



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

**Imobilização de fotocatalisador em fibras eletrofiadas para
a degradação do fármaco Paracetamol**

Alessandra Ruyz Medeiros



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

**Imobilização de fotocatalisador em fibras eletrofiadas para
a degradação do fármaco Paracetamol**

Alessandra Ruyz Medeiros

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

Orientadora: Prof. Dra. Josiane Caetano.

Coorientador: Prof. Dr. Guilherme Bessegato.

Toledo – PR, 2022.

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

Ruyz Medeiros, Alessandra

Imobilização de fotocatalisador em fibras eletrofiadas para a degradação do fármaco Paracetamol / Alessandra Ruyz Medeiros; orientadora Josiane Caetano; coorientador Guilherme Garcia Bessegato. -- Toledo, 2022.

54 p.

Dissertação (Mestrado AcadêmicoCampus de Toledo) -- Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2022.

1. fotocatalise heterogênea. 2. eletrofiação. 3. poluentes emergentes. I. Caetano, Josiane, orient. II. Garcia Bessegato, Guilherme, coorient. III. Título.

Imobilização de fotocatalisador em fibras eletrofiadas para a degradação do fármaco Paracetamol

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração Química, linha de pesquisa Química Analítica e Ambiental (QAA), APROVADA pela seguinte banca examinadora:

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dra. Josiane Caetano Dragunski
Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Orientadora)

Prof^o. Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti
Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Unioeste)

Prof^o. Dr. Roberto de Matos
Universidade Estadual de Londrina (UEL)

Toledo, 22 de setembro de 2022.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por sempre me guiar e iluminar meu caminho, e principalmente por ter me dado discernimento e força para enfrentar todos os obstáculos, medos e angústias no decorrer desses anos.

Dedico esse trabalho e meus agradecimentos a minha família por ter me apoiado e me amparado, principalmente ao meu pai Mauro Medeiros que lutou muito pela minha formação e que se não fosse por ele eu não estaria chegando aonde cheguei, a minha mãe Aparecida Ruyz Dutra que esteve sempre ao meu lado em todos os momentos difíceis que passamos juntas e que sempre me apoiou na busca pelos meus sonhos, a minha vó Zenina Dutra Ruyz que foi meu colo nos momentos que precisei e me ensinou que com muita fé podemos chegar aonde quisermos, e ao meu tio Airton Ruyz Dutra que me ajudou muito e segurou as pontas em casa quando eu precisava me ausentar para ir ao laboratório.

Agradeço aos meus amigos que sempre estiveram ao meu lado me apoiando e me incentivando a sempre ir em frente, além de me distraírem nos momentos exaustivos. Em especial agradeço a Marina, ao Gabriel Nardi e ao Gabriel Neves que quando precisei de uma mão nos experimentos, sempre estiveram dispostos a me ajudar.

Estendo meus agradecimentos aos professores do grupo de pesquisa GIPeFEA que foram fundamentais para o meu crescimento e desenvolvimento tanto pessoal quanto profissional. Principalmente ao professor Guilherme Bessegato que me coorientou e nunca mediu esforços para tirar minhas dúvidas. Me orgulho em ter feito parte desse grupo.

Agradeço também a Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (CAPES). O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Por fim, agradeço a minha orientadora Josiane Caetano que foi primordial na minha formação, sem dúvidas ela foi muito mais que uma orientadora. Ela foi amiga e por muitas vezes uma mãe. Sempre me apoiou nos momentos mais difíceis, tanto na minha vida profissional quanto na minha vida pessoal. Ela sempre me incentivou a nunca desistir dos meus sonhos e sempre esteve ao meu lado nos meus piores momentos. Agradeço imensamente por não ter desistido do desafio que foi me orientar. Com certeza ela e o professor Douglas Dragunski serão pessoas que levarei para a vida toda. Obrigada por tudo.

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO	11
2 - OBJETIVOS	14
2.1 - OBJETIVO GERAL	14
2.2 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1 – <i>INDÚSTRIA FARMACÊUTICA</i>	15
3.2 – <i>MÉTODOS DE TRATAMENTO</i>	17
3.3 – <i>FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA</i>	18
3.4 – <i>DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO₂)</i>	19
3.5 – <i>NITRETO DE CARBONO (C₃N₄)</i>	20
3.6 – <i>ELETROFIAÇÃO</i>	23
4 - METODOLOGIA	26
4.1 – <i>SÍNTESE DO TiO₂/g-C₃N₄</i>	26
4.2 – <i>PREPARO DA SOLUÇÃO POLIMÉRICA</i>	26
4.3 – <i>OBTENÇÃO DAS FIBRAS POLIMÉRICAS</i>	27
4.4 – <i>ESTUDO DA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA</i>	27
4.5 – <i>CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS POLIMÉRICAS</i>	28
4.6 – <i>CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (CLAE)</i>	29
4.7 – <i>CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT)</i>	29
5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1 – <i>SÍNTESE DO TiO₂/g-C₃N₄</i>	30
5.2 – <i>ESTUDO DA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA</i>	32
5.3 – <i>OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO PARACETAMOL</i>	36
5.4 – <i>AVALIAÇÃO DOS SUBPRODUTOS DE DEGRADAÇÃO DO PARACETAMOL</i> ..	39
5.5 – <i>CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS POLIMÉRICAS</i>	41
6 - CONCLUSÃO	47
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	48

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Imagem ilustrativa de um sistema fotocatalítico.....	18
Figura 3.2: Representação das fases polimórficas do TiO ₂	18
Figura 3.3: Representação da fórmula estrutural do g-C ₃ N ₄	19
Figura 3.4: Representação dos potenciais redox padrão de alguns fotocatalisadores.....	20
Figura 3.5: Possível mecanismo de degradação Esquema Z dos semicondutores TiO ₂ /g-C ₃ N ₄	21
Figura 3.6: Imagem ilustrativa do processo de eletrofição.....	23
Figura 3.7: Fórmula estrutural dos monômeros (a) AC e (b) PBAT.....	24
Figura 5.1: Espectros vibracionais na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) a partir de reflectância atenuada (ATR) para os materiais em pó TiO ₂ , g-C ₃ N ₄ e TiO ₂ /g-C ₃ N ₄	29
Figura 5.2: Difractogramas de Raio-X das amostras em pó de a) g-C ₃ N ₄ , b) TiO ₂ e c) TiO ₂ /g-C ₃ N ₄	30
Figura 5.3: Espectros de absorvância de uma solução de Paracetamol 6 mg L ⁻¹ em pH 6,5 submetida à irradiação por uma lâmpada UV-B/UV-A/Visível de 300 W.....	31
Figura 5.4: Espectro de absorvância de uma solução de Paracetamol 6 mg L ⁻¹ em pH 6,5 com a) fibra sem reticulação (PBAT/AC) e b) fibra reticulada (PBAT/AC/CA) após 24 h sob irradiação por uma lâmpada UV-B/UV-A/Visível de 300 W.....	32
Figura 5.5: Reticulação do acetato de celulose com o ácido cítrico.....	32
Figura 5.6: Espectro de absorvância de uma solução de Paracetamol 6 mg L ⁻¹ em pH 6,5 com as fibras poliméricas de PBAT/AC/CA com a) 1%TiO ₂ /g-C ₃ N ₄ ; b) 5%TiO ₂ /g-C ₃ N ₄ e c) 10%TiO ₂ /g-C ₃ N ₄ após 24 h sob irradiação por uma lâmpada UV-B/UV-A/Visível de 300 W.....	33
Figura 5.7: Espectro de absorvância de uma solução de Paracetamol 6 mg L ⁻¹ em pH 6,5 com as fibras poliméricas de PBAT/AC/CA com a) 5% de TiO ₂ puro; b) 5% de g-C ₃ N ₄ puro e c) 5% de TiO ₂ /g-C ₃ N ₄ após 24 h sob irradiação por uma lâmpada UV-B/UV-A/Visível de 300 W.....	34
Figura 5.8: Percentual de degradação fotocatalítica da solução de Paracetamol 6 mg L ⁻¹ em pH 5,0; pH 7,0 e pH 9,0 após 24 h sob irradiação por uma lâmpada UV-B/UV-A/Visível de 300 W.....	35
Figura 5.9: Ciclos de degradação fotocatalítica da solução de Paracetamol 6 mg L ⁻¹ em a) pH 5,0; b) pH 7,0 e c) pH 9,0 após 24 h sob irradiação por uma lâmpada UV-B/UV-A/Visível de 300 W.....	36

Figura 5.10: Imagem meramente ilustrativa da utilização de fibras poliméricas em uma estação de tratamento.....	37
Figura 5.11: Cromatogramas líquido de alta eficiência da solução de Paracetamol 6 mg L ⁻¹ sem irradiação, após 12 h de degradação e após 24 h de degradação em pH 5,0; 7,0 e 9,0.....	38
Figura 5.12: Mecanismo de degradação do paracetamol por TiO ₂ /UV.....	39
Figura 5.13: Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das fibras poliméricas de PBAT/AC pura com tratamento térmico; reticulada com CA; reticulada com CA incorporada com 5% de TiO ₂ /g-C ₃ N ₄ com ampliação de 1000x e 5000x.....	41
Figura 5.14: Espectros vibracionais na região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) a partir de reflectância atenuada (ATR) para as fibras poliméricas de PBAT/AC com tratamento térmico, reticulada com CA e incorporada com TiO ₂ /g-C ₃ N ₄ ...	42
Figura 5.15: Curvas termogravimétricas (-) TGA e derivada das curvas de degradação (-) (DTGA) das fibras poliméricas de a) PBAT/AC c/ tratamento térmico; b) PBAT/AC/CA reticulada; c) PBAT/AC/CA c/ 5% de TiO ₂ /g-C ₃ N ₄	43
Figura 5.16: Curvas de tensão-deformação para as fibras poliméricas de PBAT/AC c/ tratamento térmico; PBAT/AC/CA reticulada; PBAT/AC/CA c/ 5% de TiO ₂ /g-C ₃ N ₄	44
Figura 5.17: Imagens de ângulo de contato para as fibras poliméricas de PBAT/AC c/ tratamento térmico; PBAT/AC/CA reticulada; PBAT/AC/CA c/ 5% de TiO ₂ /g-C ₃ N ₄	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Estrutura química e propriedades físico-químicas do Paracetamol.....	15
Tabela 5.1: Valores cinéticos obtidos a partir da degradação fotocatalítica do fármaco Paracetamol.....	36
Tabela 5.2: Valores de carbono total, carbônico inorgânico e carbono orgânico total para a solução de PCT após 24 h de tratamento fotocatalítico com a fibra polimérica de PBAT/AC/CA-TiO ₂ /g-C ₃ N ₄ sob irradiação de uma lâmpada UV-B/UV-A/Visível de 300 W.....	39
Tabela 5.3: Valores de tensão de ruptura, alongamento e módulo de Young para as fibras poliméricas.....	44

Imobilização de fotocatalisador em fibras eletrofiadas para a degradação do fármaco Paracetamol

Alessandra Ruyz Medeiros

RESUMO

Nos últimos tempos, os compostos farmacêuticos foram identificados como contaminantes emergentes para os ecossistemas aquáticos. Desta forma, este trabalho visa a utilização da técnica de eletrofiação para a obtenção de fibras poliméricas de polibutileno adipato co-tereftalato (PBAT) e acetato de celulose (AC) incorporadas com $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$, a fim de promover a degradação fotocatalítica do fármaco paracetamol (PCT). As fibras poliméricas foram reticuladas com ácido cítrico a fim de aumentar sua estabilidade em água. O $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ foi sintetizado a partir da modificação química do TiO_2 com o $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Esse material foi incorporado na fibra polimérica reticulada nas proporções de 1%, 5% e 10 % (m/m) e submetido a testes de degradação fotocatalítica, sendo a proporção de 5% (m/m) a escolhida para o estudo devido apresentar maior percentual de degradação do fármaco. O material sintetizado $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ apresentou maior potencial fotocatalítico em comparação ao TiO_2 puro e ao $\text{g-C}_3\text{N}_4$ puro, sendo estes de 50,5%, 13,1% e 26,1%, respectivamente. O estudo da degradação fotocatalítica do PCT foi realizado variando o pH do meio em 5,0, 7,0 e 9,0, sendo o pH 9,0 o mais eficiente, degradando cerca de 86,0% o PCT. As análises realizadas de CLAE e COT do produto de degradação do PCT mostraram que a degradação do fármaco está gerando subprodutos. Avaliou-se a cinética de degradação para o fármaco e a partir dos resultados obteve-se que o sistema segue o modelo cinético de pseudo-primeira ordem. Foram realizados 3 ciclos de degradação com as fibras poliméricas, constatando que as mesmas podem ser reutilizadas sem ter que promover sua troca em um sistema. Por fim, as fibras foram caracterizadas pelas técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise Termogravimétrica (TGA), infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Análise Mecânica e Ângulo de Contato. Por meio dessas análises foi possível identificar a incorporação do $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ nas fibras poliméricas, assim como suas interações com os polímeros, demonstrando mudanças na estabilidade térmica e melhora nas propriedades mecânicas e na molhabilidade da mesma após a reticulação com o ácido cítrico.

Palavras-chave: fotocatalise heterogênea; dióxido de titânio, nitreto de carbono, fibras poliméricas.

Photocatalyst immobilization on electrospun fibers for the degradation of the drug Paracetamol

Alessandra Ruyz Medeiros

ABSTRACT

In recent times, pharmaceutical compounds have been identified as emerging contaminants for aquatic ecosystems. Thus, this work aims to use the electrospinning technique to obtain polymeric fibers of polybutylene adipate co-terephthalate (PBAT) and cellulose acetate (AC) incorporated with $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$, in order to promote the photocatalytic degradation of drug paracetamol (PCT). The polymeric fibers were cross-linked with citric acid in order to increase their stability in water. $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ was synthesized from the chemical modification of TiO_2 with $\text{g-C}_3\text{N}_4$. This material was incorporated into the cross-linked polymeric fiber in proportions of 1%, 5% and 10% (m/m) and subjected to photocatalytic degradation tests, with the proportion of 5% (m/m) being chosen for the study due to its higher percentage of drug degradation. The synthesized material $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ showed higher photocatalytic potential compared to pure TiO_2 and pure $\text{g-C}_3\text{N}_4$, which were 50.5%, 13.1% and 26.1%, respectively. The study of the photocatalytic degradation of PCT was carried out by varying the pH of the medium at 5.0, 7.0 and 9.0, with pH 9.0 being the most efficient, degrading about 86.0% of PCT. The performed HPLC and TOC analyzes of the PCT degradation product showed that the drug degradation is generating by-products. The degradation kinetics for the drug were evaluated and from the results it was obtained that the system follows the pseudo-first order kinetic model. 3 degradation cycles were performed with the polymeric fibers, which showed that they can be reused without having to promote their exchange in a system. Finally, the fibers were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), Thermogravimetric Analysis (TGA), Fourier Transform Infrared (FTIR), Mechanical Analysis and Contact Angle. Through these analyzes it was possible to identify the incorporation of $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ in the polymeric fibers, as well as their interactions with the polymers, demonstrating changes in thermal stability and improvement in mechanical properties and wettability of the same after crosslinking with citric acid.

Keywords: heterogeneous photocatalysis; titanium dioxide, carbon nitride, polymeric fibers.

1 - INTRODUÇÃO

Atualmente, a poluição da água tem sido tratada como o problema ecológico mais crítico em nível mundial, e isso acaba gerando grandes preocupações para a população. Como consequência, a qualidade de água potável tem diminuído cada vez mais, e um dos fatores que mais contribui para isso é o descarte inadequado de resíduos. Geralmente, esses rejeitos consistem em diversas misturas de produtos químicos, tais como, fármacos, corantes, agrotóxicos, entre outros. No entanto, devido a elevada taxa de consumo de medicamentos e a descarga excessiva de efluentes de indústrias farmacêuticas, os fármacos estão entre os mais encontrados em corpos hídricos [1,2].

Os compostos farmacêuticos pertencem a uma categoria de poluentes emergentes que quando são liberados no meio ambiente, geram grandes riscos aos seres vivos devido sua prolongada permanência no meio. Além disso, mesmo em baixas concentrações, esses contaminantes podem entrar na cadeia alimentar e causar efeitos adversos a saúde humana e animal. Contudo, mesmo tendo o conhecimento da toxicidade dos fármacos no ambiente, ainda não há monitoramento e legislação que controlam sua descarga em água residuais, o que resulta maiores preocupações [3,4].

Independentemente das implicações no ambiente e nos seres humanos, consome-se mundialmente uma elevada quantidade de fármacos e dentre esses encontra-se o paracetamol. O paracetamol (acetaminofeno) é um dos medicamentos com ação analgésica e antitérmica mais utilizado, no entanto, foi descoberto que seu uso excessivo pode causar insuficiência hepática, danos renais e sangramento estomacal. Sendo assim, acentua-se a importância de estudar uma forma eficiente de remoção deste fármaco em águas residuais, pois além de proteger os seres vivos de seus efeitos adversos, auxilia também na diminuição de escassez da água de indústrias, visto que, após o tratamento, a mesma pode ser reutilizada para fins agrícolas e lavagens [5].

Nas indústrias, um dos processos mais utilizados para o tratamento de efluentes são os processos biológicos que são baseados na degradação do contaminante por meio de microorganismos. No entanto, devido à complexidade das estruturas químicas dos fármacos, esse processo não tem se mostrado eficaz para o paracetamol, pois não promove a completa remoção do poluente. Além dos processos biológicos, os processos físicos (tais como, sedimentação, flotação, filtração e adsorção) também são utilizados como métodos de tratamento. Esses processos são caracterizados por transferir o contaminante para outra fase, o que gera resíduos secundários que são difíceis de tratar e não podem ser descartados no meio ambiente. Portanto, novas rotas

de tratamento estão sendo estudadas para superar essas limitações e promover a remoção total dos poluentes farmacêuticos [6–9].

Diante disso, métodos baseados nos processos oxidativos avançados (POAs) têm sido desenvolvidos para promover a destruição completa dos compostos tóxicos. Esses processos se destacam devido a capacidade de oxidar e mineralizar substâncias orgânicas por meio da geração de espécies altamente reativas, produzindo CO_2 e íons inorgânicos com baixa toxicidade. Os POAs são classificados em catálise homogênea e catálise heterogênea, sendo esta última, a mais eficaz e popularmente empregada em aplicações ambientais. A fotocatalise heterogênea tem se mostrado um método promissor pelo fato de utilizar um semicondutor irradiado por luz para realizar fotólise catalítica, e com isso produzir reações redox que promovem a degradação de um composto. Geralmente, os semicondutores mais utilizados nesse processo são TiO_2 , ZnO , SnO_2 , CdS , Fe_2O_3 , etc. [10–13].

Dentre esses semicondutores, o dióxido de titânio (TiO_2) se destaca em razão de sua alta estabilidade química, baixo custo e não toxicidade. Porém, existem dois problemas que restringem a utilização do TiO_2 : sua ativação ocorre somente sob irradiação ultravioleta e a recombinação de cargas elétron-buraco fotogeradas ocorre de forma rápida. Frente a isso, é proposto a utilização de nitreto de carbono grafítico ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) para reduzir a energia do band gap do TiO_2 , visto que, o mesmo é ativado na região do visível. O nitreto de carbono grafítico, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ apresenta boa estabilidade química e térmica em condições ambientais, baixo custo e não tóxico podendo ser facilmente sintetizado a partir da uréia [14–16].

No entanto, apesar da eficiência da utilização desses fotocatalisadores na fotocatalise heterogênea, os mesmos ainda são utilizados como finas suspensões, e com isso, torna o processo desfavorável devido a necessidade de separação do fotocatalisador/solução. Como consequência, no intuito de evitar perdas do fotocatalisador, há a exigência de uma etapa adicional no processo de tratamento, tornando-o mais caro e mais trabalhoso. Sendo assim, a imobilização desses fotocatalisadores têm ganhado relevância devido a facilidade de separação e a capacidade de reutilização [17,18]. Logo, a utilização da técnica de eletrofiação para produzir fibras poliméricas contendo semicondutores tem se destacado.

A eletrofiação é uma técnica promissora que consiste na produção de filmes poliméricos com grande área de superfície e alta porosidade por meio da aplicação de um campo elétrico externo em uma solução polimérica. Esse processo é reconhecido pela sua capacidade de produzir nanofibras a partir de uma grande variedade de polímeros, tanto de origem sintética quanto de origem natural. Sendo assim, visando o conceito de

Química Verde, a utilização de polímeros naturais e biodegradáveis, atrai cada vez mais o interesse de pesquisadores. Dentre esses polímeros, o poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) é um copolímero biodegradável que se destaca por possuir alta porosidade e boa flexibilidade. No entanto, por possuir alta hidrofobicidade, suas aplicações acabam sendo limitadas [19,20].

Diante disso, com o intuito de aumentar a hidrofiliabilidade desse polímero para utilizá-lo como suporte de fotocatalisadores para degradação de fármacos, surgiu o interesse em produzir blendas poliméricas de PBAT com o polímero acetato de celulose (AC), qual possui alta hidrofiliabilidade e boa resistência mecânica [21]. Ainda não há estudos na literatura que produziram blendas de PBAT/AC.

2 - OBJETIVOS

2.1 - OBJETIVO GERAL

Desenvolver blendas poliméricas eletrofiadas de PBAT/AC incorporadas com dióxido de titânio modificado com g-C₃N₄ para o estudo da degradação fotocatalítica do fármaco Paracetamol.

2.2 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Sintetizar o TiO₂/g-C₃N₄.

Produzir fibras poliméricas incorporadas com TiO₂/g-C₃N₄ baseadas na técnica de eletrofiação.

Caracterizar os materiais obtidos a partir de técnicas morfológicas e físico-químicas.

Avaliar a capacidade de degradação fotocatalítica das fibras poliméricas na solução do fármaco Paracetamol.

Avaliar a formação de subprodutos de degradação do Paracetamol.

Avaliar a capacidade de reutilização da fibra polimérica após ciclos de degradação.

3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 - INDÚSTRIA FARMACÊUTICA

A indústria farmacêutica brasileira vem se desenvolvendo rapidamente e representa uma parte importante na economia do país, sendo esta, um dos principais comércios farmacêuticos da América Latina contando com mais de duzentos laboratórios regularizados. Estimativas mostram que o mercado farmacêutico brasileiro pode alcançar um valor superior a U\$ 40 bilhões até 2023, podendo chegar a 5ª posição no ranking global dos principais mercados farmacêuticos do mundo [22,23].

No país, com a chegada da pandemia da Covid-19 no ano de 2020, o faturamento do setor farmacêutico aumentou cerca de 16%, movimentando R\$ 113,02 bilhões, devido ao crescimento no consumo de medicamentos. No entanto, apesar das vantagens da produção de uma ampla gama de produtos, esse aumento pode trazer impactos prejudiciais ao meio ambiente e aos seres vivos devido a descarga excessiva de efluentes das indústrias farmacêuticas [24,25].

Além disso, outro fator que contribui para a contaminação ambiental é o descarte inadequado de medicamentos utilizados pela população, que por muitas vezes acabam sendo descartados na rede de esgoto, e causando a contaminação principalmente da água. Portanto, uma das maiores preocupações de órgãos ambientais e da saúde pública está relacionada aos resíduos farmacêuticos descartados nos corpos hídricos. No meio aquático, esses resíduos podem estar presentes em águas superficiais, residuais, subterrâneas e até mesmo na água potável, em concentrações que variam entre ng L^{-1} até $\mu\text{g L}^{-1}$. No entanto, ainda não há regulamentação em vigor para o monitoramento dessa classe de contaminantes orgânicos, sendo classificados como poluentes emergentes [22,24,26].

Embora as concentrações dos produtos farmacêuticos nos recursos hídricos sejam pequenas, em geral, os mesmos podem ser tóxicos, persistentes e causar bioacumulação em organismos de diferentes níveis tróficos, trazendo potencial perigo para a vida aquática e terrestre. Dentre os efeitos adversos que essas substâncias podem causar, estão: o aumento da feminização e masculinização de peixes, danos ao sistema nervoso, câncer, perturbação do sistema imunológico e distúrbios reprodutivos, além de, intensificar o risco a resistência aos antibióticos [27].

Dentre os fármacos mais utilizados pela população, estão os anti-inflamatórios não esteroidais (AINEs), e dentro dessa classe, o paracetamol (PCT) é um dos fármacos mais consumidos. O paracetamol (acetaminofeno) é um pó branco cristalino solúvel em água, comercializado na forma de comprimidos revestidos e é comumente utilizado como

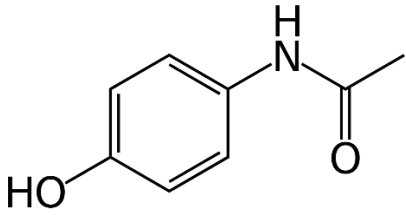
analgésico e antipirético. Apesar de não possuir ação antiinflamatória, esse fármaco é incluído ao grupo dos AINEs devido seu mecanismo de ação ser semelhante a esses medicamentos [28].

Esse fármaco age inibindo a síntese e a liberação de prostaglandinas do ácido araquidônico. A prostaglandina é gerada através da ação de uma enzima chamada ciclooxigenase (COX-1 e COX-2), que quando inibida produz menos prostaglandinas e conseqüentemente diminui os estímulos para ocorrer inflamações [29].

Como a ação desse medicamento sobre a produção de prostaglandinas não é seletiva, ou seja, não inibem somente as que causa inflamações, eles podem ocasionar alguns efeitos adversos a saúde humana que pode ser prejudicial a longo prazo. Dentre esses efeitos os problemas gastrointestinais são os mais comuns, pois as prostaglandinas agem no estômago aumentando a produção do muco que protege a parede estomacal, e nos rins elas aumentam o fluxo sanguíneo. Logo, quando estas são inibidas nestes órgãos, podem causar úlceras gástricas e insuficiência renal [30].

A estrutura química e as propriedades físico-químicas desse fármaco estão descritas na (TAB. 3.1).

Tabela 3.1: Estrutura química e propriedades físico-químicas do Paracetamol.

Estrutura Química	
Fórmula Molecular	C ₈ H ₉ NO ₂
Massa molar (g mol⁻¹)	151,16
Solubilidade em água (g L⁻¹ a 25° C)	4,15
pKa	9,46
Log P	0,46

Por ser um medicamento com ampla produção e uso, o PCT pode ser encontrado com mais frequência no meio aquático em comparação aos fármacos da mesma classe. Mestre et. al (2011), relataram a detecção de PCT em vários corpos hídricos em muitos países europeus proveniente de efluentes de indústria farmacêuticas da região. Américo et. al (2012), também detectaram a presença de PCT em um córrego brasileiro e nas águas superficiais de estações de abastecimento nas concentrações de 0,28 a 13,44 µg L⁻¹ [31,32].

Devido à frequência e persistência em corpos hídricos, esse medicamento foi rotulado como um fármaco prioritário para avaliações do ciclo da água mesmo que sua presença seja em quantidades residuais, pois estudos relataram que a exposição a longo prazo desse medicamento pode causar hepatotoxicidade, devido a formação de 4-aminofenol no fígado após sua absorção [33,34].

Diante disso, tendo em vista os efeitos prejudiciais do PCT, torna-se necessário desenvolver métodos promissores para sua remoção na água e no tratamento de efluentes.

3.2 - MÉTODOS DE TRATAMENTO

Geralmente os compostos farmacêuticos são recalcitrantes, e com isso, o processo convencional de tratamento de esgoto não é capaz de remover completamente os fármacos presentes na água. Isso exige que o tratamento dos efluentes deva ser realizados de maneira isolada devido à complexidade da sua composição, ou seja, para cada tipo de efluente deve ser dirigido um método de tratamento diferente. Sendo assim, a busca por novas alternativas que permitam, não apenas a remoção do poluente, mas sim sua completa mineralização vem sendo estudada [24,35]. Entre os tratamentos comumente utilizados nas indústrias estão os métodos físico-químicos e biológicos.

As tecnologias de tratamento físico-químico têm sido exploradas com o intuito de encontrar técnicas adequadas para remover ainda mais as concentrações de paracetamol do ambiente aquático. Essas tecnologias incluem filtração em areia, separação por membrana, adsorção por carvão ativado, processos de cloração e oxidação. O tratamento utilizando membranas é uma das mais utilizadas em estações de tratamento de água. Existem 4 tipos de processos de membrana: osmose reversa, ultrafiltração, microfiltração e nanofiltração. A retenção do poluente nesse processo geralmente pode ser alcançada por exclusão de tamanho, adsorção e repulsão de carga. Um estudo feito por Alajmi (2014), relatou que a filtração com membranas de areia removeu 57% do paracetamol, com concentrações médias no efluente de 8,58 ng L⁻¹ [36,37].

No entanto, esses métodos possuem como principais desvantagens a transferência de poluentes da fase líquida para uma nova fase, gerando resíduos secundários, logo, não realizam a eliminação total do poluente. Para isso acontecer, deve ser realizado um pós-tratamento para remover o contaminante da outra fase, aumentando assim os custos operacionais e diminuindo a viabilidade efetiva. [37,38].

Já os processos biológicos usam mais frequentemente microorganismos, plantas e adsorção em biomassa viva ou morta. A biodegradação geralmente ocorre

durante o tratamento secundário na estação de tratamento (ETARs). A biodegradação do composto depende de uma série de fatores, tais como: estereoquímica, toxicidade, estrutura e concentração do composto, eficiência da cepa microbiana, condições durante a degradação, tempo de retenção, etc. A biodegradação anaeróbia do paracetamol foi estudada por Weirong et. al (2007) usando lodo enriquecido com ácido húmico na ETAR e constatou-se que 90% do paracetamol foi degradado em seis meses com pH 7,0. A vantagem do tratamento biológico é a enorme adaptabilidade dos microrganismos a uma ampla variedade de meios de substrato, no entanto, este é um tratamento de longo prazo em grandes áreas físicas e leva à geração de resíduos não biodegradáveis e solúveis em água [37,39–42].

Diante disso, métodos de tratamento baseados nos processos oxidativos avançados (POAs) tem se destacado pela possibilidade de transformar compostos complexos em substâncias mais simples e com menor toxicidade em um curto período. Esse processo tem como característica a liberação de radicais reativos que podem ser produzidos por meio da utilização de fortes agentes oxidantes, de metais semicondutores ou de radiação. Os POAs mais comuns e amplamente aceitos são os baseados na geração de radicais hidroxila devido seu alto potencial de oxidação.[43]

Os POAs são classificados em catálise homogênea e catálise heterogênea. A catálise homogênea se caracteriza por utilizar catalisadores na mesma fase da espécie a ser degradada e dentre esses os mais utilizados são os processos que envolvem a utilização de catalisadores como o ozônio, peróxido de hidrogênio e os sistemas Fenton/Foto-Fenton. Já a catálise heterogênea ocorre na presença de um catalisador em fase diferente do poluente, sendo a utilização de semicondutores os mais empregados como catalisador [44,45].

3.3 – FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

No processo de fotocatalise heterogênea, os semicondutores possuem estrutura com uma banda de condução vazia e uma banda de valência preenchida. Sendo assim, quando a irradiação da luz incide no semicondutor e a energia dos fótons ultrapassam o band gap, os elétrons se excitam da banda de valência para a banda de condução deixando “buracos” onde se encontravam. Logo, os elétrons que foram ativados na banda de condução e os “buracos” da banda de valência reagem com a água adsorvida na superfície do semicondutor e podem formar espécies radicalares, como por exemplo, os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$). Além disso, a captura de elétrons fotogerados também podem produzir radicais, como os superóxidos ($\bullet\text{O}_2^-$) e peróxidos ($\bullet\text{OOH}$). A geração desses radicais acelera o processo de degradação de poluentes e podem

transformar o mesmo em dióxido de carbono (CO₂) e água, ocasionando a mineralização completa do contaminante [12,46]. A FIG. 3.1 demonstra o mecanismo de fotocatalise a partir de um semiconductor.

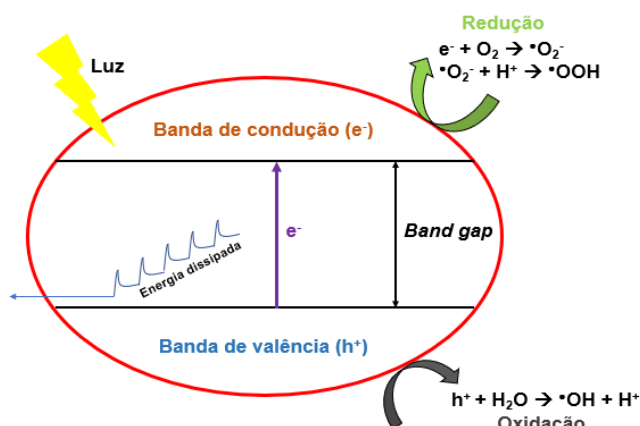


Figura 3.1: Imagem ilustrativa de um sistema fotocatalítico.

Geralmente, os semicondutores utilizados para a fotocatalise heterogênea são TiO₂, ZnO, SnO₂, CdS, Fe₂O₃, etc. As principais vantagens desses fotocatalisadores são sua capacidade de serem estáveis, fortemente oxidantes e não tóxicos, desde que os processos sejam realizados em temperatura e pressão ambiente. Além dos semicondutores puros, também há a possibilidade de modificá-los com outros semicondutores para melhorar a eficiência na fotocatalise. Dentre os semicondutores citados, o TiO₂ é o mais comumente utilizado em aplicações ambientais [12,47].

3.4 – DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO₂)

O dióxido de titânio (TiO₂) têm dominado os estudos na fotocatalise devido à sua abundância na terra, estabilidade química, boa transparência óptica, alto índice de refração, baixo custo e não toxicidade. Além disso, esse fotocatalisador é insolúvel em água, possui fotoestabilidade e é fácil imobilizá-lo em superfícies sólidas. É encontrado na forma de pó fino e suas partículas variam entre 50 a 100 nm [48]. O TiO₂ possui três fases polimórficas, a anatase, o rutilo e a broquita como ilustrado na (FIG.3.2).

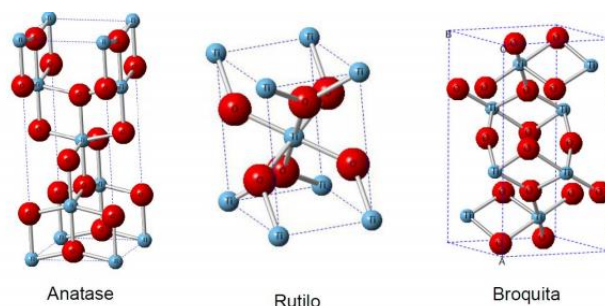


Figura 3.2: Representação das fases polimórficas do TiO₂. Fonte: [49].

Dentre as fases existentes, a anatase tende a ser a forma mais estável em baixas temperaturas e possui a maior fotoatividade. O rutilo tende a ser mais estável em altas temperaturas e a broquita só é estável em temperaturas muito baixas e, portanto, não é útil nesta aplicação. A maior fotoatividade da anatase em relação ao rutilo se deve ao fato dessa fase apresentar maior condutividade e menor taxa de recombinação do par e^-/h^+ , além de possuir defeitos em sua estrutura cristalina que facilita o aprisionamento de elétrons pelos átomos de Titânio (IV) [50,51].

No entanto, apesar das vantagens e da ampla utilização desse fotocatalisador, existem dois problemas para sua aplicação em larga escala. Um desses é sua ativação, na qual ocorre apenas sob irradiação ultra-violeta, logo a utilização da luz solar é pouco eficiente para o processo de fotocatalise devido possuir apenas 4% de luz UV em seu espectro. Outro problema é a recombinação de cargas elétron-buraco, que ocorre facilmente e diminui a eficiência fotocatalítica. Portanto, a combinação de semicondutores com valores de *band gap* diferentes tem sido bastante estudado com o intuito de tornar o processo de fotocatalise mais eficiente dificultando a recombinação de cargas e também alterando a absorção eletrônica do TiO_2 para a região do visível, tornando a utilização da radiação solar eficiente. Sendo assim, uma das possíveis modificações a serem realizadas no dióxido de titânio é a dopagem com nitreto de carbono ($g-C_3N_4$) [16,45,52].

3.5 – NITRETO DE CARBONO (C_3N_4)

Os nitretos de carbono possuem inúmeros alótropos. Dentre eles, os mais conhecidos são o $\alpha-C_3N_4$, $\beta-C_3N_4$, $p-C_3N_4$, $c-C_3N_4$ e $g-C_3N_4$, sendo o $g-C_3N_4$ o mais estável em temperatura ambiente [53]. A FIG.3.3 representa a fórmula estrutural do $g-C_3N_4$.

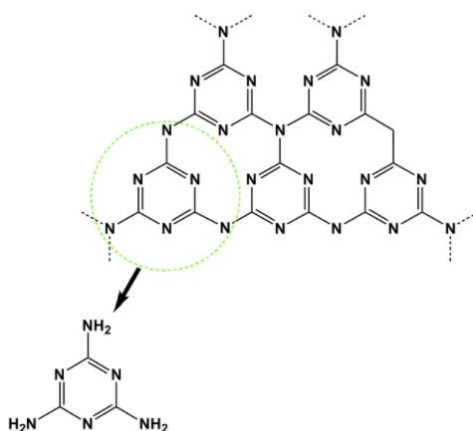


Figura 3.3: Representação da fórmula estrutural do $g-C_3N_4$. Fonte: [54].

O g-C₃N₄ tem atraído grande atenção no campo da fotocatalise pois é um semicondutor livre de metal. Uma das vantagens desse material, é que presença de ligações π conjugadas nos anéis da sua estrutura, proporciona uma elevada estabilidade térmica, em geral até 600 °C. Além do mais, o g-C₃N₄ possui um valor de *band gap* de aproximadamente 2,7 eV, e absorve luz na região do visível (460 nm), o que torna viável sua aplicação para degradações fotocatalíticas. Outro fator relevante é que a posição da banda de condução (BC) desse material é negativa, como mostra a FIG. 3.4, logo, seus elétrons foto gerados possuem uma forte capacidade de redução [55–57].

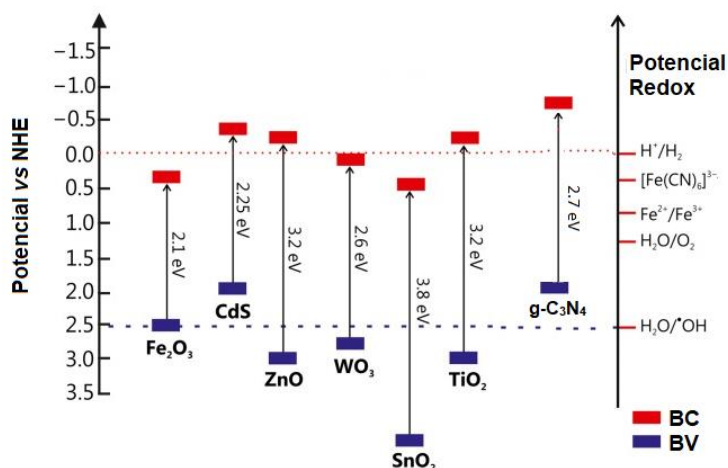


Figura 3.4: Representação dos potenciais redox padrão de alguns fotocatalisadores. Fonte: Modificada. [54]

No entanto, esse material também possui facilidade na recombinação de cargas elétron-buraco e, com isso, baixa atividade fotocatalítica. Diante disso, fotocatalisadores de heterojunção TiO₂/g-C₃N₄ tem sido desenvolvidos com o intuito de aumentar o tempo de recombinação elétron-buraco no g-C₃N₄ e melhorar a resposta à luz visível do TiO₂ [58].

Na heterojunção, os buracos acumulados na banda de valência (BV) do g-C₃N₄ não podem oxidar os íons hidroxila (·OH) em radicais hidroxila (·OH) devido a energia de sua BV (+1,57 eV) ter um potencial menor que o necessário para a oxidação dessas espécies, que é de +2,4 eV (FIG. 3.4). Diante disso, o desenvolvimento de fotocatalisadores baseados no esquema Z tem despertado a maior atenção de pesquisadores devido sua eficiente separação de pares elétron-buraco em dois semicondutores diferentes [16,58]. A FIG. 3.5 demonstra a representação do mecanismo esquema Z.

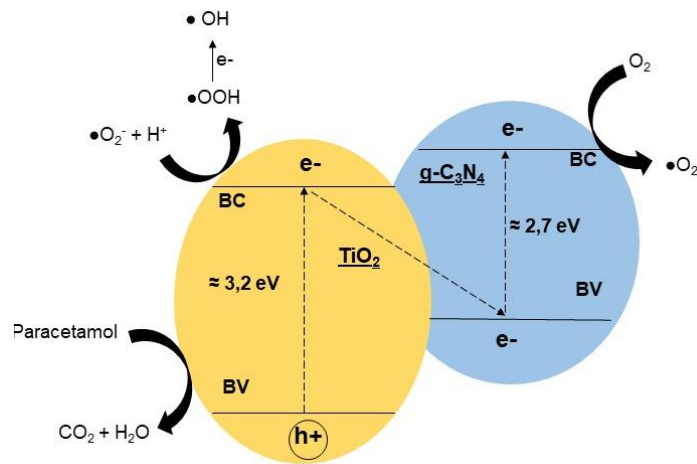


Figura 3.5: Possível mecanismo de degradação Esquema Z dos semicondutores $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$.

Esse esquema é proposto, pois a localização da BV do TiO_2 é 2,96 eV, sendo inferior ao potencial de $\text{OH}^-/\bullet\text{OH}$, logo, isso faz com que haja o favorecimento da formação de radicais hidroxila. Diante disso, quando o semicondutor é irradiado, os elétrons se excitam da BV do TiO_2 para sua banda de condução (BC), deixando um buraco carregado positivamente em sua BV. Em seguida, o elétron migra em direção à BV do $\text{g-C}_3\text{N}_4$ e se excita para a BC do mesmo, formando um “Z”. A esse mecanismo tem sido atribuído o melhoramento da separação espacial de portadores de carga e a redução da taxa de recombinação elétron-buraco, consequentemente melhorando a capacidade de promover reações de oxidação-redução. O buraco na BV do TiO_2 reage com a água para formar radicais hidroxila e, simultaneamente, os elétrons na BC de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ reage com o O_2 para formar radicais superóxidos ($\bullet\text{O}_2^-$) [59–61].

Yu et. al (2013), foi o primeiro a relatar o mecanismo de esquema Z para ilustrar a oxidação fotocatalítica de formaldeído a partir do $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$, desde então vários trabalhos na literatura vem relatado esse mecanismo aplicado na fotocatalise para esses semicondutores [62].

Prasenna et. al (2021), utilizou o $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ sintetizado a partir da ureia, para realizar a degradação fotocatalítica do fármaco diclofenaco, e obteve um percentual de degradação de 93,0% em 90 min de irradiação a luz visível, já os semicondutores individuais degradaram cerca de 50% menos. Já Wan-Kuen et. al (2015), sintetizou o $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ a partir da melamina, para avaliar sua capacidade fotocatalítica frente ao fármaco isoniazida, qual obteve uma degradação de 90,8% em 4h, sendo que somente o TiO_2 degradou o poluente em cerca de 56,3% e o $\text{g-C}_3\text{N}_4$ em 13,5%. Li et. al (2015) também sintetizaram os semicondutores, aplicando na degradação da bactéria

Escherichia coli, sendo esta completamente inativada após 180 min de irradiação por luz visível [57–59].

Apesar das vantagens e do grande potencial fotocatalítico desses semicondutores, eles ainda são comumente utilizados como finas suspensões, e isso acaba dificultando sua remoção no meio reacional aumentando o custo e o tempo do processo de tratamento. Diante disso, diversos materiais têm sido explorados como suporte para esses fotocatalisadores para a degradação de contaminantes ambientais. A imobilização pode ser realizada sobre diversos substratos como vidro, sílica, metais e materiais poliméricos, desde que satisfaça alguns critérios como: forte aderência entre o catalisador e suporte; possuir forte afinidade de adsorção com os poluentes e oferecer uma alta área de superfície específica. Frente a isso, a imobilização dos semicondutores em fibras poliméricas obtidas por eletrofiação tem se destacado [50,63].

3.6 – ELETROFIAÇÃO

Nos últimos anos, o desenvolvimento de nanofibras tem ganhado destaque devido seu grande potencial em aplicações médicas e de engenharia. Dentre as técnicas utilizadas para o preparo das nanofibras, a eletrofiação é a de maior sucesso. Essa técnica é considerada versátil de processamento simples e baixo custo que é utilizada para produzir fibras poliméricas com grande área superficial e alta porosidade para diversas aplicações biomédicas, tecnológicas e ambientais [64,65].

Essa versatilidade de aplicações pode ser associada a variedade de composição e diâmetro dos materiais produzidos, assim como, a outras características como alta porosidade, flexibilidade, desempenho mecânico e relevante área superficial. Além disso, há ainda a possibilidade de funcionalização das fibras produzidas, que pode ser realizada a partir da inserção de nanomateriais nas mesmas, o que resulta na otimização do desempenho dessas fibras [66,67].

As características dos materiais eletrofiados podem ser alteradas a partir do controle de parâmetros durante o processo de eletrofiação. Dentre esses parâmetros estão: porcentagem do polímero e concentração do solvente na solução polimérica, taxa de vazão, voltagem, distância da ponta da agulha ao coletor, umidade e temperatura [65].

Para a produção dessas fibras, deve ser aplicado um campo elétrico externo em uma solução polimérica. Para que esse processo ocorra, é necessário que o sistema possua uma seringa com uma agulha metálica, uma bomba infusora, uma fonte de alta tensão e um alvo coletor, como mostra a (FIG 3.6) [19,68].

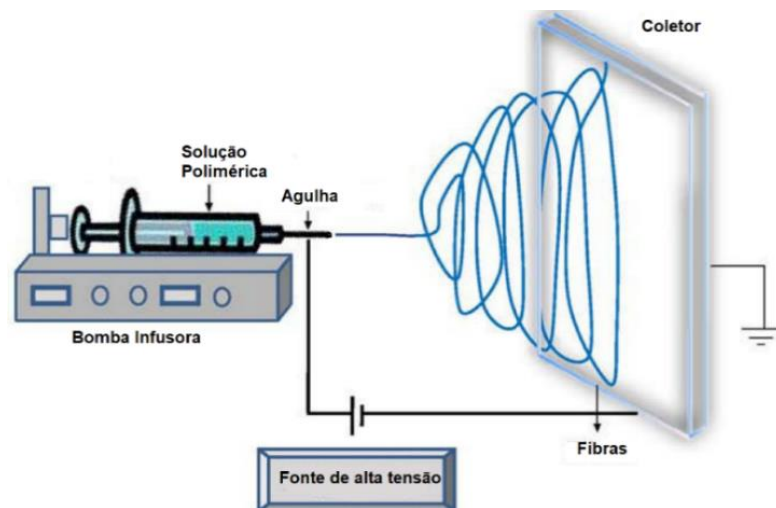


Figura 3.6: Imagem ilustrativa do processo de eletrofição. Fonte: [69].

Nesse processo, um potencial elétrico é aplicado à solução polimérica disposta dentro da seringa. Quando a força do campo elétrico supera a tensão superficial da solução, um cone é formado na ponta da agulha, chamado cone de Taylor, e em seguida, um jato é ejetado em direção ao alvo coletor. Durante o estiramento do jato, o solvente da solução evapora e as fibras poliméricas eletrofiadas são depositadas no coletor [64].

Nos últimos tempos, as fibras poliméricas estão sendo desenvolvidas com base na sustentabilidade e a preservação do meio ambiente. Diante disso, polímeros biodegradáveis tem se destacado em diversos estudos, dentre esses está o poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) e o acetato de celulose (AC) [70].

O PBAT é um copoliéster alifático-aromático produzido a partir de fontes não renováveis derivados do petróleo, obtido pela policondensação de 1,4-butanodil, ácido adípico e ácido tereftálico. É um polímero biodegradável e compostável fabricado pela BASF com nome comercial de Ecoflex®. Este polímero possui alta porosidade e maior flexibilidade frente a outros polímeros biodegradáveis, no entanto, possui baixa resistência térmica e mecânica e alta hidrofobicidade, inviabilizando sua aplicação na área ambiental. Diante disso, a adição de polímeros capazes de formar uma blenda polimérica com o PBAT para aumentar sua estabilidade tem se tornado interessante [71,72].

O acetato de celulose (AC) tem chamado a atenção para a produção de blendas poliméricas devido sua alta resistência térmica, mecânica e química. Além disso, possui boa capacidade de formação de fibras, alta área superficial e boa hidrofiliidade. Essas características tornam esse polímero aplicável para filtração, sistemas de liberação de medicamentos, scaffolds e suporte de catalisador. Diante disso, com o objetivo de obter um material com alta porosidade, hidrofílico e com boas propriedades mecânicas,

torna-se viável a produção de uma blenda polimérica de PBAT/AC [21,73]. A FIG. 3.7 mostra as fórmulas estruturais dos monômeros que representam os polímeros.

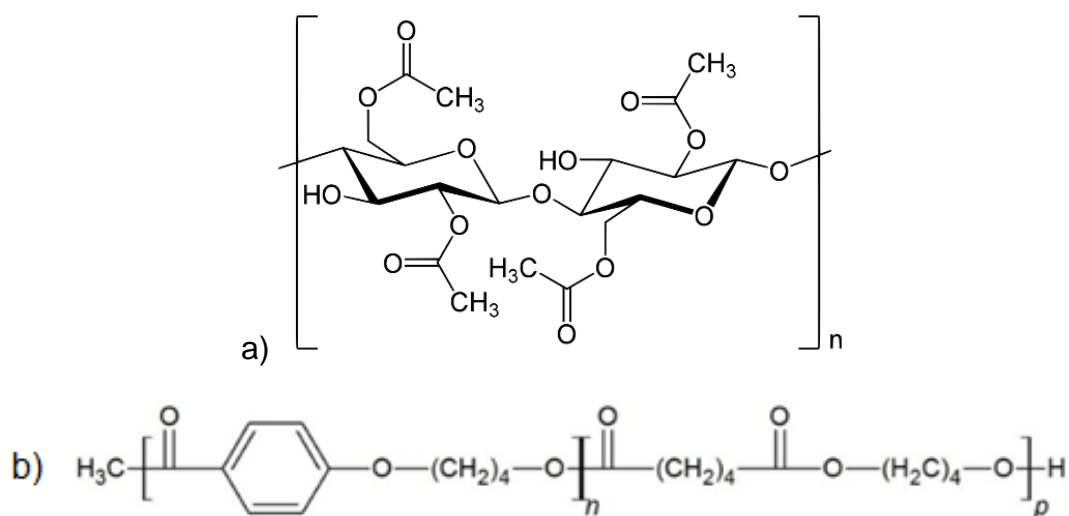


Figura 3.7. Fórmula estrutural dos monômeros **(a)** AC e **(b)** PBAT.

Estudos mostram diversas aplicações desses polímeros como blendas poliméricas. Pagno et al. (2020), incorporaram carvão ativado na blenda polimérica de PBAT/PCL para o estudo de adsorção do fármaco tetraciclina com redução de 80% do poluente. Breitenbach et al. (2020), adicionaram extrato de *Coix Lacryma-Jobi* na blenda polimérica de PBAT/PLA para avaliar atividade antimicrobiana frente a bactéria *S. aureus* para aplicação como curativo, sendo que a fibra apresentou boa atividade antimicrobiana. Já Salama et al. (2018), produziram nanofibras de acetato de celulose incorporadas com nanotubos de carbono e TiO_2 para o estudo da degradação fotocatalítica do corante azul de metileno, sendo que em 300 min houve a completa remoção do contaminante. Jauhari et al. (2019), sintetizaram blendas poliméricas de acetato de celulose/polivinilpirrolidona para utilizar como curativo em feridas, e diante os resultados, a fibra mostrou-se promissora para tal aplicação [71,74–76]

Frente a isso, utilizando o processo de eletrofiação, desenvolveu-se uma fibra polimérica de PBAT/AC incorporada com $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ para avaliar seu potencial fotocatalítico na degradação fármaco Paracetamol.

4 - METODOLOGIA

4.1 - SÍNTESE DO $TiO_2/g-C_3N_4$

Inicialmente para o preparo do $g-C_3N_4$, pesou-se 40,0 g de uréia (P.A, Biotec) e macerou-se por 15 min em um almofariz com auxílio de um pistilo. Em seguida, a amostra macerada foi aquecida em uma mufla a 550 °C, com razão de aquecimento de 10,0 °C min^{-1} , durante 120 min. Após o aquecimento, 0,5 g do nitreto de carbono obtido ($g-C_3N_4$) foi misturado com 1,0 g de TiO_2 (80% anatase-20% rutilo, Sigma Aldrich) em 30 mL de água desionizada. Essa mistura foi submetida a agitação magnética durante 60 min com temperatura controlada de 70 °C. Após esse tempo, o material foi evaporado em estufa em 80 °C por 24 h.

Para avaliar as características do material sintetizado, foram realizadas análises de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), utilizando o módulo de Reflectância Total Atenuada (ATR), em temperatura de 25 °C, na região de 650 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} em um Espectrômetro Perkin-Elmer FTIR. Além disso, para verificar a cristalinidade do material, realizou-se a análise de difração de raios-X (DRX), utilizando difratômetro Bruker®, com difração em ângulo 2θ , variando de 7° a 80°, com incremento de 0,01°, usando radiação $CuK\alpha$ de $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$, como monocromador de grafite.

4.2 – PREPARO DA SOLUÇÃO POLIMÉRICA

Para o preparo da solução polimérica foram utilizados os polímeros acetato de celulose (AC) de massa molar média de 50.000 by GPC fornecido pela Sigma Aldrich e o poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) de massa molar média de 65.000 $g \text{ mol}^{-1}$ fornecido pela BASF.

A solução foi preparada utilizando 15% (m/v) dos polímeros, sendo 25/75 PBAT/AC. Os polímeros foram solubilizados nos solventes clorofórmio e dimetilacetamida (DMAc) na proporção 85:15% (v/v). Nestas soluções foram adicionados 1%, 5% e 10% (m/m) de $TiO_2/g-C_3N_4$ a fim de definir a concentração de trabalho. Além disso, com o intuito de aumentar a estabilidade das fibras poliméricas, foi adicionado na solução 15% (m/m em relação a massa total de polímero) de ácido cítrico anidro ($M = 192,12 \text{ g mol}^{-1}$). Por fim, a solução foi submetida a agitação magnética por 24 h antes do processo de eletrofição. Definida a concentração de trabalho, realizou-se o mesmo procedimento para o TiO_2 puro.

4.3 - OBTENÇÃO DAS FIBRAS POLIMÉRICAS

Para a obtenção das fibras poliméricas, utilizou-se o processo de eletrofiação, sendo que a solução polimérica foi inserida em uma seringa de vidro de 10 mL, com agulha do tipo Hamilton de diâmetro de 1,5 mm. Para o controle da vazão, foi utilizado uma bomba SP100I Syringe Pump com fluxo de 12,0 mL h⁻¹. A distância entre a agulha e o coletor foi de 12 cm e a diferença de potencial aplicada na fonte de alta tensão (marca Bertan e modelo 30-R) foi 12 kV. A umidade e a temperatura foram controladas em média de 45% e 25 °C, respectivamente. Após o processo de eletrofiação, as fibras foram submetidas a um tratamento térmico em uma estufa em 190°C por 30 min. Esse tratamento foi realizado para as fibras sem ácido cítrico, com ácido cítrico e com TiO₂/g-C₃N₄ para fins de comparação.

4.4 - ESTUDO DA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA

Inicialmente foi construída uma curva analítica do fármaco Paracetamol (PCT) (151,16 g mol⁻¹) no intervalo de concentrações de 2 a 10 mg L⁻¹ em pH 6,5, para definir a concentração de trabalho, sendo que a equação da reta obtida foi $y = 0,1001x + 0,0223$.

Após definida a concentração de 6 mg L⁻¹, 30 mL dessa solução foi colocada em um béquer contendo a fibra polimérica inserida em um suporte de aço inox com diâmetro de 3,0 cm. Posteriormente, a solução do fármaco foi irradiada por uma lâmpada de Mercúrio Osram Ultra-Vitalux 300 W UV-A/UV-B durante 24h, sendo a distância entre a lâmpada e a solução de 28,5 cm e temperatura controlada em 18,0 °C por um banho termostaticado. Além disso, foi realizado o estudo da degradação fotocatalítica do fármaco avaliando a influência do pH da solução de Paracetamol, sendo que o pH da solução foi variado em 5,0, 7,0 e 9,0 utilizando H₂SO₄ 0,1 M e NaOH 0,1 M e o esquema fotocatalítico foi o mesmo. A absorvância da solução do fármaco foi determinada utilizando um espectrofotômetro UV/vis Shimadzu-1800 na região espectral de 190-400 nm. O comprimento de onda utilizado para os cálculos de porcentagem de degradação foi em 243 nm. A metodologia aplicada para a fotólise do fármaco foi a mesma, mas na ausência do fotocatalisador.

Para avaliar o processo da degradação, aplicou-se os modelos cinéticos de pseudo-primeira (Equação 1) e pseudo-segunda ordem (Equação 2) no sistema que obteve melhor atividade fotocatalítica.

$$\ln \frac{A_o}{A_t} = k_{obs} t \quad (1)$$

$$\frac{1}{[A]_t} = k_{obs} t + \frac{1}{[A]_o} \quad (2)$$

Sendo $[A]_t$ a concentração da amostra em cada tempo, $[A]_0$ a concentração inicial da amostra, k_{obs} a constante de degradação e t o tempo.

Por fim, as fibras poliméricas foram submetidas a 3 ciclos de degradação fotocatalítica para avaliar seu reaproveitamento e sua eficiência após a reutilização.

4.5 - CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS POLIMÉRICAS

Para avaliar a morfologia das fibras com e sem a incorporação de $TiO_2/g-C_3N_4$, submeteu-se as amostras à análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (equipamento Quanta 250) que foi realizada em parceria com a Universidade Estadual de Maringá – PR (UEM). A fim de medir o diâmetro das fibras, utilizou-se o software Quantikov Image Analyzer 10.1, sendo medidos 10 fibras aleatoriamente a partir das imagens de MEV com ampliação de 1000x e 5000x.

Além disso, para identificar a característica estrutural da fibra polimérica e suas modificações após a incorporação, as mesmas foram avaliadas por espectros de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), utilizando o módulo de Reflectância Total Atenuada (ATR). As análises foram realizadas em temperatura de 25 °C, na região de 650 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} em um Espectrômetro Perkin-Elmer FTIR.

A fim de avaliar a estabilidade térmica dos filmes poliméricos, foi realizada a análise termogravimétrica (TGA), utilizando um analisador térmico Perkin Elmer STA 6000, sob as seguintes condições experimentais: atmosfera de nitrogênio com vazão de 50 $mL\ min^{-1}$ com taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}C\ min^{-1}$ e temperatura variada de 25 a 545 $^{\circ}C$.

Para verificar a cristalinidade das amostras, as fibras foram submetidas a técnica de difração de raios-X (DRX), utilizando difratômetro Bruker®, com difração em ângulo 2θ , variando de 7° a 80°, com incremento de 0,01°, usando radiação $CuK\alpha$ de $\lambda=1,5406\ \text{Å}$, como monocromador de grafite.

Além das técnicas físico-químicas, realizou-se o teste de ângulo de contato analisando a molhabilidade das fibras poliméricas para verificar possíveis modificações em suas superfícies. Para isso, utilizou-se uma micropipeta de 1-50 μL , sendo depositada na superfície das fibras poliméricas 5 μL de água destilada. Após a deposição da gota, foram realizadas imagens da mesma utilizando um microscópio USB com ampliação de 50x, conectado a um computador, a partir do software AmScope, no qual foi possível medir o ângulo entre a gota e a superfície da fibra.

Também foram realizadas análises de resistência à tração mecânica para as fibras poliméricas, pela qual foram obtidas curvas de tensão-deformação. As análises foram realizadas de acordo com a norma técnica ASTM-D882-12 para filmes finos com o

equipamento texturômetro Biopdi com célula de carga 10 kgf. As análises foram realizadas em duplicata até o completo rompimento dos filmes, com razão de tração nos corpos de carga de 1 mm s⁻¹ e tamanho de corpo de prova de 50x10 mm.

4.6 - CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (CLAE)

Para avaliar a formação de subprodutos de degradação do Paracetamol, foram realizadas análises de CLAE. Para isso foi utilizado um cromatógrafo líquido de alta eficiência Shimadzu LC-20A com detector UV-vis, equipado com uma coluna C-18 fase reversa de 150 mm. As condições cromatográficas utilizadas foram: fluxo de 1 mL min⁻¹; volume de injeção de 20 µL; tempo de corrida de 20 min e comprimento de onda de 243 nm. A fase móvel utilizada foi constituída por 15% de metanol grau HPLC e 85% água Milli-Q em pH 2,5. O sistema de eluição foi isocrático.

4.7 - CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT)

As medidas de TOC foram realizadas utilizando um analisador de carbono orgânico por espectrometria NDIR (infravermelho não dispersivo) equipado com um mostrador OCT-L (Shimadzu, modelo TOC-L). O carbono orgânico foi obtido pela diferença entre o carbono total e o carbono inorgânico. As amostras utilizadas foram previamente filtradas utilizando membrana para a remoção de particulados (0,45 µm) e diluídas a 20 mL com água destilada

5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 - SÍNTESE DO $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$

Com o intuito de diminuir a recombinação de cargas elétron/buraco e levar a absorção do TiO_2 para a região do visível, realizou-se a síntese do material $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$. Para verificar se houve alteração na estrutura do TiO_2 após a modificação com o nitreto de carbono, foram realizadas análise de FTIR-ATR, mostradas na FIG 5.1.

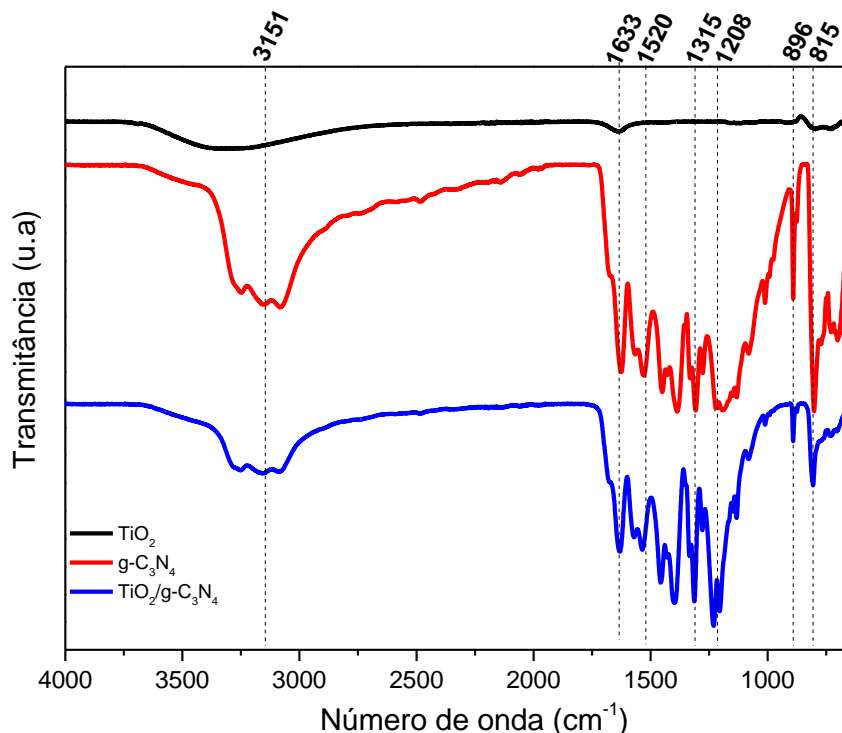


Figura 5.1: Espectros vibracionais na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) a partir de reflectância atenuada (ATR) para os materiais em pó (-) TiO_2 , (-) $\text{g-C}_3\text{N}_4$ e (-) $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$.

A partir dos espectros de infravermelho foi possível observar que apenas os materiais $\text{g-C}_3\text{N}_4$ e $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ apresentaram bandas mais definidas, as quais são características do $\text{g-C}_3\text{N}_4$. A banda apresentada na região de 815 cm^{-1} pode ser atribuída às vibrações de flexão dos anéis de triazina presentes na estrutura do $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Já na região de 896 cm^{-1} , apresenta-se uma banda característica das vibrações de deformação das ligações N-H. Além disso, as bandas nas regiões de 1208 cm^{-1} , 1315 cm^{-1} , 1520 cm^{-1} e 1633 cm^{-1} são características das vibrações de alongamento e estiramento das ligações C-N. As bandas largas próximas de 3151 cm^{-1} podem ser atribuídas às vibrações de alongamento da ligação N-H [77]. Ainda, para as bandas evidentes no $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$, em 1208 cm^{-1} e 1315 cm^{-1} foi possível observar uma alteração nas intensidades relativas, e

na banda em 815 cm^{-1} uma diminuição da intensidade, o que pode indicar a interação entre o TiO_2 e o $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Frente a isso, foi possível evidenciar que houve a formação de uma heterojunção, visto a contribuição das bandas de ambos os materiais.

Para verificar o efeito da modificação do TiO_2 com o $\text{g-C}_3\text{N}_4$ em sua estrutura cristalina, foram realizadas análises de Difração de Raios-X (DRX) expressas na FIG. 5.2.

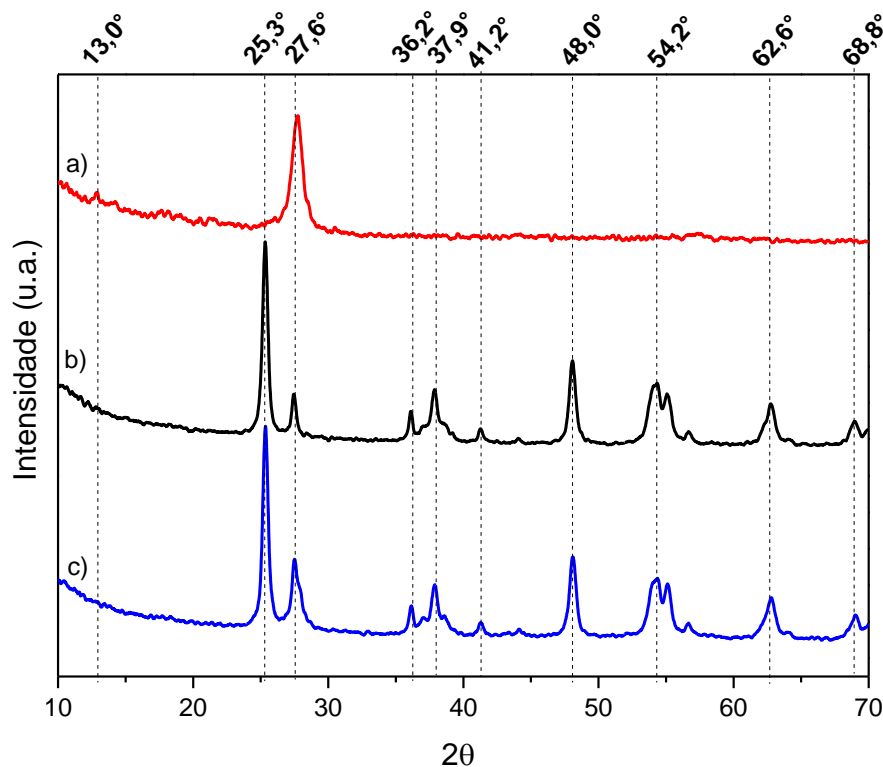


Figura 5.2: Difratogramas de Raio-X das amostras em pó de **a)** $\text{g-C}_3\text{N}_4$, **b)** TiO_2 e **c)** $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$.

A partir dos difratogramas, pode-se observar os picos característicos para os materiais. O $\text{g-C}_3\text{N}_4$ apresenta picos de difração em $13,0^\circ$ que é referente ao plano (100) atribuído a separação interplanar das triazinas e em $27,6^\circ$ característico do plano (002) relacionado ao empilhamento intercamada dos anéis aromáticos. Já o TiO_2 apresenta vários picos de difração em $25,3^\circ$, $37,9^\circ$, $48,0^\circ$, $54,2^\circ$, $62,6^\circ$, $68,8^\circ$ que são respectivamente indexados aos planos cristalinos (101), (004), (200), (105), (204) e (116) da fase anatase, e os picos em $27,6^\circ$, $36,2^\circ$ e $41,2^\circ$ que é referente aos respectivos planos (110), (101) e (111) da fase rutilo. Além disso, pode-se notar que para o material sintetizado $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$, o pico em $13,0^\circ$ atribuído ao $\text{g-C}_3\text{N}_4$ não é observado e há uma evidência maior dos picos do TiO_2 devido a maior proporção desse semiconductor na síntese. No entanto, observa-se que há um aumento de intensidade relativa no pico em $27,6^\circ$, que pode indicar a interação do $\text{g-C}_3\text{N}_4$ com o TiO_2 , corroborando com as análises de FTIR. Esses

resultados podem indicar que possivelmente há a coexistência dos dois semicondutores no material sintetizado [78,79].

Após a síntese do $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$, realizou-se sua incorporação nas fibras poliméricas de PBAT/AC para verificar sua atividade fotocatalítica frente a solução do fármaco PCT.

5.2 - ESTUDO DA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA

Inicialmente foi estudada a estabilidade do fármaco para avaliar se o mesmo se degrada somente com a presença de luz (fotólise). Na FIG. 5.3 são mostrados os espectros de absorção obtidos por espectrofotometria de absorção molecular UV/vis durante 24 h de irradiação por uma fonte UV-B/UV-A/Visível. Pode-se observar que PCT não se degrada apenas com a irradiação de luz, sendo assim, torna-se viável a utilização de um fotocatalisador para que possa ocorrer sua degradação.

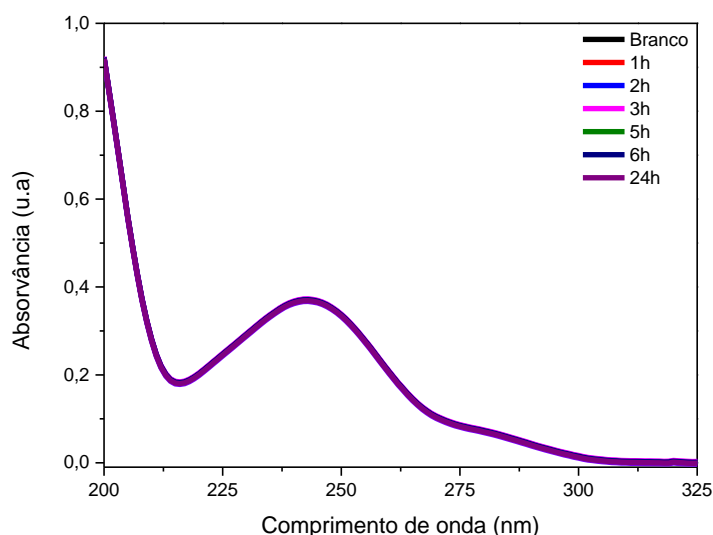


Figura 5.3: Espectros de absorvância de uma solução de PCT 6 mg L^{-1} em pH 6,5 submetida à irradiação por uma lâmpada UV-B/UV-A/Visível de 300 W.

Em seguida, realizou-se um teste de degradação do fármaco na presença da fibra polimérica de PBAT/AC sem a incorporação de $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$, para avaliar se somente a fibra tem potencial fotocatalítico frente ao PCT. No entanto, ao realizar o primeiro teste, observou-se que a fibra polimérica começou a se deteriorar na solução devido a presença da luz. Sendo assim, as fibras foram reticuladas com ácido cítrico, a fim de aumentar sua estabilidade sob radiação UV/visível. Os testes foram realizados sem alteração do pH, mantendo o pH original do fármaco de 6,5. Os resultados de adsorção e degradação do PCT com a fibra polimérica sem reticulação e reticulada estão expressos na FIG. 5.4.

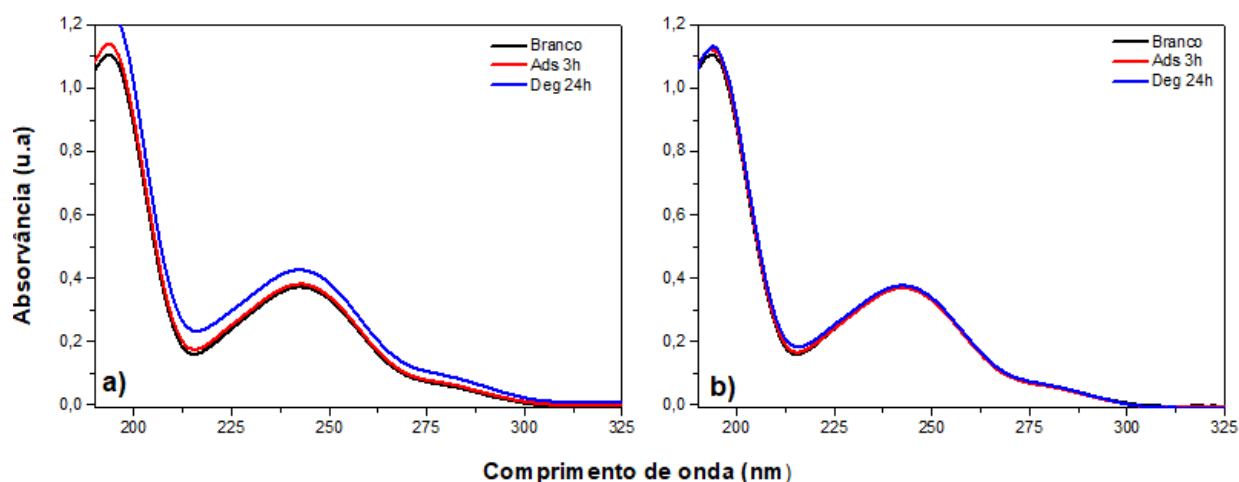


Figura 5.4: Espectro de absorvância de uma solução de PCT 6 mg L^{-1} em pH 6,5 com **a)** fibra sem reticulação (PBAT/AC) e **b)** fibra reticulada (PBAT/AC/CA) após 24 h sob irradiação por uma lâmpada UV-B/UV-A/Visível de 300 W.

A partir dos espectros de absorvância, foi possível observar que ambas as fibras puras não apresentaram adsorção e potencial fotocatalítico para o PCT. Na FIG. 5.4-a observa-se que houve um aumento da absorvância da solução após 24 h, devido ao fato da fibra polimérica sem reticulação ter se deteriorado e visivelmente deixado partículas dispersas na solução do fármaco, causando espalhamento da luz. Já na FIG. 5.4-b, nota-se que não houve o aumento na absorvância da solução, visto que, a fibra reticulada manteve-se intacta após as 24 h de irradiação e não deixou partículas no meio. Diante disso, pode-se evidenciar que a reticulação com ácido cítrico aumentou a estabilidade das fibras poliméricas em meio aquoso.

Isso ocorre devido ao ácido cítrico agir como um agente reticulante por apresentar estrutura multicarboxílica. Essa característica faz com que ocorra a esterificação entre os grupos carboxila do reticulante e os grupos hidroxila do acetato de celulose, trazendo mais resistência às fibras poliméricas [80]. A FIG. 5.5 mostra a possível reticulação do acetato de celulose. Diante disso, a fibra de PBAT/AC/CA mostrou-se promissora para os posteriores testes de degradação.

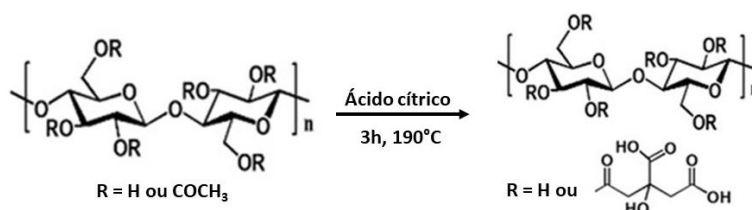


Figura 5.5: Reticulação do acetato de celulose com o ácido cítrico.

Para avaliar o potencial fotocatalítico das fibras poliméricas reticuladas e incorporadas com $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$, realizou-se uma variação na concentração dos semicondutores, a fim de determinar a concentração ideal de trabalho. Os resultados de adsorção e degradação do fármaco estão expressos na FIG. 5.6.

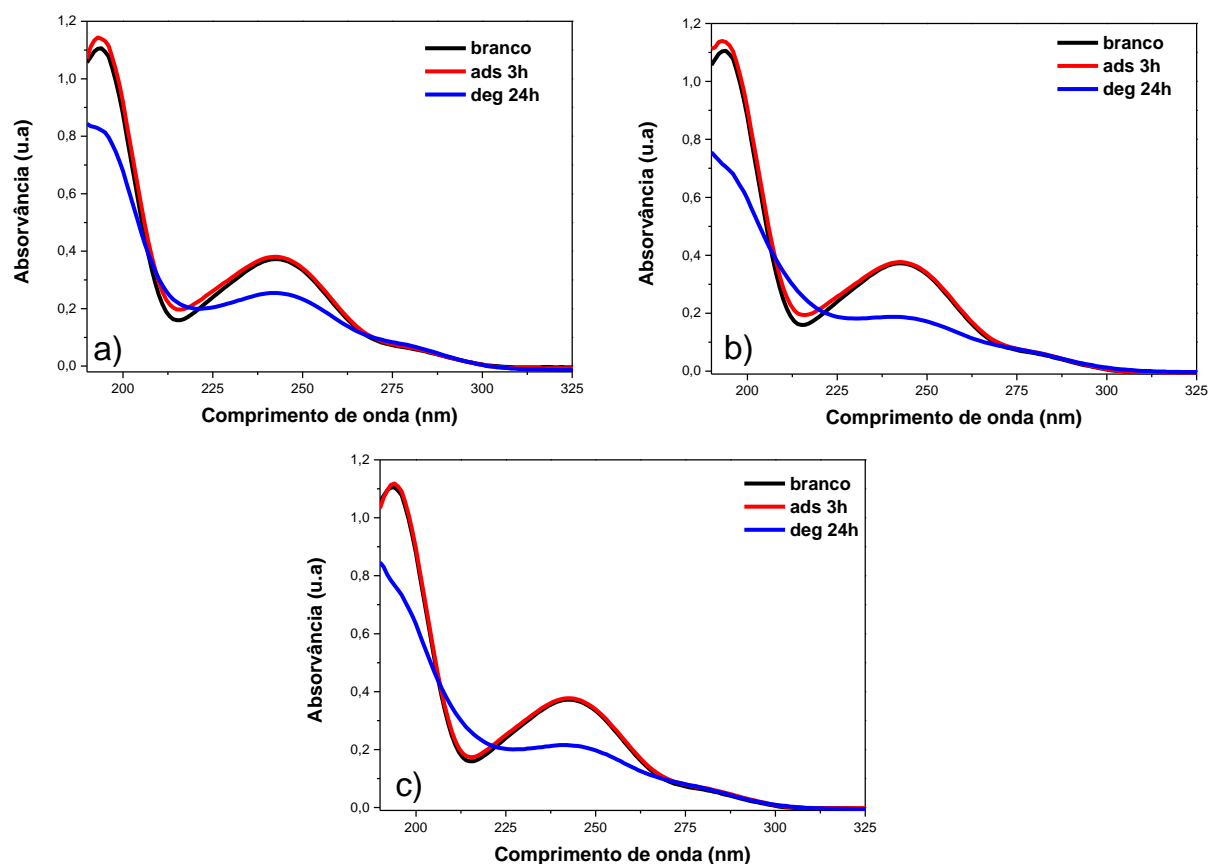


Figura 5.6: Espectro de absorvância de uma solução de Paracetamol 6 mg L^{-1} em pH 6,5 com as fibras poliméricas de PBAT/AC/CA com **a)** $1\% \text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$; **b)** $5\% \text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ e **c)** $10\% \text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ após 24 h sob irradiação por uma lâmpada UV-B/UV-A/Visível de 300 W.

Pode-se observar que as fibras poliméricas com 1%, 5% e 10% de $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ não adsorvem quantidades detectáveis do fármaco após 3 h, no entanto, apresentaram potencial fotocatalítico para o PCT após 24 h de irradiação, sendo que os percentuais de degradação obtidos foram de 34,6%, 50,5% e 45,8%, respectivamente. Diante disso, nota-se que a fibra com 5% $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ apresentou maiores resultados em comparação as demais, corroborando com estudos que mostraram que catalisadores em excesso no meio reacional pode causar um aumento na reflectância da luz fazendo com que ela se espalhe mais e seja menos absorvida pelo semiconductor [81]. Sendo assim, optou-se por trabalhar com a fibra polimérica de 5% de $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$.

Definida a concentração de trabalho, foram realizados testes de degradação fotocatalítica do fármaco com as fibras poliméricas contendo 5% de TiO_2 puro e 5% de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ puro a fins de comparação com a fibra polimérica contendo 5% de $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$. Os resultados estão expressos na FIG. 5.7.

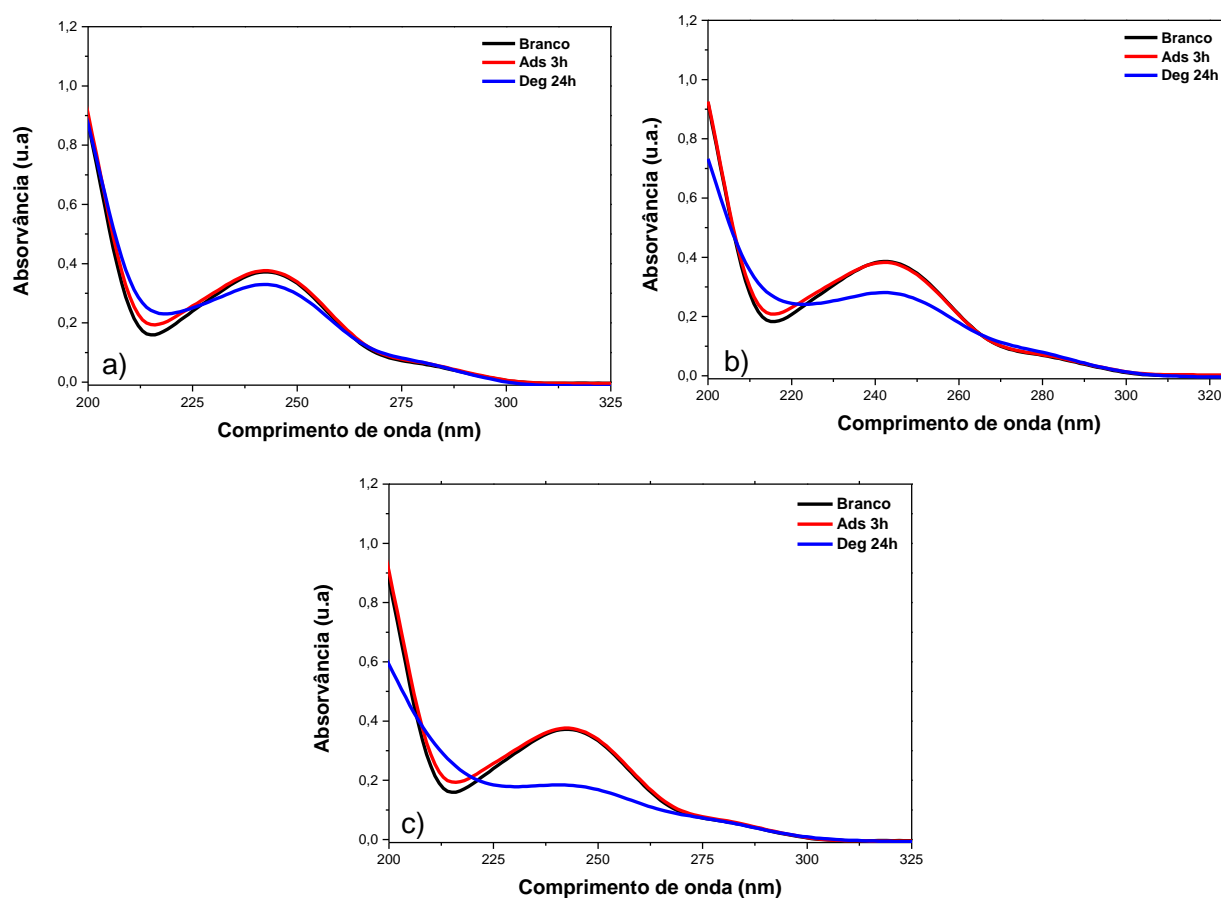


Figura 5.7: Espectro de absorvância de uma solução de Paracetamol 6 mg L^{-1} em pH 6,5 com as fibras poliméricas de PBAT/AC/CA com **a)** 5% de TiO_2 puro; **b)** 5% de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ puro e **c)** 5% de $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ após 24 h sob irradiação por uma lâmpada UV-B/UV-A/Visível de 300 W.

Pode-se observar que ambas as fibras possuem potencial fotocatalítico frente ao fármaco. A porcentagem de degradação do PCT obtida com a fibra polimérica de 5% de TiO_2 puro foi de 13,1% com a de 5% de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ foi de 26,1% e com a de 5% de $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ foi de 50,5%. Esses resultados evidenciam que a fibra polimérica de 5% de $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ possui maior atividade fotocatalítica comparado aos materiais puros. Isso pode ocorrer devido ao nitreto de carbono ser capaz de absorver radiação na faixa visível do espectro, gerando, conseqüentemente, mais elétrons e buracos que podem promover reações de oxirredução. Além disso, é conhecido na literatura que a heterojunção do TiO_2 com semicondutores de bandas complementares é capaz de minimizar a recombinação

de pares elétron-buraco, nesse caso, possivelmente pelo mecanismo de esquema Z, como mostrado na FIG. 3.5 na seção 3 [60].

5.3 - OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO PARACETAMOL

Para avaliar a influência do pH na degradação do PCT, foram realizados testes variando o pH em 5,0, 7,0 e 9,0. A FIG. 5.8 expressa os resultados obtidos.

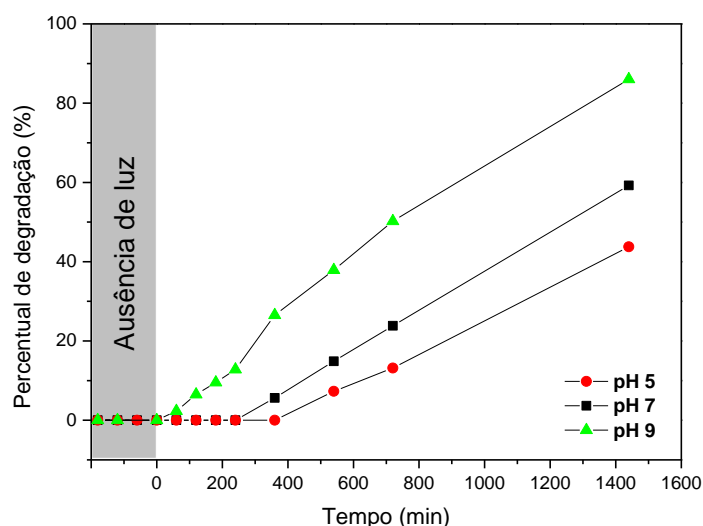


Figura 5.8: Percentual de degradação fotocatalítica da solução de Paracetamol 6 mg L⁻¹ em pH 5,0; pH 7,0 e pH 9,0 após 24 h sob irradiação por uma lâmpada UV-B/UV-A/Visível de 300 W.

Pode-se observar que durante 180 min na ausência de luz não houve adsorção do fármaco para ambos os pH's. Além disso, nota-se que a solução com pH 9,0 apresentou maior percentual de degradação em 1440 min, sendo este de 86,0%, quando comparadas a 59,2% e 43,7% para as soluções em pH 7,0 e 5,0, respectivamente. Diante desses resultados, pode-se evidenciar que quanto maior o pH do meio, maior será o percentual de degradação do PCT. Alguns estudos mostram que isso acontece devido ao aumento de grupos hidróxidos disponíveis na superfície do TiO₂ em pH básico, o que resulta na formação de mais radicais hidroxilas, favorecendo a degradação do paracetamol [82].

Para elucidar o mecanismo de degradação em cada pH, foram aplicados os modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem. Os valores da constante de degradação (k_{obs}) para cada experimento foram determinadas a partir do coeficiente angular da equação da reta obtida para cada modelo cinético. A TAB. 5.1 demonstra os valores de R² e de k_{obs} obtidos.

Tabela 5.1: Valores cinéticos obtidos a partir da degradação fotocatalítica do fármaco Paracetamol.

pH	Pseudo-Primeira Ordem		Pseudo-Segunda Ordem	
	R ²	k _{obs} (min ⁻¹)	R ²	k _{obs} (mg min ⁻¹)
5,0	0,9006	0,0003	0,8738	0,0012
7,0	0,9294	0,0006	0,8785	0,0023
9,0	0,9661	0,0013	0,8443	0,0095

Analisando os valores do coeficiente de determinação (R²), pode-se observar que o sistema segue o modelo cinético de pseudo-primeira ordem, sendo que os valores de R² são mais próximos de 1. Além disso, a partir da constante de degradação, nota-se que as maiores taxas de degradação foram para o pH 9,0. A partir desses resultados, pode-se evidenciar que a degradação ocorre preferencialmente devido ao excesso de apenas um reagente, que nesse caso, possivelmente pode ser os radicais hidroxila devido a maior taxa de degradação ocorrer em pH mais básico.

Realizado o primeiro ciclo de degradação, foram feitos mais 2 ciclos para analisar a durabilidade das fibras poliméricas e seu potencial fotocatalítico após a reutilização da mesma. Os resultados obtidos podem ser vistos na FIG. 5.9.

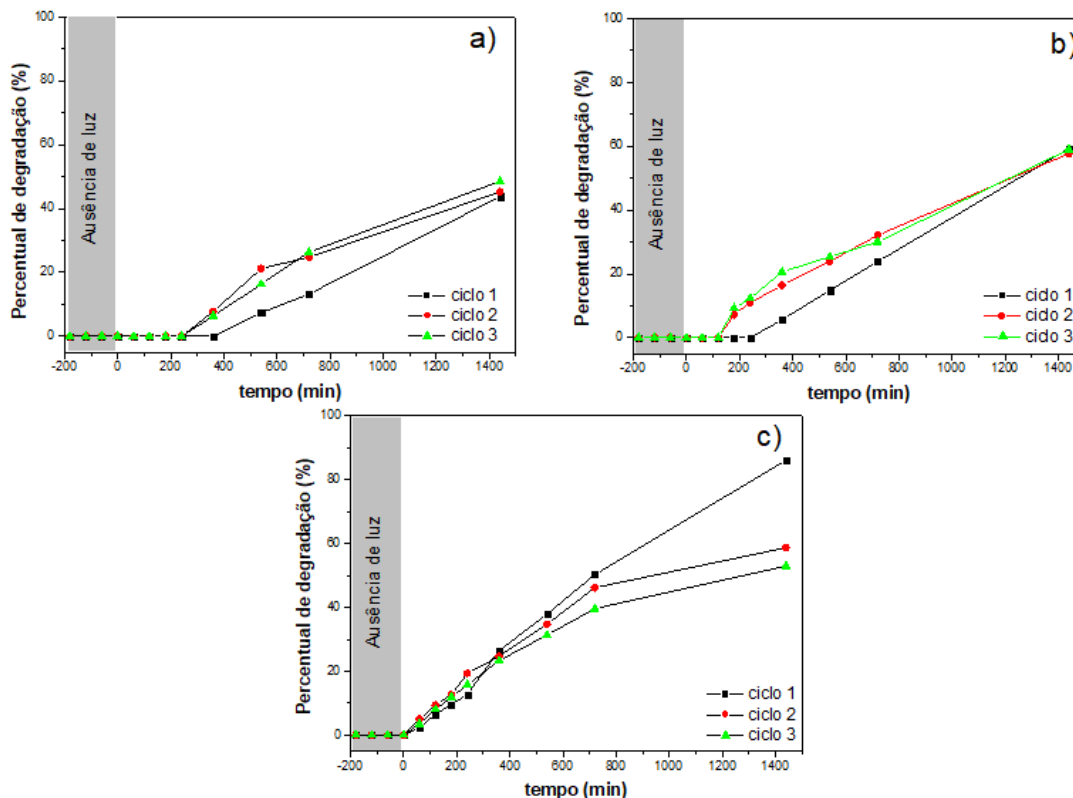


Figura 5.9: Ciclos de degradação fotocatalítica da solução de Paracetamol 6 mg L⁻¹ em **a)** pH 5,0; **b)** pH 7,0 e **c)** pH 9,0 após 24 h sob irradiação por uma lâmpada UV-B/UV-A/Visível de 300 W.

Pode-se observar que a degradação do PCT nos ciclos 2 e 3 na solução em pH 5,0 e pH 7,0 ocorreu de forma mais acentuada em comparação ao ciclo 1, no entanto, após 24 h o percentual de degradação manteve-se aproximadamente o mesmo. Possivelmente, isso pode ter ocorrido devido ao $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ficar mais exposto na superfície da fibra, aumentando o contato com a solução do poluente. Já em pH 9,0, nota-se que o percentual de degradação nos ciclos 2 e 3 foi inferior ao ciclo 1. Isso pode ter ocorrido devido a possível deterioração da fibra polimérica em pH mais básico.

Apesar disso, a fibra polimérica mostrou-se promissora para a reutilização, visto que, após o ciclo 3 a mesma degradou o fármaco em cerca de 60,0% em 24 h. Esse tempo é menor que os utilizados nos tratamentos convencionais em estações de tratamento, como por exemplo, os tratamentos biológicos, como evidenciado por Weirong et. al (2007), que degradou 90% do PCT em seis meses utilizando lodo enriquecido. No entanto, deve-se considerar a grande concentração de matéria orgânica proveniente das estações de tratamento. Logo, as fibras poliméricas podem ser utilizadas como complementos para as lagoas de tratamento auxiliando na remoção de PCT residual que não foi degradado pelo método convencional. A FIG. 5.10 demonstra uma ilustração de uma possível utilização das fibras poliméricas nas estações de tratamento.

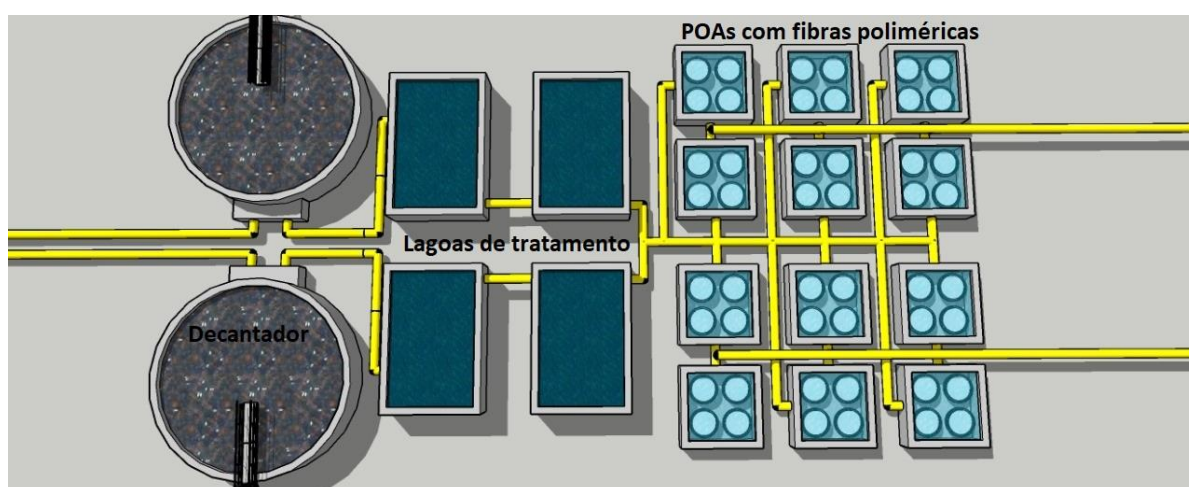


Figura 5.10: Imagem meramente ilustrativa da utilização de fibras poliméricas em uma estação de tratamento.

Observa-se que o processo de tratamento com a fibra polimérica seria a última etapa. Primeiramente o efluente passaria pelo decantador para sedimentar as partículas mais pesadas. Em seguida, iria para as lagoas de tratamento passando por aeração e decantação do lodo, e por último, a degradação de poluentes a partir da utilização das fibras poliméricas incorporadas com semicondutores.

5.4 - AVALIAÇÃO DOS SUBPRODUTOS DE DEGRADAÇÃO DO PARACETAMOL

Após os estudos de degradação, foram realizadas análises de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) para identificar a formação de subprodutos do paracetamol durante o processo fotocatalítico. As análises foram realizadas com alíquotas retiradas do ciclo 1 de degradação em pH 5,0, 7,0 e 9,0. A FIG. 5.11 demonstra os cromatogramas obtidos.

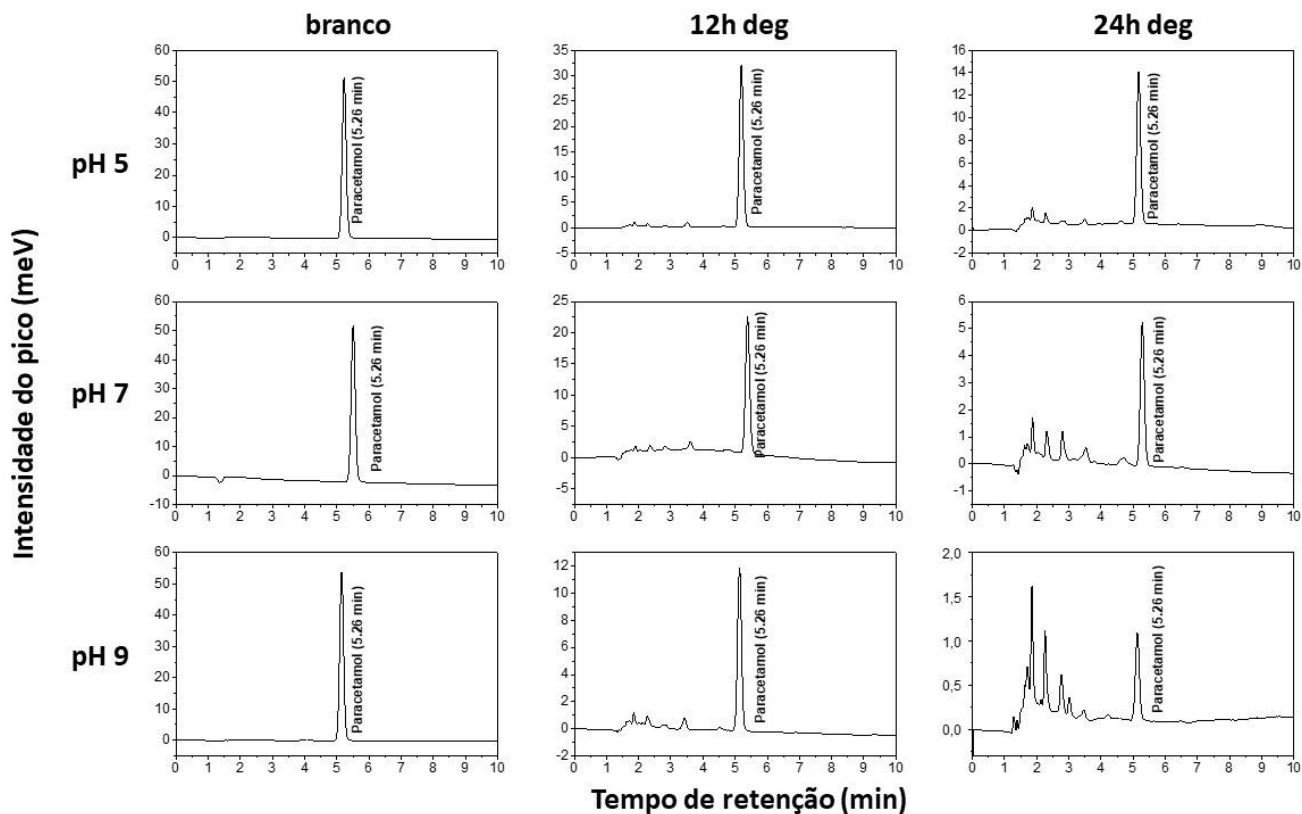


Figura 5.11: Cromatogramas líquido de alta eficiência da solução de Paracetamol 6 mg L⁻¹ sem irradiação, após 12 h de degradação e após 24 h de degradação em pH 5,0; 7,0 e 9,0.

Pode-se observar que o pico do paracetamol aparece no tempo de retenção (t_R) de 5,26 min. Além disso, foi possível notar que a intensidade desse pico diminui após 24 h de irradiação e conforme aumenta o pH da solução, evidenciando a degradação do fármaco e corroborando com os resultados apresentados na FIG. 5.8.

Também foi possível verificar o aparecimento de alguns picos entre os t_R de 2 a 4 min em 12 h de irradiação, que ficam mais intensos e definidos após 24 h e em pH mais básico. A presença desses picos pode indicar a formação de subprodutos de degradação do paracetamol, visto que a concentração dos mesmos aumenta conforme o paracetamol é degradado. Moctezuma et al. (2012) estudaram os intermediários e o mecanismo de degradação do paracetamol por TiO₂/UV, onde foi proposto a formação de alguns possíveis subprodutos indicados na FIG. 5.12 [83].

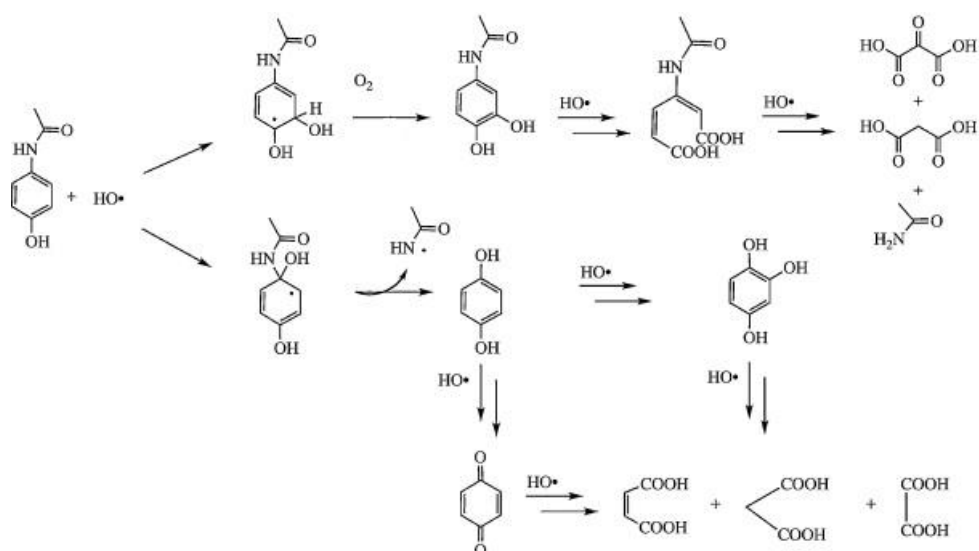


Figura 5.12: Mecanismo de degradação do paracetamol por TiO_2/UV . Fonte: [83].

Com base nesse estudo, pode-se dizer que os picos aparentes nos cromatogramas no t_R de 2 a 4 min na FIG. 5.11 possivelmente são provenientes da formação de ácidos carboxílicos. Isso pode ser evidenciado, devido essas moléculas serem mais polares e assim possuírem mais afinidade com a fase móvel do que o paracetamol e os demais subprodutos possíveis, logo, tendem a possuir um t_R menor que o do fármaco, eluindo mais rápido [83,84]. Esses resultados mostram que não houve a mineralização do paracetamol em 24 h de irradiação, mas sim a sua degradação em moléculas menores com menor potencial de causar danos ao meio ambiente e à saúde humana.

Para avaliar o grau de mineralização do PCT, realizou-se análises de Carbono Orgânico Total (COT). Os resultados foram obtidos a partir da subtração do carbono total pelo carbono inorgânico. Os resultados estão expressos na TAB. 5.2.

Tabela 5.2: Valores de carbono total, carbônico inorgânico e carbono orgânico total para a solução de PCT após 24 h de tratamento fotocatalítico com a fibra polimérica de PBAT/AC/CA- $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ sob irradiação de uma lâmpada UV-B/UV-A/Visível de 300 W.

pH	Carbono total (CT) (mg L^{-1})	Carbono inorgânico (CI) (mg L^{-1})	Carbono orgânico total (COT) (mg L^{-1})
branco	6,49	-0,1651	6,61
5,0	10,45	0,48	9,97
7,0	15,39	0,60	14,79
9,0	16,51	1,50	15,01

Pode-se observar que houve um aumento na concentração de COT em solução para todos os valores de pH após 24 h de degradação. É esperado que a degradação completa do PCT passe pela formação de subprodutos de estruturas mais simples e que, ao final, resulte na formação de CO₂, diminuindo a concentração de COT [84,85]. No entanto, não foi possível observar essa diminuição nos testes realizados, pois possivelmente a fibra polimérica pode estar liberando moléculas orgânicas em solução, fazendo com que a concentração de COT aumente. Apesar disso, o processo ainda é vantajoso visto que os polímeros utilizados são biodegradáveis e não são prejudiciais ao meio ambiente.

Correlacionando os resultados de COT com os cromatogramas, não foi possível atribuir os picos aos polímeros, pois possivelmente esses devem ficar mais retidos na fase estacionária devido apresentarem caráter mais apolar. Logo, é mais provável que os picos aparentes no t_R de 2 a 4 min são de fato de subprodutos de degradação do PCT.

5.5 - CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS POLIMÉRICAS

Após os testes de degradação fotocatalítica com a fibra polimérica, realizou-se sua caracterização para verificar as possíveis modificações causadas na fibra pela reticulação com ácido cítrico e a incorporação de TiO₂/g-C₃N₄.

Sendo assim, no intuito de avaliar os diâmetros e as morfologias das fibras, foram realizadas análises a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A FIG. 5.13 demonstra as micrografias obtidas para as fibras de PBAT/AC com tratamento térmico, PBAT/AC/CA reticulada e PBAT/AC/CA com TiO₂/g-C₃N₄.

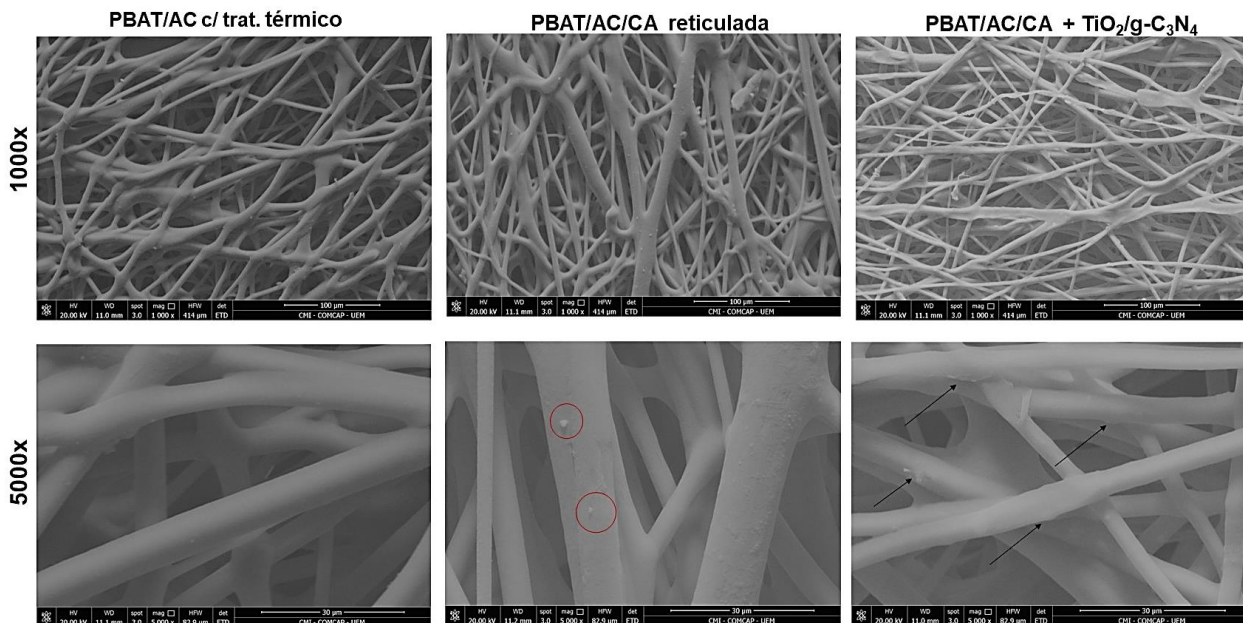


Figura 5.13: Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das fibras poliméricas de PBAT/AC pura com tratamento térmico; reticulada com CA; reticulada com CA incorporada com 5% de $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ com ampliação de 1000x e 5000x.

Analisando as imagens, pode-se observar que ambas as fibras poliméricas apresentaram em geral um aspecto uniforme e contínuo. Nota-se também, que na fibra reticulada com CA há indícios da presença do ácido cítrico. Ainda, observa-se fibras mais achatadas e rugosas para a fibra incorporada com 5% $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$, o que pode indicar a presença do semiconductor e uma possível interação com os polímeros. Além disso, foi possível calcular os diâmetros médios das fibras poliméricas, sendo que para a fibra de PBAT/AC pura com tratamento térmico o diâmetro foi de $6,7202 \pm 0,6769 \mu\text{m}$; para a fibra de PBAT/AC reticulada foi de $5,0828 \pm 0,5958 \mu\text{m}$ e para a fibra incorporada com $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ foi de $4,5848 \pm 0,6310 \mu\text{m}$. A partir disso, nota-se que tanto a reticulação com ácido cítrico, quanto a incorporação do $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ diminui o diâmetro das fibras poliméricas. Isso ocorre pois possivelmente a incorporação desses materiais aumentam a condutividade elétrica da solução polimérica e conseqüentemente faz produzir fibras mais finas.

Para verificar possíveis alterações na estrutura dos polímeros após a reticulação e a incorporação do $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$, realizou-se análises de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Os resultados estão descritos na FIG. 5.14.

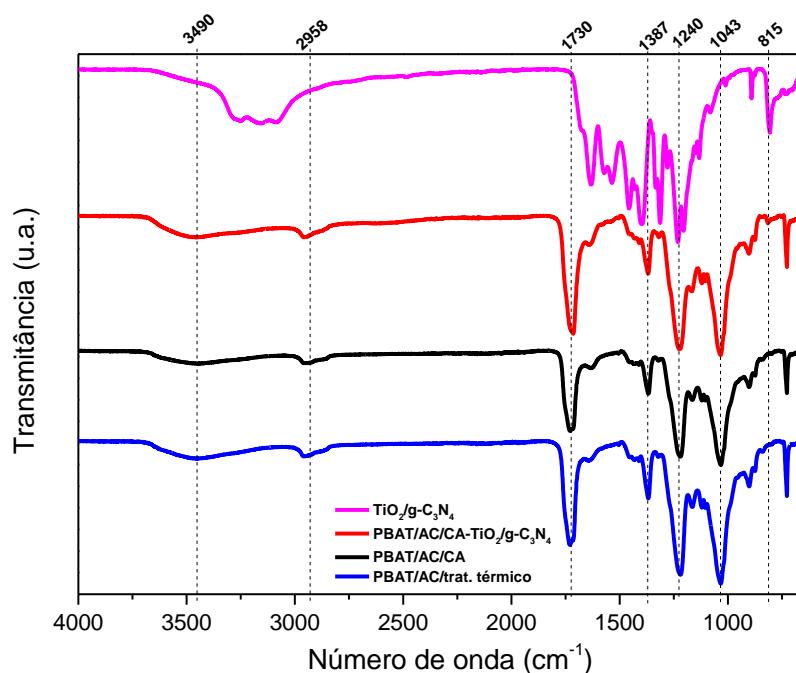


Figura 5.14: Espectros vibracionais na região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) a partir de reflectância atenuada (ATR) para as fibras poliméricas de PBAT/AC com tratamento térmico, reticulada com CA e incorporada com TiO₂/g-C₃N₄ e para o pó de TiO₂/g-C₃N₄.

A partir dos espectros foi possível observar para as fibras poliméricas as bandas características dos polímeros PBAT e AC, sendo a banda apresentada em 1043 cm⁻¹ referente as vibrações de alongamento assimétrico das ligações C-O-C presente em ambos os polímeros. Já as bandas na região de 1240 cm⁻¹ e 1387 cm⁻¹ são atribuídas a deformação da ligação O-H e da ligação C-H, respectivamente, presente no acetato de celulose. Ainda, a banda em 1730 cm⁻¹ é característica das vibrações de estiramento das ligações C=O do grupamento éster presente tanto no AC quanto no PBAT. No mais, a banda aparente em 2958 cm⁻¹ é referente ao estiramento das ligações C-H e a banda na região de 3490 cm⁻¹ é característica do alongamento das ligações O-H do grupamento hidroxila presente no acetato de celulose [86–88].

Além das bandas características dos polímeros, foi possível observar o surgimento de uma banda em 815 cm⁻¹ para a fibra contendo TiO₂/g-C₃N₄. Isso pode indicar a incorporação do material nas fibras poliméricas, visto que, essa banda é evidenciada para o TiO₂/g-C₃N₄. Já para a reticulação com ácido cítrico, não foi possível identificar bandas características, pois possivelmente há uma sobreposição de bandas com as bandas dos polímeros [80].

Para avaliar se houve alteração na estabilidade térmica do material após a reticulação e a incorporação do semiconductor, foram realizadas análises termogravimétricas (TGA), como mostra a FIG. 5.15.

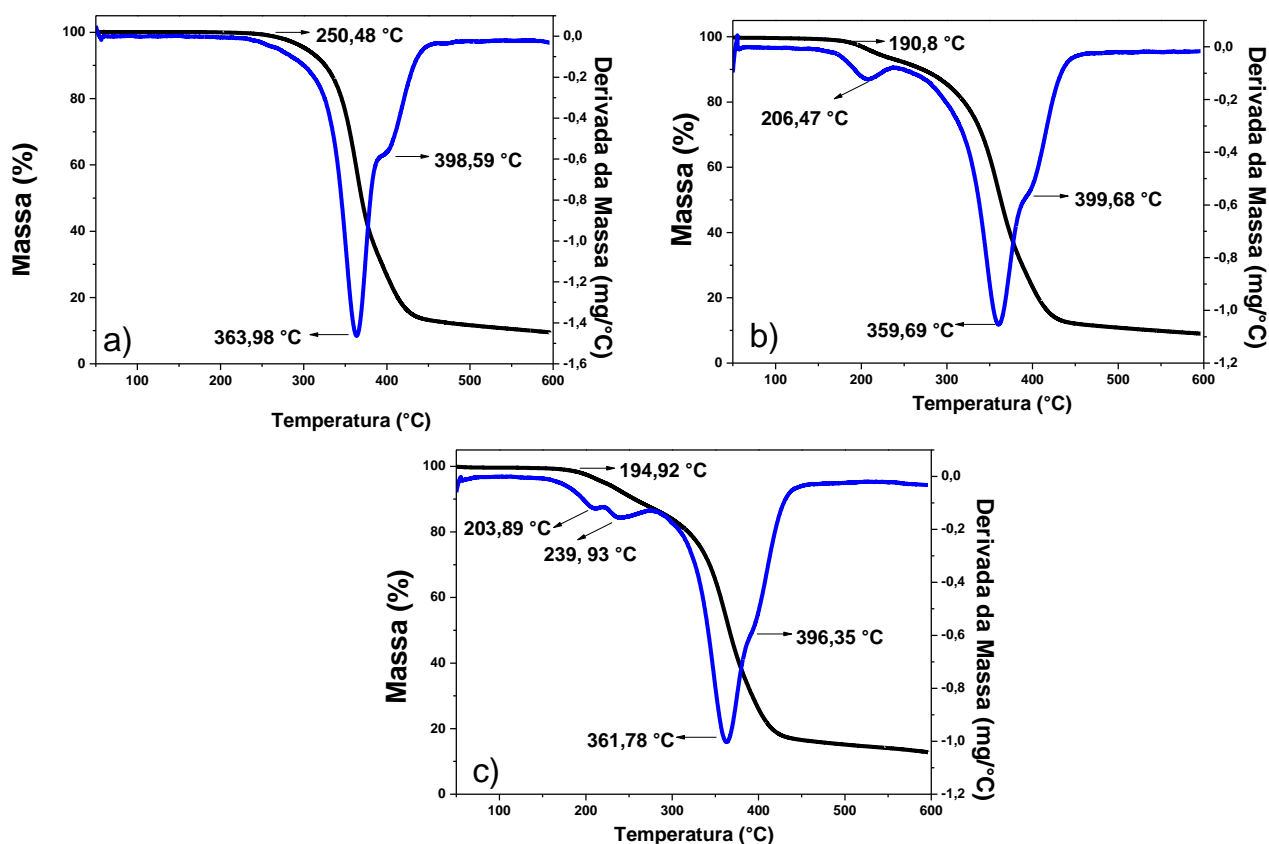


Figura 5.15: Curvas termogravimétricas (-) TGA e derivada das curvas de degradação (-) (DTGA) das fibras poliméricas de **a)** PBAT/AC c/ tratamento térmico; **b)** PBAT/AC/CA reticulada; **c)** PBAT/AC/CA c/ 5% de TiO₂/g-C₃N₄.

Pode-se observar que a perda de massa na fibra polimérica de PBAT/AC com tratamento térmico (FIG.5.15-a) ocorre em dois eventos térmicos definidos pela curva da derivada, sendo o primeiro evento (250,48 °C) referente a degradação térmica do polímero AC relacionado a perda do grupamento OH e o segundo evento (363,98 °C) a degradação do polímero PBAT relacionado as reações em cadeia para a formação de subprodutos [89,90]. Já para a fibra reticulada com ácido cítrico (FIG.5.15-b), observa-se três eventos térmicos de degradação, sendo o primeiro (190,80 °C) referente ao ácido cítrico, o segundo (206,47 °C) referente ao polímero AC e o terceiro (359,69 °C) referente ao polímero PBAT [91,92].

E para a fibra incorporada com TiO₂/g-C₃N₄ (FIG.5.15-c) nota-se quatro eventos térmicos de degradação, sendo o primeiro (194,92 °C) referente ao ácido cítrico, o segundo (203,89 °C) referente ao polímero AC, o terceiro (239,93 °C) referente a uma

possível interação do $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ com o ácido cítrico causando a modificação do evento de degradação do ácido e o quarto evento ($361,78\text{ }^\circ\text{C}$) referente a degradação do polímero PBAT [93]. Esses resultados podem evidenciar a interação do $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ com os polímeros, corroborando com a análise de FTIR.

Além disso, pode-se notar que a reticulação da fibra polimérica com ácido cítrico diminuiu $\approx 45\text{ }^\circ\text{C}$ a temperatura de degradação inicial do polímero AC. Já para o polímero PBAT, não houve grandes alterações no início de sua degradação. Isso ocorre devido possivelmente o ácido cítrico interagir e reticular preferencialmente o AC devido a presença de grupamentos OH em sua cadeia polimérica [21].

Além das propriedades térmicas do material, também foi possível avaliar suas propriedades mecânicas a partir das análises mecânicas. As curvas tensão-deformação estão apresentadas na FIG.5.16 e os valores de resistência a tração, alongamento e módulo de elasticidade estão expressos na TAB. 5.3.

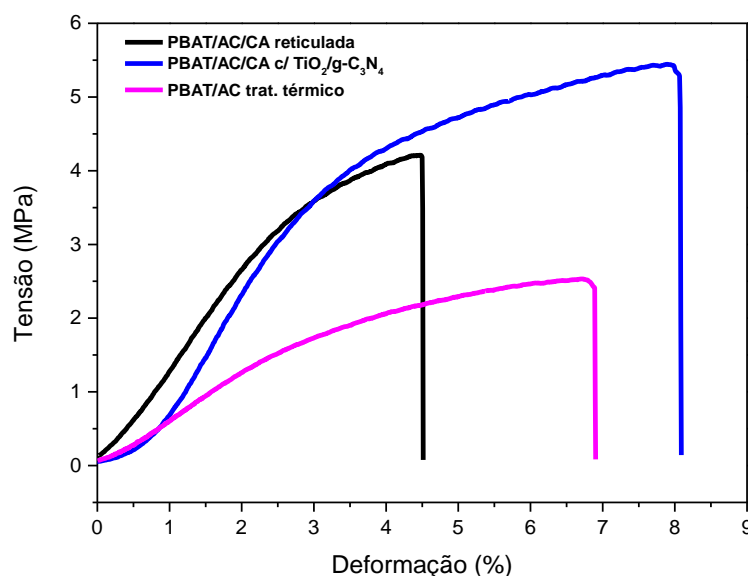


Figura 5.16: Curvas de tensão-deformação para as fibras poliméricas de PBAT/AC c/ tratamento térmico; PBAT/AC/CA reticulada; PBAT/AC/CA c/ 5% de $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$.

Tabela 5.3: Valores de tensão de ruptura, alongamento e módulo de Young para as fibras poliméricas.

Amostra	Tensão de ruptura σ (MPa)	Alongamento (ϵ)	Módulo de Young (MPa)
PBAT/AC c/ trat. Térmico	$2,39 \pm 0,19$	$6,56 \pm 0,48$	$0,65 \pm 0,03$
PBAT/AC/CA reticulada	$4,26 \pm 0,07$	$4,19 \pm 0,45$	$1,63 \pm 0,21$
PBAT/AC/CA c/ $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$	$5,21 \pm 0,32$	$7,46 \pm 0,87$	$1,62 \pm 0,08$

Analisando os resultados, pode-se observar que a reticulação da fibra polimérica com ácido cítrico (PBAT/AC/CA) aumentou a tensão de ruptura e o módulo de elasticidade do material, assim como diminuiu seu alongamento. Isso pode estar diretamente relacionado as ligações covalentes cruzadas inter e intracadeias dos grupos ésteres formados entre a cadeia polimérica e o agente reticulante. Esses resultados podem indicar que a reticulação tornou a fibra mais rígida, menos flexível e mais empacotada [21,94].

Além disso, nota-se que a incorporação de $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ aumentou a tensão de ruptura, o alongamento e o módulo de elasticidade da fibra polimérica. Isso se deve ao fato do semicondutor possivelmente interagir com as fibras poliméricas via ligação de hidrogênio entre os grupos OH da cadeia polimérica e os átomos de N do $\text{g-C}_3\text{N}_4$ e átomos de O do TiO_2 . Sendo assim, a incorporação de $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ proporcionou uma melhora nas propriedades mecânicas da fibra polimérica, tornando-a mais rígida, resistente e flexível, o que corrobora com as imagens de MEV que mostram que as fibras após a incorporação ficaram mais achatadas [95,96].

Além das propriedades mecânicas, foram realizadas análises de ângulo de contato para verificar a molhabilidade das fibras após a reticulação e a incorporação do $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$. As imagens desta análise estão apresentadas na FIG. 5.17.



Figura 5.17: Imagens de ângulo de contato para as fibras poliméricas de PBAT/AC c/ tratamento térmico; PBAT/AC/CA reticulada; PBAT/AC/CA c/ 5% de $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$.

A partir das medidas de ângulo de contato, pode-se classificar a superfície da fibra polimérica de acordo com o ângulo formado entre a gota. Sendo que para $\theta \approx 0^\circ$ a superfície pode ser classificada como superhidrofílica, para $\theta < 90^\circ$ hidrofílica e para $\theta > 90^\circ$ hidrofóbica [97]. Diante disto, foi possível observar que após a reticulação e a incorporação com $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$, as fibras poliméricas apresentaram alteração na sua

molhabilidade. Isso pode ser evidenciado a partir dos ângulos obtidos, sendo para a fibra polimérica de PBAT/AC com tratamento térmico o ângulo foi de $104,77^{\circ} \pm 1,66$ e para as fibras de PBAT/AC/CA reticulada e de PBAT/AC/CA com $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ foi de 0° . Isso pode indicar que a fibra polimérica antes da reticulação possui caráter hidrofóbico e, após a reticulação com o ácido cítrico torna-se superhidrofílica devido a maior presença de grupos hidroxilas provenientes do ácido. Esses resultados demonstram que a reticulação pode facilitar o contato da fibra polimérica com a solução de PCT favorecendo a degradação fotocatalítica.

6 - CONCLUSÃO

A partir da técnica da eletrofiação foi possível obter fibras poliméricas de PBAT/AC incorporadas com os semicondutores $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ com capacidade fotocatalítica para degradar o fármaco Paracetamol. A síntese do $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ mostrou-se mais efetiva do que apenas o TiO_2 puro e sua incorporação na fibra polimérica degradou cerca de 85% o fármaco em pH 9,0 seguindo o modelo cinético de pseudo-primeira ordem. A análise dos produtos de degradação do Paracetamol demonstrou que o processo fotocatalítico está sendo eficaz e possivelmente transformando o fármaco em subprodutos de menor toxicidade. Os ciclos de degradação realizados com a fibra polimérica demonstraram que a fibra pode ser reutilizada por mais de 3 vezes, tornando o processo vantajoso.

As caracterizações das fibras poliméricas evidenciaram que a reticulação com ácido cítrico foi eficiente melhorando a estabilidade das fibras em água e tornando-a mais resistente a irradiação da luz UV-B/UV-A/visível. Além disso, a reticulação e a incorporação dos semicondutores melhorou as propriedades mecânicas e tornou a fibra polimérica mais hidrofílica, tornando-a promissora para utilização em processos fotocatalíticos.

Esses resultados demonstram que a fibra polimérica de PBAT/AC reticulada com ácido cítrico e incorporada com $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ pode ser aplicada em tratamentos de efluentes para a degradação do fármaco Paracetamol.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Awofiranye OS, Modise SJ, Naidoo EB. Overview of polymer–TiO₂ catalyst for aqueous degradation of pharmaceuticals in heterogeneous photocatalytic process [Internet]. Vol. 22, Journal of Nanoparticle Research. Springer; 2020. p. 1–24.
- [2] Parolini M. Toxicity of the Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs (NSAIDs) acetylsalicylic acid, paracetamol, diclofenac, ibuprofen and naproxen towards freshwater invertebrates: A review. *Sci Total Environ* 740:140043.
- [3] Kaur A, Umar A, Kansal SK. Heterogeneous photocatalytic studies of analgesic and non-steroidal anti-inflammatory drugs. *Appl Catal A Gen.* 2016 Jan 25;510:134–55.
- [4] Jallouli N, Elghniji K, Trabelsi H, Ksibi M. Photocatalytic degradation of paracetamol on TiO₂ nanoparticles and TiO₂/cellulosic fiber under UV and sunlight irradiation. *Arab J Chem.* 2017 May 1;10:S3640–5.
- [5] Thi VHT, Lee BK. Effective photocatalytic degradation of paracetamol using La-doped ZnO photocatalyst under visible light irradiation. *Mater Res Bull.* 2017 Dec 1;96:171–82.
- [6] Kaur A, Umar A, Kansal SK. Sunlight-driven photocatalytic degradation of non-steroidal anti-inflammatory drug based on TiO₂ quantum dots. *J Colloid Interface Sci.* 2015 Dec 1;459:257–63.
- [7] Melo SAS, Trovó AG, Bautitz IR, Nogueira RFP. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados [Internet]. Vol. 32, Química Nova. SBQ; 2009. p. 188–97.
- [8] da Silva WL, Lansarin MA, Livotto PR, dos Santos JHZ. Photocatalytic degradation of drugs by supported titania-based catalysts produced from petrochemical plant residue. *Powder Technol.* 2015 Jul 1;279:166–72.
- [9] Rafatullah M, Sulaiman O, Hashim R, Ahmad A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *J Hazard Mater;* 177(1–3):70–80.
- [10] Khalaf S, Shogeir JH, Lelario F, Bufo SA, Karaman R, Scrano L. TiO₂ and Active Coated Glass Photodegradation of Ibuprofen. *Catalysts;* 10(5):560.
- [11] Fioreze M, Pereira Dos Santos E, Schmachtenberg N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. *Rev Eletronica em Gestão, Educ e Tecnol Ambient.* 201418(1):79–91.
- [12] Mishra N, Reddy R, Kuila A, Rani A, Nawaz A, Pichiah S. A Review on Advanced Oxidation Processes for Effective Water Treatment. *Curr World Environ* 12(3):469–89.
- [13] Karthikeyan C, Arunachalam P, Ramachandran K, Al-Mayouf AM, Karuppuchamy S. Recent advances in semiconductor metal oxides with enhanced methods for solar photocatalytic applications. *J Alloys Compd.* 2020 Jul 5;828:154281.
- [14] Rajaraman TS, Parikh SP, Gandhi VG. Black TiO₂: A review of its properties and conflicting trends. Vol. 389, *Chemical Engineering Journal.* Elsevier B.V.; 2020. p. 123918.

- [15] Sheikh FA, Appiah-Ntiamoah R, Zargar MA, Chandradass J, Chung WJ, Kim H. Photocatalytic properties of Fe₂O₃-modified rutile TiO₂ nanofibers formed by electrospinning technique. *Mater Chem Phys*. 2016;172:62–8.
- [16] John P, Johari K, Gnanasundaram N, Appusamy A, Thanabalan M. Enhanced photocatalytic performance of visible light driven TiO₂/g-C₃N₄ for degradation of diclofenac in aqueous solution. *Environ Technol Innov*. 2021 May 1;22:101412.
- [17] Chong MN, Jin B, Chow CW, São C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Res* 44(10):2997–3027.
- [18] Zhang H, Quan X, Chen S, Zhao H, Zhao Y. Fabrication of photocatalytic membrane and evaluation its efficiency in removal of organic pollutants from water. *Sep Purif Technol*. 2006;50(2):147–55.
- [19] Soares RMD, Siqueira NM, Prabhakaram MP, Ramakrishna S. Electrospinning and electrospray of bio-based and natural polymers for biomaterials development. *Mater Sci Eng C* ;92:969–82.
- [20] Vega-Cázarez CA, Sánchez-Machado DI, López-Cervantes J. Overview of Electrospun Chitosan Nanofiber Composites for Wound Dressings. In: *Chitin-Chitosan - Myriad Functionalities in Science and Technology* p. 157–81.
- [21] Ertas Y, Uyar T. Fabrication of cellulose acetate/polybenzoxazine cross-linked electrospun nanofibrous membrane for water treatment. *Carbohydr Polym*. 2017 Dec 1;177:378–87.
- [22] Freitas L de AA, Radis-Baptista G. Pharmaceutical Pollution and Disposal of Expired, Unused, and Unwanted Medicines in the Brazilian Context. *J Xenobiotics* 2021, Vol 11, Pages 61-76;11(2):61–76.
- [23] GUIA 2020 INTERFARMA [Internet]. Associação da Indústria Farmacêutica de Pesquisa. 2020 [cited 2021 Nov 3]. Available from: https://www.interfarma.org.br/app/uploads/2020/12/2020_VD_JAN.pdf
- [24] Lee WJ, Goh PS, Lau WJ, Ismail AF. Removal of Pharmaceutical Contaminants from Aqueous Medium: A State-of-the-Art Review Based on Paracetamol. *Arab J Sci Eng*;45(9):7109–35.
- [25] Consumo de remédios cresce na pandemia - HOSPITAIS BRASIL [Internet]. [cited 2021 Nov 2]. Available from: <https://portalhospitaisbrasil.com.br/consumo-de-remedios-cresce-na-pandemia/>
- [26] Bengtsson-Palme J, Larsson DGJ. Concentrations of antibiotics predicted to select for resistant bacteria: Proposed limits for environmental regulation. *Environ Int*. 2016 Jan 1;86:140–9.
- [27] Agunbiade FO, Moodley B. Occurrence and distribution pattern of acidic pharmaceuticals in surface water, wastewater, and sediment of the Msunduzi River, Kwazulu-Natal, South Africa. *Environ Toxicol Chem*;35(1):36–46.
- [28] Brodin T, Piovano S, Fick J, Klaminder J, Heynen M, Jonsson M. Ecological effects

- of pharmaceuticals in aquatic systems—impacts through behavioural alterations. *Philos Trans R Soc B Biol Sci*;369(1656).
- [29] aus der Beek T, Weber FA, Bergmann A, Hickmann S, Ebert I, Hein A, et al. Pharmaceuticals in the environment—Global occurrences and perspectives. *Environ Toxicol Chem*;35(4):823–35.
- [30] Mendes RT, Pereira Stanczyk C, Sordi R, Otuki MF, André F, Santos D, et al. Inibição seletiva da ciclo-oxigenase-2: riscos e benefícios. *Rev Bras Reum*. 2012;52(5):767–82.
- [31] Mestre AS, Bexiga AS, Proença M, Andrade M, Pinto ML, Matos I, et al. Activated carbons from sisal waste by chemical activation with K_2CO_3 : Kinetics of paracetamol and ibuprofen removal from aqueous solution. *Bioresour Technol*. 2011 Sep 1;102(17):8253–60.
- [32] Heloisa J, Américo P, Minillo A, Carvalho SL De. detecção do analgésico paracetamol no córrego da onça , Três Lagoas - MS. *Fórum Ambient da Alta Paul*. 2012;8(12):38–47.
- [33] Antunes SC, Freitas R, Figueira E, Gonçalves F, Nunes B. Biochemical effects of acetaminophen in aquatic species: Edible clams *Venerupis decussata* and *Venerupis philippinarum*. *Environ Sci Pollut Res* 20(9):6658–66.
- [34] Damasceno de Oliveira LL, Nunes B, Antunes SC, Campitelli-Ramos R, Rocha O. Acute and Chronic Effects of Three Pharmaceutical Drugs on the Tropical Freshwater Cladoceran *Ceriodaphnia silvestrii*. *Water Air Soil Pollut*; 229(4):1–18.
- [35] Sanches Freire R, Pelegrini R, Kubota LT, Durán N, Peralta-Zamora P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. *Quim Nova*. 2000;23(4):504–11.
- [36] HM. A. Efeito do tratamento físico, químico e biológico na remoção de cinco produtos farmacêuticos de águas residuais domésticas em reatores em escala de laboratório e um plano em escala real. University of Newcastle Upon Tyne; 2014
- [37] View of a review on comparative study between the physicochemical and biological processes for paracetamol degradation | *Universal Journal of Pharmaceutical Research* Available from: <http://ujpr.org/index.php/journal/article/view/43/223>
- [38] Wu S, Zhang L, Chen J. Paracetamol in the environment and its degradation by microorganisms. *Appl Microbiol Biotechnol* ;96(4):875–84.
- [39] Misal SA, Lingojar DP, Shinde RM, Gawai KR. Purification and characterization of azoreductase from alkaliphilic strain *Bacillus badius*. *Process Biochem*. 2011;46(6):1264–9.
- [40] Rana RS, Singh P, Kandari V, Singh R, Dobhal R, Gupta S. A review on characterization and bioremediation of pharmaceutical industries' wastewater: an Indian perspective. *Appl Water Sci* 7(1):1–12.
- [41] Yu JT, Bouwer EJ, Coelhan M, Yu JT, Bouwer EJ, Coelhan M. Occurrence and biodegradability studies of selected pharmaceuticals and personal care products in

- sewage effluent. *Agric Water Manag*;86(1–2):72–80.
- [42] Weirong S, Hong C, Xiaona W. Anaerobic biodegradation of acetaminophen by sludge enriched with Humic-reducing microorganism. *Env Pollut Control*. 2007;
- [43]. Fioreze M, Santos EP dos, Schmachtenberg N. Processos Oxidativos Avançados: Fundamentos E Aplicação Ambiental. *Rev Eletrônica em Gestão, Educ e Tecnol Ambient*. 2014;18(1):79–91.
- [44] Franscisco Teran. Aplicação de fotocatalise heterogênea e homogênea para a remoção de cor em efluentes provenientes de indústria de processamento de couro. *Rev Monogr Ambient* 14(3):3316–25.
- [45] Mourão HAJL, De Mendonça VR, Malagutti AR, Ribeiro C. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. *Quim Nov*. 32(8):2181–90.
- [46] Soares GB. Estudos sobre fotodegradação de poluentes catalisada por semicondutores: Avaliação do papel do dopante nitrogênio na atividade de TiO₂. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS; 2013.
- [47] Karthikeyan C, Arunachalam P, Ramachandran K, Al-Mayouf AM, Karuppuchamy S. Recent advances in semiconductor metal oxides with enhanced methods for solar photocatalytic applications. Vol. 828, *Journal of Alloys and Compounds*. Elsevier Ltd; 2020. p. 154281.
- [48] He T, Zhou Z, Xu W, Cao Y, Shi Z, Pan WP. Visible-light photocatalytic activity of semiconductor composites supported by electrospun fiber. *Compos Sci Technol*. 2010 Sep 30;70(10):1469–75.
- [49] Machado WA. Caracterização e avaliação da atividade fotocatalítica de catalisadores baseados no TiO₂, sintetizados mediante hidrólise em uma mistura de solventes [Internet]. Universidade Federal de Uberlândia; 2016.
- [50] Shan AY, Ghazi TIM, Rashid SA. Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review. *Appl Catal A Gen*. 2010 Dec 1;389(1–2):1–8.
- [51] SANTOS LM DOS. Síntese e caracterização de TiO₂ com modificações superficiais para aplicação em fotocatalise heterogênea Síntese e caracterização de TiO₂ com modificações superficiais para aplicação em fotocatalise heterogênea. 2017.
- [52] Marques FC, Stumbo B E AM, Canela MC. Estratégias e materiais utilizados em fotocatalise heterogênea para geração de hidrogênio através da fotólise da água. *Quim Nov*. 2017:561–71.
- [53] Zhu J, Xiao P, Li H, Carabineiro SAC. Graphitic Carbon Nitride: Synthesis, Properties, and Applications in Catalysis. *ACS Appl Mater Interfaces*;6(19):16449–65.
- [54] Liao G, Li C, Li X, Fang B. Emerging polymeric carbon nitride Z-scheme systems for photocatalysis. *Cell Reports Phys Sci*. 2021 Mar 24;2(3):100355.
- [55] Zhang Y, Pan Q, Chai G, Liang M, Dong G, Zhang Q, et al. Synthesis and

- luminescence mechanism of multicolor-emitting g-C₃N₄ nanopowders by low temperature thermal condensation of melamine. *Sci Reports*;3(1):1–8.
- [56] Liu J, Wang H, Antonietti M. Graphitic carbon nitride “reloaded”: emerging applications beyond (photo)catalysis. *Chem Soc Rev*;45(8):2308–26.
- [57] Li G, Nie X, Chen J, Jiang Q, An T, Wong PK, et al. Enhanced visible-light-driven photocatalytic inactivation of *Escherichia coli* using g-C₃N₄/TiO₂ hybrid photocatalyst synthesized using a hydrothermal-calcination approach. *Water Res.* 2015 Dec 1;86:17–24.
- [58] Jo WK, Natarajan TS. Influence of TiO₂ morphology on the photocatalytic efficiency of direct Z-scheme g-C₃N₄/TiO₂ photocatalysts for isoniazid degradation. *Chem Eng J.* 2015 Dec 1;281:549–65.
- [59] John P, Johari K, Gnanasundaram N. Environmental Technology & Innovation Enhanced photocatalytic performance of visible light driven TiO₂/g-C₃N₄ for degradation of diclofenac in aqueous solution. *Environ Technol Innov*;22:101412.
- [60] Zhou D, Chen Z, Yang Q, Dong X, Zhang J, Qin L. In-situ construction of all-solid-state Z-scheme g-C₃N₄/TiO₂ nanotube arrays photocatalyst with enhanced visible-light-induced properties. *Sol Energy Mater Sol Cells.* 2016 Dec 1;157:399–405.
- [61] Liao W, Murugananthan M, Zhang Y. Synthesis of Z-scheme g-C₃N₄/TiO₂ material: an efficient visible light photoelectrocatalyst for degradation of phenol. *Phys Chem Chem Phys*;17(14):8877–84.
- [62] Yu J, Wang S, Low J, Xiao W. Enhanced photocatalytic performance of direct Z-scheme g-C₃N₄/TiO₂ photocatalysts for the decomposition of formaldehyde in air. *Phys Chem Chem Phys*;15(39):16883–90.
- [63] Fabiyi ME, Skelton RL. Photocatalytic mineralisation of methylene blue using buoyant TiO-coated polystyrene beads. *J Photochem Photobiol A Chem.* 2000 Mar 20;132(1–2):121–8.
- [64] Wang X, Ding B, Li B. Biomimetic electrospun nanofibrous structures for tissue engineering. *Mater Today*;16(6):229–41.
- [65] Costa RGF, De Oliveira JE, De Paula GF, De Picciani PHS, De Medeiros ES, Ribeiro C, et al. Eletrofição de polímeros em solução. Parte I: Fundamentação teórica. Vol. 22, Polímeros. ABPol; 2012. p. 170–7.
- [66] Mercante LA, Andre RS, Macedo JB, Pavinatto A, Correa DS. Nanofibras eletrofiadas e suas aplicações: avanços na última década. *Quim Nov* ;44(6):717–36.
- [67] Santos ER dos;, Tavares FA, Paris EC. Avaliação e imobilização de diferentes fontes de SiO₂ nanoparticulada para adsorção de fármacos [Internet]. São Carlos; 2017.
- [68] Zhang D, Jin XZ, Huang T, Zhang N, Qi XD, Yang JH, et al. Electrospun Fibrous Membranes with Dual-Scaled Porous Structure: Super Hydrophobicity, Super Lipophilicity, Excellent Water Adhesion, and Anti-Icing for Highly Efficient Oil Adsorption/Separation. *ACS Appl Mater Interfaces*;11(5):5073–83.

- [69] Zhu N, Che X. Biofabrication of Tissue Scaffolds. In: *Advances in Biomaterials Science and Biomedical Applications* [Internet]. InTech; 2013 [cited 2019 Sep 5].
- [70] Vega-Cázarez CA, Sánchez-Machado DI, López-Cervantes J. Overview of Electrospun Chitosan Nanofiber Overview of Electrospun Chitosan Nanofiber Composites for Wound Dressings. *IntechOpen* 2012;38.
- [71] Pagno V, Módenes AN, Dragunski DC, Fiorentin-Ferrari LD, Caetano J, Guellis C, et al. Heat treatment of polymeric PBAT/PCL membranes containing activated carbon from Brazil nutshell biomass obtained by electrospinning and applied in drug removal. *J Environ Chem Eng.* 2020 Oct 1;8(5):104159.
- [72] Zehetmeyer G, Meira SMM, Scheibel JM, De Oliveira RVB, Brandelli A, Soares RMD. Influence of melt processing on biodegradable nisin-PBAT films intended for active food packaging applications. *J Appl Polym Sci.* 2016;133(13):1–10.
- [73] Angel N, Guo L, Yan F, Wang H, Kong L. Effect of processing parameters on the electrospinning of cellulose acetate studied by response surface methodology. *J Agric Food Res.* 2020 Dec 1;2:100015.
- [74] Breitenbach GL, Rosenberger MG, Rosenberger AG, Caetano J, Pellá MCG, Scheidt DT, et al. Antimicrobial Activity of Polymeric Microfibers Containing Coix Lacryma-Jobi Extract. *Macromol Res* 2020; 28(9):869–76.
- [75] Salama A, Mohamed A, Aboamera NM, Osman TA, Khattab A. Photocatalytic degradation of organic dyes using composite nanofibers under UV irradiation. *Appl Nanosci* ;8(1–2):155–61.
- [76] Song Z, Hou Y, Zhang J, Jin M, Schrijver CJ, Cheung MCM, et al. Polyvinylpyrrolidone/cellulose acetate nanofibers synthesized using electrospinning method and their characteristics. *Mater Res Express*;6(6):064002.
- [77] Giannakopoulou T, Papailias I, Todorova N, Boukos N, Liu Y, Yu J, et al. Tailoring the energy band gap and edges' potentials of g-C₃N₄/TiO₂ composite photocatalysts for NO_x removal. *Chem Eng J.* 2017 Feb 15;310:571–80.
- [78] Tang Q, Meng X, Wang Z, Zhou J, Tang H. One-step electrospinning synthesis of TiO₂/g-C₃N₄ nanofibers with enhanced photocatalytic properties. *Appl Surf Sci.* 2018 Feb 1;430:253–62.
- [79] Wang P, Guo X, Rao L, Wang C, Guo Y, Zhang L. A weak-light-responsive T TiO₂/g-C₃N₄ composite film: photocatalytic activity under low-intensity light irradiation. *Environ Sci Pollut Res*;25(20):20206–16.
- [80] Zhang D, Xu W, Cai J, Cheng SY, Ding WP. Citric acid-incorporated cellulose nanofibrous mats as food materials-based biosorbent for removal of hexavalent chromium from aqueous solutions. *Int J Biol Macromol.* 2020 Apr 15;149:459–66.
- [81] Bejarano-Pérez NJ, Suárez-Herrera MF. Sonophotocatalytic degradation of congo red and methyl orange in the presence of TiO₂ as a catalyst. *Ultrason Sonochem.* 2007 Jul 1;14(5):589–95.

- [82] Borràs-Ferrís J, Sánchez-Tovar R, Blasco-Tamarit E, Muñoz-Portero MJ, Fernández-Domene RM, García-Antón J. TiO₂ Nanostructures for Photoelectrocatalytic Degradation of Acetaminophen. *Nanomater* 2019, Vol 9, Page 583;9(4):583.
- [83] Moctezuma E, Leyva E, Aguilar CA, Luna RA, Montalvo C. Photocatalytic degradation of paracetamol: Intermediates and total reaction mechanism. *J Hazard Mater.* 2012 Dec 1;243:130–8.
- [84] Yang L, Yu LE, Ray MB. Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO₂ photocatalysis. *Water Res.* 2008 Jul 1;42(13):3480–8.
- [85] Du X, Bai X, Xu L, Yang L, Jin P. Visible-light activation of persulfate by TiO₂/g-C₃N₄ photocatalyst toward efficient degradation of micropollutants. *Chem Eng J.* 2020 Mar 15;384:123245.
- [86] Salihu G, Goswami P, Russell S. Hybrid electrospun nonwovens from chitosan/cellulose acetate. *Cellulose.* 2012;19(3):739–49.
- [87] Vallejos ME, Peresin MS, Rojas OJ. All-Cellulose Composite Fibers Obtained by Electrospinning Dispersions of Cellulose Acetate and Cellulose Nanocrystals. *J Polym Environ.* 2012;20(4):1075–83.
- [88] Amorin NSQS, Rosa G, Alves JF, Gonçalves SPC, Franchetti SMM, Fachine GJM. Study of thermodegradation and thermostabilization of poly(lactide acid) using subsequent extrusion cycles. *J Appl Polym Sci* 131(6).
- [89] Barud HS, De Araújo Júnior AM, De Assunção RMN, Meireles CS, Cerqueira DA, Rodrigues Filho G, et al. Thermal characterization of cellulose acetate produced from homogeneous acetylation of bacterial cellulose.
- [90] Weng YX, Jin YJ, Meng QY, Wang L, Zhang M, Wang YZ. Biodegradation behavior of poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), poly(lactic acid) (PLA), and their blend under soil conditions. *Polym Test.* 2013;32(5):918–26.
- [91] Mahmood K, Kamilah H, Sudesh K, Karim AA, Ariffin F. Study of electrospun fish gelatin nanofilms from benign organic acids as solvents. *Food Packag Shelf Life.* 2019 Mar 1;19:66–75.
- [92] Zhang D, Xu W, Cai J, Cheng SY, Ding WP. Citric acid-incorporated cellulose nanofibrous mats as food materials-based biosorbent for removal of hexavalent chromium from aqueous solutions. *Int J Biol Macromol* 2020;149:459–66.
- [93] Wang Y, Yu J, Peng W, Tian J, Yang C. Novel multilayer TiO₂ heterojunction decorated by low g-C₃N₄ content and its enhanced photocatalytic activity under UV, visible and solar light irradiation. *Sci Reports*; 9(1):1–14.
- [94] Wen L, Liang Y, Lin Z, Xie D, Zheng Z, Xu C, et al. Design of multifunctional food packaging films based on carboxymethyl chitosan/polyvinyl alcohol crosslinked network by using citric acid as crosslinker. *Polymer (Guildf).* 2021 Sep 16;230.
- [95] Zhang Q, Du Q, Zhao Y, Chen F, Wang Z, Zhang Y, et al. Graphene oxide-modified electrospun polyvinyl alcohol nanofibrous scaffolds with potential as skin wound dressings. *RSC Adv*; 7(46):28826–36.

- [96] Song J, Wu X, Zhang M, Liu C, Yu J, Sun G, et al. Highly flexible, core-shell heterostructured, and visible-light-driven titania-based nanofibrous membranes for antibiotic removal and E. coli inactivation. *Chem Eng J*. 2020 Jan 1;379:122269.
- [97] Kota AK, Kwon G, Tuteja A. The design and applications of superomniphobic surfaces. *NPG Asia Mater*. 2014;6(6):1–16.