

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO OBTIDAS POR CALCINAÇÃO DE NANOFIOS ELETROFIADOS¹
SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ZnO NANOPARTICLES OBTAINED BY CALCINATION OF ELECTROSPINNING NANOFIBERS

Alessandra Eugênio Carli da Silva², Maurício Ferreira Rosa³ e Douglas Cardoso Dragunski⁴

RESUMO

Neste trabalho foram obtidas partículas de ZnO em escala nanométrica por meio da calcinação de nanofios produzidos pelo processo de eletrofiação de uma solução de PBAT/Zn(II). A caracterização do material sintetizado foi realizada por Microscopia Óptica, Difração de Raios-X (DRX), Análise Térmogravimétrica (ATG), Calorimetria Exploratória Diferencial (CDE), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrofotometria UV-vis. A partir dos resultados obtidos foi possível concluir que a distância entre a agulha e o coletor e também o potencial elétrico aplicado durante o processo de eletrofiação da solução contendo PBAT/Zn(II) influenciaram na obtenção de fios com diâmetros menores e que a partir destas fibras foi possível obter partículas de ZnO com diâmetro médio de 46,69 nm, com fase cristalina característica e equivalente ao material comercial.

Palavras-chaves: eletrofiação; compostos nanoestruturados, contaminantes emergentes, fotocatalise.

ABSTRACT

In this work, ZnO particles in nanometric scale were obtained by calcinating nanowires produced by the electrospinning process of a PBAT / Zn(II) solution. The characterization of the synthesized material was performed by Optical Microscopy, X-Ray Diffraction (XRD), Thermogravimetric Analysis (TGA), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Scanning Electron Microscopy (SEM) and UV-vis Spectrophotometry. From the results obtained, it was possible to conclude that the distance between the needle and the collector, and also the electrical potential applied during the electrospinning process of the solution containing PBAT / Zn(II) influenced the production of wires with smaller diameters. From these fibers it was possible to obtain ZnO particles with an average diameter of 46.69 nm, with a characteristic crystalline phase and equivalent to commercial material.

Keywords: *electronspinning; nanostructured compounds, emerging contaminants, photocatalysis.*

¹ Dissertação em Ciências Ambientais, PPG em Ciências Ambientais, UNIOESTE, Toledo-PR.

² Mestranda em Ciências Ambientais - UNIOESTE - Toledo-PR. E-mail: ale_carli@hotmail.com

³ Orientador - PPG em Ciências Ambientais, UNIOESTE - Toledo-PR. E-mail: mauricio_rosa@ymail.com

⁴ Co-orientador - PPG em Ciências Ambientais, UNIOESTE - Toledo-PR. E-mail: dcdragunski@gmail.com

INTRODUÇÃO

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

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

Entretanto, o tratamento convencional utilizado nas estações de tratamento de esgoto (ETE) não é capaz de remover completamente alguns contaminantes orgânicos que podem causar sérios problemas ambientais e de saúde. (NAIDU & WONG, 2013; PEREIRA *et al.*, 2015).

Alguns desses contaminantes são designados como contaminantes emergentes (CE), e são definidos como qualquer composto químico presente em uma ampla variedade de produtos comerciais que, por não possuírem legislação regulatória própria, não são usualmente monitorados, mas que podem apresentar potencial risco a saúde humana e ao meio ambiente (FARRÉ *et al.*, 2008).

Os CEs geralmente incluem misturas complexas de nova geração de pesticidas, antibióticos, medicamentos prescritos ou não prescritos, produtos de cuidado pessoal, doméstico e industrial, compostos antimicrobianos, fragrâncias, drogas de abuso, surfactantes e retardadores de chama. (ALVAREZ; JONES-LEPP, 2010).

A presença destes poluentes no meio ambiente apresentam como risco potencial a disfunção no sistema endócrino e reprodutivo de seres humanos e animais, abortos espontâneos, distúrbios metabólicos, incidência de neoplasias malignas e indução de bactérias mais resistentes (SILVA; COLLINS, 2011).

Uma vez lançado no meio ambiente, os CE's estão sujeitos a processos que contribuem para a sua eliminação, como a biodegradação e degradação química ou fotoquímica (FARRÉ, 2008). Porém, mesmo não apresentando persistência, podem causar efeitos negativos devido a sua entrada contínua no meio ambiente, resultantes de processos industriais, descarte de produtos comerciais ou ainda por sua excreção na forma não metabolizada ou metabolizada, sendo lançados diretamente nos corpos hídricos ou na rede de esgoto.

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

Dentre os processos oxidativos avançados, a fotocatalise vem sendo amplamente estudada devido a sua eficiência na descontaminação ambiental, redução, degradação, remediação ou transformação de resíduos químicos poluentes, tratamento de efluentes e purificação de águas residuárias (MALATO *et al.*, 2016; REDDY *et al.*, 2019)

Basicamente, o mecanismo de atuação dos Processos Oxidativos Avançados (POA) consiste na formação de radicais hidroxila (*OH), altamente oxidantes, que podem reagir com uma série de classes de compostos orgânicos, possibilitando a completa mineralização ou a formação de compostos inócuos como CO₂ e H₂O.

Na literatura encontram-se vários relatos do emprego de óxidos metálicos semi-condutores como catalisadores na degradação de moléculas orgânicas por POA, sendo o dióxido de titânio (TiO₂) um dos catalisadores mais investigados para esta finalidade (ROBERT; MALATO, 2002; KHAN; MALIK, 2019). Entretanto há relatos na literatura da utilização de outros óxidos metálicos, e dentre estes o óxido de zinco (SHINDE *et al.*, 2011; KEZHEN *et al.*, 2017).

O óxido de zinco (ZnO) é um semicondutor intrínseco, e sua utilização varia desde sensores a processos fotocatalíticos. Esse semicondutor traz consigo vantagens no que se refere à abundância e baixo custo, com propriedades mecânicas como resistência e elasticidade apreciáveis (DIAS, 2015), e sua utilização como catalisador em POA vem cada vez mais recebendo atenção (LEE *et al.*, 2016).

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

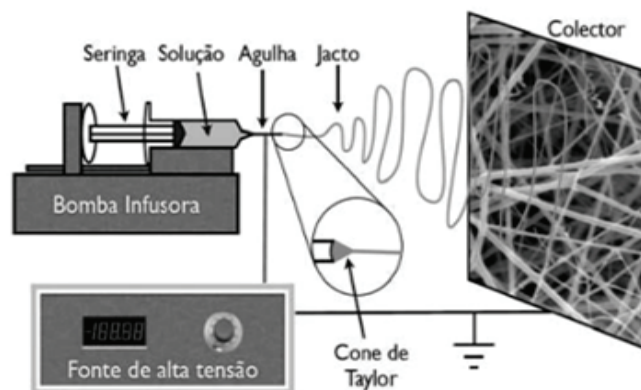
A eficiência na degradação fotocatalítica de fármacos utilizando ZnO nanoestruturado foi estudada por alguns pesquisadores. Akkari e colaboradores (2018) realizaram seu trabalho utilizando nanopartículas de ZnO em uma superfície de argila fibrosa, onde obtiveram uma taxa de degradação satisfatória com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

A técnica mais comum para a preparação de óxidos metálicos em escala nanométrica consiste basicamente na precipitação do hidróxido metálico, realizada pela alcalinização do meio que contém uma solução aquosa do íon metálico sob forte agitação (CHAKRABORTY *et al.*, 2012) ou pela presença de um agente dispersante para evitar a agregação das moléculas (KARUNAKARAN *et al.*, 2017) e posterior calcinação do hidróxido para a obtenção do óxido.

A eletrofiliação (Figura 1) consiste na aplicação de forças eletrostáticas e de arraste a uma solução polimérica para a formação de nanofibras. Um eletrodo conectado a uma fonte de alta tensão positiva (ou negativa) é inserido na solução polimérica contida em um tubo capilar, formando uma gota. Aumentando a tensão elétrica, a superfície da gota se alonga formando um cone (cone de Taylor). Quando a tensão superficial é rompida pela força eletrostática, um jato carregado da solução é eje-

tado. Durante a trajetória o solvente deste jato é evaporado e o polímero solidificado, formando uma membrana em um anteparo formado por uma placa metálica com aterramento (GUERRINI, 2006).

Figura 1 - Representação da montagem típica do sistema de eletrofiação.



Fonte: FRANCO; BORGES, 2010.

Por meio da técnica de eletrofiação é possível obter membranas com características morfológicas únicas, que dependem principalmente do polímero utilizado, do fluxo, da voltagem aplicada e da distância entre o capilar e o anteparo (ANDRADE, 2012).

Desta forma, este trabalho propõe a obtenção de ZnO nanoestruturado a partir da calcinação das fibras eletrofiadas de uma solução contendo íons Zn(II) e o biopolímero PBAT (Ecoflex[®]) como dispersante e caracterizar, tanto as fibras quanto o óxido obtido.

Uma alternativa proposta por este trabalho para a obtenção de óxidos metálicos nanoestruturados é a utilização da eletrofiação. Na eletrofiação obtém-se um filme polimérico orgânico contendo o íon metálico, e este filme é posteriormente calcinado para a obtenção do óxido.

EXPERIMENTAL

Reagentes utilizados para a síntese das nanofibras

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

Preparo da solução a ser eletrofiada

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

Resumidamente este procedimento consistiu na solubilização do polímero (Ecoflex) em 8,5 mL de clorofórmio (17% m/v), permanecendo sob agitação por 2 horas em um agitador magnético (Fisatom). Em seguida foi adicionado a esta solução 1,0 mL de DMF e 0,5 mL de uma solução alcoólica 0,8 g mL⁻¹ Zn(NO₃)₂ · 6 H₂O. Esta mistura permaneceu por mais 20 horas sob agitação para garantir a uniformidade. Todo procedimento foi realizado em frascos fechados para impedir a evaporação do solvente e manter sua concentração constante.

Processo de eletrofiação para a obtenção das nanofibras precursoras das nanopartículas de ZnO

O processo de eletrofiação foi realizado a temperatura ambiente (23 a 26 °C) e umidade variando de 26 a 30%.

A uma seringa de vidro com capacidade de 5 mL e 11 mm de diâmetro foram adicionados 5 mL da solução polimérica. Uma agulha de aço inoxidável foi utilizada como tubo capilar. O eletrodo foi conectado a uma fonte de alta tensão, e a fibra foi coletada em um anteparo. Tanto o potencial aplicado (em kV), quanto a distância (em cm) do anteparo até a ponta da agulha foram itens de otimização.

Planejamento Experimental e Análise Estatística

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

Tabela 1 - Condições operacionais utilizadas no experimento.

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

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

Caracterização das nanofibras e nanopartículas

As características morfológicas e os diâmetros das nanofibras eletrofiadas foram avaliados por microscópio óptico Olympus modelo CX-31 com câmera Olympus CS-30 acoplada, com ampliações de 100, 400 e 1000 vezes e com o auxílio do *software* analisador de imagens Quantikov, no qual foram realizadas 40 medidas das nanofibras e em seguida calculado o diâmetro médio de cada nanofibra.

A calcinação das fibras foi realizada em um forno do tipo mufla (QUIMIS) por 6 horas a 300°C, de acordo com a metodologia proposta por PARIDA e colaboradores (2006), de forma que o veículo polimérico e os solventes são completamente removidos, restando apenas as nanopartículas de ZnO.

As partículas de ZnO obtidas foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX) empregando-se um difratômetro Rigaku Mini Flex 600, com lâmpada de cobre (Cu) de 40 KV de potencial e 15 mA de corrente. Os dados cristalográficos obtidos foram comparados com os dados cristalográficos catalogados no *Inorganic Crystal Structure Database* para o ZnO, e também foi determinado o diâmetro médio dos cristalitos utilizando a equação de Scherrer (Equação 1) no plano (1 0 1) da estrutura hexagonal wurtzita em torno de $2\Theta = 36,22$ e $36,21^\circ$ respectivamente para o ZnO comercial (cZnO) e o ZnO sintetizado (sZnO) (BÜRQUER, 2011 *apud* PATTERSON, 1939).

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{Equação 1})$$

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

Foi realizada também a análise térmogravimétrica (ATG), empregando-se um calorímetro TGG da Mettler-Toledo, modelo Star system, com taxas de aquecimento e resfriamento de 20 K min⁻¹, na faixa de temperatura 30 a 800 °C..

As análises de DRX e ATG/CDE foram realizadas em parceria com o Laboratório de Análises Diferenciais de empresa Farmacêutica Prati-Donaduzzi.

A avaliação morfológica das partículas sintetizadas foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), empregando um microscópio FEI, modelo Quanta 250, operando a 15kV. As amostras foram metalizadas com ouro antes da observação em um equipamento de *sputtering* de ouro Baltec. Estas análises foram realizadas no Complexo de Centrais de Apoio a Pesquisa da Universidade Estadual de Maringá (COMCAP-UEM).

Para análises de espectroscopia UV-Vis foram preparadas duas soluções aquosas, uma contendo cZnO e outra o sZnO. As soluções foram submetidas à agitação em um ultrassom por 15 minutos

permitindo a dispersão das partículas. Em seguida, o espectro de absorção foi registrado utilizando um espectrofotometro Shimadzu UV-1800 com varredura na região do UV-Vis de 200 a 800 nm.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Resultados da Avaliação por Microscopia óptica

Por meio da análise das imagens das nanofibras de Zn(II)/PBAT eletrofiadas obtidas por microscopia óptica, foi possível avaliar estatisticamente a influência das variáveis distância e potencial no diâmetro dos nanofios.

Na Tabela 2 são apresentados os parâmetros estabelecidos pelo planejamento experimental, as imagens dos nanofios obtidos e os respectivos diâmetros médios para cada experimento. Estas imagens mostram nanofios com boa homegenidade e com pouca formação de *beads*, o que é um ponto positivo, pois a presença de *beads*, que são pontos onde ocorre acúmulo de solução eletrofiada evidenciam a ineficiência dos parâmetros na obtenção de nanofios. Este acúmulo possibilita a agregação dos íons Zn(II) e a consequente formação de agregados de ZnO após a calcinação da fibra com tamanhos maiores, o que acarreta menor eficiência no processo de obtenção de ZnO nanoestruturado.

Avaliação estatística

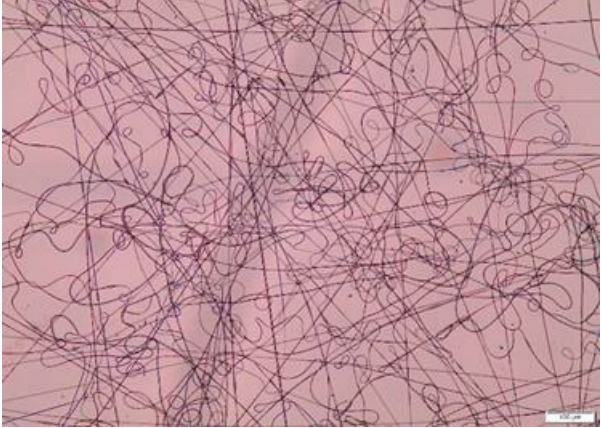



Inicialmente foram avaliadas as variáveis tensão e distância para o preparo das nanofibras Zn(II)/PBAT. De acordo com os resultados na Tabela 3 é possível observar que a variável tensão é significativa para o modelo, uma vez que o p-valor para o coeficiente é menor que $\alpha = 5\%$.

Na Tabela 4, são apresentadas as estimativas dos coeficientes relacionados as variáveis de entrada tensão e distância. Como pode ser observado, os coeficientes das variáveis são positivos e com isso, pode-se concluir que um aumento de tensão e distância resultam em um aumento no diâmetro da fibra. Avaliando o p-valor para cada um dos coeficientes ($\alpha < 5\%$) é possível observar que apenas a variável de entrada tensão, é significativa para o modelo.

As medidas descritivas da qualidade do ajuste são apresentadas na Tabela 5. O valor de R^2 ajustado (0,98) demonstra que 98% dos dados podem ser explicados pelo modelo de regressão ajustado.

De acordo com os resultados do tratamento estatístico, a solução teste para a obtenção das nanopartículas foi eletrofiada utilizando o fluxo de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$, tensão de 12 kV e distância de 12 cm.

Tabela 2 - Parâmetros variados (distância e tensão) e imagem das fibras obtidas em cada condição experimental.

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

Escala: 100 μm .

Tabela 3 - Análise de variância (ANOVA) dos fatores tensão e distância.

Fatores	G.L.	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	Estat. F	P-valor
Tensão (kV)	1	17290563	17290563	407,36	9,61.10 ⁻⁷
Distância (cm)	1	100828	100828	2,38	0,17
Resíduos	5	254672	42445		

Tabela 4 - Estimativa dos coeficientes relacionadas as variáveis de entrada.

Preditor	Efeitos	Estimativa	Desvio Padrão	Estat.t	P-valor
Tensão (kV)	136,10	68,05	10,51	6,47	6,55.10 ⁻⁴
Distância (cm)	32,40	16,20	10,51	1,54	0,17419

Tabela 5 - Medidas descritivas da qualidade do ajuste.

Desvio Padrão dos Resíduos	Graus de Liberdade	R ²	R ² Ajustado
206,02	6,00	0,99	0,98

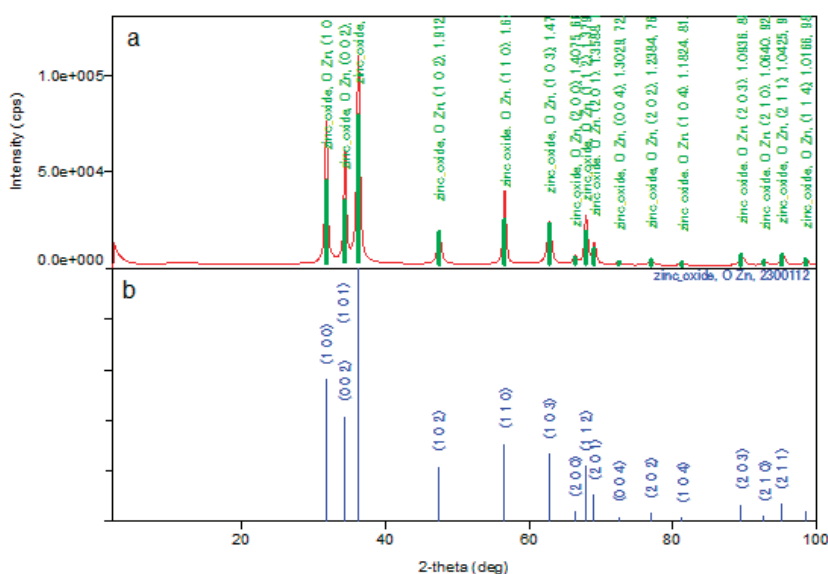
Resultados da Avaliação por DRX

A partir da análise de DRX, foi possível avaliar a estrutura cristalina e a pureza das nanopartículas obtidas a partir da sinterização dos nanofios de Zn(II)/PBAT. Os difratogramas obtidos na análise encontram-se na Figura 2.

Os picos característicos de uma fase cristalina hexagonal de wurtzita encontram-se na Tabela 6. Os picos localizados a 2 θ , de 31,74° a 66,31° correspondem ao plano de reflexão da estrutura de ZnO hexagonal e analisando a base de dados, observou-se que os picos obtidos no difratograma do sZnO, correspondem aos picos do cZnO, confirmando a identidade do produto obtido.

Como pode ser observado nas Figuras 2a e 2b, houve alteração na intensidade e na largura dos picos comparando os difratogramas, o que indica a diminuição do cristalito (COSTA, 2007).

Figura 2 - Difratograma da amostra de sZnO (a) comparado com a base de dados (b).

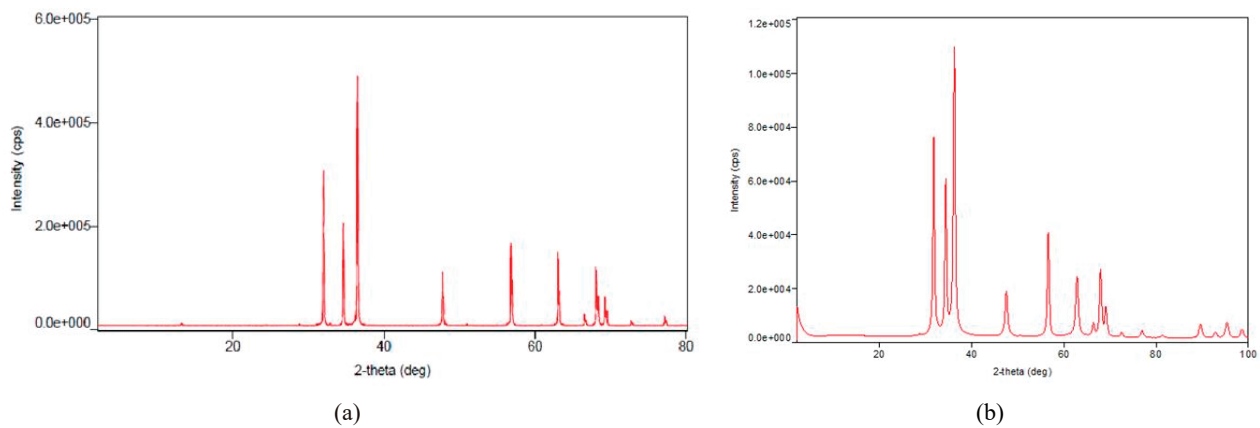


Fonte: Construção do autor

Tabela 6 - Ângulos de difração do DRX e plano da estrutura.

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

Figura 3 - Imagens de DRX da amostra de (a) cZnO e (b) sZnO.



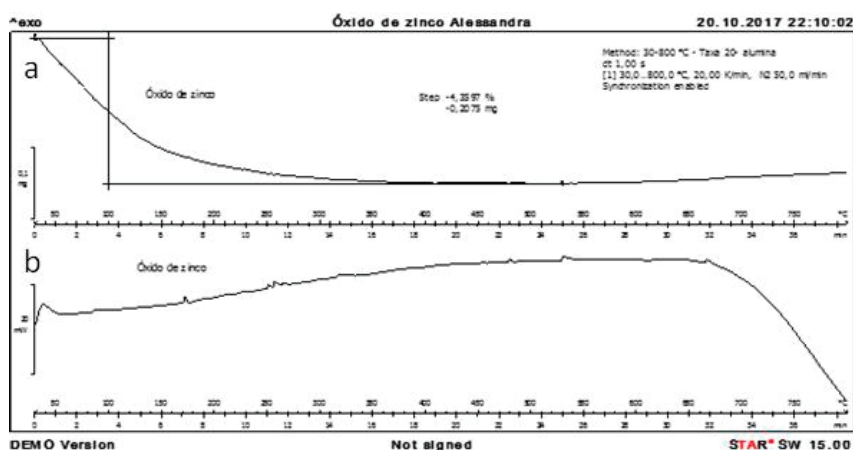
Fonte: Construção do autor

A partir da análise de DRX foi possível determinar o tamanho médio dos menores cristalitos, empregando-se a equação de *Scherrer* (Equação 1), sendo obtido os valores de 153,26 nm para o cZnO e 46,69 nm para o sZnO, comprovando que ocorreu a diminuição da partícula.

Resultados da Avaliação por ATG e CDE

O comportamento térmico das partículas de sZnO foi avaliado a partir de medidas de análise de ATG e CDE, demonstradas nas Figuras 4a e 4b.

Figura 4 - Resultados das análises de (a) ATG e (b) CDE das amostras de sZnO.



Fonte: Construção do autor

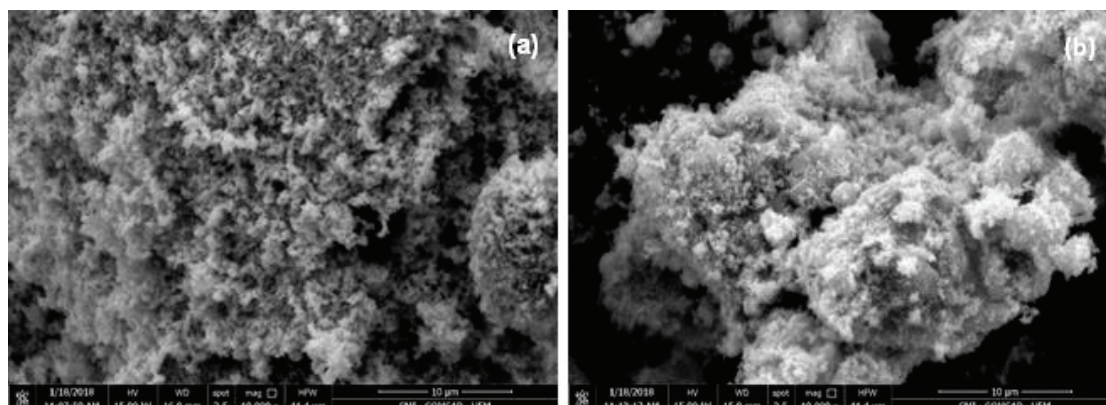
Observando a análise de ATG é possível verificar que houve uma pequena taxa de perda de massa nas temperaturas de 30 a 100°C, que pode ser atribuída a desidratação da amostra. Após essa temperatura a massa da amostra manteve-se estável até 800°C.

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

Resultados da Avaliação Morfológica por MEV

A partir das análises morfológicas de cZnO (Figura 5a) e sZnO (Figura 5b), obtidas com ampliação de 10000 vezes, foi possível verificar que no material há diferenças de tamanho das partículas. Ainda avaliando a Figura 5b, nota-se que o sZnO apresenta partículas heterogêneas de menor tamanho. Com a diminuição destas partículas, o processo de fotocatalise pode ser facilitado devido ao aumento da área superficial do composto.

Figura 5 - Imagem de MEV das amostras de ZnO com ampliação de 10000 vezes: (a) cZnO (b) sZnO.

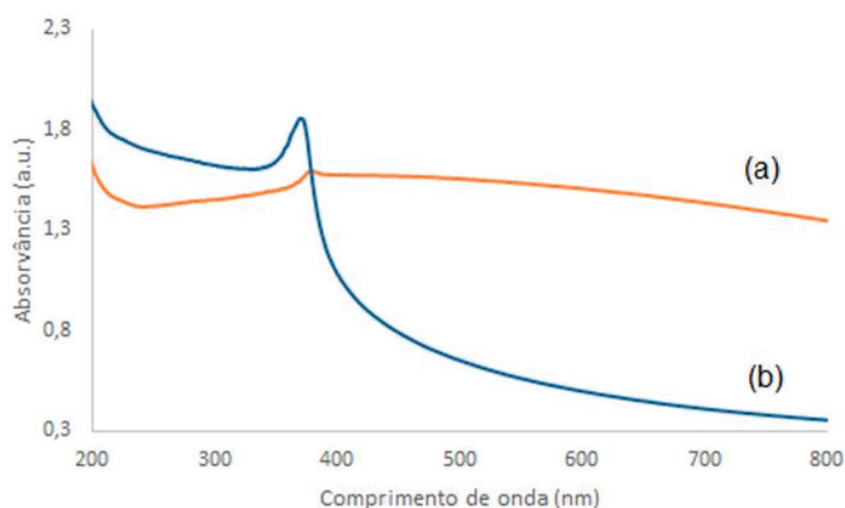


Fonte: Construção do autor

Resultados da Avaliação por UV-vis

A Figura 6 apresenta os espectros de absorção UV-Vis obtidos para as soluções preparadas com cZnO (a) e sZnO (b). Analisando os espectros é possível observar uma banda em aproximadamente 373 nm. Segundo El-Kader e colaboradores (2013), essa banda é atribuída aos grupos cromóforos de ZnO. Na Figura 6b foi observado um aumento de intensidade nesta banda que é associado a maior concentração de ZnO disperso na solução preparada com sZnO. Além disso, foi possível observar um deslocamento batocrômico de 5 nm da banda do cZnO (379 nm) quando comparado a mesma banda do sZnO (374 nm), indicando diferença entre os tamanhos das partículas. O estreitamento apresentado por essa banda indica maior uniformidade no diâmetro das partículas (VIOL *et al.*, 2011).

Figura 6 - Espectro de UV-vis em solução aquosa da amostra cZnO (a) e sZnO (b)



Fonte: Construção do autor

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

CONCLUSÃO

A eletrofação de soluções contendo íons metálicos sempre é um desafio, pois a presença de solventes pouco voláteis favorece a formação de *beads*, o que é um ponto negativo no processo de eletrofação. A partir dos resultados obtidos foi possível verificar que na distância de 12 cm entre a agulha e o coletor e com tensão de 12 kV foi possível a obtenção, pelo processo de eletrofação, de nanofios de Zn(II)/PBAT com boa homogeneidade, com diâmetros menores e sem a formação de

beads.. Estas fibras possibilitaram, após o processo de calcinação, na obtenção de ZnO com tamanhos de partículas dentro da escala nanométrica, tornando um processo interessante para a obtenção deste óxido para fins de fotocatalise.

REFERÊNCIAS

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

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

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

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

CHAKRABORTY, S. *et al.* Room temperature chemical synthesis of flower-like ZnO nanostructures. **Materials Letters**, v. 67, p. 362-364, 2012.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

KARUNAKARAN, C. *et al.* Enhanced photocatalytic and antibacterial activities of sol-gel synthesized ZnO and Ag-ZnO. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 14, p. 133-138, 2011.

KEZHEN, Q. *et al.* Review on the improvement of the photocatalytic and antibacterial activities of ZnO. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 727, p. 792-820, 2017.

KHAN, S. T.; MALIK, A. Engineered nanomaterials for wáter decontamination and purification: from lab to products. **Journal of Hazardous Materials**, v. 363, p. 295-308, 2019.

LEE, K. M. *et al.* Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review. **Water Research**, v. 88, p. 428-448, 2016.

MALATO, S. *et al.* Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: The pilot plants of the Plataforma Solar de Almeria. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 42, p. 15-23, 2016.

NAIDU, R. & WONG, M. H. Contaminants of emerging concern. **The Science of the Total Environment**, v. 463-464, p. 1077-1078, 2013.

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

PEREIRA, L. C. *et al.*, A perspective on the potential risks of emerging contaminants to human and environmental health. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, p. 13800-13823, 2015.

REDDY, P. A. K. *et al.* Recent advances in photocatalytic treatment of pollutants in aqueous media. **Environment International**, v. 91, p. 94-103, 2019.

ROBERT, D.; MALATO, S. Solar photocatalysis: a clean process for water detoxification. **The Science of the Total Environment**, v. 291, p. 85-97, 2002

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

SHINDE, S. S. *et al.* Zinc oxide mediated heterogeneous photocatalytic degradation of organic species under solar radiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology B**, v. 104, p. 425-433, 2011.

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

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

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

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

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

