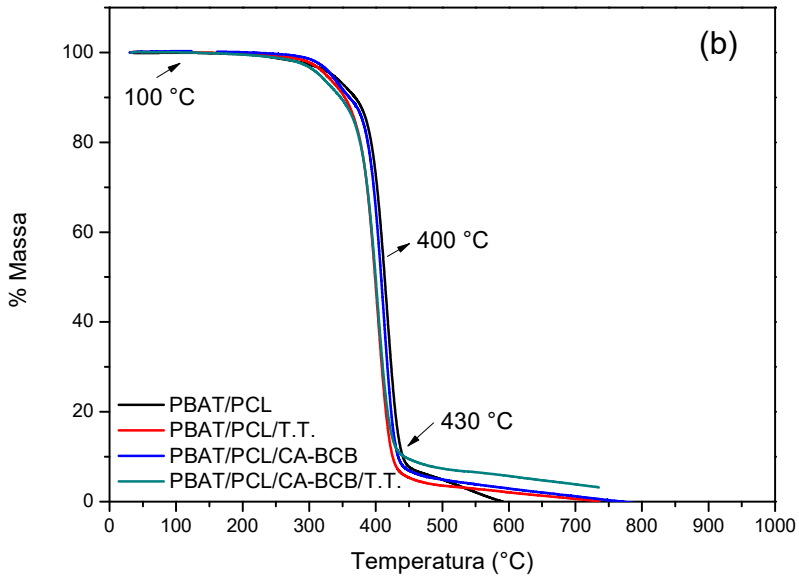
As análises de DSC foram realizadas para as membranas estão apresentadas na Figura 2.3, imagem b. Para o PBAT puro observou-se um pico de fusão próximo de 30 °C referente à fusão da parte alifática do PBAT e um segundo pico de fusão próximo de 121 °C referente à fusão da parte aromática do PBAT [47]. Um pico de recristalização também foi observado para o polímero PBAT, próximo de 89 °C (Figura 2.3, imagem c). Para o polímero PCL puro constatou-se um pico de fusão próximo de 64 °C e um pico de recristalização próximo de 38 °C (Figura 2.3, imagem d). O CA-BCB, por outro lado, apresentou apenas um pico de fusão próximo de 99 °C (figura 2.3, imagem e).

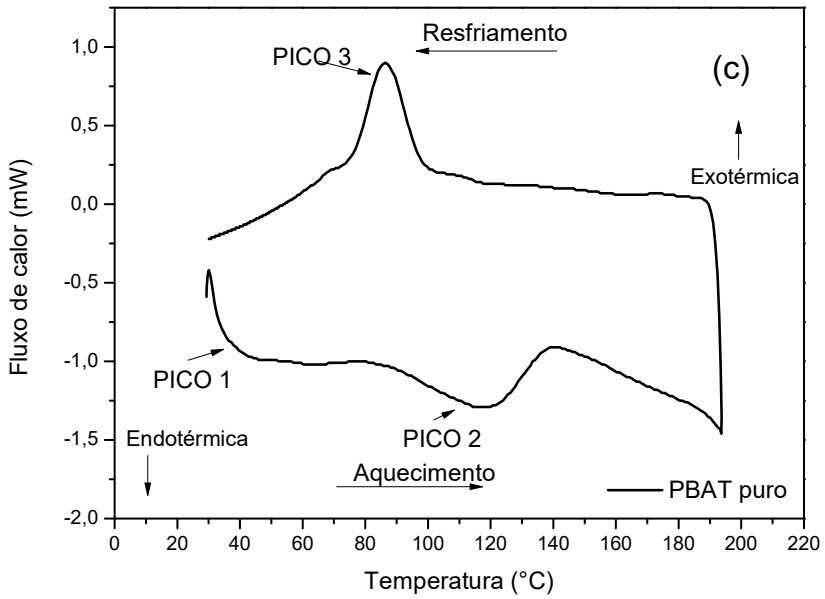
Para as blendas PBAT/PCL, nota-se o surgimento de dois picos com o aquecimento do material, eventos endotérmicos, indicando a fusão dos polímeros presentes na blenda (pico 1 e 2) e de dois picos com o resfriamento do material, eventos exotérmicos, indicando a recritalização dos polímeros (pico 3 e 4). O pico 1, próximo de 60°C, se referente a fusão da parte alifática do PBAT [47] e do PCL, este último em menor quantidade nesta blenda. O pico 2, próximo de 120°C, é referente ao ponto de fusão da parte aromática do PBAT [44]. O pico 3, próximo de 80°C é referente à recristalização do polímero PBAT e o pico 4, próximo de 40°C, indica recristalização do polímero PCL (Figura 2.3, imagem f). Nota-se que em blenda a fusão da parte alifática do PBAT sofreu um aumento da temperatura, devido à presença do PCL. Além disso, o picos de recristalização do PBAT (pico 3) teve uma redução da temperatura devido à presença do PCL. No entanto, com o tratamento térmico e adição de CA-BCB os picos de fusão e recristalização das blendas não foram alterados.

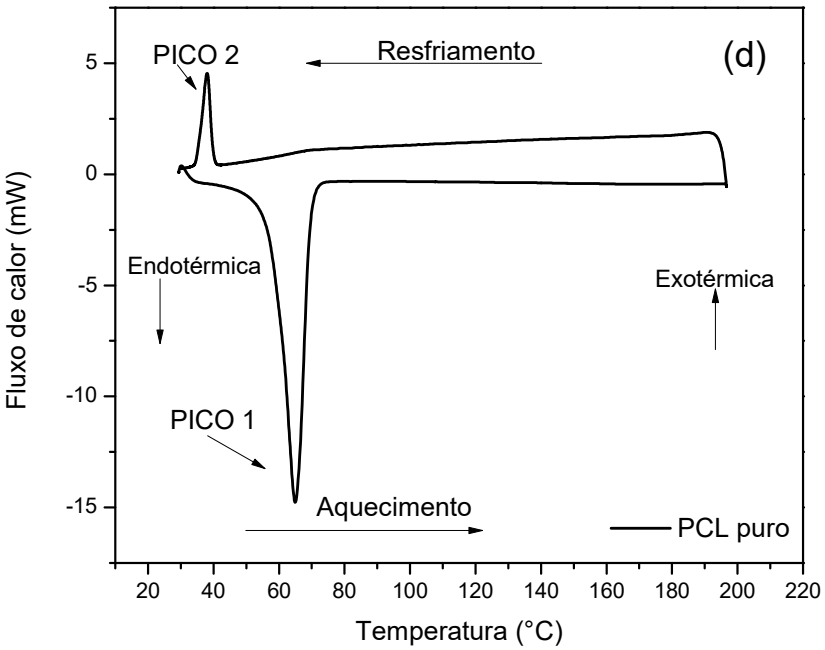
Além dos valores de temperatura de fusão e cristalização, neste termograma, podem-se analisar os valores dos calores envolvidos neste processo, como: entalpia de fusão (ΔHf) J g^{-1} e entalpia de cristalização (ΔHc) J g^{-1} [46], como indicado na Tabela 2.1. Constata-se que com o tratamento térmico a entalpia de fusão (ΔH_m) dos picos 1 e 2 sofreram uma redução, com maior intensidade para a membrana sem adição de CA-BCB, indicando maior estabilidade térmica para esta última, corroborando com as análises de TGA.

Para a entalpia de cristalização (ΔHc) nos picos 3 e 4, também houve variação com o tratamento térmico e adição de CA-BCB (Tabela 2.1), indicando que houve uma alteração na recristalização do material. Além disso, com a adição de carvão ativado, teve uma diminuição da cristalinidade, isso porque ele pode se comportar como um plastificante, e interagiu principalmente com a parte alifática do PBAT e com o PCL.


(a)
355 °C
340 °C
100 °C
400 °C
430 °C
PBAT puro
PCL puro
CA-BCB
% Massa
Temperatura (°C)


(b)
100 °C
400 °C
430 °C
PBAT/PCL
PBAT/PCL/T.T.
PBAT/PCL/CA-BCB
PBAT/PCL/CA-BCB/T.T.
% Massa
Temperatura (°C)


Resfriamento
PICO 3
(c)
Exotérmica
PICO 1
Endotérmica
PICO 2
Aquecimento
PBAT puro
Fluxo de calor (mW)
Temperatura (°C)
1,0
0,5
0,0
-0,5
-1,0
-1,5
-2,0
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200
220


PICO 2
Resfriamento
(d)
Endotérmica
Exotérmica
PICO 1
Aquecimento
PCL puro
Fluxo de calor (mW)
Temperatura (°C)
5
0
-5
-10
-15
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200
220

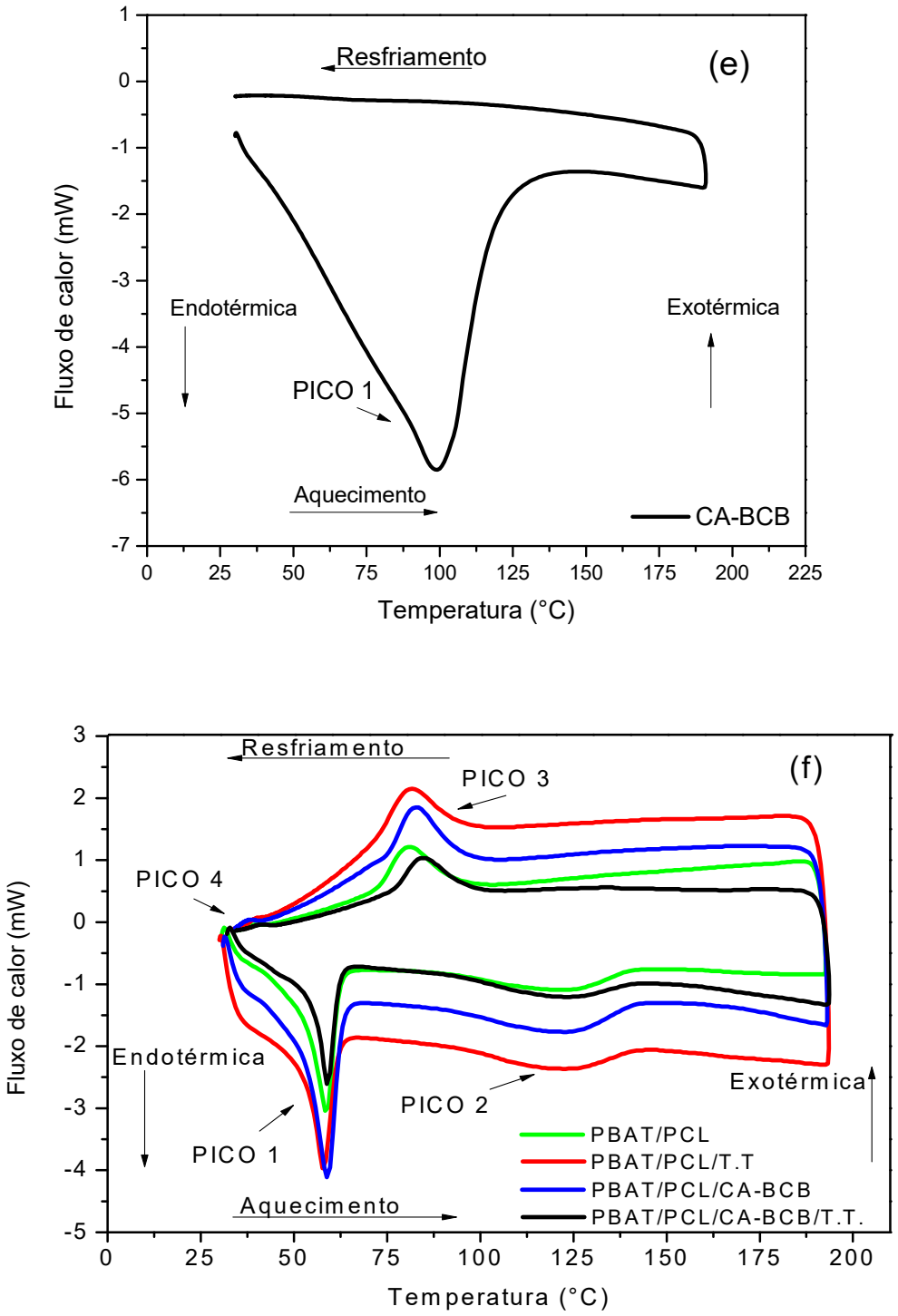


Figura 2.3. (a) Curvas termogravimétricas (TG) para os polímeros PBAT e PCL puros e CA-BCB; (b) Curvas termogravimétricas (TG) para as blendas PBAT/PCL com e sem tratamento térmico e adição de CA-BCB; (c) Curva de calorimetria exploratória diferencial (DSC) para o polímero PBAT puro; (d) Curva de DSC para o polímero PCL puro; (e) Curva DSC para o carvão ativado de biomassa de casca de castanha-do-Brasil (CA-BCB); (f) Curva de DSC para as membranas PBAT/PCL, PBAT/PCL com tratamento térmico, PBAT/PCL/CA-BCB e PBAT/PCL/CA-BCB com tratamento térmico.

Tabela 2.1. Valores de fusão e recristalização – membranas de PBAT/PCL, PBAT/PCL com tratamento térmico, PBAT/PCL com adição de CA-BCB e PBAT/PCL com adição de CA-BCB com tratamento térmico.

Amostra	Pico 1		Pico 2		Pico 3		Pico 4	
	T_f (°C)	ΔH_m (J/g)	T_f (°C)	ΔH_m (J/g)	T_f (°C)	ΔH_m (J/g)	T_{rec} (°C)	ΔH_c (J/g)
PBAT puro	30	11	121	13	89	-18	--	--
PCL puro	64	104	--	--	38	-72	--	--
PBAT/PCL	58	33	121	13	80	-14	41	-0,6
PBAT/PCL/T.T.	57	21	121	10	81	-17	42	-0,3
PBAT/PCL/CA-BCB	58	29	121	13	82	-14	38	-0,8
PBAT/PCL/CA-BCB/T.T.	58	28	122	12	84	-14	41	-1,3
CA-BCB	99	273	--	--	--	--	--	--

Ainda com os valores obtidos nas curvas de DSC, fez-se o cálculo da cristalinidade dos picos 1 e 2, com relação à recristalização dada pelos picos 3 e 4, como apresentados na Tabela 2.2. A partir dos dados do pico 1, verifica-se a cristalinidade dos polímeros PBAT e PCL e a partir dos dados do pico 2 observa-se a cristalinidade do PBAT.

Nota-se que com o tratamento térmico há uma tendência na alteração da cristalinidade dos polímeros utilizados na blenda, mais visível no pico 1. Na membrana PBAT/PCL a cristalinidade do pico 1 tende a reduzir de 13,4 % para 8,55 % com o tratamento térmico e para a membrana PBAT/PCL/CA-BCB esta redução tende a ser menor, de 11,9 % para 10,7 % (Tabela 2.2). Esse resultado é coerente, pois a parte alifática do PBAT e o PCL se fundem em baixas temperaturas, 30°C e 60 °C, respectivamente, sofrendo modificações conformacionais quando submetido ao tratamento térmico, além disso, com a adição de CA-BCB a estabilidade térmica da membrana aumentou, como já observado nas análises de TG, e, por isso, não houve alteração significativa na cristalinidade.

Tabela 2.2. Taxa de cristalinidade das membranas poliméricas compostas por: PBAT/PCL, PBAT/PCL com tratamento térmico, PBAT/PCL com adição de CA-BCB e PBAT/PCL com adição de CA-BCB com tratamento térmico.

Amostra	Cristalinidade $1X_C$ (%)	Cristalinidade $2X_C$ (%)
PBAT/PCL	13,4 ±5	23,7 ± 1
PBAT/PCL/T.T.	8,55 ± 5	23,7 ± 1
PBAT/PCL/CA-BCB	11,9 ± 3	23,6 ± 1
PBAT/PCL/CA-BCB/T.T.	10,7 ± 3	22,7 ± 1

Verifica-se ainda que a cristalinidade do pico 2 teve pouca alteração com o tratamento térmico, porém com a adição de CA-BCB e tratamento térmico, houve uma redução da cristalinidade, que se deve ao fato de o carvão ativado estar interagindo com a blenda, alterando a cristalinidade dos polímeros (Tabela 2.2). Como o PBAT se encontra em maior quantidade na blenda, acredita-se que este sofreu uma alteração maior com o CA-BCB, indicada nos picos 1 (parte alifática) e 2 (parte aromática). Desta maneira, nota-se que o tratamento térmico e a adição de CA-BCB provocaram pequenas modificaram os pontos de fusão e recristalização, provocando alterações nas cristalinidades dos picos de fusão dos polímeros PBAT e PCL.

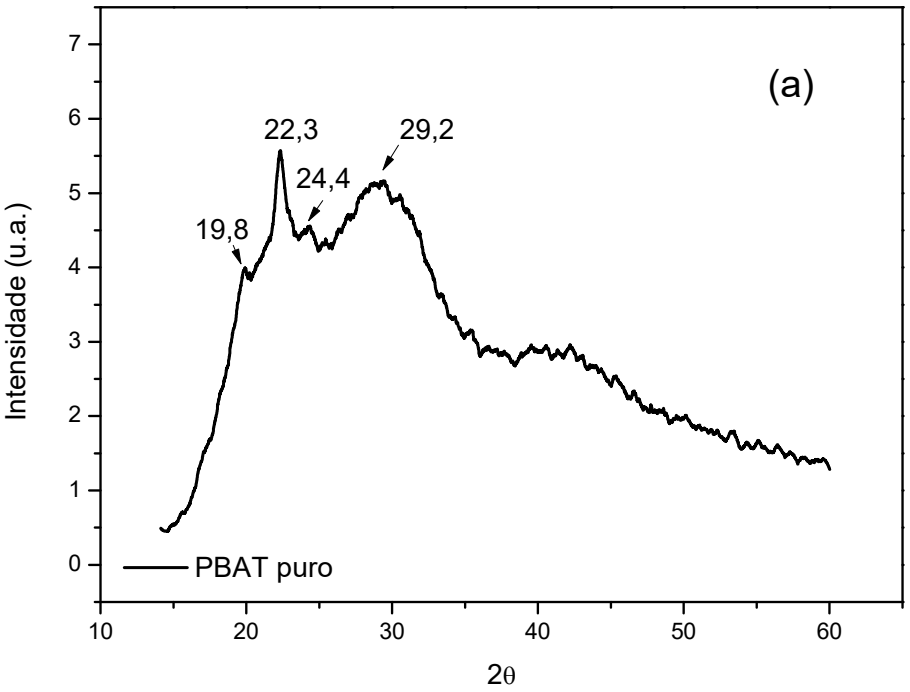
2.3.2.4 Análise de difração de raios X

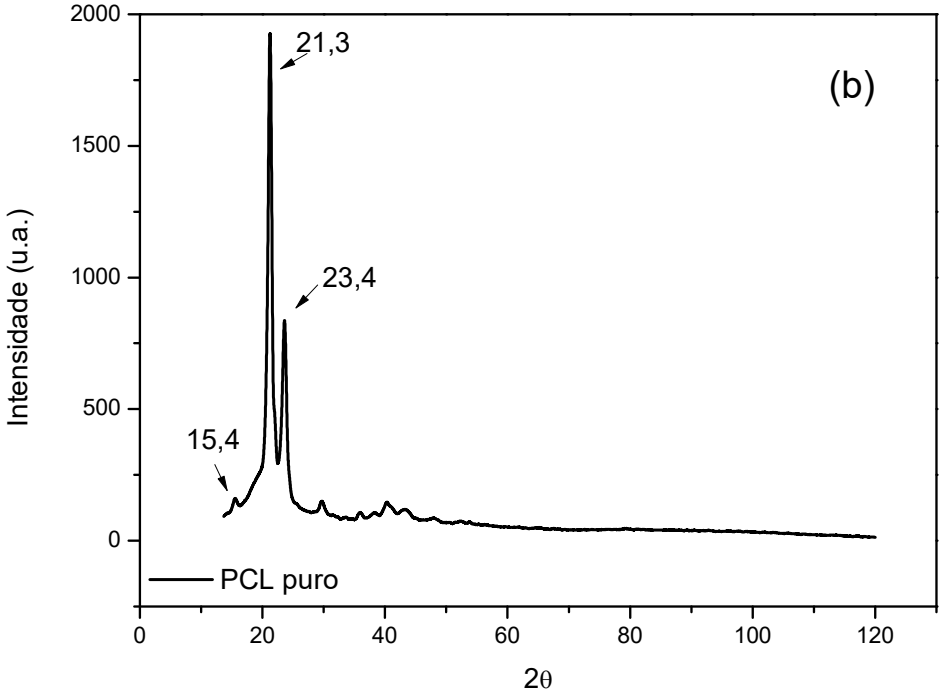
Para realizar uma análise mais detalhada da crsitalinidade dos polímeros PBAT, PCL e suas blendas, foram realizadas análises de difração de raios X, como indicado na Figura 2.4. Verifica-se nas análises de DRX para o PBAT puro (Figura 2.4, imagem a) que este apresenta características predominantemente amorfas, apresentando picos no ângulo 2θ em: 19,8°, 22,3°, 24,4° e 29,2 [44]. O PCL por sua vez apresenta características semi-cristalinas, com picos bem definidos no ângulo 2θ em: 15,4°, 21,3° e 23,4° [30], como indicado na Figura 2.4 (imagem b).

O carvão ativado de biomassa de castanha-do-Brasil apresentou um pico definido próximo de 29,3°, indicando características semicristalinas, porém com predominância amorfa, sendo observados outros picos com menor intensidade próximo de: 22,8°, 35,8°, 39,1°, 43,0°, 47,2 e 48,4° (figura 2.4, imagem c).

Para a blenda PBAT/PCL (Figura 2.4, imagem d) observou-se picos característicos do PBAT em: 20,8°, 22,8° e 24,4°. O pico observado em aproximadamente 17° é característico do PCL, que em blenda pode ter o seu pico deslocado para ângulos inferiores [30]. Além disso, os picos característicos do PCL em 21,3 e 23,4 não são observado na blenda PBAT/PCL, possivelmente por estarem sobrepostos por picos do PBAT, em maior quantidade nessa blenda.

Constata-se que o tratamento térmico e a inserção do carvão ativado diminuíram a intensidade dos picos de cristalinidade da blenda PBAT/PCL, devido à redução da cristalinidade da membrana, indicando que houve modificação na morfologia das blendas PBAT/PCL. Isso possivelmente ocorreu devido a uma plastificação promovida pela inserção do carvão ativado e favorecida pelo aumento da temperatura (tratamento térmico), promovendo uma maior interação com o carvão ativado. Esta redução da cristalinidade corrobora com o que foi discutido para as análises de cristalinidade a partir das curvas de DSC e análises de estabilidade térmica observada no TGA e MEV.


(a)
22,3
29,2
24,4
19,8
Intensidade (u.a.)
PBAT puro
2θ


(b)
21,3
23,4
15,4
Intensidade (u.a.)
PCL puro
2θ

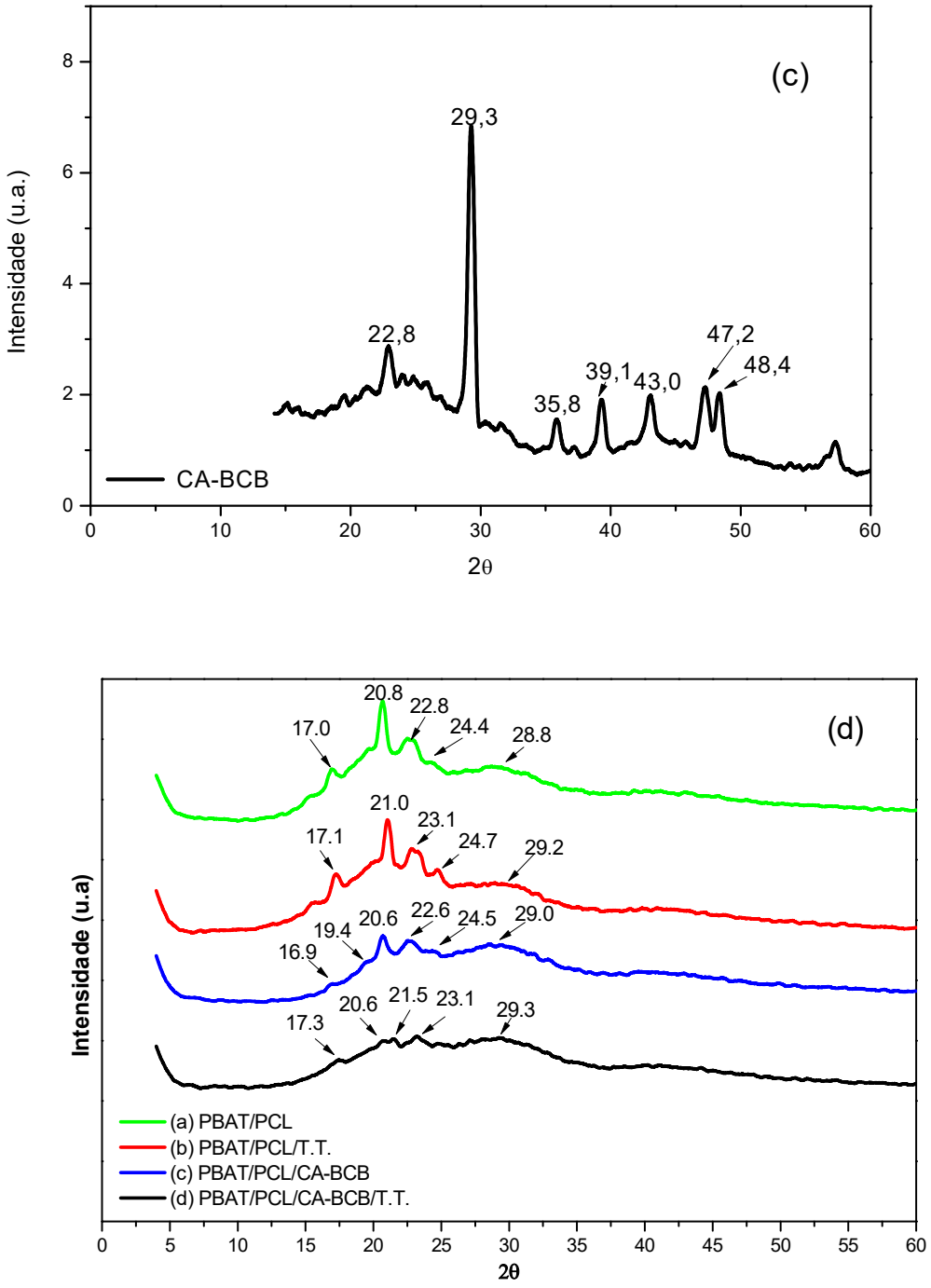
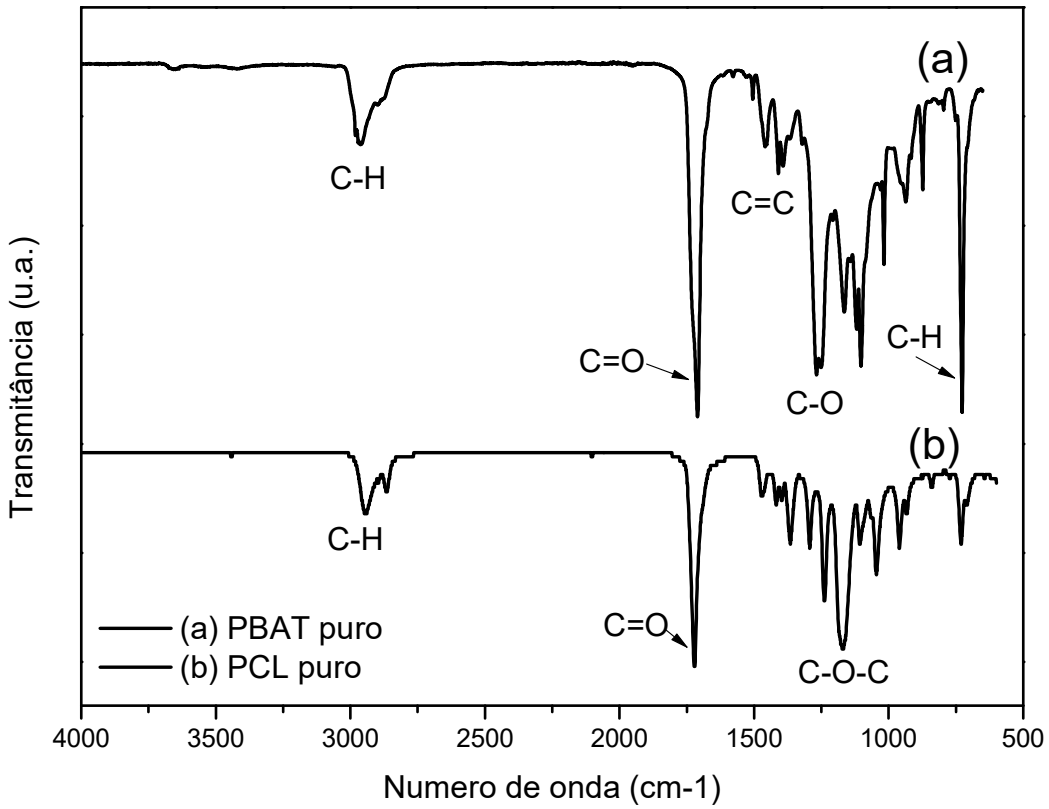


Figura 2.4. Difratogramas de DRX obtidos nas faixas de valores 2θ, entre 4° e 60°, com incremento de 0,01° para as membranas compostas por: (a) PBAT puro; (b) PCL puro; (c) carvão ativado de biomassa de casca de castanha-do-Brasil; (d) membranas PBAT/PCL, PBAT/PCL com tratamento térmico, PBAT-PCL com adição de CA-BCB, PBAT/PCL com adição de CA-BCB com tratamento térmico.

2.3.2.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Com a finalidade de observar se houve alguma alteração na estrutura química das membranas estudadas foram realizadas análises de FTIR. Os espectros vibracionais de FTIR das blendas PBAT/PCL mostram grupamentos funcionais característicos de ambos os polímeros, PBAT e PCL, Figura 2.5. Nota-se que as bandas características do PBAT puro (Figura 2.5, imagem a) são mais visíveis na blenda PBATPCL (Figura 2.5, imagem c), uma vez que este polímero está em maior quantidade, além disso, os polímeros PBAT e PCL têm bandas em número de onda semelhantes.

As principais bandas características dos polímeros PBAT e PCL estão indicadas na Tabela 2.3. Nota-se que com o tratamento térmico e adição de CA-BCB não houve desaparecimento das bandas características dos polímeros PBAT e PCL que compõe a blenda utilizada e nem mesmo surgimento de novas bandas. Indicando, portanto, que não houve alteração da composição química do material.



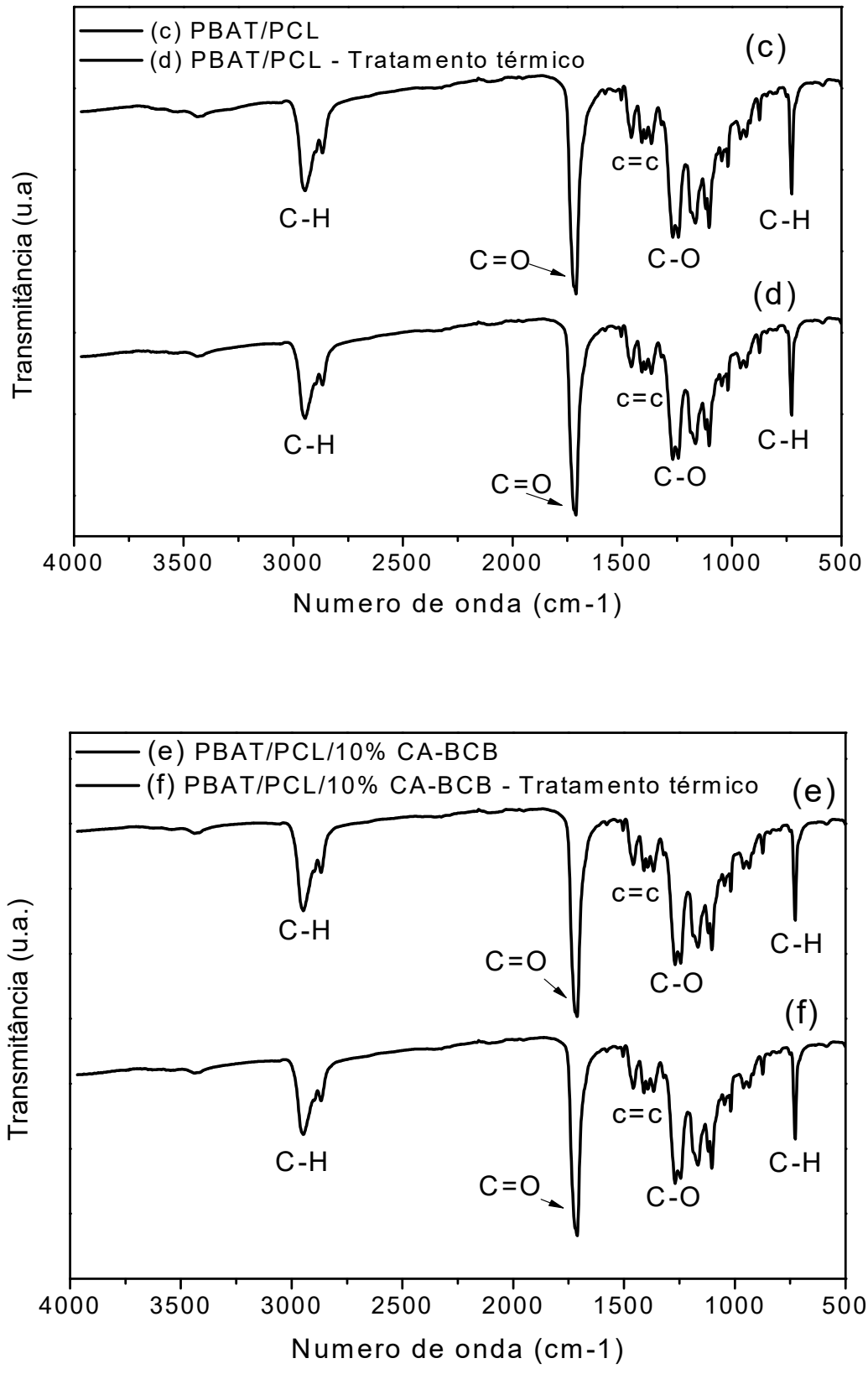


Figura 2.5. Espectros vibracionais (FT-IR (ATR)) das membranas, realizadas no módulo FT-IR (ATR) na região de 4000 cm^{-1} a 650 cm^{-1}: (a) PBAT puro; (b) PCL puro; (c) PBAT/PCL; (d) PBAT/PCL com tratamento térmico; (e) PBAT/PCL/CA-BCB; e (f) PBAT/PCL/CA-BCB com tratamento térmico.

Tabela 2.3. Principais bandas no infra-vermelho das fibras de PBAT e PCL realizadas no módulo FT-IR (ATR) na região de 4000 cm^{-1} a 650 cm^{-1}.

Polímero	Número de onda (cm^{-1})	Vibrações
PBAT	2948	C-H (CH_3, alongamento, assimétrico) [29,32]
	1710	C=O [33,52]
	1505	C-O (estiramento) [29,32]
	1411	C-H (CH_2, estiramento, angular no plano) [29,32,53]
	1270	C-O (estiramento,simétrica) [28-29,33,52,54]
	1167	C-O (estiramento) [32,53]
	1102	C-O (estiramento, simétrica) [29,32,53]
	1016	C-H [32,53]
	729	C-H (-CH2-) [28,32-3352]
PCL	2948	C-H (CH_2, estiramento, assimétrico) [30,50,55]
	2865	C-H (CH_2, alongamento, simétrico) [30,50,55-56]
	1723	C=O [55,57-58]
	1244	C-O-C (alongamento, assimétrico) [30,55]
	1188	C-O-C [57]
	1047	C-O [55]

2.3.2.6 Análise de molhabilidade da superfície do material

Com a análise de ângulo de contato, pode-se analisar a molhabilidade da superfície das membranas, dada pelo ângulo de contato entre uma gota de água destilada e a membrana. Observa-se na Figura 2.6. as imagens das gotas de água sobre as superfícies das membranas de PBAT/PCL com e sem adição de CA-BCB, obtidas a partir de um USB ligado a um computador. O ângulo de contato obtido para as membranas, indicando que a membrana PBAT/PCL apresenta caráter hidrofóbico e que este aumenta com o tratamento térmico, de 128 ± 1° para 140 ± 5°. Da mesma maneira, para a membrana PBAT/PCL/CA-BCB sem o tratamento térmico o caráter hidrofóbico de 127 ± 1°, com o tratamento térmico, aumenta para 135 ± 2°. Nota-se que o ângulo de contato é menor para a membrana contendo CA-BCB, indicando que o carvão ativado pode ter mais afinidade com a água, uma vez que o ângulo de contato do CA-BCB foi de 0°. Além disso, nota-se que o tratamento térmico realizado nas membranas, provocou um aumento no ângulo de contato, porém aumento menor para a membrana contendo CA-BCB devido também ao aumento da

estabilidade térmica, corroborando com as análises de MEV que indicam que as fibras achataram mais para a membrana PBAT/PCL com tratamento térmico.

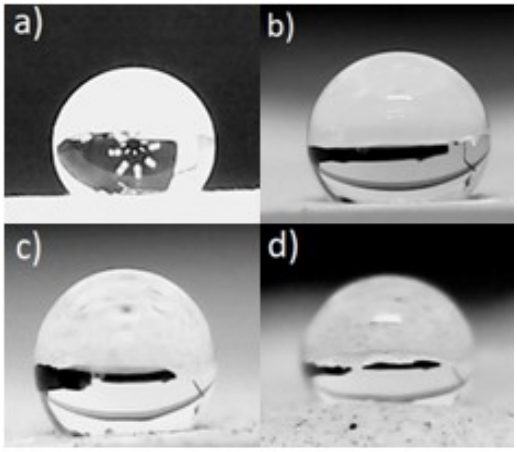


Figura 2.6. Ângulo de contato formado entre uma gota de água destilada e a superfície das blendas poliméricas: (a) PBAT/PCL; (b) PBAT/PCL com tratamento térmico; (c) PBAT/PCL/CA-BCB; e (d) PBAT/PCL/CA-BCB com tratamento térmico.

A absorção de água de cada membrana, também foi analisada, sendo que as membranas de PBAT/PCL e a PBAT/PCL com tratamento térmico possuem percentuais de absorção de água semelhantes, 193% e 199%, respectivamente. Para as membranas contendo CA-BCB obteve-se um maior percentual de absorção de água sem o tratamento térmico, 248% isso pode ser explicado devido ao fato da CA-BCB ter afinidade com a água. Na membrana com inserção de CA-BCB e tratamento térmico, por outro lado, a absorção de água diminuiu para 89%, indicando que o tratamento térmico diminuiu a afinidade da membrana com a água.

2.4 Aplicação do material: Permeação de tetraciclina

As membranas eletrofiadas possuem diversas aplicações na área ambiental, sendo uma delas a remoção de micropoluentes [18]. Essa remoção por membranas pode se dar por adsorção e, principalmente, por tamanho de poros. Para isso, a membrana precisa apresentar boa absorção de H_2O, boa porosidade e o micropoluente retida precisa ser uma molécula com tamanho maior que os poros da membrana. Considerando isso, fez-se um estudo de remoção do fármaco cloridrato de tetraciclina (CTC) que possui uma massa molar de 480,9 g mol^{-1} [49].

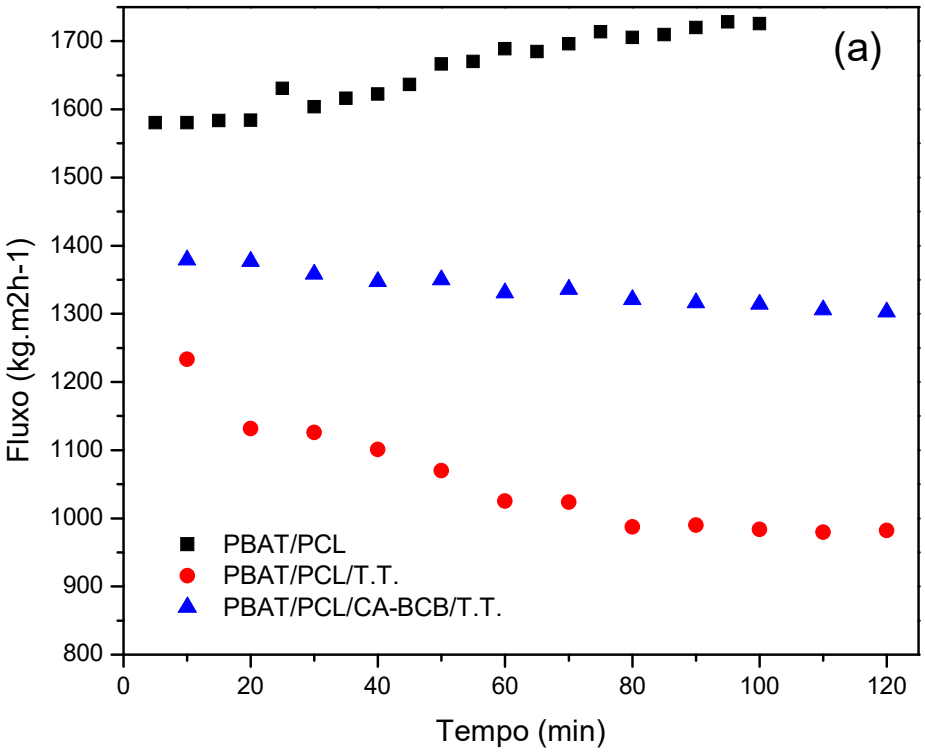
Com o intuito de identificar se as membranas obtidas possuem propriedades favoráveis à remoção do fármaco em estudo, realizou-se a compactação das membranas PBAT/PCL, PBAT/PCL/T.T. e PBAT/PCL/CA-BCB/T.T., com água destilada, todas com 1 mm de diâmetro. Para a membrana PBAT/PCL/CA-BCB não foi possível fazer a compactação, pois o fluxo obtido foi alto, dificultando sua medida e, por isso, desnecessário o teste com o fluxo de CTC.

Com a membrana PBAT/PCL foi observado um fluxo alto de compactação, que aumentou com o tempo, como indicado na Figura 2.7 (imagem a), esta que se manteve em, aproximadamente 1.700 kg $h^{-1}m^{-2}$. Para as membranas PBAT/PCL/T.T. e PBAT/PCL/CA-BCB/T.T. percebeu-se que o fluxo de compactação foi diminuindo com o tempo, apresentando fluxo constante depois de 100 minutos, indicando que as membranas sofreram modificações em suas estruturas após o tratamento térmico que acarretou em um fluxo menor. Além disso, a membrana PBAT/PCL/T.T. apresentou um fluxo de 980 kg $h^{-1}m^{-2}$ menor que o fluxo observado para a membrana PBAT/CA-BCB/T.T., de aproximadamente, 1.290 kg $h^{-1}m^{-2}$, indicando que com a adição de CA-BCB as membranas ficaram mais abertas.

Depois da compactação das membranas, fez-se o estudo de remoção de CTC, em um módulo de filtração frontal, onde se obteve fluxos de CTC ($kg.m^2h^{-1}$) que passou pela membrana em função do tempo (min), com concentração inicial do fármaco de 25 mg L^{-1}. Para a membrana PBAT/PCL percebeu-se que o fluxo de TC aumentou com o tempo, mantendo-se em aproximadamente 5.950 $kg.m^2h^{-1}$, depois de 180 minutos, como indicado na Figura 2.7 (imagem b). Com esta membrana, obteve-se uma porcentagem de remoção inicial de 0,9% e uma retenção final (com fluxo constante) de, aproximadamente, 0,4%. Uma vez que esta membrana apresentou um fluxo alto, já era esperado que houvesse pouca retenção do fármaco, por isso, posteriormente, as membranas com tratamento térmico foram testadas nas mesmas condições.

Para a membrana PBAT/PCL/T.T. o fluxo de CTC foi de, aproximadamente, 235 kg $h^{-1}m^{-2}$ (Figura 2.7, imagem b), sendo observada uma retenção inicial de 6% e uma retenção final (fluxo constante) de aproximadamente 3%, indicando que com o tratamento térmico, além da redução do fluxo de CTC também houve um aumento na retenção do fármaco.

Com a membrana PBAT/PCL/CA-BCB/T.T. obteve-se um fluxo de CTC de aproximadamente 1220 kg $h^{-1}m^{-2}$ (Figura 2.7, imagem b), sendo que a retenção inicial observada foi de 6,4 %, porém, sua retenção final (fluxo constante) foi de apenas 1%. Percebe-se que comparada com a membrana PBAT/PCL/T.T., esta membrana apresentou um leve aumento na retenção inicial, porém uma redução na retenção final, isso possivelmente se deve ao fato de a membrana sem CA-BCB ter coalescido mais com o tratamento térmico, como já observado no estudo da caracterização deste material.



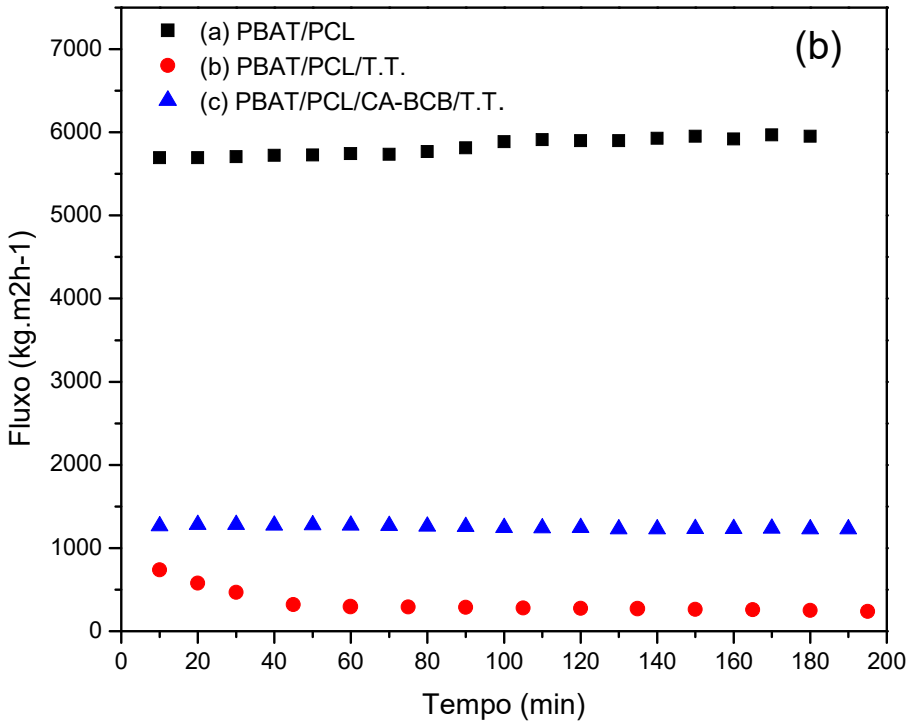


Figura 2.7. (a) Curvas de compactação das membranas, dada pelo fluxo de água em função do tempo. (b) Curvas de fluxo de tetraciclina das membranas compostas por: PBAT/PCL, PBAT/PCL com tratamento térmico. (c) PBAT/PCL com adição de CA-BCB, com tratamento térmico.

Com o intuito de melhorar a retenção do fármaco, bem como melhorar o fluxo obtido com a membrana de PBAT/PCL/T.T., confeccionou-se uma membrana de PBAT/PCL/T.T., de 1 mm de diâmetro, contendo um recheio de 0,3 g de CA-BCB. Com isso, fez-se o estudo do fluxo de CTC e sua retenção, como observado na Figura 2.8.

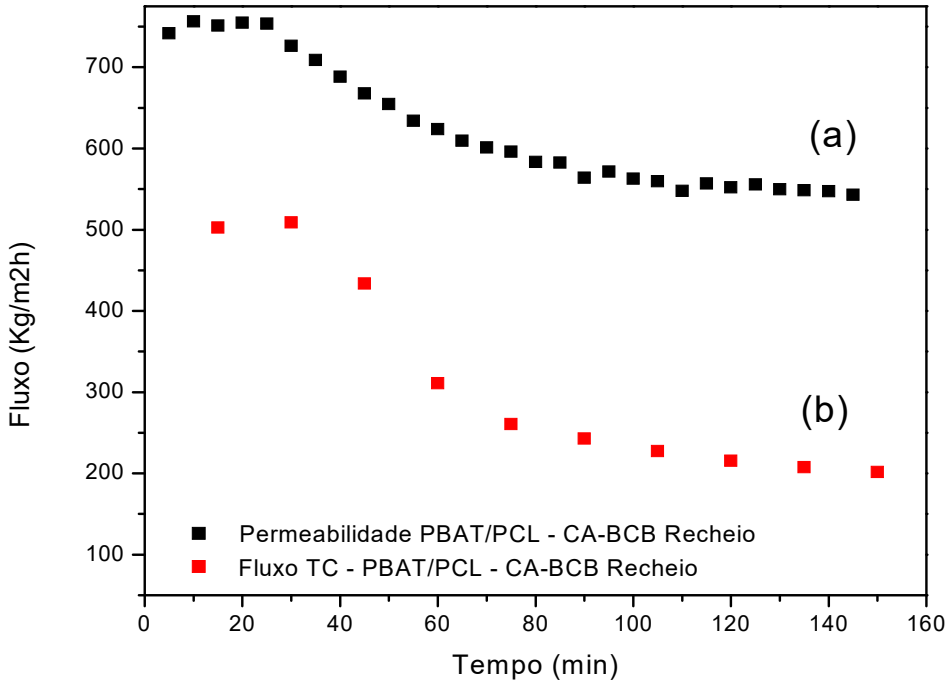


Figura 2.8. (a) Representação gráfica da permeabilidade e (b) fluxo de tetraciclina para membranas de PBAT/PCL/T.T. contendo recheio de CA-BCB.

Nota-se que o fluxo diminui comparado com as demais membranas, se apresentando constante em aproximadamente 166 kg $h^{-1}m^{-2}$ (Figura 2.8), em que se obteve uma retenção inicial de 67,7% e uma retenção final (fluxo constante) de aproximadamente 14% de CTC. Desta maneira, percebe-se que o CA-BCB auxliou na retenção do fármaco.

Após os testes de filtração, as membranas de PBAT/PCL foram analisadas para observar se houve alguma alteração das propriedades da blenda com o contato com o fármaco CTC. Constatou-se que as membranas PBAT/PCL com tratamento térmico apresentaram uma superfície de cor característica do fármaco em estudo, isso, possivelmente indica que o fármaco ficou retido, em parte, na superfície da membrana. Desta maneira, apesar de baixa retenção, ao realizar um recheio com CA-BCB, ocorreu um aumento de dez vezes na remoção, por isso, seria interessante testar novos polímeros e outras composições para melhorar as propriedades de retenção de CTC.

2.5 Conclusões

As membranas nanofibrosas de PBAT/PCL obtidas com base em tratamentos térmicos da superfície e adição de CA-BCB e caracterizadas indicam que não há mudança na estrutura química dos polímeros que compõe a blenda PBAT/PCL, porém sua estrutura e estabilidade térmica podem ser alteradas favorecendo sua aplicação na remoção de fármacos como o CTC. Estudos de remoção de CTC revelaram que com a adição de CA-BCB, a retenção inicial aumentou de 6% para 6,4%, e utilizando o CA-BCB como recheio para a membrana PBAT/PCL/T.T., foi obtida uma retenção de CTC inicial de 67,7% e uma retenção final, a fluxo constante, de 14%. Desta maneira, foi possível sintetizar uma membrana, a partir do processo de eletrofiação, utilizando-se de polímeros biodegradáveis, com incorporação de carvão ativado e tratamento térmico, com capacidade de remoção de micropoluentes como o CTC.

2.6 Referências

[1] A. Kumar, D. Pal, Antibiotic resistance and wastewater: correlation, impact and critical human heath challenges, Journal of Environmental Chemical Engineering. 6 (2018) 52-58, doi: https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.11.059.

[2] M. H. Marzbali, M. Esmaieli M, Fixed bed adsorption of tetracycline on a mesoporous actived carbon: Experimental study and neuro-fuzzy modeling, Journal of Applied Research and Technology. 15 (2017) 454-463, doi: https://doi.org/10.1016/j.jart.2017.05.003.

[3] T. Saitoh, K. Shibata, M. Hiraide, Rapid removal and photodegradation of tetracycline in water by surfactant-assisted coagulation-sedimentation method, Journal of Environmentak Chemical Engineering, 2 (2014), pp. 1852-1858, doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2014.08.005.

[4] X. Zhu, Y. Liu, C. Zhou, G. Luo, S. Zhang, J. Chen, A novel porous carbon actived hydrothermal carbon for efficient adsorption of tetracycline, Carbon. 77 (2014) 627-636, doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2014.05.067

[5] D. W. Hawker, D. Chimpalee, P. Vijuksangsith, M. Boonsaner, The pH dependence of the cellulosic membrane permeation of tetracycline antibiotics, Journal of Environmental Chemical Engineering. 3 (2015) 2408-2415, doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2015.08.012.

[6] D. Zhang, J. Yin, J. Zhao, H. Zhu, C. Wang, Adsorption and removal of tetracycline from water by petrolum coke-derived highly porous actived carbon, Journal of Environmental Chemical Engineering. 3 (2015) 1504-1512, doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2015.05.014.

[7] Y. Li, S. Wang, Y. Zhang, R. Han, W. Wei, Enhanced tetracycline adsorption onto hydroxyapatite by Fe (III) incorporation, Journal of Molecular Liquids. 247 (2017) 171-181, doi: https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.09.110.

[8] Y. Wang, H. Zhang, J. Zhang, C. Lu, Q. Huang, J. Wu, F. Liu, Degradation of tetracycline in aqueous media by ozonation in na internal loop-lift reactor, Journal of Hazardous Materials. 192 (2011) 35-43, doi: https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.04.086.

[9] H. Jiang, D. Zhang, S. Xiao, C. Geng, X. Zhang, Ocurrence and sources of antibiotics and their metabolites in river water, WWTPs, and swine wastewater in Jiulongjiang Rives basin, south China, Environmental Science and Pollution Research. 20 (2013), 9075-9083, doi: https://doi.org/10.1007/s11356-013-1924-2.

[10] C. M. C. M. Couto, M. Montenegro, B. S. M. Conceição, s. Rei, Complexação da tetraciclina, da oxitetraciclina com catião cobre (II), Estudo potenciométrico. Química Nova. 23 (2000) 457-460.

[11] M. Li, Z. Zeng, Y. Li, M. Arowo, J. Chen, H. Meng, Treatment of amoxicilin by O3/Fenton process in a rotating packed bed, Journal of Environmental Management. 150 (2015) 404-411.

[12] P. Binnal, P. N. Babu, Optimization of environmental factores affecting tertiary treatment of municipal wasterwater by *Chlorella protothecoides* in a lab scale photobiorreactor, Journal of Water Process Engineering. 17 (2017) 290-298.

[13] X. Zhang, W. Guo, H. H. Ngo, H. Wen, N. Li, W. Wu, Performance evalution of powdered activated carbon for removing 28 types of antibiotics from water, Journal of Environmental Management. 172 (2016) 192-200, doi: https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.02.038.

[14] F. B. Scheufele, A. N. Módenes, C. E. Borba, F. R. Espinoza-Quiñones, R. Bergamasco, N. C. Pereira, Monolayer-multilayer adsorption phenomenological model: Kinetics, equilibrium and thermodynamics, Chemical Engineering Journal. 284 (2015) 1328-1341.

[15] A. N. Módenes, F. B. Scheufele, F. R. Espinoza-Quiñones, P. S. C. de Souza, C. R. B. Cripa, J. dos Santos, V. Steffen, A. D. Kroumov, Adsorption of Direct of Yellow ARLE Dye by Activated Carbono f Shell of Coconut Palm: Diffusional Effects on Kinetics and Equilibrium States, International Journal Bioautomotion. 19 (2015) 187-206.

[16] A. C. Martins, O. Pezoti, A. L. Cazetta, K. C. Bedin, D. A. S. Yamazaki, G. F. G. Bandoch, T. Asefa, J. V. Visentainer, V. C. Almeida, Removal of tetracycline by NAOH-activated produced from macadamia nut shells: Kinetic and equilibrium studies, Chemical Engineering Journal. 260 (2015) 291-299, doi: https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.017.

[17] R. Acosta, V. Fierro, A. Martinez de Yuso, D. Nabarlatz, A. Celzard, Tetracycline adsorption onto activated carbons produced by KOH activation of tyre pyrolysis char, Chemosphere. 149 (2016) 168-176, doi: https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.01.093.

[18] M. Taheran, M. Naghdil, S. K. Brar, E. Knystautas, M. Verma, R. Y. Surampalli, J. R. Valero, Development of adsorptive membranes by confinement of activated biochar into electrospun nanofibers. Beilstein J, Nanotechnol. 7 (2016) 1556-1563.

[19] M. Khorram, A. Mouravi, N. Mehranbod, Chromium removal using adsorptive membranes composed of electrospun plasma-treated functionalized polyesthylene terephatalate (PET) with chitosan, Journal of Environmental Chemical Engineering. 5 (2017) 2366-2377, doi: https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.04.010.

[20] A. R. Keshtkar, A. Tabatabaeefar, A. S. Vaneghi, M. A. Moosaviam, Electrospun Polyvinylpyrrolidone/Sílica/3-Aminopropyltriethoxysilane composite nanofiber adsorbent: preparation, characterization and its application for heavy metal íons removal from aqueous solution, Journal of Environmental Chemical Engineering. (2016), doi: https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.01.023.

[21] X. Zhu, Q. Niu, Y. Xu, G. Wu, G. Li, J. Nie, G. Ma, From small molecules to polymer fibers: Photopolymerization with electrospinning on the fly, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 353 (2018) 101-107, doi: http://doi.org/10.1016/j.photochem.2017.11.011.

[22] O. K. Pareao, C. Bode-Aluko, G. Ndayambaje, O. Fabota, L. F. Petrik, Electrospinning: Polymer Nanofibre Adsorbent Application for Metal Ion Removal, Journal of Polymer and the Environment. (2016), doi: http://doi.org/10.1017/s10924-016-0896-y.

[23] R. B. P. Marcelino, M. M. D. Leão, R. M. Lago, C. C. Amorin, Multistage ozone and biological treatment system for real wastewater containing antibiotics, 195 (2016) 110-116, doi: http://doi.org/10.1016/j.jenuman.2016.04.041.

[24] B. S. Munteanu, C. Vasile, Antioxidant, antimicrobial/ antifungal nanostructure for medical and food packaging applications, Journal of Nanoscience and Nanomedicine, 1 (2017), pp. 15-20.

[25] H. Homayoni, S. A. H. Ravandi, M. Valizadeh, Electrospinning of chitosan nanofibers: Processing optimization, Carbohydrate Polymers. 77 (2009) 656-661, doi: http://doi.org/10.1016/j.carbopol.2009.02.008.

[26] S. Koike, I. G. Krapac, H. D. Oliver, A. C. Yannarell, J. C. Chee-Sanford, K. I. Aminov, R. I. Mackie, Monitoring and source tracking of Tetracycline Resistance Genes in Lagoons and Groundwater Adjacent to swine Production Facilities over 3-Year period, Applied and Environmental Microbiology. 73 (2017) 4813-4823, doi: http://doi.org/10.1128/AEM.00665-07.

[27] K. Fukushima, M-H. Wu, S. Bocchini, A. Rasyida, M-C. Yang, PBAT based nanocomposites for medical and industrial applications, Materials Science and Engineering C. 32 (2012) 1331-1351, doi: http://doi.org/10.1016/j.msec.2012.04.005.

[28] S. Shankar, J-W Rhim, Tocopherol-mediared synthesis of silver nanoparticles and preparation of antimicrobial PBAT/silver nanoparticles composite films, LWT – Food Science and Technology. 72 (2016) 149-156, doi: http://doi.org/10.1016/j.lwt.2016.04.054.

[29] B. V. M. Rodrigues, A. S. Silva, G. F. S. Melo, L. M. R. Vaconcellos, F. R. Marciano, A. O. Lobo, Influence of low contents of superhydrophilic MWCNT on the properties and cell viability of electrospun poly (buthylene adipate-co-terephtalate) fibers, Materials Science and Engineering C. 59 (2016) 782-791, doi: https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.10.075.

[30] S. Gautan, A. K. Dinda, N. C. Mishra, Fabrication and Characterization of PCL/gelatin composite nanofibrous scaffold for tissue engineering applications by electrospinning method, Materials Science Enginnering C. 33 (2013) 1228-1235, doi: http://doi.org/10.1016/j.msec.2012.12.015.

[31] S. Pisani, R. Dorati, B. Conti, T. Modena, G. Bruni, I. Genta, Design of copolymer PLA-PCL electrospun matrix for biomedical applications, Reactive and Functional Polymers. 124 (2018) 77-89, doi: http://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2018.01.011.

[32] Y-X. Weng, Y-J. Jin, Q-Y. Meng, L. Wang, M. Zhang, Y-Z. Wang, Biodegradation behavior of poly(butylene adipate-co-terephtalate) (PBAT), poly (lactic acid) (PLA), and their blend under soil conditions, Polymer Testing. 32 (2013) 918-926, doi: http://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2013.05.001.

[33] G. Bheemaneni, S. Saravana, R. Kandaswamy, Processing and characterization of Poly (butylenes adipate-co-terephtalate) /Wollastonite Biocomposites for Medical Applications, Materials Today: Proceedings. 5 (2018) 1807-1816, doi: 10.1016/j.matpr.2017.11.279.

[34] W. N. S. Sajiri, H. J. Woo, Biodegradable poly (e-caprolactone)/lithium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide as gel polymer electrolyte, Ionics. 23 (2017) 2657-2662, doi: http://doi.org/10.1007/s11581-017-202-1.

[35] D. Wei, H. Wang, Z. Ziaee, F. Chibante, A. Zheng, H. Xiao, Biodegradable poly (e-caprolactone)/lithium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide as gel polymer electrolyte, Ionics. 23 (2017) 2657-2662.

[36] Wang, Qin e Nomura, Christopher T. 2010, A Survey of Biodegradable Plastics in te U.S. *バイオプラジャーナル*. 36 (2010) 18-23.

[37] B. S. Lalia, E. Guillen, H. A. Arafat, R. Hashaikeh, Nanocrystalline cellulose reinforced PVDF-HFP membranes for membrane distillation application, Desalination. 332 (2014) 134-141, doi: http://doi.org/10.1016/j.desal.2013.10.030.

[38] F. E. Ahmed, R. Hashaikeh, B. S. Lalia, A review on electrospinning for membrane fabrication: Challenges and applications, Desalination. 356 (2015) 15-30, doi: https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.09.033.

[39] Y. Chen, F. Wang, L. Duan, H. Yang, J. Gao, Tetracycline adsorption onto Rice husk ash, na agricultural waste: Its kinetic and thermodynamic studies, Journal of Molecular Liquids. 222 (2016) 487-494, doi: https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.07.090.

[40] J. Yang, Brazil nuts and associated health benefits: A review, LWT - Food Science and Technology. 42 (2009) 1573-1580, doi: http://doi.org/10.1016/j.lwt.2009.05.019.

[41] B. S. Lalia, E. Guillen-Burrieza, H. A. Arafat, R. Hashaikeh, Fabrication and characterization of polyvinylidenefluoride-co-hexafluoropropylene (PVDF-HFP) electrospun membranes for direct contact membrane distillation, Journal of Membrane Science. 428 (2013) 104-115, doi: https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.10.061.

[42] M. A. Islam, M. J. Ahmed, W. A. Khanday, M. Asif, B. H. Hameed, Mesoporous activated carbon prepared from NaOH activation of rattan (*Lacosperma secundiflorum*) hydrochar for methyllene blue removal, Ecotoxicology and Environmental Safety. 318 (2017) 279-285, doi: http://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.01.010.

[43] A. M. Goes, S. Carvalho, R. L. Oréfice, L. Avérous, T. A. Custódio, J. G. Pimenta, M. B. de Souza, M. C. Branciforti, R. E. S. Bretas, Viabilidade celular de nanofibras de polímeros biodegradáveis e seus nanocompósitos com argila montmorilonita, Polímeros. 22 (2012) 34-41, doi: http://doi.org/10.1590/S0104-14282012005000012.

[44] H. Xiao, W. Lu, J-T. Yeh, Crystallization behavior of fully biodegradable poly (lactic acid)/ poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends. 112 (2009) 3754-3763, doi: http://doi.org/10.1002/app.29800.

[45] R. B. Pereira, A. R. Morale, Estudo do Comportamento Térmico e Mecânico do PLA Modificado com Aditivo Nucleante e Modificador de Impacto, Polímeros. 24 (2014) 198-202, doi: http://doi.org/10.4322/polimeros.2014.042.

[46] D. C. Borghesi, M. F. Molin, M. A. Guerra, G. N. Campo, BiodegradationStudyof a Novel Poly-Caprolactone-CoffeHuskCompositeFilm, Materials Research. 19 (2016) 752-758, doi: http://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2015-0586.

[47] T. J. Gutiérrez, V. A. Alvarez, Eco-friendly films prepared from plantain flour/PCL blends under reactive extrusion conditions using zirconium octanoate as a catalyst, Carbohydrate Polymers. (2017), doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.09.026.

[48] E. Eren, A. Sarihan, B. Eren, H. Gumus, F. O. Kocak, Preparation, characterization and performanece enhancement of polysulfone ultrafiltration membrane using PBI as hydrophilic modifier, Journal of Membrane Science. 475 (2015) 1-8, doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2014.10.010.

[49] B. Koneru, S. H. Chavala, M. L. Miller, B. Holbert, M. Conson, A. Ni, A. J. D. Pasqua, Tetracycline – Containing MCM-41 Mesoporous Silica Nanoparticles for the Treatment of *Escherichia Coli*. Molecules. 20 (2015) 19690-19698, doi: 10.3390/molecules201119650.

[50] S. K. Bhullar, D. Rana, H. Lekesiz, A. C. Bedeloglu, J. Ko, Y. Cho, Z. Aytac, T. Uyar, M. Jun, M. Ramalingam, Design and fabrication of auxetic PCL nanofiber membranes for biomedical application, Materials Science & Engineering C. 81 (2017) 334-340, doi: https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.08.022.

[51] G. Guo, C. Zhang, Z. Du, W. Zou, H. Tian, A. Xiang, H. Li. Structure and property of biodegradable soy protein isolate/PBAT blends. Industrial crops and Products. 74 (2015) 731-736.

[52] R. Al-Itry, K. Lamnawar, A. Maazouz. Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and blends by reactive extrusion with functionalized epoxy. Polymer Degradation and Stability. 97 (2012) 1898-1914, doi: http://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.06.028.

[53] X, Li, D Tan, L Xie, H Sun, S Sun, G Zhong, P Ren, Effect of suface property of halloysite on the chrysallization behavior of PBAT, Applied Clay Science. 157 (2018) 218-226, doi: http://doi.org/10.1016/j.clay.2018.02.005.

[54] T, Kijchavengkul, R A M Rubino, Measuring gel content of aromatic polyesters using FTIR spectrosphotometry and DSC, Polymer Testing. 27 (2018) 55-60, doi: http://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2007.08.007.

[55] H. Zhu, K. Li, X. Wu, K. Chen, J. Che, Controllable fabrication and characterization of hydrophilic PCL/Wood keratin nanofibers by electrosnetting, European Polymer Journal. 86 (2017), doi: http://doi.otg/10.1016/j.europolymj.2016.11.023.

[56] F. Zhou, M. Wen, P. Zhou, Z. Zhao, X. Jia, Y. Fan, X. Yuan, Electrospun membranes of PELCL/PCL-REDV loading with Mirna-126 for enhancement of vascular endothelial cell adhesion and proliferation, Materials Science & Enginnering C. 85 (2018) 37-46, doi: http://doi.org/10.1016/j.msec.2017.12.005.

[57] S. Turkkan, A. E. Pazarçeviren, D. Keskin, N. E. Machin, Ö. Duygulu, A. Tezcaner, Nanosized CaP-silk fibroins-PCL-PEG-PCL/PCL based bilayer membranes for guided boné regeneration, Materials Science & Enginnering C. 80 (2017) 484-493, doi: http://doi.org/10.1016/j.msec.2017.06.016.

[58]H-Y. Mi, X. Jing, E. Yu, X. Wang, Q. Lin, L-S. Turng, Manipulating the structure and mechanical properties of thermoplastic polyurethane/polycaprolactone hybrid small diameter vascular scaffolds fabricated via electrospinning using na assembled rotating collector, Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. 78 (2018) 433-441, doi: http://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2017.11.046.

Artigo II – Obtenção de blendas poliméricas PBAT-PCL e Quitosana-PEO para aplicações ambientais

[Preparado de acordo com as normas da revista Journal of Environmental Chemical Engineering, Qualis A2]

Vanessa Pagno [1]*, Aparecido Nivaldo Módenes[2], Douglas Cardoso Dragunski[3]

[1] Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Paraná, Brasil.

[2] Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Paraná, Brasil.

[3] Departamento de Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Brasil.

* Correpondence: Tel.: +554599843539

Email: vanessapagn@gmail.com (V. Pagno)

Resumo

Este trabalho teve por objetivo obter membranas poliméricas a partir do processo de eletrofiação, compostas por bicamadas utilizando duas blendas: a primeira (concentração de 20% m/v) composta de 75% poli butileno adipato-co-tereftalato (PBAT) e 25% poli (ε-caprolactona) (PCL) (m/m); e a segunda (concentração de 2% m/v) composta por 90% de Quitosana e 10% PEO (m/m). Também foi confeccionada uma membranda contendo 10% (m/m) carvão ativado, na blenda de PBAT-PCL. As membranas obtidas foram caracterizadas pela morfologia (Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV), estrutura molecular das blendas PBAT-PCL e Quitosana-PEO (Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier – FT-IR), comportamento térmico (Análise termogravimétrica – TGA – e calorimetria exploratória diferencial – DSC), cristalinidade (Difração de raios-X – DRX) e molhabilidade da superfície das membranas (ângulo de contato). Análises de FTIR indicaram que não há mudança na estrutura química dos polímeros, porém foi observada uma alteração nas propriedades térmicas da blenda, após a adição de carvão ativado comercial de coco de babaçu (CA-CB), fato este comprovado com as análises de TGA. A cristalinidade das membranas diminuiu com a adição de CA-CB, como mostram os dados de DSC e DRX. Testes de remoção do fármaco CTC foram realizados em diferentes concentrações 100, 200 e 500 mg L^{-1} epara a maior concentração foi observada uma capacidade de remoção de, aproximadamente, 80% indicando que as modificações na superfície, adição de Ca-CB, tratamento térmico e adição da blenda Quitosana-PEO, favorecem a sua aplicação na remoção de CTC de águas residuais.

Palavras-Chave: Eletrofiação; Membranas; Remoção de poluentes; Tetraciclina.

Abstract

The purpose of this work was to obtain polymer membranes from the electrospun process, using two blends: the first (20% m/v) composed of 75% polybutylene adipate-co-terephthalate (PBAT) and 25% poly (ε-caprolactone) (PCL) (m/m); and the second (concentration of 2% m/v) composed of 90% Chitosan and 10% PEO (m/m). A membranda containing 10% (m/m) activated carbon was also made in the PBAT-PCL blend. The obtained membranes were characterized by the morphology (Scanning Electron Microscopy - SEM), molecular structure of PBAT-PCL blends and

Chitosan-PEO (FT-IR Infrared Spectroscopy), thermal behavior (Thermogravimetric Analysis - TGA- differential scanning calorimetry - DSC), crystallinity (X-ray diffraction - XRD) and wettability of the surface of the membranes (contact angle). Analysis of FTIR indicated that there was no change in the chemical structure of the polymers, but a change in the thermal properties of the blends was observed after the addition of commercial activated charcoal of babassu coconut (CA-CB), a fact proven by the TGA . The crystallinity of the membranes decreased with the addition of CA-CB, as shown by DSC and XRD data. CTC drug removal tests were performed at different concentrations 100, 200 and 500 mg L-1 and for the highest concentration a and the addition of Ca-CB addition, thermal treatment and addition of the Chitosan-PEO blend, favor its application in the removal of CTC from waste water.

Keywords: Electrospinning; Membrane; Removal; Tetracycline**.**

3.1 Introdução

A eletrofiação é uma técnica promissora que utiliza a aplicação de um campo eletrostático de alta tensão para a obtenção de fios poliméricos de escalas micrométricas até nanométricas, com estrutura de poros controlada, utilizando polímeros naturais e sintéticos [1-4]. No processo de eletrofiação, uma solução polimérica é colocada em um recipiente (seringa) com uma agulha metálica ligada à uma alta tensão, próxima a um coletor metálico aterado [3-4]. Um campo elétrico é induzido entre ambos os pólos (agulha e coletor), fazendo com que formam-se gotas de solução na ponta da agulha, devido à tensão superficial da mesma [5]. No momento em que essas cargas aplicadas vencem a tensão superficial da solução, formam-se jatos poliméricos em direção ao coletor metálico, neste processo o solvente evapora e fibras poliméricas são depositadas no coletor metálico [4-7].

As fibras obtidas a partir do processo de eletrofiação possuem grandes vantagens com relação à sua porosidade, alta área superficial, design de formação das nanofibras e tecido de baixo peso [3,8]. As nanofibras de polímeros eletrofiados possuem potencial em diversas aplicações, como engenharia de tecidos, tratamento de águas residuais [5,9], aprimoramento de materiais, isolamento e armazenamento de energia, aplicações biomédicas, como curativos [10] e liberação de fármacos [3]. A morfologia e o diâmetro das fibras poliméricas obtidas no processo de eletrofiação dependem de muitos parâmetros, tais como: as propriedades da solução (viscosidade, solvente, concentração do polímero, condutividade e tensão superficial); os parâmetros do processo (vazão, tensão aplicada e distância entre a agulha e o coletor metálico); e condições ambientais (temperatura e umidade do ar) [4-5].

A técnica de eletrofiação ainda permite trabalhar com polímeros biodegradáveis, para obtenção de materiais que causam menor impacto ao meio ambiente [8], pois estes podem ser utilizados

como substitutos aos materiais não renováveis e não biodegradáveis. Diante disso, a demanda por polímeros biodegradáveis aumentou consideravelmente nos últimos anos. Dentre esses polímeros, destacam-se: a quitosana [8,11], o poli óxido de etileno (PEO) [8], o poli (e-caprolactona) (PCL) [4,12-13] e o poli butileno adipato-co-tereftalato (PBAT) [14-16].

Os polímeros PBAT e PCL são biodegradáveis e sintéticos, que podem ser aplicados na obtenção de membranas filtrantes. A quitosana é um polímero biodegradável, natural e não tóxico derivado da quitina, que é abundante [11] e prontamente disponível em resíduos de conchas de crustáceos [17] e exibe propriedades como biocompatibilidade, biodegradabilidade e boa capacidade de adsorção [7,18]. As nanofibras de quitosana são vantajosas para diversas aplicações biomédicas, na área de engenharia de tecidos, entrega de medicamentos [18] e tratamento ambiental [9], com aplicações de filtração de águas [7], e podem ser obtidas a partir do processo de eletrofiação, dissolvida em ácidos orgânicos como o ácido acético, com inserção de aditivos formadores de fibras como o poli (óxido de etileno) (PEO) [11,18], polímero sintético, não tóxico e biocompatível [1].

A blenda quitosana-PEO apresenta boa hidrofilicidade e suas características adsortivas auxiliam na retenção de micropoluentes. A incorporação de aditivos funcionalizantes [19], como o carvão ativado, nas fibras pode trazer vantagens na adsorção de micropoluentes das águas, pois o carvão ativado possui vantagens em diversas aplicações na remoção de micropoluentes, devido à sua porosidade bem desenvolvida e facilidade de produção [20]. Além disso, é crescente a obtenção de carvão ativado a apartir de resíduos lignocelulósicos como a casca de coco da palmeira de babaçu (*Orbignya martiana, O. Speciosa, O. pholerato ou O. oleifera*) que é produzida no Brasil em grande quantidade [21], uma vez que o endocarpo, parte mais interna do coco, representa cerca de 60 % do coco inteiro [20]. Desta maneira, incorporar agentes funcionalizantes em membranas poliméricas, como o carvão ativado de coco de babaçu pode auxiliar em maior adsorção de micropoluentes, obtendo-se um material de fácil produção e de baixo custo.

Neste trabalho são obtidas membranas compostas por PBAT/PCL com tratamento térmico e adição de Ca-CB, com bicamadas da blenda Quitosana-PEO, a partir do processo de eletrofiação. As membranas foram caracterizadas quanto às suas propriedades morfológicas e físico-químicas para analisar se há modificações nas propriedades do material. Os testes de remoção de cloridrato de tetraciclina (CTC) foram realizados em um módulo inoxidável de filtração frontal, variando as concentrações do fármaco, 100, 200 e 500 mg L^{-1}, com medidas de fluxo até o permeado permanecer constante.

3.2 Materiais e Métodos

3.2.1 Preparo das soluções: Blendas PBAT-PCL e Quitosana-PEO

O preparo da blenda PBAT-PCL de concentração 20% (m/v), foi realizado com 75% de poli butileno- adipato-co-tereftalato (PBAT) e 25% de poli (ε-caprolactona) (m/m). Os polímeros foram solvatados em uma mistura de solvente contendo 85% clorofórmio (CL) e 15% N, N-dimetilformamida (DMF) (v/v), com auxílio de um agitador magnético (100 rpm), durante 24 horas e Temperatura de 25°C, com base em análises realizadas anteriormente.

A blenda de Quitosana-PEO foi preparada com uma concentração de 2% (m/v), composta de 90% Quitosana e 10% Poli (óxido de etileno) (m/m) [7], solvatada em 95% ácido acético e 5% água destilada H_2O (v/v).

3.2.2 Parâmetros para obtenção das membranas

As soluções poliméricas de PBAT-PCL foram colocadas em uma seringa de vidro de 3 mL, com agulhas do tipo Hamilton de diâmetro de 1,5 mm. Na bomba infusora (SP100ISyringue Pump) aplicou-se um fluxo de 1 mL h^{-1}. A distância entre a agulha e o coletor metálico foi variada de 15 a 18 cm e o potencial aplicado na fonte de alta tensão (Bertan, modelo 30-R) foi de 15 a 22 kV [4]. As condições ambientais foram: temperatura aproximada de 20 ± 5°C; e umidade ambiente de, aproximadamente, 50 ± 5%. Também foram incorporados 10% de CA-CB, granulometria de 0,074-0,053 mm, na solução polimérica de PBAT/PCL e, em seguida, esta solução foi submetida ao processo de eletrofiação.

Depois de obtidos os filmes poliméricos de PBAT-PCL e PBAT-PCL-CA, estes foram submetidos a um tratamento térmico, com auxílio de uma chapa de aquecimento a 40 °C, em contato com as membranas por 5 segundos, com as membranas posicionadas entre duas folhas de papel (Adaptado Lalia [22]).

Posteriormente, nas membranas poliméricas de PBAT-PCL e PBAT-PCL-CA com tratamento térmico, foram eletrofiadas os polímeros de Quitosana-PEO na superfície de ambas, com os mesmos parâmetros de eletrofiação, obtendo-se assim uma bicamada de PBAT-PCL/Quitosana-PEO e PBAT-PCL-CA/Quitosana-PEO.

3.2.3 Caracterização morfológica das membranas

As membranas de PBAT-PCL, Quitosana-PEO, PBAT-PCL/Quitosana-PEO e PBAT-PCL-CA/Quitosana-PEO foram caracterizadas por análises de Microscopia óptica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Análise termogravimétrica (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), Difração de raios X e

ângulo de contato. Todos os diagramas obtidos nas análises realizadas nas membranas foram plotados em programa Origin, versão 8.0.

3.2.3.1 Microscopia óptica e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises dos diâmetros das fibras foram obtidas com um microscópio óptico de transmissão (MO). Para estas análises foram fixadas placas de vidro no coletor metálico e obtido fibras eletrofiadas nos diferentes parâmetros testados, durante 1 minuto. As lâminas foram lidas em MO nos aumentos de 100 e 400 vezes.

Para as fibras de PBAT-PCL/Quitosana-PEO e PBAT-PCL-CA/Quitosana-PEO, as amostras foram obtidas a análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) no equipamento Tescan® (Vega 3). As amostras foram acondicionadas em fitas adesivas dupla face de carbono e fixados em um suporte, depois, as amostras foram metalizadas com ouro até a espessura de aproximadamente 5 nm, com auxílio de um metalizador Denton. O diâmetro das fibras foi determinado pelo software Quantikov Image Analyzer 10.1, sendo medidos 60 diâmetros escolhidos aleatoriamente a partir das imagens de MEV com ampliação 2 kx em cada tratamento.

3.2.3.2 Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) foi realizada nas membranas eletrofiadas para detectar mudanças da estrutura molecular. Esta análise foi realizada em um Espectrômetro Perkin-Elmer FTIR, utilizando o módulo de Refletância Total Atenuada (ATR), com temperatura ambiente, 25°C, na região 650 a 4000 cm^{-1}.

3.2.3.3 Estabilidade térmica (TG e DSC)

Para analisar as propriedades térmicas das blendas, foram realizadas análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) em um equipamento Shimadzu DSC-60. As condições térmicas utilizadas foram: fluxo de nitrogênio de 50 mL min^{-1}; faixa de temperatura de 30 a 200°C; razão de aquecimento de 10 °C min^{-1}, sob fluxo contínuo de nitrogênio com vazão de 50 mL min^{-1}; e resfriamento de 200°C a 30°C, com razão de -10°C min^{-1}, com massa de amostra de aproximadamente 5,000 mg, com porta amostra de alumínio tampado, para observação da recristalização do material analisado. Com os termogramas foram obtidos os valores de pontos de fusão, recristalização, e calores envolvidos nos processos com auxílio do software TA-60 WS.

A partir desses dados, pode-se analisar a cristalinidade dos picos observados nos termogramas, em que o cálculo da porcentagem de cristalinidade foi obtido a partir da equação proposta por Goes [23] [24-26]. Considerou-se a entalpia de fusão 100% cristalina (ΔH^0m) do PBAT igual a 114 J g^{-1} [27] e PCL igual a135 J g^{-1} [26].

A estabilidade térmica das blendas PBAT-PCL/Quitosana-PEO e PBAT-PCL-CA/Quitosana-PEO, foram avaliadas a partir de análises de termogravimetria (TG), utilizando-se de um analisador térmico Perkin Elmer STA 4000, com célula cerâmica. A variação de massa foi analisada numa faixa de temperatura de 30 a 750 °C, com razão de aquecimento de 10 °C min^{-1} sob fluxo contínuo de gás nitrogênio de 50 mL min^{-1}, com massa da amostra utilizada de aproximadamente 6 mg.

3.2.3.4 Difraçao de raios X

A fim de analisar o grau de cristalinidade das amostras, foram realizadas análises de raios X, utilizando um difratômetro Bruker®, com difração em ângulo 2θ, variando de 4° a 60° e incremento 0,01°, usando radiação CuKa de λ=1,5406 Å, como monocromador de grafite.

3.2.3.5 Ângulo de contato

Para analisar possíveis modificações na molhabilidade das blendas, foram realizados testes de ângulo de contato a partir do método da gota séssil. Foram realizadas três medidas, utilizando 5 µL de água destilada, a temperatura ambiente. As imagens da água sobre a superfície das blendas foram obtidas a partir de um microscópio USB conectado a um computador com software AmScope. As amostras foram colocadas sobre um suporte fixo e o microscópio USC foi posicionado na vertical para capturar as imagens das gotas de água na superfície das blendas.

3.2.4 Caracterização funcional das membranas

Para a caracterização funcional das membranas, foi utilizado um módulo inoxidável de filtração frontal. Primeiramente, realizou-se a permeabilidade hidráulica com água destilada, pressão atmosférica, até a o fluxo permeado se manter constante, com critério de estabilidade ± 5%. Posteriormente fez-se a passagem da solução sintética de tetraciclina, a 100 e 500 mol L^{-1}, até o permeado se manter constante, com coletas de amostras em tempos de 1 minuto a 5 horas (Adaptado de Taheran [28]). As amostras de CTC foram lidas em um espectrofotômetro UV-Visível Shimatzu, no comprimento de onda 275 nm [29].

3.3 Resultados e discussões

3.3.1 Obtenção das fibras poliméricas

As fibras da blenda PBAT-PCL foram estudadas a partir da variação dos parâmetros de eletrofiação, tais como tensão aplicada – de 15 a 18 kV, distância entre agulha e coletor metálico – de 15 a 18 cm, e vazão de 1 mL h^{-1}. Verificou-se, em dados não mostrados, que as fibras obtidas nos parâmetros 18 cm e 18 kV (Figura 3.1, imagem a) ficaram com menos quantidades de *beads*,

neste sentido, estes parâmetros foram definidos para a obtenção das membranas de PBAT-PCL/Quitosana-PEO.

Com a obtenção dos melhores parâmetros para a blenda PBAT-PCL, foram incorporados 10% (m/m) de carvão ativado comercial de casca de coco de babaçu (CA-CB), na solução polimérica e esta foi submetida ao processo de eletrofiação. Constatou-se que houve uma redução dos *beads*, devido ao carvão ter ficado suspenso na solução ser um bom condutor elétrico, fazendo com que a fibra se estire mais até atingir o coletor (polimérica e por este Figura 3.1, imagem b).

Com a blenda de Quitosana-PEO também foram realizadas análises dos parâmetros distância entre seringa e coletor metálico – 15 a 18 cm, e voltagem – 15 a 21 kV, com vazão fixa – 1 mL h^{-1} e, com dados não mostrados, verificou-se que não houve a formação de *beads* nas fibras, mesmo com a variação dos parâmetros, no entanto, as melhores fibras foram obtidas nos parâmetros 18 cm e 18 kV (Figura 3.1, imagem c).

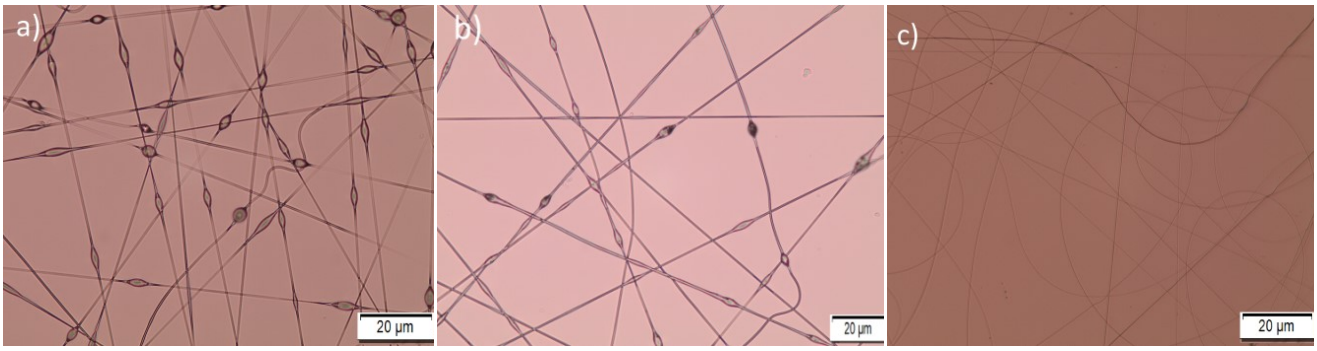


Figura 3.1. Microfibras obtidas a partir de um micriscópio óptico: (a) PBAT-PCL; (b) PBAT-PCL contendo CA-CB; e (c) Quitosana-PEO. Aumento de 400 vezes, parâmetros de eletrofiação: vazão 1mL h^{-1}, distância 18 cm e voltagem 18 kV.

Com a definição dos parâmetros para ambas as blendas, PBAT-PCL e Quitosana-PEO, foram obtidas as membranas compostas por PBAT-PCL com e sem carvão ativado, com Quitosana-PEO eletrofiadas na superfície (PBAT-PCL/Quitosana-PEO e PBAT-PCL-CA/Quitosana-PEO).

3.3.2 Caracterização morfológica das membranas poliméricas

3.3.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das nanofibras foi analisada pela análise de MEV (Figura 3.2 e 3.3). Nota-se que todas as fibras apresentaram distribuição uniforme, com poucos *beads*, com diâmetros médios de 890± 420 nm, 667 ± 325 nm e 400 ± 150 nm, para as membranas PBAT-PCL (Figura 3.2, imagem a), PBAT-PCL-CA (Figura 3.2, imagem b) e Quitosana-PEO (Figura 3.2, imagem c), respectivamente. Nota-se que, com a adição de carvão ativado, as nanofibras diminuíram seu

diâmetro médio, indicando, como já mencionado, que o carvão ativado auxilia no estiramento das fibras, devido ao carvão ser um bom condutor elétrico.

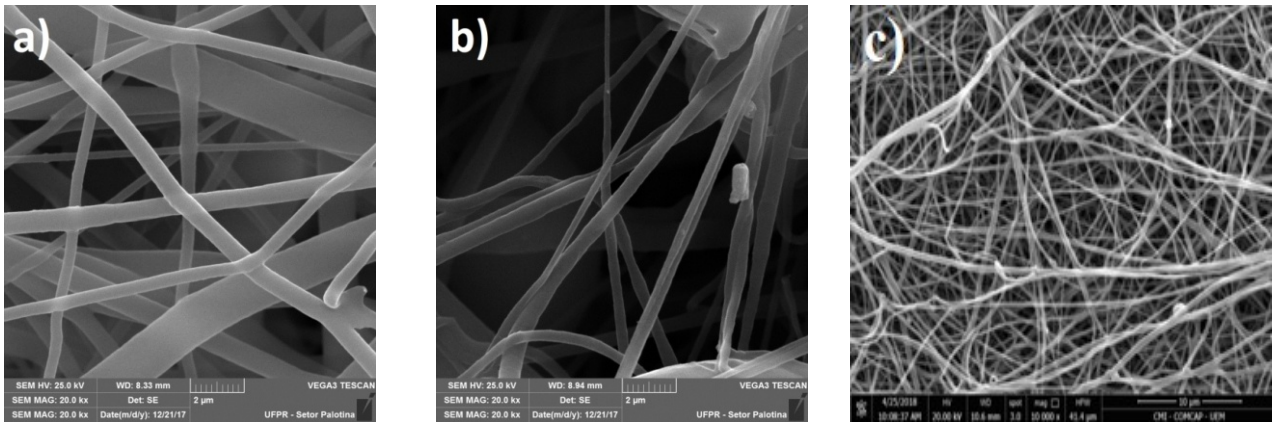


Figura 3.2. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura, com escala de 2 µm, para filmes de (a) PBAT-PCL, (b) PBAT-PCL-CA, e escala de 10 µm para filme de (c) Quitosana-PEO. Condições: distância 18 cm, voltagem 18 kV, vazão 1 mL h^{-1}.

O diâmetro médio das fibras de Quitosana-PEO são maiores dos relatados na literatura, como os estudos de Pakravan et al., [11], que obtiveram diâmetro médio de 150 a 190 nm para estudos com vazão de 0,5 mL h^{-1} em blenda de 4% Quitosana (m/v) e 4% de PEO (m/v), possivelmente este fato está relacionado a quantidade de PEO e a vazão.

Além disso, constata-se que fibras de PBAT/PCL ficaram com diâmetro médio maior que as fibras de Quitosana-PEO, como verificado na Figura 3.3. Verifica-se que as fibras de Quitosana-PEO eletrofiadas como segunda camada de membrana ficaram na superfície e entre as fibras das membranas de PBAT-PCL com tratamento térmico (imagem a) e de PBAT-PCL-CA com tratamento térmico (imagem b).

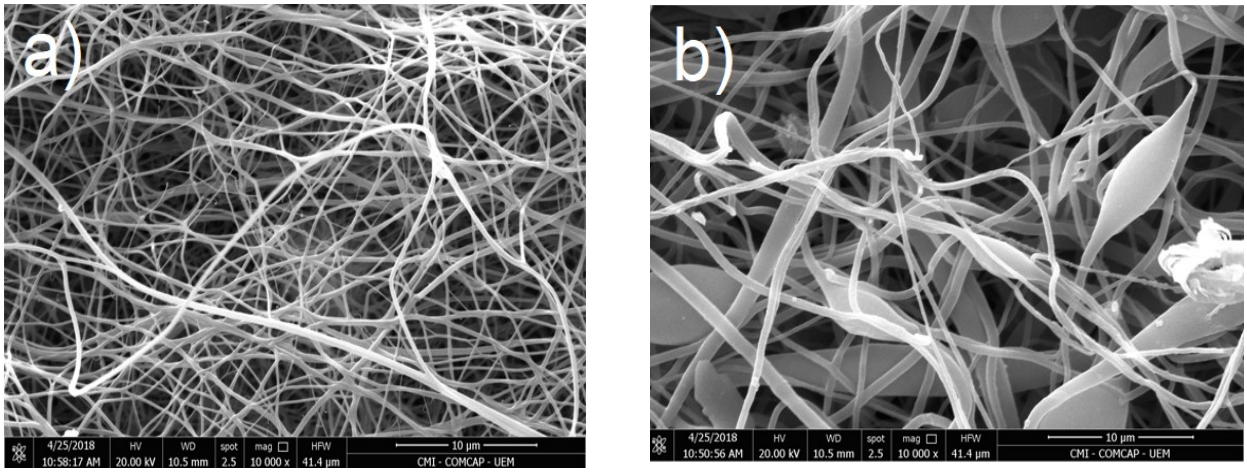


Figura 3.3. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura, com ampliações de 10.000 x para filmes de (a) PBAT-PCL/Quitosana-PEO e (b) PBAT-PCL-CA/Quitosana-PEO. Condições: distância 18 cm, voltagem 18 kV e vazão 1 mL h^{-1}.

Verifica-se ainda que o tratamento térmico das membranas PBAT/PCL-CA (Figura 3.3, imagem b), promoveu um achatamento das fibras, devido ao ponto de fusão baixo dos polímeros PBAT e PCL, próximo de 60 °C.

3.3.2.2 Análise termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica (TG) foi realizada para as membranas com o objetivo de analisar a estabilidade térmica das amostras, a perda de massa relacionada à perda de componentes tais como a umidade (solventes, monômeros) e resíduos finais (cinzas) [30]. Pode-se verificar que a blenda PBAT/PCL possui um pequeno evento de perda de massa que inicia entre 250 e 338 °C possivelmente devido à presença de PCL [31], e sofre maior perda de massa em 415°C característico do PBAT [32] (Figura 3.4, imagem a). Nota-se que estes dados estão de acordo com a literatura publicada, que demonstram que o PBAT puro apresenta um início de perda de massa próximo a 390°C e sofre total perda de massa próximo a 416°C [33] e que o PCL sofre decomposição térmica entre 270°C e 436 °C [31].

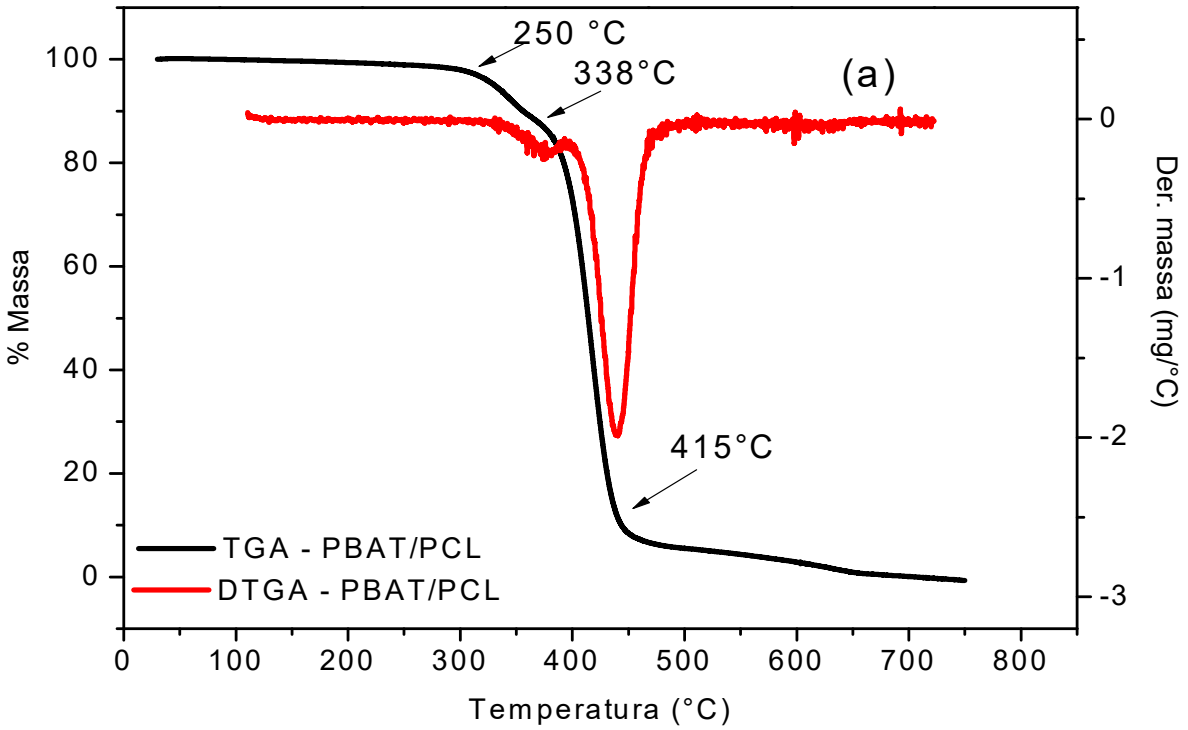
A blenda Quitosana-PEO, apresenta a presença de ambos os polímeros na fibra, um evento de perda de massa é observado entre 43°C até 100 °C, característico da quitosana, devido à perda de água [11] e outros dois eventos de perda de massa são observados entre 282 °C, referente à quitosana [34] e 383 °C, característico da perda de massa do PEO [11] (Figura 3.4, imagem b).

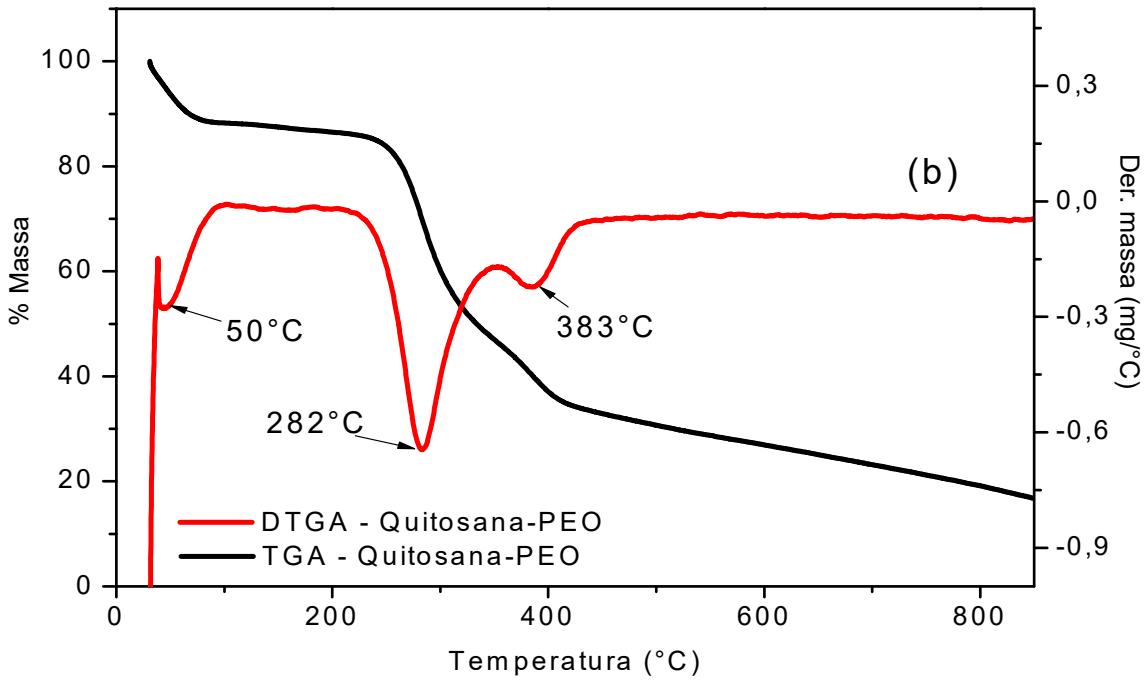
A análise de TG do carvão ativado de coco de babaçu (Figura 3.4, imagem c) apresentou uma baixa perda de massa próximo de 83 °C e outra perda de massa de aproximadamente 20% que se inicia próximo de 500 °C, indicando que este material é resistente a altas temperaturas, uma vez que próximo de 800 °C a perda de massa do material é de apenas 25%.

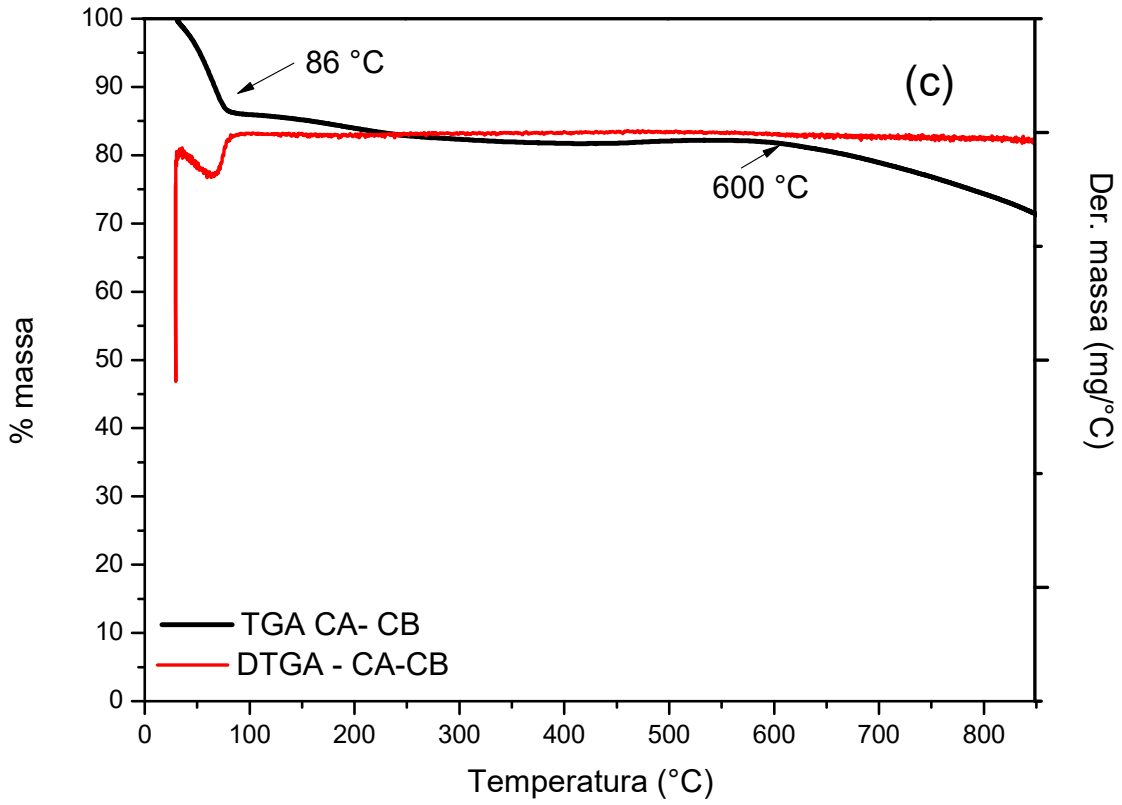
Para a blenda PBAT-PCL/Quitosana-PEO a temperatura de perda de massa ocorreu em apenas um evento, de 355°C a 404 °C (Figura 3.4, imagem d), indicando que os dois estágios de perda de massa, observados anteriormente na blenda PBAT-PCL foram homogeneizados com a presença da blenda Quitosana-PEO. Comparando com a perda de massa da membrana PBAT/PCL, verifica-se que houve um aumento na temperatura de perda de massa inicial e uma redução na temperatura final, devido à presença da blenda quitosana-PEO na superfície. Além disso, o evento de perda de massa do PCL, antes observado em 338°C não é mais observado, indicando que houve uma variação na estabilidade da blenda.

Para a blenda PBAT-PCL-CA/Quitosana-PEO (Figura 3.4, imagem e) houve uma redução da temperatura de perda de massa inicial e final, observadas em um maior evento de 300°C a 389°C. Foram constatados ainda dois eventos de perda de massa, em 472°C e 544 °C, devido à presença do carvão ativado na blenda.

Verifica-se, portanto, com as análises de TGA, que as blendas PBAT-PCL/Quitosana-PEO e PBAT-PCL-CA/Quitosana-PEO são mais termicamente estáveis, comparadas com as blendas PBAT-PCL e Quitosana-PEO separadamente.






100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
% massa
86 °C
(c)
600 °C
TGA CA- CB
DTGA - CA-CB
0
100
200
300
400
500
600
700
800
Temperatura (°C)
Der. massa (mg/°C)

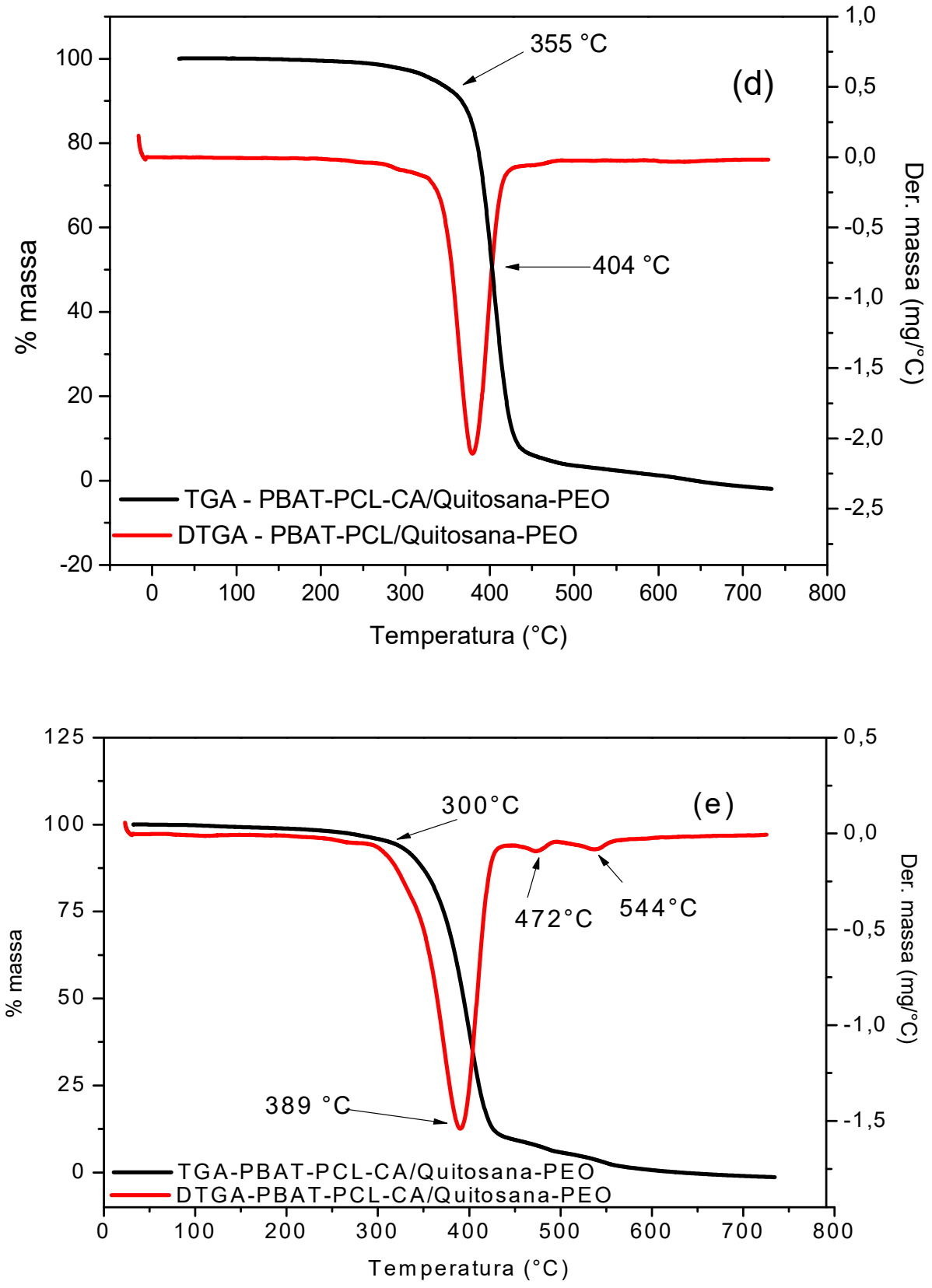


Figura 3.4. Curvas termogravimétricas com derivadas das curvas de decomposição (DTGA) das membranas (a) PBAT-PCL, (b) Quitosana-PEO, (c) carvão ativado de coco de babaçu, (d) PBAT-PCL/Quitosana-PEO, (e) PBAT-PCL-CA/Quitosana-PEO.

3.3.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Análises de DSC foram realizadas para verificar a variação da temperatura de fusão e recristalização das membranas de PBAT-PCL/Quitosana-PEO e PBAT-PCL-CA/Quitosana-PEO, na Figura 3.5 estão apresentados os termogramas para as respectivas membranas. Nota-se que os diagramas apresentam 2 picos referentes à fusão do material e um terceiro pico referente à recristalização das membranas.

Constata-se que a blenda PBAT-PCL, Figura 3.5 (imagem a), apresenta um pico de fusão próximo de 55 °C referente à fusão da parte alifática do PBAT [27] e do PCL, que se funde próximo à 60 °C. Outro pico é observado próximo de 121 °C, referente à fusão da parte aromática do PBAT se funde próximo a 120 °C [24]. Um terceiro pico é observado a 70 °C, durante o resfriamento da amostra, que indica a recristalização do PBAT. Desta maneira, percebe-se que a blenda apresenta com maior intensidade os picos de fusão do PBAT, em maior quantidade nessa blenda.

A blenda Quitosana-PEO apresenta uma banda larga, característica da quitosana, entre 60 °C e 125 °C é devido à evaporação de água [11] e ácido acético contidos na membrana [8], um pico característico do PEO é observado próximo de 51°C [3] e a recristalização dessa blenda aconteceu em 43 °C (Figura 3.5, imagem a). Ao compararar os resultados de DSC para a blenda Quitosana-PEO com a literatura publicada [11], nota-se que a banda de quitosana, geralmente observada entre 70 e 125 °C sofreu um leve deslocamento, devido à presença do PEO.

Constatou-se, com base na Figura 3.5, que para as membranas PBAT-PCL/Quitosana-PEO e PBAT-PCL-CA/Quitosana-PEO (imagem b), o primeiro ponto de fusão foi observado próximo a 57°C e 58 °C, respectivamente. No segundo pico, a temperatura de fusão foi de 122 °C na primeira membrana e 120 °C na segunda membrana, essa redução de temperatura se deve à interação entre o polímero e o carvão ativado. Essa interação é mais evidente na recristalização do material, pico 3, em que a temperatura de recristalização da membrana PBAT-PCL/Quitosana-PEO foi de 73°C e da membrana PBAT-PCL-CA/Quitosana-PEO ficou próxima a 87°C, indicando que a adição de CA-CB aumentou a temperatura de recrstalização das membranas. Além disso, nota-se que houve uma mudança conformacional no pico de recristalização (pico 3) da membrana PBAT-PCL-CA/Quitosana-PEO devido à presença de CA-CB, também houve o aparecimento de um segundo pico de recristalização (pico 4) devido à recristalização do PEO, próximo de 35°C.

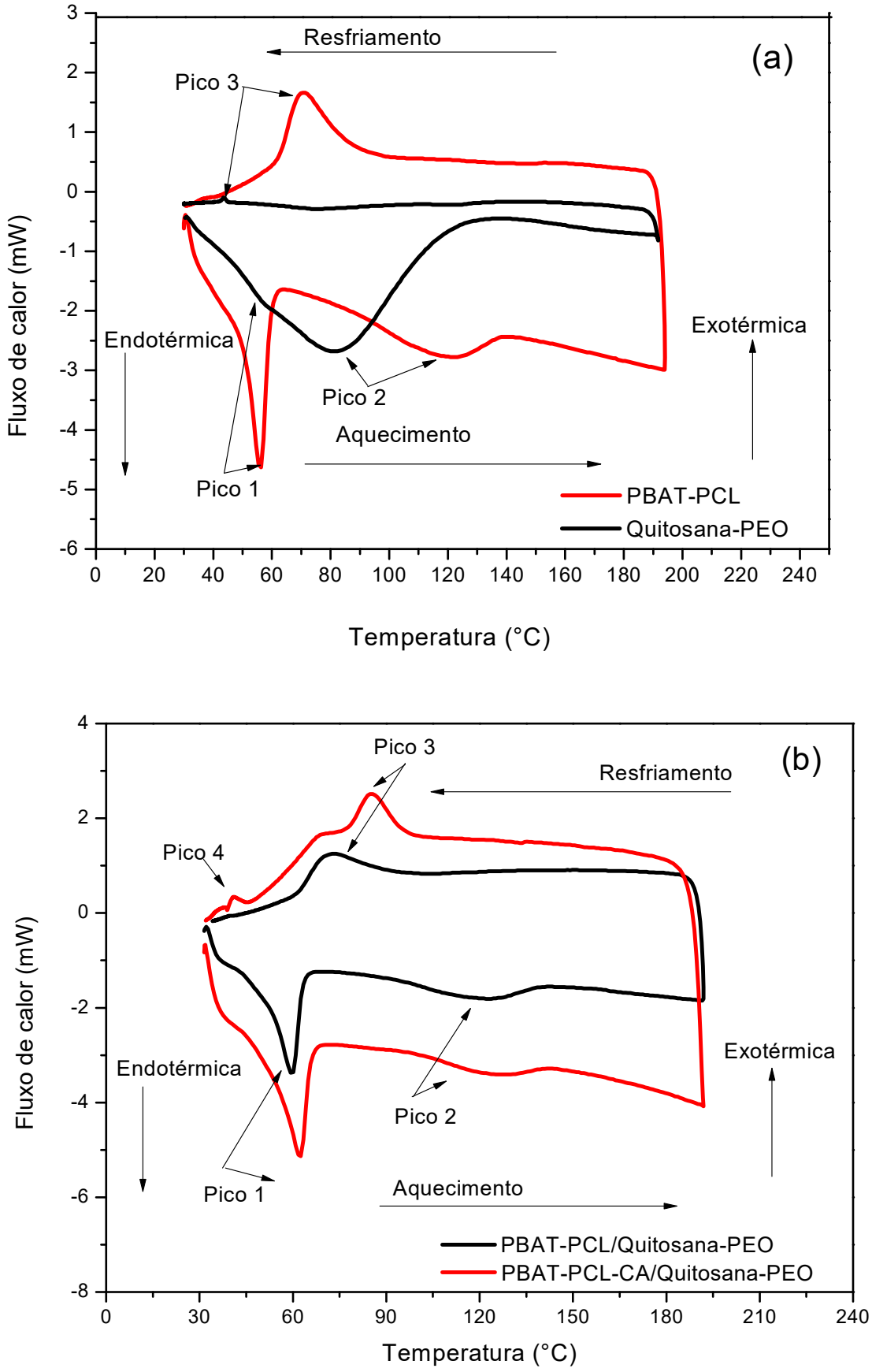


Figura 3.5. Curvas de DSC para as membranas (a) PBAT-PCL e Quitosana-PEO, (b) PBAT-PCL/Quitosana-PEO e PBAT-PCL-CA/Quitosana-PEO. Parâmetros: vazão – 1 mLh^{-1}, distância entre coletor e agulha – 18 cm, e voltagem – 18 kV.

Com os termogramas de DSC pode-se também analisar os valores dos calores envolvidos neste processo, como: entalpia de fusão (ΔHf) J g^{-1} e entalpia de cristalização (ΔHc) j g^{-1} [26]. Verifica-se na Tabela 3.1 que a entalpia de fusão do pico 1 é de 31 j g^{-1} para a membrana PBAT-PCL, porém, essa entalpia diminui para a membrana PBAT-PCL/Quitosana-PEO, próximo a 27 j g^{-1}, e diminui para a membrana PBAT-PCL-CA/Quitosana-PEO, próximo a 25 j g^{-1}.

Tabela 3.1. Valores de temperatura e entalpias de fusão e recristalização para as blendas PBAT-PCL/Quitosana-PEO e PBAT-PCL-CA/Quitosana-PEO.

Amostra	Pico 1		Pico 2		Pico 3	
	T_f (°C)	ΔH_m (J g^{-1})	T_f (°C)	ΔH_m (J g^{-1})	T_{rec} (°C)	ΔHc (J g^{-1})
PBAT-PCL	55	31	121	16	70	-17
Quitosana-PEO	51	5	81	276	43	2
PBAT-PCL/Quitosana-PEO	58	27	122	14	73	-18
PBAT-PCL-CA/Quitosana-PEO	59	25	124	7	87	-11

Com estes dados, pode-se ainda calcular a cristalinidade do pico 1, nota-se que na membrana PBAT-PCL essa cristalinidade é de 19%, esta diminui para 18% na membrana PBAT-PCL/Quitosana-PEO, devido à presença da blenda Quitosana-PEO na superfície, e aumenta para 14% na membrana PBAT-PCL-CA/Quitosana-PEO. Isso indica que, possivelmente, o carvão ativado está interagindo com a blenda PBAT-PCL, principalmente com a parte alifática dos polímeros, diminuindo a cristalinidade do pico 1. Para verificar essa redução da cristalinidade, realizou-se análises de difração de raios X.

3.3.2.4 Análise de difração de raios X

Para confirmar que a inserção de carvão ativado influencia na cristalinidade das blendas, foram obtidas análises de difração de raios X, como indicadas na Figura 3.6. Nota-se que a blenda Quitosana-PEO apresenta um pico largo próximo de 29° (Figura 3.6, imagem a), não observado nas membranas PBAT-PCL/Quitosana-PEO e PBAT-PCL-CA/Quitosana-PEO, uma vez que os picos da blenda PBAT-PCL podem se sobrepor ao da quitosana e PEO (29,7°). O CA-CB apresentou picos largos em 21,7° e 24,8° e um pico com menor intensidade em 42°.

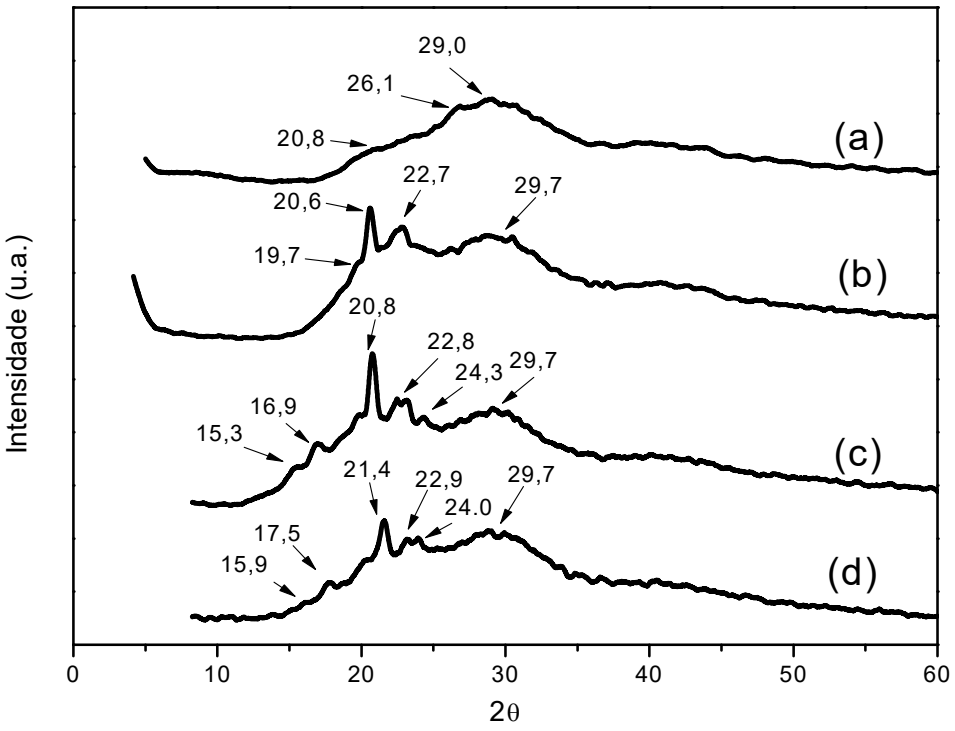
Para a membrana PBAT-PCL (Figura 3.6, imagem b), nota-se a presença de alguns picos característicos do PBAT observados no ângulo 2θ, são eles: 20.8°, 22.7° [24,33]. O PCL possui um pico próximo de 21.0° e 21.3° [12] que não é observado no difratograma da blenda PBAT-PCL,

devido ao fato de o PBAT estar em maior quantidade na blenda. Os picos observados indicam que a blenda é predominantemente amorfa, apresentando baixa cristalinidade.

Para a membrana PBAT-PCL/Quitosana-PEO (Figura 3.6, imagem c) os picos característicos de PBAT também são observados, porém um pouco deslocados para 20.8°, 22.7°, respectivamente. Além disso, nota-se o surgimento de um pico em 24,3°, possivelmente devido à presença da blenda Quitosana-PEO, que pode evidenciar uma interação entre as blendas.

Para o carvão ativado (Figura 3.6, imagem e), os picos observados com menor intensidade próximos a 17° e 42°, e com maior intensidade próximos a 21 e 24°, indicando boa cristalinidade do material. Porém, para a membrana PBAT-PCL-CA/Quitosana-PEO, não são observados picos característicos do CA-CB, são observados picos característicos do PBAT no ângulo 2θ, em 20,8° e 22,9°. Nota-se também a presença do pico em 24,0°, possivelmente devido à interação das blendas. Desta maneira, os picos observados na membrana PBAT-PCL-CA/Quitosana-PEO indicam que a inserção de carvão ativado provocou uma redução da cristalinidade das membranas, possivelmente devido a uma plastificação da membrana, favorecida pelo aumento da temperatura, tratamento térmico, corroborando com a análise de DSC.

Nota-se ainda, no difratograma da membrana PBAT-PCL/Quitosana-PEO (Figura 3.6, imagem d), o surgimento de dois novos picos em 16,9° e 15,3°, que se deve, possivelmente a reordenação das cadeias poliméricas. Estes picos também são observados para a membrana PBAT-PCL-CA/Quitosana-PEO, porém deslocados para 17,6 e 15,9°.



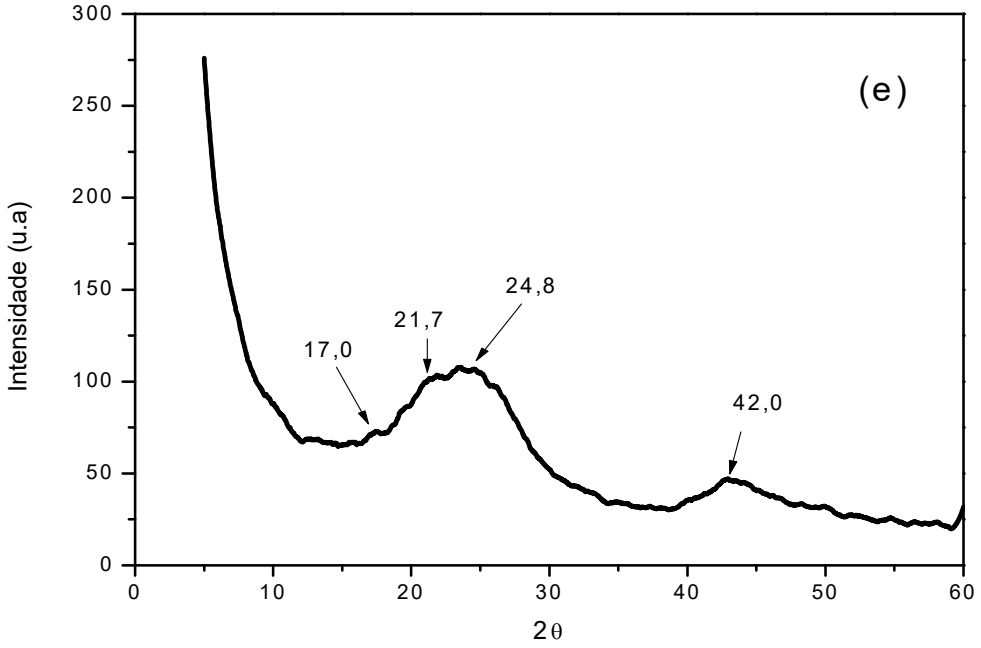


Figura 3.6. Difratogramas de DRX para amostras (a) Quitosana-PEO; (b) PBAT-PCL; (c) PBAT-PCL/Quitosana-PEO, (d) PBAT-PCL-CA/Quitosana-PEO e (e) Carvão comercial de casca de coco de babaçu (CA-CB). Obtidos nas faixas de valores 2θ, entre 4° e 60 °, com incremento de 0,01°.

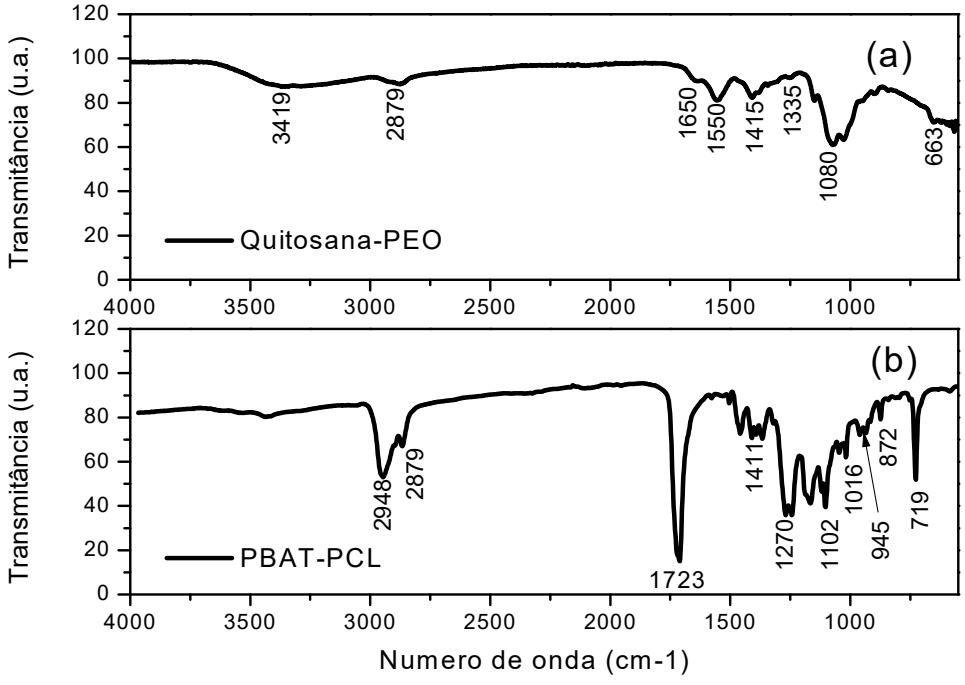
3.3.2.5 Análise de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Para identificar se a adição de CA-CB nas blendas poliméricas promoveu alguma variação nos grupamentos funcionais, realizaram-se análises de FT-IR (ATR), como indicado na Figura 3.7. Nota-se que a blenda Quitosana-PEO apresentou bandas características de grupamentos funcionais da quitosana: banda larga em aproximadamente, 3419 cm^{-1}, correspondente ao alongamento de vibração de grupos amina e hidroxila [8-9]; banda em aproximadamente 2879 cm^{-1}, atribuído à vibração de alongamento C-H [8]; e as bandas identificadas em aproximadamente 1650, 1453 e 1335 cm^{-1} são relacionadas às aminas I, II e III, respectivamente [8]. Além disso, as bandas observadas em aproximadamente 1080 cm^{-1} são indicativo das vibrações de estiramento de C-O [8]; e as pequenas bandas observadas em aproximadamente 663 e 562 cm^{-1}, correspondem as estruturas sacarídeas da quitosana [8]. O PEO também apresenta grupamentos funcinais no espectro FTIR, semelhantes aos da quitosana, no entanto, a estrutura de PEO apresenta ligações de O-H, C-H, C-C e C-O e suas bandas geralmente são detectadas entre 3421, 2889, 800-1400 cm^{-1} [8], respectivamente (Figura 3.7, imagem a).

Para a membrana PBAT-PCL (Figura 3.7, imagem b) foram observadas bandas características dos polímeros PBAT e PCL. Dentre as bandas características do PBAT foram identificadas: o alongamento, assimétrico de C-H em 2948 cm^{-1} [33,35-36]; grupos carbonila C=O em 1710 cm^{-1}

[35]; estiramento de C-O em 1505 cm^{-1} [15,36]; estiramento de C-H do CH_2 em 1411 cm^{-1} [15,36-37]; estiramento simétrico de C-O em 1270 cm^{-1} [15-16,35,38] e 1102 cm^{-1} [15,36-37]; estiramentos de C-H em 1016 cm^{-1} [36-37]; estiramento de C-H de grupos metileno (-CH_2-) em 719 cm^{-1} C-H [16,33,35-36]. Algumas bandas características do PCL também foram identificadas, tais como: estiramento assimétrico de C-H do CH_2 em 2948 cm^{-1} [12,39]; estiramento de C=O em 1723 cm^{-1} [13,39-40]; alongamentos, de C-O-C em 1244 cm^{-1} (assimétrico) [12,39] e 1188 cm^{-1} [13]; e alongamento de C-O em 1047 cm^{-1} [39]. Nota-se que a banda em 1723 cm-1, característica dos estiramentos de C=O do PBAT está deslocada para 1723 cm^{-1}, devido à presença de PCL na membrana.

Para as membranas de PBAT-PCL-CA/Quitosana-PEO e PBAT-PCL-CA/Quitosana-PEO (Figura 3.7, imagens c e d), foram observados grupamentos funcionais característicos tanto da blenda PBAT-PCL quanto da blenda Quitosana-PEO. Nos espectros obtidos para a membrana PBAT-PCL/Quitosana-PEO (Figura 3.7, imagem c), foram observadas algumas bandas características de PBAT como: estiramentos de C-H do CH_2, deslocados para 1420 cm^{-1} [15,36-37]; e estiramentos de C-H de grupos metileno (-CH_2-) em 723 cm^{-1} [16,35-36]. Grupamentos funcionais característicos do PCL também foram observados, tais como: alongamentos de C-O-C em 1245 cm^{-1} (assimétrico) [12,39]. Bandas características da quitosana foram observadas com mais destaque em 3422 cm^{-1}, correspondente ao alongamento de vibração de grupos amina e hidroxila [8-9[; 1082 cm^{-1} [41]; 895 cm^{-1} [3] e 663 cm-1 [8]. Constata-se que não há a presença da banda característica dos estiramentos de C=O, característicos do PBAT e PCL, observada na blenda PBAT-PCL em 1723 cm^{-1}, evidenciando a presença de Quitosana-PEO na membrana.



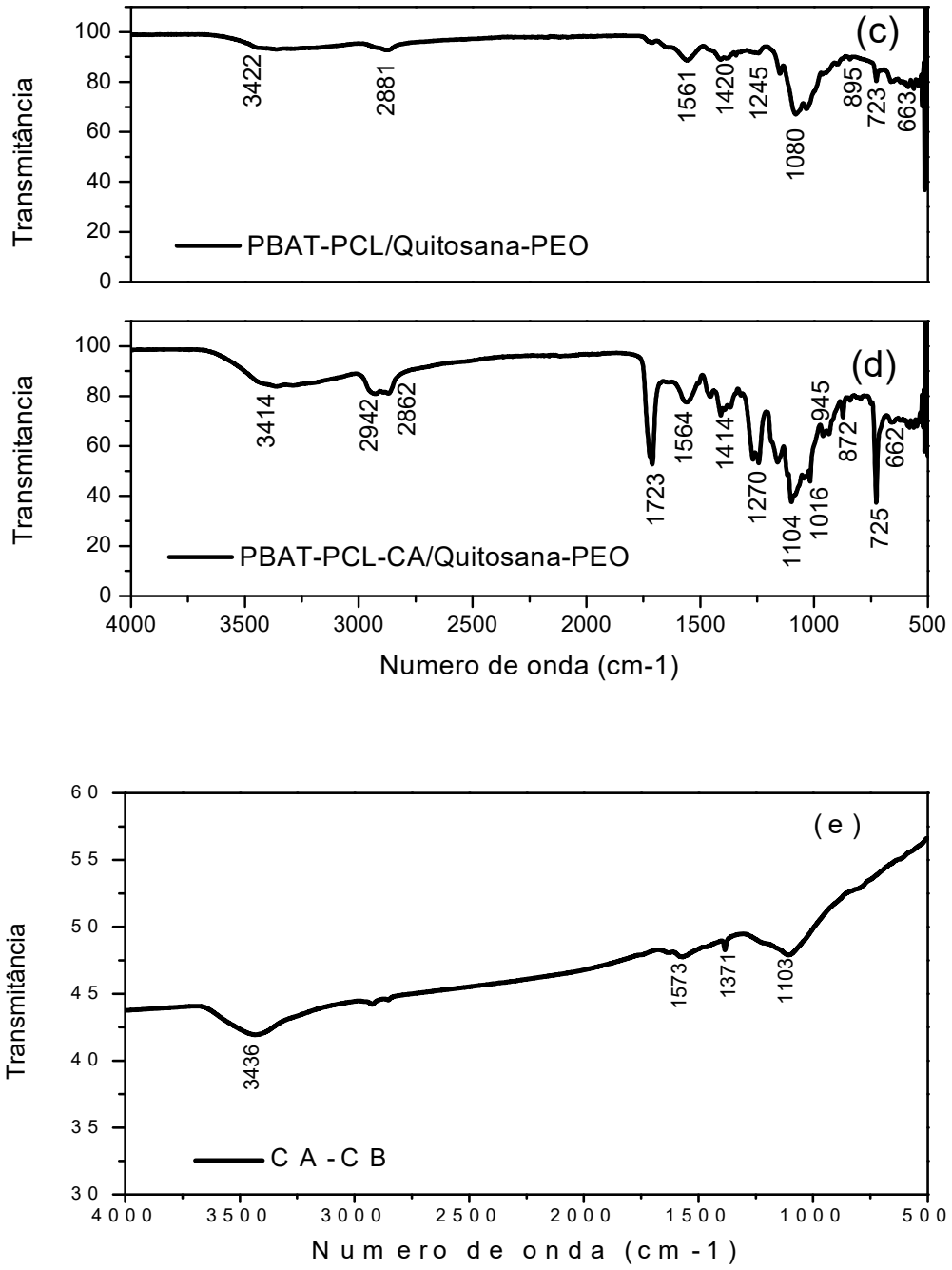


Figura 3.7. Espectros vibracionais (FT-IR (ATR)) das membranas (a) Quitosana-PEO, (b) PBAT-PCL, (c) PBAT-PCL/Quitosana-PEO, (d) PBAT-PCL-CA/Quitosana-PEO e (e) Carvão ativado comercial de casca de coco de babaçu (CA-CB), realizadas no módulo FT-IR (ATR) na região de 4000 cm^{-1} a 650 cm^{-1}.

Para a membrana PBAT-PCL-CA/Quitosana-PEO (Figura 3.7, imagem d) alguns grupamentos funcionais característicos do PBAT foram identificados, tais como: alongamento de C-H próximo de 3000 cm^{-1} [33]; alongamentos de C-O em 1723 cm^{-1} [36]; estiramento de C-H do CH_2 em 1414 cm^{-1} [15,36-37]; estiramento simétrico de C-O em 1270 cm^{-1} [15-16,35,38]; 1104 cm^{-1} [15,36-37], estiramento de C-H de grupos metileno (-CH_2-) em 725 cm^{-1} [16,35-36]. Bandas características do

PCL também foram identificadas: alongamento simétrico de C-H do CH2 em 2942 cm^{-1} [12,39]; e estiramento de C=O em 1723 cm^{-1} [13,39-40]. Algumas bandas características são dadas em: 3422 cm^{-1}, alongamento de vibração de grupos amina e hidroxila [8-9]; e 663 cm^{-1}, correspondente as estruturas sacarídeas da quitosana [8].

Nota-se ainda, na membrana PBAT-PCL-CA/Quitosana-PEO (Figura 3.7, imagem d), que a larga banda em 3414 cm^{-1} que evidencia a presença da blenda Quitosana-PEO [8-9]. No entanto, o maior indicativo de interação entre as blendas PBAT-PCL e Quitosana-PEO é dado pela banda em 1102 cm^{-1}, em que há uma união da banda de Quitosana-PEO (1080 cm^{-1}) com a banda característica de PBAT-PCL (1102 cm^{-1}), neste caso, a banda de PBAT-PCL é mais evidenciada devido esta blenda estar em maior quantidade na membrana. Além disso, há um indicativo de interação entre as blendas PBAT-PCL e Quitosana-PEO na banda em 723 cm^{-1} para a membrana PBAT-PCL/Quitosana-PEO e deslocado para 725 cm^{-1} para a membrana PBAT-PCL-CA/Quitosana-PEO.

O CA-CB (Figura 3.7, imagem e) também apresentou algumas bandas em 3436 cm^{-1}, 1573 cm^{-1}, 1371 cm^{-1} e 1103 cm^{-1}, porém estas não foram identificadas no espectro da membrana PBAT-PCL-CA/Quitosana-PEO, devido à menor proporção de CA em relação à massa do polímero.

3.3.2.6 Análidr de molhabilidade da superfície das membranas poliméricas

O ângulo formado entre o líquido (água destilada) e a superfície do sólido (membrana) é conhecido como ângulo de contato, variando de de 0° a 180° [42]. Quando o ângulo de contato é menor que 90°, considera-se que o material possui caráter hidrofílico e, quando o ângulo é maior que 90°, o material possui caráter hidrofóbico [43]. Desta maneira, o ângulo de contato pode caracterizar a molhabilidade do material [42].

Neste sentido, o ângulo de contato entre uma gota de água destilada e a superfície das blendas de PBAT-PCL/Quitosana-PEO e PBAT-PCL-CA/Quitosana-PEO foram analisados para verificar a molhabilidade na superfície das membranas, observando se as mesmas apresentam características hidrofóbicas ou hidrofílicas, como indicado na Figura 3.8.

A membrana PBAT-PCL com tratamento térmico (Figura 3.8, imagem a) apresentou ângulo de contato de, aproximadamente, 130° ± 2°, indicando caráter hidrofóbico. A membrana PBAT-PCL/Quitosana-PEO (Figura 3.8, imagem b), apresentou ângulo de contato de 107° ± 2°, indicando que houve uma redução do ângulo de contato com a adição de Quitosana-PEO na superfície da blenda de PBAT-PCL. A membrana PBAT-PCL-CA/Quitosana-PEO (Figura 3.8, imagem c), por sua vez, apresentou ângulo de contato de, aproximadamente, 117° ± 3°, indicando que o caráter hidrofóbico foi maior com a adição de CA-CB, comparada com a membrana PBAT-PCL-

Quitosana-PEO, possivelmente devido à plastificação da membrana com a adição de CA-CB e tratamento térmico, como já mencionado, uma vez que o ângulo de contato do CA-CB foi de 0°.

Com estes dados de molhabilidade da superfície da membrana, nota-se que a adição de carvão ativado e da blenda Quitosana-PEO na superfície da membrana PBAT-PCL reduziram o ângulo de contato, indicando maior contato com a superfície das membranas, podendo apresentar vantagens em aplicações ambientais, tais como a remoção de contaminantes de soluções aquosas.

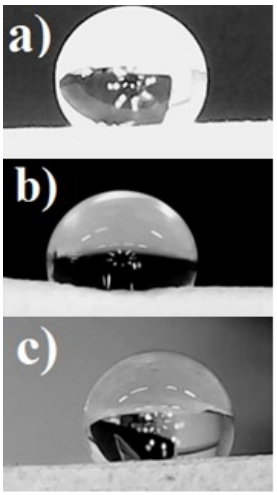


Figura 3.8. Ângulo de contato formado entre uma gota de água destilada e a superfície das blendas poliméricas: (a) PBAT-PCL; (b) PBAT-PCL/Quitosana-PEO; e (c) PBAT-PCL-CA/Quitosana-PEO. Tempo de análise 3 s.

3.3.3 Aplicação das membranas na retenção do fármaco cloridrato de tetraciclina

Para possível aplicação como membrana para remoção de cloridrato de tetraciclina, primeiramente realizou-se a compactação das membranas PBAT-PCL/Quitosana-PEO e PBAT-PCL-CA/Quitosana-PEO com água destilada, medindo o fluxo até o permeado permanecer constante (Figura 3.9, imagens a e b). O fluxo de compactação da membrana PBAT-PCL/Quitosana-PEO iniciou em, aproximadamente, 11.000 kg/m^{2}h, e aumentou durante alguns minutos, reduzindo com o tempo, ficando constante em, aproximadamente, 6.400 kg m^{2}h, depois de 13 horas (Figura 3.9, imagem a).

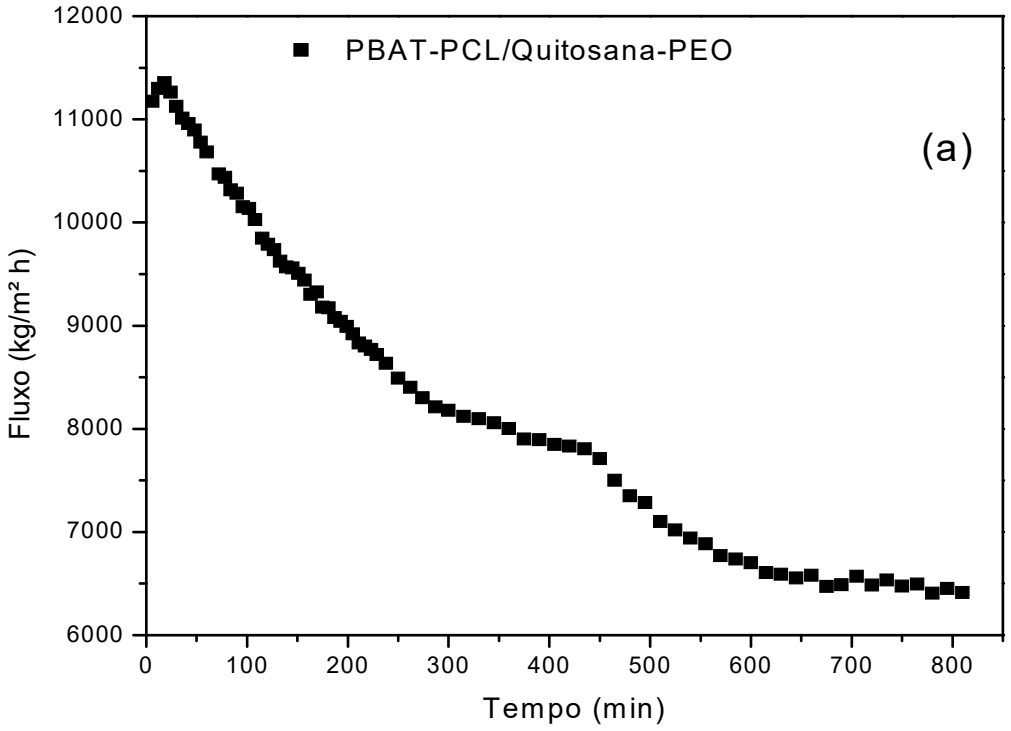
Para a membrana PBAT-PCL-CA/Quitosana-PEO o fluxo de compactação teve um fluxo inicial de, aproximadamente, 200 kg/m^{2}h, que aumentou durante alguns minutos e diminuiu com o tempo, atingindo, aproximadamente, 40 kgm^{2}h, depois de 8 horas (Figura 3.9, imagem b).

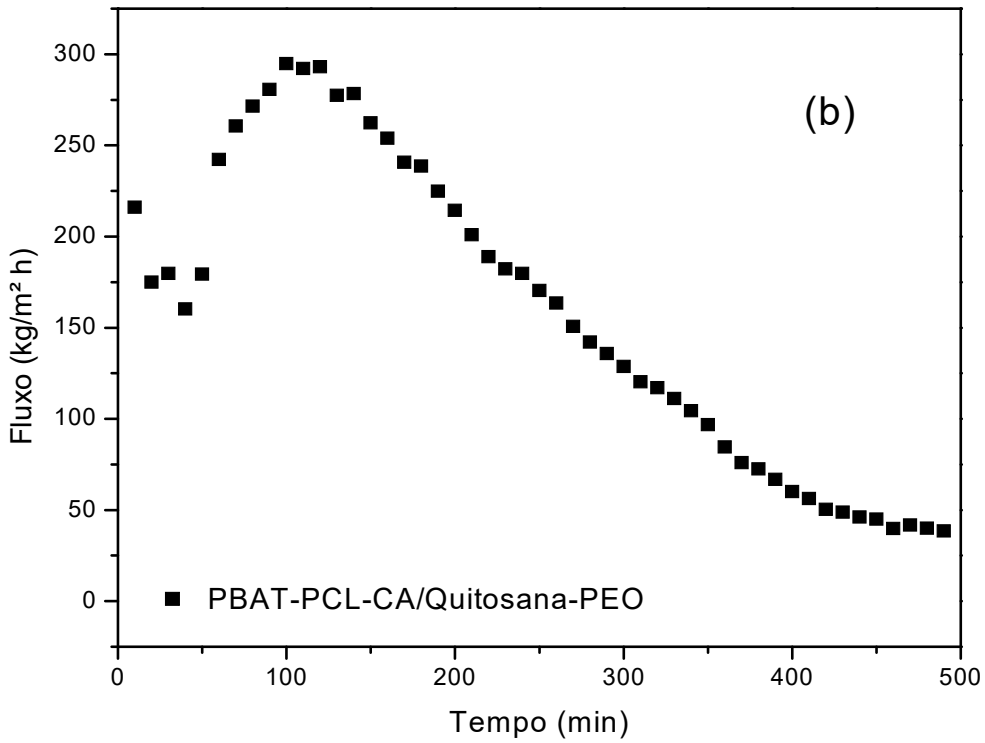
Constata-se que o comportamento dos fluxos de compactação são semelhantes às duas membranas, em que o fluxo diminui devido à blenda de Quitosana-PEO que tende a inchar com o fluxo de água, diminuindo os espaços entre as fibras de PBAT-PCL e PBAT-PCL-CA. Além disso,

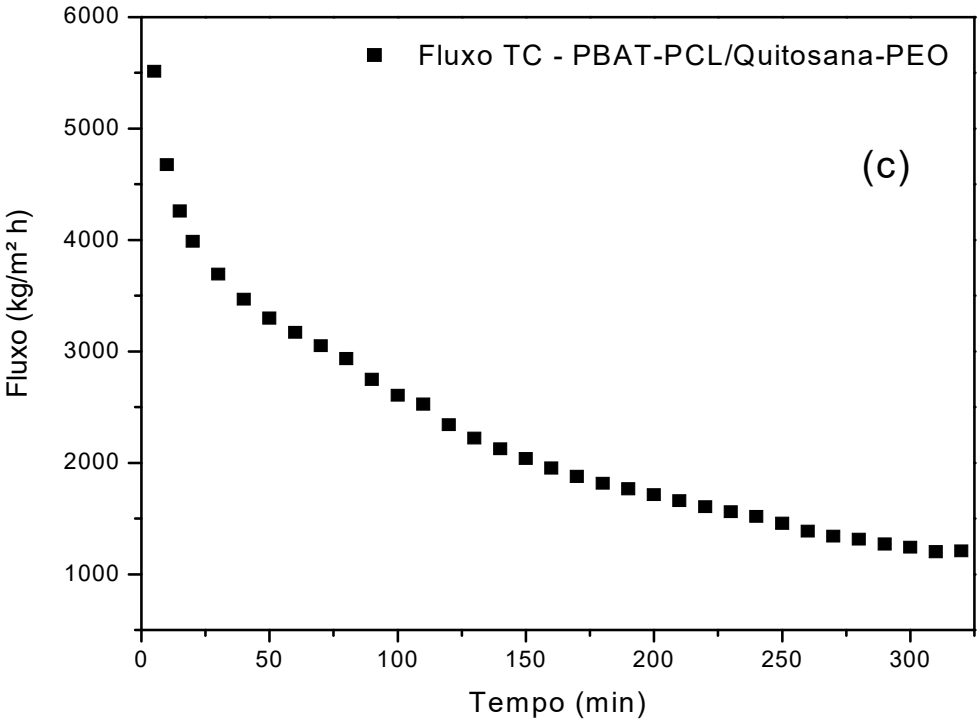
o maior fluxo verificado para a membrana PBAT-PCL/Quitosana-PEO pode ser atribuído ao seu caráter mais hidrofílico, fato este comprovado com as análises de ângulo de contato.

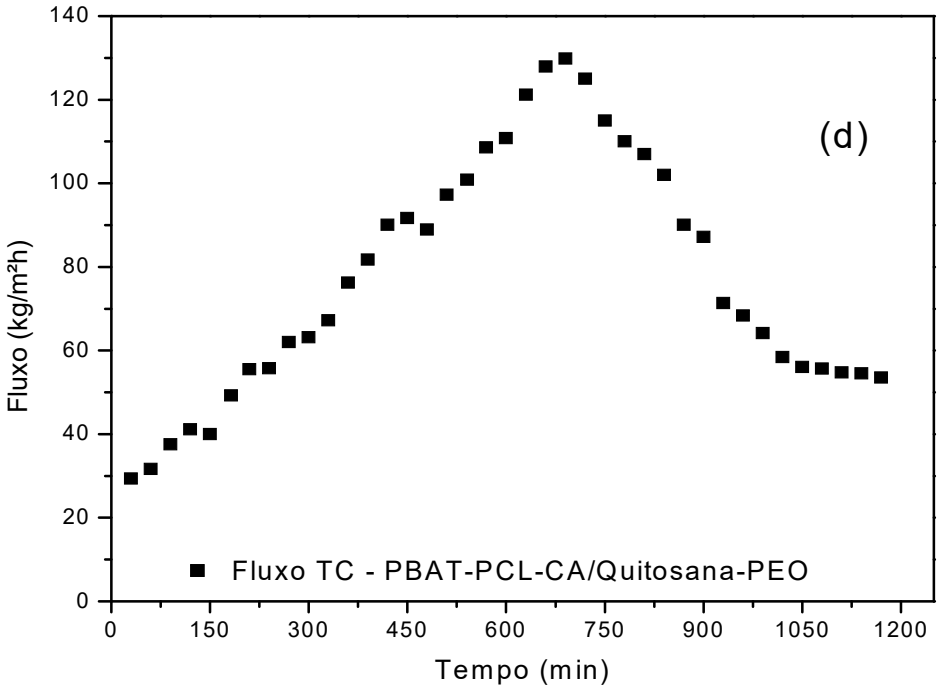
O fluxo com tetraciclina a 100 mg L^{-1} foi realizado em seguida, para analisar a capacidade de remoção com a membrana PBAT-PCL/Quitosana-PEO. Constatou-se que o comportamento foi semelhante ao da permeabilidade, em que o fluxo inicial foi elevado, em aproximadamente 5.500 kgm^2h, foi diminuindo com o tempo, chegando a aproximadamente 1200 kgm^2h (Figura 3.9, imagem c). Com a relação entre a concentração final/concentração inicial (mg L^{-1}) em função do tempo (minutos) pode-se observar que a remoção do fármaco aconteceu durante os primeiros 45 minutos, chegando a uma remoção de aproximadamente 6% (Figura 3.9, imagem e). Nota-se que o fluxo influencia significativamente na remoção do fármaco. Embora o fluxo tenha diminuído com o tempo, a membrana já havia saturada nos primeiros minutos e, por isso, não manteve aumentou sua remoção.

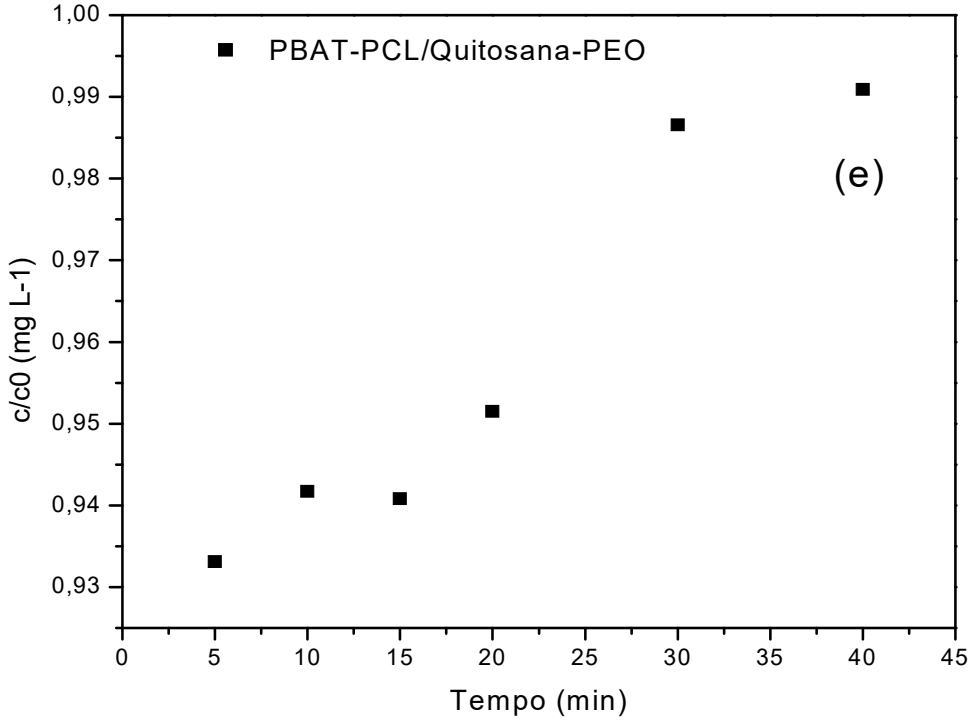
Com a membrana PBAT-PCL-CA/Quitosana-PEO, o fluxo de tetraciclina foi realizado primeiramente para a concentração de 100 mg L^{-1} que iniciou em 30 kgm^2h, teve um pequeno aumento e, em seguida, uma redução com o tempo, chegando ao fluxo constante de, aproximadamente, 50 kgm^2h, depois de 18 horas (Figura 3.9, imagem d). Com este fluxo consideravelmente baixo, a remoção de tetraciclina chegou a 57% nos primeiros 30 minutos, depois a membrana foi saturando e, no fluxo constante a remoção manteve-se em, aproximadamente, 4%. Estas análises foram realizadas em duplicatas, variando a concentração do fármaco, para 100, 200 e 500 mg L^{-1}. Com a concentração de 100 mg L^{-1}, a remoção média foi de 42,7%, com a concentração de 200 mg L^{-1}, a remoção média aumentou para 44,5% e com a duplicata de 500 mg L^{-1} foi obtida adsorção média de 52,7% (Figura 3.9, imagem f). Desta maneira, verificou-se que com o aumento da concentração do fármaco, há também um aumento na remoção inicial dada pela membrana nos primeiros 30 minutos.


PBAT-PCL/Quitosana-PEO
(a)
Fluxo (kg/m² h)
Tempo (min)
12000
11000
10000
9000
8000
7000
6000
0
100
200
300
400
500
600
700
800


(b)
PBAT-PCL-CA/Quitosana-PEO
Fluxo (kg/m² h)
Tempo (min)
300
250
200
150
100
50
0
0
100
200
300
400
500


Fluxo TC - PBAT-PCL/Quitosana-PEO
(c)
Fluxo (kg/m² h)
Tempo (min)
6000
5000
4000
3000
2000
1000
0
50
100
150
200
250
300


(d)
Fluxo TC - PBAT-PCL-CA/Quitosana-PEO
Fluxo (kg/m²h)
Tempo (min)
140
120
100
80
60
40
20
0
0
150
300
450
600
750
900
1050
1200



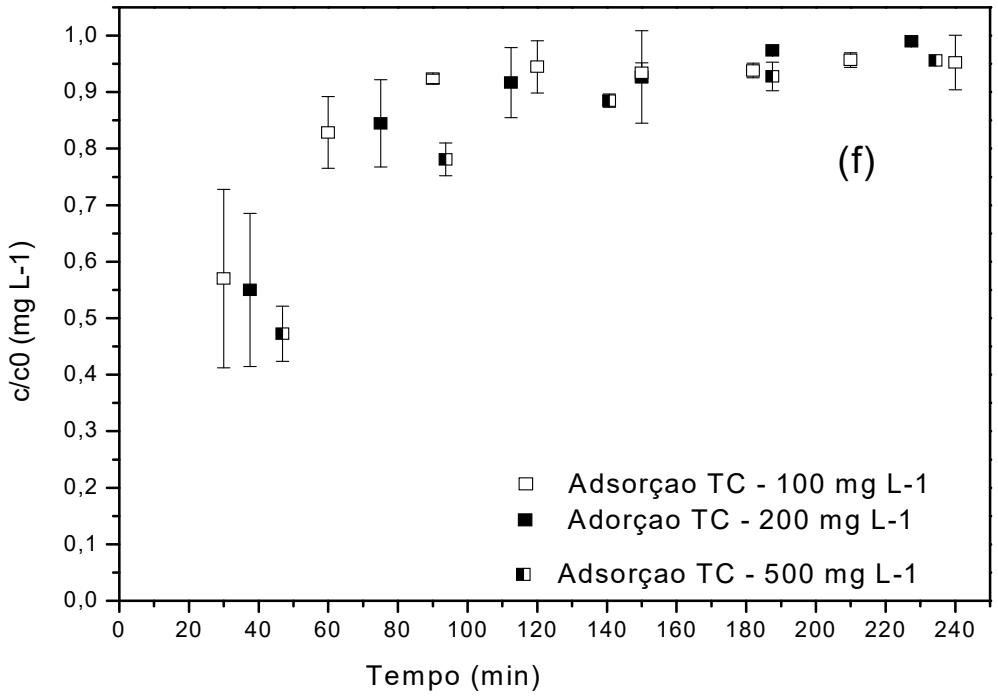


Figura 3.9. (a) Compactação da membrana PBAT-PCL/Quitosana-PEO; (b) Compactação da membrana PBAT-PCL-CA/Quitosana-PEO; (c) Fluxo de CTC, concentração de 100 mg L^{-1}, para a membrana PBAT-PCL/Quitosana-PEO; (d) Fluxo de CTC, concentração de 100 mg L^{-1}, para a membrana PBAT-PCL-CA/Quitosana-PEO; (e) Capacidade de remoção de CTC para a membrana PBAT-PCL/Quitosana-PEO; (f) Capacidade de remoção de CTC para a membrana PBAT-PCL-CA/Quitosana-PEO, nas concentrações 100, 200 e 500 mg L^{-1}.

Com o aumento da concentração de CTC para a membrana PBAT-PCL-CA/Quitosana-PEO, verifica-se que a remoção do fármaco aumenta, chegando a uma capacidade de remoção de, aproximadamente, 3,3 mg g^{-1}, no entanto, o comportamento dado pela relação entre a concentração final/concentração inicial (mg L^{-1}) *versus* tempo (minutos) é semelhante, mantendo uma remoção no fluxo constante (Figura 3.9, imagem f).

Constata-se que os resultados obtidos com as membranas PBAT-PCL-CA/Quitosana-PEO apresentaram maior capacidade de remoção de CTC em relação à membrana PBAT-PCL-CA/Quitosana-PEO, indicando que a funcionalização da membrana com adição de Ca-CB aumenta sua capacidade de remoção. No mesmo sentido, Taheran [28], produziu membranas poliméricas de poliacrilonitrila, a partir da técnica de eletrofiação, contendo carvão ativado de biomassa, chegando a uma remoção de cloridrato de tetraciclina de 6 mg g^{-1}.

No entanto, outros estudos com base nesse material, no sentido de modificar a superfície das membranas, assim como estudos cinéticos e variação do pH, ainda são necessários para melhorar a obtenção de membranas com maiores capacidades de remoção de micropoluentes.

Após as análises de compactação da membrana PBAT-PCL-CA/Quitosana-PEO e fluxo com CTC, foram realizados testes de estudos de fauling (fluxo sujo com água) para a limpeza da membrana, e sua reutilização, após o fluxo de 100 mg L^{-1} de CTC. Na Figura 3.10 pode-se verificar que o teste de fluxo sujo, para a membrana PBAT-PCL-CA/Quitosana-PEO, apresentou fluxo constante após 180 minutos, de aproximadamente 40 kgm^2h, indicando que a membrana não estava entupida, uma vez que o fluxo limpo (fluxo constante) era de 40 kgm^2h. Isso indica que a membrana obtida pode ser reutilizada várias vezes, sem alterar seu fluxo limpo, mantendo sua capacidade de remoção, que é dependente do fluxo baixo.

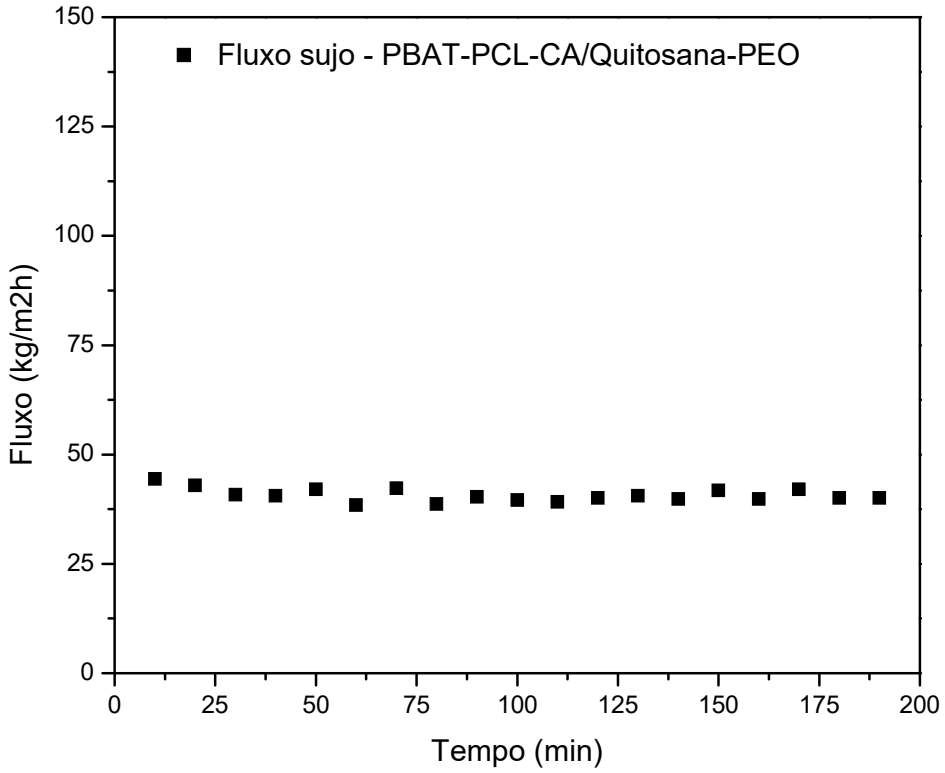


Figura 3.10. Fluxo sujo – membrana PBAT-PCL/Quitosana-PEO.

Diante desses testes, nota-se que a membrana de PBAT-PCL-CA/Quitosana-PEO pode ser utilizada para a remoção de micropoluentes, devido às suas propriedades, incluindo sua boa molhabilidade da superfície, favorecidas com a adição de CA-CB. Além disso, a membrana pode ser reutilizada várias vezes, sem perder sua capacidade de remoção.

3.4 Conclusões

Membranas nanofibrosas compostas pelas blendas PBAT-PCL/Quitosana-PEO e PBAT-PCL-CA/Quitosana-PEO foram sintetizadas, pela técnica de eletrofiação, e submetidas aos testes de caracterização, os quais indicaram interação entre as blendas, análise de FTIR, redução da cristalinidade com a adição de CA-CB, fato este comprovado pelas análises de DSC e DRX. Maior estabilidade foi verificada pelas análises de TGA, com a adição de CA-BC. Testes de remoção de CTC promoveram uma maior capacidade de remoção do fármaco com maior concentração, sendo obtidas boas capacidades de remoção, indicando que as membranas sintetizadas são promissoras para aplicações ambientais, tais como a remoção de micropoluentes.

3.5 Referências

[1] J-W. Lu, Y-L. Zhu, Z-X Guo, P. Hu, J. Yu. Electrospinning of sodium, alginate with poly (ethylene oxide). Polymer. 47 (2006) 8026-8031.

[2] H. P. Felgueiras, M. T. P. Amorin, Functionalization of electrospun polymeric wound dressing with antimicrobial peptides, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 156 (2017) 133-148, doi: http://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2017.05.001.

[3] S. Yang, P. Lei, Y. Shan, D. Zhang, Preparation and characterization of antibacterial electrospun chitosan/poly |(vinyl alcohol)/graphene oxide composite membrane, Applied Surface Science. 435 (2018) 832-840, doi: http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.11.191.

[4] S. Pisani; R. Dorati; B. Conti; T. Modena; G. Bruni; I. Genta, Design of copolymer PLA/PCL electrospun matrix for biomedical applications. Reactive and Functional Polymers. 124 (2018) 77-89, doi: http://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2018.01.011.

[5] B. Emo, C. T. Eberlin, K. R. Hixon, E. A. G Kabaf, J. M. Laktas, S. A. Sell. A Study on the potential of doped electrospun polystyrene-fibers in arsenic filtration. Journal of Environmental Chemical Engineering. 5 (2017) 232-239, doi: http://http://doi.org/10.1016/j.jece.2016.11.039.

[6] I. D. Norris; M. M. Shaker; F. K. Ko, Electrostatic fabrication of ultrafine conducting fibers: polyaniline/polyethylene oxide blends, Synthetic Metals. 114 (2000) 109-114, doi: http://doi.org/10.1016/S0379-6779(00)00217-4.

[7] M. Pakravan, M-C. Heuzey, A. Ajji, A fundamental study of chitosan/PEO electrospinning, Polymer. 52 (2011) 4813-4824, doi: http://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.08.034.

[8] I. Kohsari, Z. Shariatinia, S. M. Pourmourtazavi, Antibacterial electrospun chitosan-polyethylene oxide nanocomposite mats containing ZIF-8 nanoparticles, International Journal of Biological Macromoleculares. 91 (2016) 778-788, doi: http://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.06.039.

[9] M. Khorran, A. Mousavi, N. Mehranbod. Chromum removal using adsorptive membranes composed of electrospun plasma-treated functionalized polyethylene terephthalate (PET) with chitosan, Journal of Environmental Chemical Engineering. 5 (2017) 2366-2377, doi: http://doi.org/10.1016/j.jece.2017.04.010.

[10] D. B. Pal, P. Srivastava, A. Mishra, D.D. Giri, K. R. Srivastava, P. Singh, S. Awasthi, L. Kumari, P. K. Mishra. Synthesis and Caracterization of bio-composite nanofiber for controlled drug release, Jounal of Environmental Chemical Engineering. 5 (2017) 5843-5849, doi: http://doi.org/10..1016/j.jece.2017.11.020.

[11] M. Pakravan, M-C. Heuzay, A. Ajji, Core-Shell structure PEO-Chitosan Nanofibers by Coaxial Electrospinning, Biomoleculares. 13 (2012) 412-421, doi: http://doi.org/10.1021/bm201444v.

[12] S. Gautan, A. K. Dinda, N. C. Mishra, Fabrication and Characterization of PCL/gelatin composite nanofibrous scaffold for tissue engineering applications by electrospinning method, Materials Science Enginnering C. 33 (2013) 1228-1235, doi: http://doi.org/10.1016/j.msec.2012.12.015.

[13] S. Turkkan, A. E. Pazarçeviren, D. Keskin, N. E. Machin, Ö. Duygulu, A. Tezcaner, Nanosized CaP-silk fibroins-PCL-PEG-PCL/PCL based bilayer membranes for guided boné regeneration, Materials Science & Enginnering C. 80 (2017) 484-493, doi: http://doi.org/10.1016/j.msec.2017.06.016.

[14] K. Fukushima, M-H. Wu, S. Bocchini, A. Rasyida, M-C. Yang, PBAT based nanocomposites for medical and industrial applications, Materials Science and Engineering C. 32 (2012) 1331-1351, doi: http://doi.org/10.1016/j.msec.2012.04.005.

[15] B. V. M. Rodrigues, A. S. Silva, G. F. S. Melo, L. M. R. Vaconcellos, F. R. Marciano, A. O. Lobo, Influence of low contents of superhydrophilic MWCNT on the properties and cell viability of electrospun poly (buthylene adipate-co-terephtalate) fibers, Materials Science and Engineering C. 59 (2016) 782-791, doi: http://doi.org/10.1016/j.msec.2015.10.075.

[16] S. Shankar, J-W Rhim, Tocopherol-mediared synthesis of silver nanoparticles and preparation of antimicrobial PBAT/silver nanoparticles composite films, LWT – Food Science and Technology. 72 (2016) 149-156, doi: http://doi.org/10.1016/j.lwt.2016.04.054.

[17] I. Lakhdhar, P. Mangin, B. Chabot, Copper (II) íons adsorption from aqueous solutions using electrospun chitosan/peo nanofibres: Effects of process variables and process optimization, Journal of Water Process Engineering. 7 (2015) 295-305, doi: http://doi.org/10.1016/j.jwpe.2015.07.004.

[18] Q. Li, X. Wang, X. Lou, H. Yuan, H. Tu, B. Li, Y. Zhang, Genipin-crosslinked electrospun chitosan nanofibers: Determination of crosslinking conditions and evolution of cytocompatibility. Carbohydrate Polymers. 130 (2015) 166-174, doi: http://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.05.039.

[19] F. E. Ahmed, R. Hashaikeh, B. S. Lalia, A review on electrospinning for membrane fabrication: Challenges and applications, Desalination. 356 (2015) 15-30.

[20] D. A. López, J. M. León, F. Cabrera, E. Manrique, Evidences of CDG formation and possible interpretations of core flood studies, Revista Fuentes: El Reventón Energético. 15 (2017) 31-47, doi: http://dx.doi.org/10.18273/revfue.v15n2-2017003.

[21] R. Araga, C. S. Sharma, One Step Direct Synthesis of Multiwalled Carbon Nanotubes from Coconut Shell derived Charcoal, Materials Letters. (2016), doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2016.11.014.

[22] B. S. Lalia, E. Guillen-Burrieza, H. A. Arafat, R. Hashaikeh, Fabrication and characterization of polyvinylidenefluoride-co-hexafluoropropylene (PVDF-HFP) electrospun membranes for direct contact membrane distillation, Journal of Membrane Science. 428 (2013) 104-115, doi: https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.10.061.

[23] A. M. Goes, S. Carvalho, R. L. Oréfice, L. Avérous, T. A. Custódio, J. G. Pimenta, M. de B. Souza, M. C. Branciforti, R. E. S. Bretas, Viabilidade celular de nanofibras de polímeros biodegradáveis e seus nanocompósitos com argila montmorilonita. Polímeros. 22 (2012) 34-41, doi: http://doi.org/10.1590/S0104-14282012005000012.

[24] H. Xiao, W. Lu, J-T. Yeh, Crystallization behavior of fully biodegradable poly (lactic acid)/ poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends. 112 (2009) 3754-3763, doi: http://doi.org/10.1002/app.29800.

[25] R. B. Pereira, A. R. Morale, Estudo do Comportamento Térmico e Mecânico do PLA Modificado com Aditivo Nucleante e Modificador de Impacto, Polímeros. 24 (2014) 198-202, doi: http://doi.org/10.4322/polimeros.2014.042.

[26] D. C. Borghesi, M. F. Molin, M. A. Guerra, G. N. Campo, BiodegradationStudyof a Novel Poly-Caprolactone-CoffeHuskCompositeFilm, Materials Research. 19 (2016) 752-758, doi: http://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2015-0586.

[27] T. J. Gutiérrez, V. A. Alvarez, Eco-friendly films prepared from plantain flour/PCL blends under reactive extrusion conditions using zirconium octanoate as a catalyst, Carbohydrate Polymers. (2017), doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.09.026.

[28] M. Taheran, M. Naghdi, S. K. Brar, E. Knystautas, M. Verma, R. Y. Surampalli, J. R. Valero, Development of adsorptive membranes by confinement nanofibers, BEILTEIN Journal of Nanotecnology. 7 (2016) 1556-1563, doi: http://doi.org/10.3762/bjnani.7.149.

[29] B. Koneru, S. H. Chavala, M. L. Miller, B. Holbert, M. Conson, A. Ni, A. J. D. Pasqua, Tetracycline – Containing MCM-41 Mesoporous Silica Nanoparticles for the Treatment of *Escherichia Coli*. Molecules. 20 (2015)19690-19698, doi: http://doi.org/10.3390/molecules201119650.

[30] Y. Y. Ling, F. B. M. Suah, Extraction of malachite green from wastewater by using polymer inclusion membrane, Journal of Environmental Chemical Engineering. 5 (2017) 785-794, doi: http://doi.org/10.1016/j.jece.2017.01.001.

[31] S. K. Bhullar, D. Rana, H. Lekesiz, A. C. Bedeloglu, J. Ko, Y. Cho, Z. Aytac, T. Uyar, M. Jun, M. Ramalingam, Design and fabrication of auxetic PCL nanofiber membranes for biomedical application, Materials Science & Engineering C. 81 (2017) 334-340, doi: https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.08.022.

[32] G. Guo, C. Zhang, Z. Du, W. Zou, H. Tian, A. Xiang, H. Li, Structure and property of biodegradable soy protein isolate/PBAT blends, Industrial crops and Products. 74 (2015) 731-736.

[33] G. Bheemaneni, S. Saravana, R. Kandaswamy, Processing and characterization of Poly (butylenes adipate-co-terephtalate)/Wollastonite Biocomposites for Medical Applications, Materials Today: Proceedings. 5 (2018) 1807-1816, doi: http://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.11.279.

[34] N. Naseri, C. Algan, V. Jacobs, M. John, K. Oksman, A. P. Mathew, Electrospun chitosan-based nanocomposite mats reinforced with chitin nanocrystals for wound dressing, Carbohydrate Polymers. 109 (2014) 7-15.

[35] R. Al-Itry, K. Lamnawar, A. Maazouz, Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and blends by reactive extrusion with functionalized epoxy, Polymer Degradation and Stability. 97 (2012) 1898-1914, doi: http://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.06.028.

[36] Y-X. Weng, Y-J. Jin, Q-Y. Meng, L. Wang, M. Zhang, Y-Z. Wang, Biodegradation behavior of poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), poly (lactic acid) (PLA), and their blend under soil conditions, Polymer Testing. 32 (2013) 918-926, doi: http://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2013.05.001.

[37] X. Li, D. Tan, L. Xie, H. Sun, S. Sun, G. Zhong, P. Ren, Effect of suface property of halloysite on the chrysallization behavior of PBAT, Applied Clay Science. 157 (2018) 218-226, doi: http://doi.org/10.1016/j.clay.2018.02.005.

[38] T. Kijchavengkul, R. A. M. Rubino, Measuring gel content of aromatic polyesters using FTIR spectrosphotometry and DSC, Polymer Testing. 27 (2018) 55-60, doi: http://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2007.08.007.

[39] H. Zhu, K. Li, X. Wu, K. Chen, J. Che, Controllable fabrication and characterization of hydrophilic PCL/Wood keratin nanofibers by electrosnetting, European Polymer Journal. 86 (2017) 154-161, doi: http://doi.org/10.1016/j.europolymj.2016.11.023.

[40] H-Y. Mi, X. Jing, E. Yu, X. Wang, Q. Lin, L-S. Turng, Manipulating the structure and mechanical properties of thermoplastic polyurethane/polycaprolactone hybrid small diameter vascular scaffolds fabricated via electrospinning using na assembled rotating collector, Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. 78 (2018) 433-441, doi: http://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2017.11.046.

[41] B. Ardeshiradeh, N. A. Anaraki, M. Irani, L. R. Rad, S. Shamshiri, Controlled release of doxorubicin from electrospun PEO/Chitosan/graphene oxide nanocomposite nanofibrous scaffolds, Materials Science and Engineering C. 48 (2015) 384-390, doi: http://doi.org/10.1016/j.msec.2014.12.039.

[42] N. Hameed, S.P. Thomas, R. Abraham, S. Thomas, Morphology and contact angle studies of poly (styrene-co-acrylonitrile) modified epoxy resin blends and their glass fibre reinforced composites, Express polymer Letters. 1 (2007) 345-355, doi: http://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2007.49.

[43] F. F. M. Susuki, P. R. Paraíso, P. H. S. Almeida, A. Ito, R. Bergamasco, Produção e caracterização de membranas poliméricas, usando os aditivos cloreto de potássio e de lítio, em condições identicas, Engevista. 18 (2016) 142-157.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Mediante a técnica de eletrofiação, foi possível a produção e caracterização de membranas poliméricas de PBAT/PCL, funcionalizadas com carvão ativado que influenciaram no diâmetro das fibras e morfologia, devido à uma possível interação entre o carvão e os polímeros que compõem as blendas.

Após o tratamento térmico da superfície houve variação na estabilidade térmica dos polímeros e modificação da morfologia das blendas, reduzindo os espaços entre as fibras, tornando possível a aplicação das membranas na remoção do fármaco cloridrato de tetraciclina.

Com a adição da blenda Quitosana-PEO na superfície das membranas houve uma modificação na estabilidade dos polímeros, cristalinidade e redução do caráter hidrofóbico, aumentando sua capacidade de remoção do fármaco cloridrato de tetraciclina.

Em trabalhos futuros, a remoção de outros micropoluentes pode ser verificada, com variação de pH e concentração das amostras, além de estudos de recuperação das membranas. Outros materiais adsorventes também podem ser incorporados nas blendas, com intuito de aumentar a capacidade de remoção do material.

ANEXO I – Normas da revista Journal of Environmental Chemical Engineering

JOURNAL OF ENVIRONMENTAL CHEMICAL ENGINEERING

AUTHOR INFORMATION PACK

TABLE OF CONTENTS

- **Description** **p.1**
- **Editorial Board** **p.2**
- **Guide for Authors** **p.3**

ISSN: 2213-3437

DESCRIPTION

The ***Journal of Environmental Chemical Engineering*** (JECE) publishes full length original research papers, short communications, review papers, perspectives and letters to the Editor. Papers are welcome which apply chemical engineering principles to understand important environmental processes or that develop/optimize novel remediation processes.

The *Journal of Environmental Chemical Engineering* provides a forum for the publication of original research on the development of alternative sustainable technologies focusing on water and wastewater treatment and reuse; treatment, reuse and disposal of waste; pollution prevention; sustainability and environmental safety; recent developments on green chemistry; alternative methods of remediation of environmental accidents including but not limited to oil spills in water bodies and nuclear accidents.

JECE calls for papers that cover the following fields:

Physico-chemical processes:
Adsorption/biosorption, ion exchange, membrane processes, magnetic separation, particle separation, phase separation, multiphase extraction, thermal/evaporative processes

Advanced oxidation processes:
Heterogeneous catalysis, UV/H2O2, Fenton oxidation, ozonation, sonolysis, electrochemical treatment, wet air oxidation

Nanomaterials for environmental and chemical applications:
Adsorbents, catalysts, and nanocomposites

Sustainable technologies:
Water reclamation and reuse, carbon capture, renewable energy and energy recovery, waste minimization, treatment, resource recovery

JECE also covers the following fields: Clean synthesis and process technology Source control Process scale-up and economic analysis Process integration and zero liquid discharge technologies Resource recovery Water-energy nexus Anthropogenic activities and environmental sustainability

EDITORIAL BOARD

Editors:

Despo Fatta-Kassinos, University of Cyprus, Nicosia, Cyprus
Yunho Lee, Gwangju Institute of Science & Technology (GIST), Gwangju, Republic of Korea
Teik-Thye Lim, Nanyang Technological University, Singapore, Singapore
Eder Claudio Lima, Federal University of Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brazil

Editorial Board Members:

A.R. Cestari, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, Sergipe, Brazil
A.J. Daugulis, Queen's University, Kingston, Ontario, Canada
R.A. Doong, National Chiao Tung University, Hsinchu, Taiwan
G.L. Dotto, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, Brazil
S. Esplugas, Universitat de Barcelona, Barcelona, Spain
N. Kreuzinger, Technische Universität Wien, Wien, Austria
J. M. Lema, Universidade de Santiago de Compostela, Santiago de Compostela, Spain
G. Li Puma, Loughborough University, Loughborough, UK
C. Manaia, Universidade Católica Portuguesa, Porto, Portugal
I.-S. Nam, Pohang University of Science and Technology, Pohang, Gyeongbuk, The Republic of Korea
H. Park, Kyungpook National University, Daegu, South Korea
T.J. Strathmann, Colorado School of Mines, Golden, Colorado, USA
J.H. Tay, University of Calgary, Calgary, Alberta, Canada
M.C. Tomei, Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR), Monterotondo Stazione, Roma, Italy
T. Viraraghavan †, University of Regina, Regina, Saskatchewan, Canada

GUIDE FOR AUTHORS

Your Paper Your Way

We now differentiate between the requirements for new and revised submissions. You may choose to submit your manuscript as a single Word or PDF file to be used in the refereeing process. Only when your paper is at the revision stage, will you be requested to put your paper in to a 'correct format' for acceptance and provide the items required for the publication of your article.
To find out more, please visit the Preparation section below.

Submission checklist

You can use this list to carry out a final check of your submission before you send it to the journal for review. Please check the relevant section in this Guide for Authors for more details.

Ensure that the following items are present:

One author has been designated as the corresponding author with contact details:
• E-mail address
• Full postal address

All necessary files have been uploaded:
Manuscript:
• Include keywords
• All figures (include relevant captions)
• All tables (including titles, description, footnotes)
• Ensure all figure and table citations in the text match the files provided
• Indicate clearly if color should be used for any figures in print
Graphical Abstracts / Highlights files (where applicable)
Supplemental files (where applicable)

Further considerations
• Manuscript has been 'spell checked' and 'grammar checked'
• All references mentioned in the Reference List are cited in the text, and vice versa
• Permission has been obtained for use of copyrighted material from other sources (including the Internet)
• A competing interests statement is provided, even if the authors have no competing interests to declare
• Journal policies detailed in this guide have been reviewed
• Referee suggestions and contact details provided, based on journal requirements

For further information, visit our Support Center.

BEFORE YOU BEGIN

Ethics in publishing

Please see our information pages on Ethics in publishing and Ethical guidelines for journal publication.

Declaration of interest

All authors must disclose any financial and personal relationships with other people or organizations that could inappropriately influence (bias) their work. Examples of potential conflicts of interest include employment, consultancies, stock ownership, honoraria, paid expert testimony, patent applications/ registrations, and grants or other funding. If there are no conflicts of interest then please state this: 'Conflicts of interest: none'. More information.

Submission declaration and verification

Submission of an article implies that the work described has not been published previously (except in the form of an abstract or as part of a published lecture or academic thesis or as an electronic preprint, see 'Multiple, redundant or concurrent publication' section of our ethics policy for more information), that it is not under consideration for publication elsewhere, that its publication is approved by all authors and tacitly or explicitly by the responsible authorities where the work was carried out, and that, if accepted, it will not be published elsewhere in the same form, in English or in any other language, including electronically without the written consent of the copyright-holder. To verify originality, your article may be checked by the originality detection service CrossCheck.

Changes to authorship

Authors are expected to consider carefully the list and order of authors **before** submitting their manuscript and provide the definitive list of authors at the time of the original submission. Any addition, deletion or rearrangement of author names in the authorship list should be made only **before** the manuscript has been accepted and only if approved by the journal Editor. To request such a change, the Editor must receive the following from the **corresponding author**: (a) the reason for the change in author list and (b) written confirmation (e-mail, letter) from all authors that they agree with the addition, removal or rearrangement. In the case of addition or removal of authors, this includes confirmation from the author being added or removed.

Only in exceptional circumstances will the Editor consider the addition, deletion or rearrangement of authors **after** the manuscript has been accepted. While the Editor considers the request, publication of the manuscript will be suspended. If the manuscript has already been published in an online issue, any requests approved by the Editor will result in a corrigendum.

Copyright

Upon acceptance of an article, authors will be asked to complete a 'Journal Publishing Agreement' (see more information on this). An e-mail will be sent to the corresponding author confirming receipt of the manuscript together with a 'Journal Publishing Agreement' form or a link to the online version of this agreement.

Subscribers may reproduce tables of contents or prepare lists of articles including abstracts for internal circulation within their institutions. Permission of the Publisher is required for resale or distribution outside the institution and for all other derivative works, including compilations and translations. If excerpts from other copyrighted works are included, the author(s) must obtain written permission from the copyright owners and credit the source(s) in the article. Elsevier has preprinted forms for use by authors in these cases.

For open access articles: Upon acceptance of an article, authors will be asked to complete an 'Exclusive License Agreement' (more information). Permitted third party reuse of open access articles is determined by the author's choice of user license.

Author rights

As an author you (or your employer or institution) have certain rights to reuse your work. More information.

Elsevier supports responsible sharing

Find out how you can share your research published in Elsevier journals.

Role of the funding source

You are requested to identify who provided financial support for the conduct of the research and/or preparation of the article and to briefly describe the role of the sponsor(s), if any, in study design; in the collection, analysis and interpretation of data; in the writing of the report; and in the decision to submit the article for publication. If the funding source(s) had no such involvement then this should be stated.

Funding body agreements and policies

Elsevier has established a number of agreements with funding bodies which allow authors to comply with their funder's open access policies. Some funding bodies will reimburse the author for the Open Access Publication Fee. Details of existing agreements are available online.

Open access

This journal offers authors a choice in publishing their research:

Subscription

• Articles are made available to subscribers as well as developing countries and patient groups through our universal access programs.
• No open access publication fee payable by authors.

Open access

• Articles are freely available to both subscribers and the wider public with permitted reuse.
• An open access publication fee is payable by authors or on their behalf, e.g. by their research funder or institution.