

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ANA CAROLINE JASKI

IMOBILIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO EM
HIDROGÉIS DE POLI (ÁLCOOL VINÍLICO) APLICADOS NA FOTODEGRADAÇÃO
DE MOLÉCULAS ORGÂNICAS

CURITIBA

2023

ANA CAROLINE JASKI

IMOBILIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO EM
HIDROGÉIS DE POLI (ÁLCOOL VINÍLICO) APLICADOS NA FOTODEGRADAÇÃO
DE MOLÉCULAS ORGÂNICAS

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Exatas, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Izabel Cristina Riegel-Vidotti

Coorientador: Prof. Dr. Bruno José Gonçalves da Silva

Coorientadora: Profa. Dra. Lizandra Maria Zimmermann

CURITIBA

2023

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Jaski, Ana Caroline

Imobilização de nanopartículas de óxido de zinco em hidrogéis de poli
álcool vinílico aplicados na fotodegradação de moléculas orgânicas / Ana
Caroline Jaski. – Curitiba, 2023.

1 recurso on-line : PDF.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências
Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química.

Orientador: Izabel Cristina Riegel-Vidotti

Coorientador: Bruno José Gonçalves da Silva

Coorientador: Lizandra Maria Zimmermann

1. Polímeros. 2. Materiais nanoestruturados. 3. Água-Purificação. I.
Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em
Química. III. Riegel-Vidotti, Izabel Cristina. IV. Silva, Bruno José Gonçalves
da. V. Zimmermann, Lizandra Maria. VI. Título.

Bibliotecário: Leticia Priscila Azevedo de Sousa CRB-9/2029

ATA DE SESSÃO PÚBLICA DE DEFESA DE DOUTORADO PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTORA EM QUÍMICA

No dia onze de dezembro de dois mil e vinte e três às 13:30 horas, na sala de aulas do PPGQ, Centro Politécnico - UFPR, foram instaladas as atividades pertinentes ao rito de defesa de tese da doutoranda **ANA CAROLINE JASKI**, intitulada: **IMOBILIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO EM HIDROGÉIS DE POLI (ÁLCOOL VINÍLICO) APLICADOS NA FOTODEGRADAÇÃO DE MOLÉCULAS ORGÂNICAS**, sob orientação da Profa. Dra. IZABEL CRISTINA RIEGEL VIDOTTI MIYATA. A Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná, foi constituída pelos seguintes Membros: IZABEL CRISTINA RIEGEL VIDOTTI MIYATA (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ), RICARDO ALVES BERNARDO (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ), DIOGO SILVA PELLOSI (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ), ISMAEL CASAGRANDE BELLETTINI (UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA), PATRICIO GUILLERMO PERALTA ZAMORA (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ). A presidência iniciou os ritos definidos pelo Colegiado do Programa e, após exarados os pareceres dos membros do comitê examinador e da respectiva contra argumentação, ocorreu a leitura do parecer final da banca examinadora, que decidiu pela APROVAÇÃO. Este resultado deverá ser homologado pelo Colegiado do programa, mediante o atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca dentro dos prazos regimentais definidos pelo programa. A outorga de título de doutora está condicionada ao atendimento de todos os requisitos e prazos determinados no regimento do Programa de Pós-Graduação. Nada mais havendo a tratar a presidência deu por encerrada a sessão, da qual eu, IZABEL CRISTINA RIEGEL VIDOTTI MIYATA, lavrei a presente ata, que vai assinada por mim e pelos demais membros da Comissão Examinadora.

CURITIBA, 11 de Dezembro de 2023.

Assinatura Eletrônica

12/12/2023 10:58:01.0

IZABEL CRISTINA RIEGEL VIDOTTI MIYATA

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

12/12/2023 15:08:31.0

RICARDO ALVES BERNARDO

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

12/12/2023 21:49:30.0

DIOGO SILVA PELLOSI

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

12/12/2023 15:17:29.0

ISMAEL CASAGRANDE BELLETTINI

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA)

Assinatura Eletrônica

13/12/2023 09:45:24.0

PATRICIO GUILLERMO PERALTA ZAMORA

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **ANA CAROLINE JASKI** intitulada: **IMOBILIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO EM HIDROGÉIS DE POLI (ÁLCOOL VINÍLICO) APLICADOS NA FOTODEGRADAÇÃO DE MOLÉCULAS ORGÂNICAS**, sob orientação da Profa. Dra. IZABEL CRISTINA RIEGEL VIDOTTI MIYATA, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutora está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 11 de Dezembro de 2023.

Assinatura Eletrônica

12/12/2023 10:58:01.0

IZABEL CRISTINA RIEGEL VIDOTTI MIYATA

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

12/12/2023 15:08:31.0

RICARDO ALVES BERNARDO

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

12/12/2023 21:49:30.0

DIOGO SILVA PELLOSI

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

12/12/2023 15:17:29.0

ISMAEL CASAGRANDE BELLETTINI

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA)

Assinatura Eletrônica

13/12/2023 09:45:24.0

PATRICIO GUILLERMO PERALTA ZAMORA

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Aos meus pais, João e Lucia

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora Izabel, por ter me permitido entrar e permanecer no grupo. Não foram seis dias, nem seis meses, mas sim, seis anos de parceria durante o mestrado e o doutorado. Sou grata pela confiança em mim depositada e por todos os ensinamentos como profissional e como pessoa.

Ao meu coorientador Bruno, pelas contribuições no desenvolvimento deste projeto e por estar sempre disponível para contornar os problemas “analíticos” que encontrei pelo caminho.

À minha coorientadora Lizandra, que foi parte fundamental no decorrer do trabalho, sempre disposta a ajudar e encontrar soluções quando eu não sabia para onde ir.

À Universidade Federal do Paraná e aos funcionários do Programa de Pós-Graduação em Química.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Química pela contribuição pessoal e profissional neste período.

Aos professores Alexandre Parize, Glaucia Pantano e Patricio Zamora pelas contribuições na banca de qualificação.

Aos professores Diogo Pellosi, Ismael Bellettini, Patricio Zamora e Ricardo Alves Bernardo pela disponibilidade em avaliar o trabalho na banca de defesa.

Ao grupo Crome, em especial a Rayta Paim Horta e a Andressa Marinho, que estiveram sempre disponíveis para me auxiliar em tudo o que precisei.

Ao grupo Tecotrater, em especial ao professor Patricio Zamora, à Jéssica Tamara Schneider, e à Alana Deduck pelo auxílio na montagem e disponibilidade de infraestrutura para a realização de todos os experimentos de fotocatalise.

Ao Grupo de Química de Materiais pelas análises de DRX.

Ao professor Fred, pela ajuda na elaboração, desenvolvimento e interpretação dos resultados do planejamento experimental.

Aos meus pais João e Lucia por serem meu alicerce e minha razão de ser quem eu sou. Obrigada por sempre me incentivarem a estudar e me mostrarem que

o conhecimento é sempre o melhor caminho. Vocês são a “coisa” mais valiosa que eu tenho. Sem o apoio de vocês com certeza eu não teria chegado até aqui.

Aos meus irmãos João Lucas e Thiago, vocês são parte de mim. Obrigada por sempre despertarem risadas e me lembrarem que a vida pode ser mais leve e descontraída.

Ao amor da minha vida, Rafael, por segurar a minha mão e se fazer presente durante esses anos, mesmo quando não estávamos fisicamente juntos. Por sempre acreditar no meu potencial quando eu mesma duvidei. Por ser meu Norte, meu ponto de paz e minha fortaleza. Sou grata pelo privilégio que tenho de poder viver e compartilhar a vida contigo.

Aos meus sogros Eni e Adir, que se tornaram minha família também e tiveram parte nesse processo. Obrigada pelo carinho, apoio e incentivo.

Aos amigos do laboratório, com quem compartilhei tantos momentos, alguns bons, outros nem tanto. Nas alegrias ou nas dificuldades nunca estive sozinha, muito pelo contrário, sempre tive com quem dar boas risadas ou algum ombro para “chorar as pitangas”. Lembrarei sempre com muito carinho e gratidão desses bons anos que convivi intensamente com vocês, que o GPMIn foi a minha segunda casa. Em especial ao Andrei, Bruna, Camila, Gabs, Isabela, Leticia, Maíra, Maxi, Rafael, Renata Sanches, Renata Lima e Vanessa.

Ao professor Marcio Vidotti, pela parceria no laboratório e por ter me dado o título de bastarda favorita (mesmo que só por um tempo, risos).

Um agradecimento especial à Tatiana, com quem cultivo uma amizade de mais de uma década. Obrigada por chegar e ficar na minha vida. Sou grata por todos os momentos que pude e ainda vou compartilhar com você. Por ser minha dupla nos rolês mais diversificados, desde comprar roupas, uma janta em casa ou inventar uns drinks de procedência duvidosa.

À Vanessa pela amizade e parceria. Por dividir as raivas comigo e compartilhar boas alegrias, ou mesmo suar a camisa na academia. À Renata Sanches por estar sempre disposta a uma discussão científica, uma fofquinha, e até mesmo um perrengue chique no aeroporto. À Isabela, sempre disponível para um “abracinho”, saiba que tenho um carinho enorme por você. À Ketlyn, pelos anos de amizade, ajudas no DRX e por ouvir os desabafos da crise de fim do doutorado. À Bruna por tornar a

vibe dos dias mais leves e agradáveis no laboratório e fora dele. Ao José que sempre tem algo engraçado para contar e arrancar risadas de todos a sua volta. Ao Andrei por ser meu amigo concurseiro e inspiração no mundo fitness. À Giuliana pela amizade e por todas as vezes que atendeu as videochamadas e ouviu “haja colírio” na voz da dupla Tati&Ana. À Renata Lima por se fazer presente durante toda a minha estadia no GPMIn, compartilhando todas as experiências. À Mayara, Diana e à Indi, com quem dividi a casa durante o doutorado.

Aos colegas do GPMIn pela boa convivência no laboratório.

Aos técnicos da UFPR pelas análises.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR pelas análises.

À CAPES pela bolsa concedida.

Por fim, agradeço a todos que de forma direta ou indireta, contribuíram com a minha formação e o desenvolvimento deste trabalho. Irei carregar sempre imensa gratidão a vocês.

“Aprender é a única coisa que a mente nunca se cansa, nunca tem medo e nunca se arrepende.” (Leonardo da Vinci)

RESUMO

Este trabalho descreve a imobilização de nanopartículas (NPs) de óxido de zinco (ZnO) em hidrogéis de poli álcool vinílico (PVOH) com o objetivo de preparar géis fotocatalíticos. As NPs de ZnO foram obtidas por meio do método sol-gel e caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET). Foi observado que as NPs apresentaram formato esférico e uniforme com diâmetro médio de $7,3 \pm 1,1$ nm, e em seguida, foram utilizadas no preparo dos hidrogéis. Os hidrogéis foram obtidos com diferentes proporções de ZnO por meio do método *dry casting* em formato de filmes, e receberam as seguintes denominações: PVOH, PVOHZnO5, PVOHZnO15 e PVOHZnO30 e posteriormente foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), difratometria de raios X (DRX) e análise termogravimétrica (TG). Além disso, a partir da análise de DSC pode-se concluir que as propriedades térmicas nos nanocompósitos são distintas, quando comparadas com o PVOH, dependendo do método de preparo. O presente trabalho mostra que o ZnO reduz, principalmente, a temperatura de fusão, (227°C para o PVOH e $\sim 220^\circ\text{C}$ para os hidrogéis que continham ZnO), indicando uma nova organização do sistema diante da presença das NPs na matriz polimérica, tornando as interações intermoleculares do polímero mais fracas. No estudo do grau de intumescimento, o ZnO proporcionou a diminuição da hidrofobicidade dos hidrogéis. Os valores foram em torno de 160% para o hidrogel PVOH e 125% para o PVOHZnO30. Nas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) observou-se que os hidrogéis exibem deformações em formatos de estrias e há a presença de pontos mais claros, que foram atribuídos à presença das NPs de ZnO na matriz polimérica. A atividade fotocatalítica dos hidrogéis foi estudada, em um primeiro momento, com o corante alaranjado de metila (MO). Deste estudo, concluiu-se que os hidrogéis alcançaram entre 35 e 40% de degradação do corante e os hidrogéis puderam ser reutilizados em pelo menos cinco ciclos de fotocatalise. Nos estudos realizados com o bisfenol-A (BPA) foi observado que em baixas concentrações iniciais (1 mg L^{-1}) a quantidade de fotocatalisador não é um parâmetro significativo na fotodegradação da molécula. Porém, somada ao tempo de experimento, pode exercer influência significativa no processo. Foi constatado que a concentração inicial do BPA é o parâmetro mais significativo neste processo. Adicionalmente, foi observado que a interação entre os parâmetros quantidade de fotocatalisador, tempo de experimento e quantidade inicial de fotocatalisador tem influência significativa na fotodegradação do BPA. Foi realizado o estudo de identificação dos produtos de degradação do BPA. Foram identificados 11 subprodutos, e foi constatado que 9 destes subprodutos apresentam menor toxicidade em relação à molécula original de BPA. De forma geral, pode-se concluir que foi possível realizar a imobilização das NPs de ZnO em hidrogéis de PVOH, e que os hidrogéis apresentam potencial para serem aplicados em sistemas de fotodegradação de BPA em solução aquosa.

Palavras-chave: Polímeros. Nanomateriais. Contaminantes Emergentes. Fotocatálise. Tratamento de água.

ABSTRACT

This work describes the immobilization of zinc oxide (ZnO) nanoparticles (NPs) in poly vinyl alcohol (PVOH) hydrogels with the aim of preparing photocatalytic gels. ZnO NPs were obtained using the sol-gel method and characterized by transmission electron microscopy (TEM). It was observed that the NPs had a spherical and uniform shape with an average diameter of 7.3 ± 1.1 nm and were then used to prepare the hydrogels. The hydrogels were obtained with different proportions of ZnO using the dry casting method in film format, and received the following names: PVOH, PVOHZnO5, PVOHZnO15 and PVOHZnO30 and were subsequently characterized. In infrared spectroscopy (FTIR), the characteristic bands of PVOH were observed and it was not possible to identify the characteristic band of ZnO, possibly due to the small quantities of NPs in relation to the polymer. In X-ray diffractometry, the characteristic peak of PVOH was observed, at $2\theta = 19^\circ$. Additionally, the characteristic peaks of ZnO were observed at $2\theta = 31.09^\circ$, 33.74° , 35.53° , 46.70° , 55.83° , 62.32° , and 67.49° , confirming that ZnO NPs were immobilized on the polymer. It was also verified the increase in the intensity of the peaks with the increase in the amount of ZnO. In the thermogravimetric (TG) analysis, it was found that the temperature range in which the mass loss events occurred was very similar for all hydrogels. The biggest difference was in the total percentage of degradation, which decreased with the increase in the amount of ZnO. From the DSC analysis it can be concluded that the thermal properties in nanocomposites are different when compared to PVOH, depending on the preparation method. The present work shows that ZnO mainly reduces the melting temperature (227°C for PVOH and $\sim 220^\circ\text{C}$ for hydrogels containing ZnO), indicating a new organization of the system in the presence of NPs in the polymer matrix, making the polymer's intermolecular interactions weaker. When studying the degree of swelling, ZnO reduced the hydrophilicity of the hydrogels. The values were around 160% for the PVOH hydrogel and 125% for the PVOHZnO30. In the images obtained by scanning electron microscopy (SEM) it was observed that the hydrogels exhibit deformations in the form of striations in the cross section and, additionally, there is the presence of lighter spots, which were attributed to the presence of ZnO NPs in the polymeric matrix. The photocatalytic activity of the hydrogels was studied, initially, with the methyl orange dye (MO). From this study, it was concluded that the hydrogels achieved between 35 and 40% dye degradation and the hydrogels could be reused in at least five photocatalysis cycles. In studies carried out with bisphenol-A (BPA) it was observed that at low initial concentrations (1 mg L^{-1}) the amount of photocatalyst is not a significant parameter in the photodegradation of the molecule. However, added to the experiment time, it can have a significant influence on the process. It was found that the initial concentration of BPA is the most significant parameter in this process. Additionally, it was observed that the interaction between the parameters amount of photocatalyst, experiment time and initial amount of photocatalyst has a significant influence on the photodegradation of BPA. A study was carried out to identify the degradation products of BPA. 11 by-products were identified, and using the Toxtree® software, it was found that 9 of these by-products have lower toxicity compared to the original BPA molecule. In general, it can be concluded that it was possible to immobilize ZnO NPs in PVOH hydrogels, and that the hydrogels have the potential to be applied in BPA photodegradation systems in aqueous solution.

Keywords: Polymers. Nanomaterials. Emerging Contaminants. Photocatalysis. Water treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação do diagrama de distribuição das espécies em função do pH para o BPA.....	20
Figura 2. Fórmula estrutural do corante alaranjado de metila.	22
Figura 3. Fórmula estrutural do corante azul de metileno.	22
Figura 4. (A) Fórmula estrutural do acetato de polivinila. (B) Fórmula estrutural do poli (vinil) álcool parcialmente hidrolisado e (C) completamente hidrolisado.	27
Figura 5. Representação esquemática da localização do endosperma na semente de milho. A zeína é encontrada exclusivamente nesta fração da semente.	28
Figura 6. Representação esquemática de um possível modelo estrutural para a α -zeína. Cada uma das unidades de repetição formadas por uma única hélice α é apresentada pelo cilindro e as curvas que os unem são ricas em glutamina. As hélices antiparalelas das repetições empilham-se linearmente na direção perpendicular ao eixo helicoidal.....	29
Figura 7. Estrutura de homogalacturonana. Onde “R” pode ser H ou CH ₃ dependendo do grau de metil esterificação.	30
Figura 8. Representação esquemática do salto do elétron da banda de valência para a banda de condução em materiais semicondutores	33
Figura 9. Representação esquemática da densidade de estados energéticos em uma banda de um semicondutor em função do tamanho e da dimensão: 3D (a); 2D (b); 1D (c) e 0D (d).	34
Figura 10. Representação esquemática da mudança de fluorescência dos QDs de ZnO associados ao crescimento da partícula.	34
Figura 11. Representação de bastão e bola da estrutura cristalina de ZnO. (a) sal gema cúbica, (b) zinco-blenda cúbica e (c) wurtzita hexagonal. Círculos preenchidos representam os átomos de zinco e os não preenchidos, os de oxigênio.....	35
Figura 12. Representação dos níveis eletrônicos dos defeitos intrínsecos do ZnO. Defeitos doadores: Zn _i ••, Zn _i •, Zn _{ix} , V _O ••, V _O •, V _O , defeitos aceitadores: V _{Zn} '' , V _{Zn} '	36

Figura 13. Espectros de absorção dos ZnO QDs evidenciando o aumento do tamanho de partícula durante os 120 minutos de síntese.....	39
Figura 14. Espectros de emissão de fluorescência ($\lambda_{exc} = 330$ nm) das dispersões de QD de ZnO e zeína+QD de ZnO. Inset: Fotografias de dispersões sob excitação UV (365 nm) (A) zeína pura; (B) zeína com ZnO QDs; (C) zeína com ZnO: Mg QDs.	40
Figura 15. Representação ilustrativa do processo de fotodegradação de uma molécula orgânica.	43
Figura 16. Representação esquemática da síntese de QDs de ZnO: (A) solução de $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ [$6,8 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹] (1) e NaOH [$3,0 \times 10^{-2}$ mol L ⁻¹] (2). (B) NaOH gotejado no $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ em banho de gelo. (C) sistema reacional na temperatura de 60°C sob agitação magnética durante 2 h.....	46
Figura 17. Representação esquemática do protocolo experimental para o preparo das NPs de ZnO. (A) solução de $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$. (B) solução de KOH. (C) KOH adicionado por gotejamento na solução de $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ sob aquecimento em banho-maria a 60°C e agitação magnética por 2 h. No volume total de síntese de 40 mL: $7,34 \times 10^{-2}$ mol L ⁻¹ para o acetato de zinco e $1,0 \times 10^{-1}$ mol L ⁻¹ para o KOH. (D) dispersão de NPs de ZnO em tubos falcon para serem lavadas com etanol. (E) NPs prontas para o uso.	48
Figura 18. Representação esquemática do processo de preparo dos hidrogéis de PVOH/zeína/QDs. (A) Dispersão de em água. (B) Dispersão de QD, água ultrapura, etilenoglicol e zeína. (C) Dispersão 2 adicionada à dispersão (A). (D) 1 g da dispersão PVOH/zeína/QD em béqueres de 10 mL. (E) Dispersão mantida na estufa durante 14 horas na temperatura de 60°C. (F) Representação do disco de hidrogel obtido ao final do processo.	51
Figura 19. (A) sistema manifold Visiprep (Supelco®). (B) suportes reutilizáveis de policarbonato para filtro de membrana (holders).....	52
Figura 20. Representação esquemática do processo de preparo dos hidrogéis de PVOH/pectina/QDs de ZnO. (A) Dispersão de PVOH em água (B) Dispersão de pectina em água (C) Adição de QDs à dispersão polimérica. (D) 1 g da dispersão PVOH/pectina/QDs de ZnO i	

adicionada em béqueres de 10 mL (E) Dispersão na estufa overnight na temperatura de 50°C. (F) Representação do disco de hidrogel obtido ao final do processo.	53
Figura 21. Representação esquemática do estudo de sorção dos analitos MPB, EPB, PPB, BPB, BPA e TCS com os hidrogéis de PVOH/pectina/QDs de ZnO. (A) hidrogel intumescido em água ultrapura. (B) Hidrogel intumescido adicionado ao mix de analitos (C) Adição de acetato de etila a uma alíquota do mix ao final do tempo de sorção. Seguido de extração líquido-líquido. (D) Análise da fase orgânica por CG-MS/MS.	55
Figura 22. Representação esquemática do processo de preparo dos hidrogéis de PVOH e NPs de ZnO. (A) Dispersão de PVOH em água. (B) Adição lenta das NPs de ZnO. (C) PVOH e NPs de ZnO em uma placa de petri. (D) Dispersão PVOH+NPs de ZnO na estufa (E) Representação do hidrogel de PVOH/NPs de ZnO.....	56
Figura 23. Representação esquemática do sistema utilizado para os experimentos de fotocatalise.	59
Figura 24. (A) Fotografia da dispersão de QDs de ZnO no balão em que foi realizada a síntese, após 120 minutos de reação, sob incidência de luz UV. (B) e (C): QDs em um frasco de armazenamento sob luz natural e sob luz UV, respectivamente.	64
Figura 25. Espectros de UV-Vis do crescimento dos nanocristais de ZnO em etanol durante 120 minutos de reação. A linha preta é utilizada para obter o <i>onset</i> e estimar o diâmetro e a energia de <i>band gap</i> das partículas. .	65
Figura 26. Filme 1 sob luz normal (A) e sob luz UV (B). Filmes preparados a partir dispersão coloidal de QDs de ZnO em etanol e água destilada na proporção 90/10 etanol/água (v/v).	67
Figura 27. Fotografias do hidrogéis P8Z2, P10Z2, P15Z2 e P15Z4 após as 14 h de secagem na estufa. No estado seco os hidrogéis apresentam aproximadamente 2 cm de diâmetro.	68
Figura 28. Espectros de UV-vis para o azul de metileno (A) e alaranjado de metila (B) antes e após a eluição através dos hidrogéis P15Z2.	68
Figura 29. Espectro de UV-vis para a solução de azul de metileno na concentração de 10 mg L ⁻¹ antes do experimento de adsorção (linha preta) e após o	

experimento de adsorção (linha azul).	Fonte: A
autora (2023).....	70
Figura 30. (A) áreas de pico (n = 3) obtidas após extração com o hidrogel de PVOH/pectina/QD de ZnO em pH 4 (A), 6 (B), 8 (C).	71
Figura 31. (A) dispersão de NPs de ZnO em etanol sob luz natural e na (B) sob luz UV. (C) NPs sem a presença do solvente, após a remoção por centrifugação.....	73
Figura 32. Imagens de MET das NPs de ZnO. (A) 10000 vezes de aumento (B) 50000 vezes de aumento (C) 50000 vezes de aumento (D) 100000 vezes de aumento.	75
Figura 33. Distribuição dos diâmetros das NPs de ZnO calculados pelos softwares ImageJ® e Origin® a partir das imagens obtidas por MET.	75
Figura 34. Gráfico do coeficiente de correlação em função do tempo obtido por DLS das NPs de ZnO.....	77
Figura 35. Gráfico da distribuição de tamanho de partículas, da intensidade vs tamanho em diâmetro, obtido por DLS da síntese de NPs de ZnO. ..	77
Figura 36. (A) hidrogel PVOH sob luz natural. (B) hidrogel PVOH sob luz UV. (C) hidrogel PVOHZnO5 sob luz natural. (D) hidrogel PVOHZnO5 sob luz UV. (E) hidrogel PVOHZnO15 sob luz natural. (F) hidrogel PVOHZnO15 sob luz UV. (G) hidrogel PVOHZnO30 sob luz natural. (H) hidrogel PVOHZnO30 sob luz UV.....	78
Figura 37. Espectros de FTIR-ATR para os hidrogéis PVOH, PVOHZnO5, PVOHZnO15 e PVOHZnO30. (A) Antes da fotocatalise. (B) Espectros de FTIR-ATR para os hidrogéis PVOH, PVOHZnO5, PVOHZnO15 e PVOHZnO30, antes da fotocatalise ampliados na região entre 600 e 400 cm ⁻¹	81
Figura 38. (A) Difrátogramas de raios-X obtidos a partir dos hidrogéis PVOH, PVOHZnO5, PVOHZnO15 E PVOHZnO30. (B) Difrátograma do ZnO puro extraído da base de dados ICSD.	83
Figura 39. (A) Curvas de TG obtidas a partir dos hidrogéis PVOH, PVOHZnO5, PVOHZnO15 e PVOHZnO30. (B) Derivada da curva de TG obtidas a partir dos hidrogéis PVOH, PVOHZnO5, PVOHZnO15 e PVOHZnO30.	86

Figura 40. Curvas de DSC obtidas a partir dos hidrogéis (A) PVOH, (B) PVOHZnO5, (C) PVOHZnO15 e (D) PVOHZnO30.	88
Figura 41. Grau de intumescimento dos hidrogéis PVOH, PVOHZnO5, PVOHZnO15 e PVOHZnO30, preparados na estufa a 50°C, a partir da dispersão de PVOH ou da mistura das dispersões de PVOH e NPs de ZnO nas diferentes concentrações estudadas. Esse estudo foi realizado na temperatura de 25°C, (n=3).	91
Figura 42. Ângulo de contato dos hidrogéis PVOH, PVOHZnO5, PVOHZnO15 e PVOHZnO30, preparados na estufa a 50°C, a partir da dispersão de PVOH ou da mistura das dispersões de PVOH e NPs de ZnO nas diferentes concentrações estudadas. Líquidos: (A) Água. (B) Diiodometano. (C) Etilenoglicol. Esse estudo foi realizado na temperatura de 25°C, (n=3).	93
Figura 43. Energia livre de superfície (γ_{total}) e suas componentes energéticas dispersivas (γ^{LW}), polares ácidas (γ^+) e básicas (γ^-) e componente polar (γ^{AB}) calculadas pelo modelo de LWAB.	94
Figura 44. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos hidrogéis (A) PVOH (400x), (B) PVOHZnO5 (650x), (C) PVOHZnO15 (750x) e (D) PVOHZnO30 (750x).	95
Figura 45. (A) Espectros de EDS pontual dos hidrogéis PVOH, PVOHZnO5, PVOHZnO15 e PVOHZnO30. (B) Espectro ampliado na região entre 0,8 e 1,3 keV.	96
Figura 46. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura em MEV de alta resolução dos hidrogéis PVOH (A) seção transversal (B) superfície. PVOHZnO5 (C) seção transversal (D) superfície. PVOHZnO15 (E) seção transversal (F) superfície. PVOHZnO30 (G) seção transversal (H) superfície. Ampliações: seção transversal 1000x. Superfície 500x.	98
Figura 47. Análise do pH no ponto de carga zero dos hidrogéis (A) PVOH, (B) PVOHZnO5, (C) PVOHZnO15 e (D) PVOHZnO30.	99
Figura 48. Espectro de absorção no UV-Vis do MO (A) e curva analítica do MO (B) (n=3). As soluções foram preparadas em água ultrapura.	101
Figura 49. Estudo de adsorção e fotodegradação do MO utilizando os hidrogéis PVOH, PVOHZnO5, PVOHZnO15 e PVOHZnO30. No gráfico: (A) Sorção do	

	MO, 120 minutos. (B) Equilíbrio de sorção do MO antes da fotocatalise, 30 minutos. (C) Porcentagem de degradação do MO, 120 minutos (n=3). A concentração inicial de MO foi a de 10 mg L ⁻¹	102
Figura 50.	Porcentagem de degradação do MO em cinco ciclos consecutivos de fotocatalise utilizando os hidrogéis (A) PVOH e (B) PVOHZnO15 (n=2). A concentração inicial de MO foi a de 10 mg L ⁻¹ e a fotocatalise ocorreu durante 120 minutos. Entre cada ciclo os hidrogéis foram tratados por 120 minutos sob incidência de radiação.	105
Figura 51.	Fotografias dos hidrogéis após 120 min de fotocatalise do MO 10 mg L ⁻¹ (hidrogéis coloridos) e após 120 min de tratamento em água (hidrogéis transparentes).	106
Figura 52.	Espectros de UV-vis da água de tratamento dos hidrogéis após os 120 minutos de incidência de radiação. Gráfico (A) ciclo 1, (B) ciclo 2, (C) ciclo 3, (D) ciclo 4 e (E) ciclo 5.	109
Figura 53.	(A) Espectros de UV-vis da solução aquosa de BPA na concentração de 30 mg L ⁻¹ antes e após a fotodegradação por 5 horas. Fotólise BPA (linha verde). Fotocatálise de BPA utilizando o hidrogel PVOH (linha vermelha). Fotocatálise de BPA utilizando o hidrogel PVOHZnO15 (linha azul). Fotocatálise de água (ausência de BPA) utilizando o hidrogel PVOHZnO15 (linha rosa). (B) hidrogel PVOH após fotocatalise de BPA. (C) hidrogel PVOHZnO15 após fotocatalise de água. (C) hidrogel PVOHZnO15 após fotocatalise de BPA. (E) Espectro de FTIR-ATR do hidrogel PVOHZnO15 antes (linha preta) e após a fotocatalise do BPA (linha azul).	112
Figura 54.	Cromatograma obtido a partir da análise de HPLC-UV para o BPA (A) e curva analítica do BPA (B) (n=3). As soluções foram preparadas em água ultrapura.	113
Figura 55.	Estudo de sorção e fotodegradação do BPA utilizando os hidrogéis PVOH, PVOHZnO5, PVOHZnO15 e PVOHZnO30. No gráfico: (A) sorção do BPA, 120 minutos. (B) Porcentagem de degradação do BPA, 120 minutos (n=3). A concentração inicial de BPA foi a de 1 mg L ⁻¹	114
Figura 56.	Resultados obtidos a partir da análise espectrometria de massas após 2 h de: (A) fótólise, e após 2 h de fotocatalise com os hidrogéis (B) PVOH; (C) PVOHZnO5; (D) PVOHZnO15 e (E) PVOHZnO30. A concentração	

	da solução de BPA foi de 1 mg L ⁻¹ . Destacados em vermelho, estão os produtos que foram identificados com base na literatura.	118
Figura 57.	Gráfico de pareto com os valores absolutos dos efeitos para os experimentos de fotodegradação do BPA.	123
Figura 58.	Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura em MEV de alta resolução dos hidrogéis PVOH (A) seção transversal (B) superfície. PVOHZnO5 (C) seção transversal (D) superfície. PVOHZnO15 (E) seção transversal (F) superfície. PVOHZnO30 (G) seção transversal (H) superfície. Ampliações: seção transversal 1000x. Superfície 500x. Após 120 minutos de fotocatalise do BPA 1 mg L ⁻¹	125
Figura 59.	Espectros de EDS pontual dos hidrogéis PVOH, PVOHZnO5, PVOHZnO15 e PVOHZnO30. (B) Espectro ampliado na região entre 0,8 e 1,3 keV. Após 120 minutos de fotocatalise do BPA 1 mg L ⁻¹	126
Figura 60.	Espectros de FTIR-ATR para os hidrogéis PVOH, PVOHZnO5, PVOHZnO15 e PVOHZnO30. Após 120 minutos de fotocatalise do BPA 1 mg L ⁻¹	126

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Estrutura e propriedades físico-químicas do BPA.	20
Tabela 2. Composição dos filmes de zeína e QDs de ZnO.....	50
Tabela 3. Concentrações das dispersões utilizadas no preparo dos hidrogéis de PVOH/zeína/QDs de ZnO.	51
Tabela 4. Valores de energia total (γ_{total}) e das componentes dispersiva (γ^{LW}), polar (γ^{AB}), ácida (γ^+) e básica (γ^-) utilizados para o cálculo da energia livre de superfície dos filmes (Retirado da base de dados do software SCA20).	58
Tabela 5. Níveis codificados das variáveis do planejamento 2^3 para avaliação dos parâmetros que exercem influência na fotocatalise do BPA.	62
Tabela 6. Planejamento fatorial 2^3 com triplicata do ponto central.	63
Tabela 7. Composição e aspecto visual dos filmes baseados em zeína e QDs de ZnO.	66
Tabela 8. Atribuição das bandas dos espectros de FTIR para os hidrogéis de PVOH e NPs de ZnO.	82
Tabela 9. Dados extraídos da análise termogravimétrica para os hidrogéis PVOH, PVOHZnO5, PVOHZnO15 e PVOHZnO30.....	87
Tabela 10. pH no ponto de carga zero dos hidrogéis.....	100
Tabela 11. Razão m/z , nomes, estruturas e toxicidade de Cramer dos produtos de degradação do BPA identificados por espectrometria de massas. ...	120

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

AM – Azul de metileno

ANOVA – Análise de Variância (*Analysis of Variance*)

BPA – Bisfenol-A

BPB – Butilparabeno

CME – Centro de Microscopia Eletrônica

DSC – Calorimetria exploratória diferencial (*Differential Scanning Calorimetry*)

DRX – Difractometria de raios-x

EDC – Interferentes Endócrinos (*Endocrine Disruptors Chemicals*)

EDS – Espectroscopia de energia dispersiva

EPB – Etilparabeno

FTIR – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

GC-MS/MS - Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas Sequencial (Gas Chromatography coupled to Tandem Mass Spectrometry)

HPLC – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MPB – Metilparabeno

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

NP – Nanopartícula

PC – Pectina

PBP – Propilparabeno

pH_{pcz} – pH no ponto de carga zero

PVOH – Poli álcool vinílico

QD – Pontos quânticos (*quantum dots*)

TGA – Análise termogravimétrica

UV-Vis – Espectroscopia na região do ultravioleta-visível

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 OBJETIVOS	18
1.1.1 Objetivo geral	18
1.1.2 Objetivos específicos	18
2 REVISÃO DE LITERATURA	19
2.1 CONTAMINANTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE – ÊNFASE NO BPA ..	19
2.1.1 Corantes – Definição e seu uso como molécula modelo	21
2.2 HIDROGÉIS – DEFINIÇÃO E APLICAÇÃO EM TRATAMENTO DE ÁGUA	23
2.3 POLI ÁLCOOL VINÍLICO (PVOH)	26
2.4 ZEÍNA	28
2.5 PECTINAS	30
2.6 NANOMATERIAIS DE ZnO – SÍNTESE E APLICABILIDADE NA DEGRADAÇÃO DE MOLÉCULAS ORGÂNICAS	32
2.7 FOTOCATÁLISE – UMA FERRAMENTA PARA A DEGRADAÇÃO DE POLUENTES	40
3 MATERIAIS E MÉTODOS	45
3.1 MATERIAIS	45
3.2 SÍNTESE DE QDS DE ZnO	45
3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS QDS DE ZnO	46
3.4 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE ZnO	47
3.5 ESPECTROFOTOMETRIA NO UV-VIS DAS NPS DE ZnO	48
3.6 CARACTERIZAÇÃO DAS NPS DE ZnO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO – MET	48
3.7 ESPALHAMENTO DINÂMICO DE LUZ	49
3.8 PREPARO DOS FILMES DE ZEÍNA E QDS DE ZnO	49
3.9 PREPARO DOS HIDROGÉIS DE PVOH/ZEÍNA/QDS DE ZnO	50
3.10 ESTUDO DA CAPACIDADE SORTIVA DOS HIDROGÉIS DE PVOH/ZEÍNA/QDS DE ZnO	52
3.11 PREPARO DOS HIDROGÉIS DE PVOH/PECTINA/QDS DE ZnO	52
3.12 ESTUDO DA CAPACIDADE SORTIVA DOS HIDROGÉIS DE PVOH/PECTINA/QDS DE ZnO	54
3.13 PREPARO DOS HIDROGÉIS DE PVOH E NPS DE ZnO	55

3.14 CARACTERIZAÇÃO DOS HIDROGÉIS DE PVOH E ZnO	56
3.15 ESTUDOS DE FOTOCATÁLISE – HIDROGÉIS DE PVOH E NPS ZnO	59
3.15.1 Estudo da atividade fotocatalítica dos hidrogéis na degradação do alaranjado de metila.....	60
3.15.2 Estudo da atividade fotocatalítica dos hidrogéis na degradação do bisfenol – A (BPA)	60
3.16 PLANEJAMENTO FATORIAL	62
4 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS	63
4.1 OBTENÇÃO DOS QDS DE ZnO	63
4.2 FILMES DE ZEÍNA E QDs DE ZnO.....	65
4.3 AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE SORTIVA DE HIDROGÉIS DE PVOH/ZEÍNA/QDS DE ZnO	67
4.4 AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE SORTIVA DE HIDROGÉIS DE PVOH/PECTINA/QDS DE ZnO	70
4.5 HIDROGÉIS DE PVOH/NPS DE ZnO	73
4.5.1 Obtenção e caracterização das NPs de ZnO	73
4.5.2 Aspecto visual dos hidrogéis de PVOH/NPs de ZnO	78
4.5.3 Caracterização estrutural dos hidrogéis – FTIR-ATR.....	79
4.5.4 Caracterização estrutural dos hidrogéis – DRX.....	82
4.5.5 Análise termogravimétrica dos hidrogéis de PVOH/NPs de ZnO	84
4.5.6 DSC dos hidrogéis de PVOH/NPs de ZnO.....	87
4.5.7 Grau de intumescimento dos hidrogéis de PVOH/NPs de ZnO	90
4.5.8 Ângulo de contato e energia livre de superfície.....	92
4.5.9 Estudo da morfologia dos hidrogéis – MEV.....	95
4.5.10 pH no ponto de carga zero	99
4.6 ESTUDO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DOS HIDROGÉIS DE PVOH/NPS DE ZnO	100
4.6.1 Alaranjado de metila.....	100
4.6.2 Bisfenol-A	110
4.6.3 Identificação dos produtos de degradação do BPA – Espectrometria de massas	
117	
4.6.4 Planejamento fatorial.....	121
4.7 CARACTERIZAÇÃO DOS HIDROGÉIS APÓS A FOTOCATÁLISE	123
4.8 CONSIDERAÇÕES FINAIS	128

REFERÊNCIAS.....	131
------------------	-----

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novos processos industriais possibilitou a criação de novos medicamentos, produtos de higiene pessoal, pesticidas e surfactantes, importantes para o avanço da civilização [1]. Por outro lado, o descarte inadequado dos resíduos dessas formulações promove a contaminação de águas superficiais e subterrâneas e resulta em danos ao ambiente, aos animais e à saúde humana.

Estima-se que milhares de substâncias químicas são liberadas anualmente no meio ambiente [2]. Além disso, a escassez de água é uma ameaça real à manutenção das atividades humanas [3]. Dessa forma, o tratamento de águas superficiais, subterrâneas e residuais é uma necessidade iminente e por essa razão as pesquisas voltadas à remediação ambiental estão em ascensão.

Hidrogéis desempenham um papel importante na área de remediação ambiental. A presença de grupos funcionais hidrofílicos (como $-OH$, $-COOH$, $-SO_3H$ e $-NH_2$) e de ligações cruzadas na cadeia polimérica possibilita que estes materiais retenham quantidades significativas de água em sua estrutura [4] e apresentem elevada capacidade de sorção.

O poli álcool vinílico (PVOH) é um polímero amplamente utilizado no preparo de hidrogéis, tanto isoladamente ou em conjunto com outros materiais, como polissacarídeos e nanopartículas metálicas, a fim de ampliar ainda mais as possibilidades de aplicação destes hidrogéis. O PVOH exhibe propriedades como capacidade de formar filmes, biocompatibilidade, biodegradabilidade e baixa toxicidade [5].

Um trabalho desenvolvido por Sampaio *et al.* no Grupo de Cromatografia e Técnicas de Microextração (CroMe) em colaboração com o Grupo de Pesquisa em Macromoléculas e Interfaces (GPMIn), da Universidade Federal do Paraná (UFPR), demonstrou que hidrogéis preparados a partir de PVOH e pectina cítrica foram eficientes na extração de alguns hormônios esteroidais, e que a adição do polissacarídeo melhorou as propriedades de extração dos hidrogéis, devido à sua alta hidrofiliabilidade [6].

Os materiais semicondutores, tais como dióxido de titânio (TiO_2) e óxido de zinco (ZnO), têm a capacidade de absorver energia ultravioleta (UV) e fotocatalisar reações. Este processo é utilizado para acelerar as reações de degradação de diversos poluentes. Os nanomateriais destes semicondutores são excelentes

candidatos para processos fotocatalíticos devido à sua extensa área superficial específica, que viabiliza a adsorção de grandes quantidades de poluentes na superfície ativa do catalisador e posteriormente sofram o processo de fotodegradação [7]. A adição de semicondutores em uma matriz polimérica é uma prática viável para a obtenção de hidrogéis com propriedades fotocatalíticas.

Uma das principais dificuldades da fotocatalise heterogênea é a separação do fotocatalisador ao final do processo, em especial quando é usado na forma de pó. Parte do sólido fotocatalisador pode ficar disperso na forma coloidal, sendo de difícil separação, aumentando os riscos ecotoxicológicos. Sendo assim, a imobilização do fotocatalisador em um substrato polimérico é uma abordagem que pode facilitar a execução do procedimento e torná-lo mais viável econômica e ambientalmente. Além disso, a possibilidade de reuso dos hidrogéis diminui a quantidade de resíduos do fotocatalisador descartado, muitas vezes, inadequadamente. Adicionalmente, os hidrogéis são materiais de fácil preparo e aplicação, e podem assumir diversas formas (filmes, *beads*) e apresentam propriedades moduláveis, conforme a necessidade da execução do método.

Nesse sentido, o objetivo deste trabalho foi imobilizar nanopartículas de ZnO em substratos poliméricos. Em seguida foi feito o estudo da atividade fotocatalítica destas nanoestruturas suportadas na matriz polimérica na fotodegradação de substâncias de interesse, que neste caso, foram o corante alaranjado de metila e o bisfenol-A.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Produzir filmes biodegradáveis com propriedades fotocatalíticas para degradação de contaminantes emergentes em amostras de água

1.1.2 Objetivos específicos

- Obter nanopartículas (NPs) e *quantum dots* (QDs) de óxido de zinco (ZnO) via método sol-gel e caracterizar por espectrofotometria de UV-vis, microscopia eletrônica de transmissão e espalhamento dinâmico de luz;
- Incorporar NPs de ZnO em matrizes poliméricas;
- Caracterizar os hidrogéis quanto às propriedades químicas, físico-químicas e morfológicas;
- Utilizar os hidrogéis de PVOH/zeína/QDs de ZnO e PVOH/pectina/QDs de ZnO na sorção de moléculas orgânicas;
- Estudar a atividade fotocatalítica dos hidrogéis de PVOH/ZnO na degradação de alaranjado de metila e bisfenol-A (BPA).
- Identificar os produtos da degradação do BPA.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 CONTAMINANTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE – ÊNFASE NO BPA

O descarte inadequado de resíduos industriais e domésticos libera milhares de substâncias no ambiente, promove a contaminação de águas superficiais e subterrâneas e resulta em danos ao ambiente, animais e à saúde humana [8]. Pesquisas direcionadas a elaborar metodologias para remediar estes resíduos e degradar os compostos - em especial a classe de contaminantes de preocupação emergente (CECs, *concern emerging contaminants*) - estão em ascensão nos últimos anos [9-11].

Os CECs são definidos como substâncias sintéticas, naturais ou microorganismos, que apresentam potencial tóxico, cujos efeitos no ambiente são ainda pouco explorados e dessa forma não estão inseridas em programas de monitoramento ambiental. Sabe-se, contudo, que apresentam riscos reais ao ambiente e à saúde humana e animal, em especial no que se refere à desregulação do sistema endócrino em seres humanos [12].

Os CECs se originam principalmente a partir de produtos farmacêuticos, produtos de higiene pessoal, antibióticos, adoçantes artificiais, pesticidas, dentre outros. É descrito na literatura que foram identificadas mais de 900 substâncias com capacidade de desregular o sistema endócrino, os chamados composto desreguladores endócrinos (EDCs) [13].

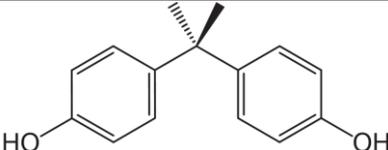
A presença destes compostos no ambiente foi relatada em águas superficiais e subterrâneas, água de chuva e eventualmente em água potável, em níveis de traço e ultratraço (na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ a ng L^{-1}) [8]. Um fator agravante nesse sentido, é a baixa eficiência dos procedimentos realizados nas estações de tratamento de esgoto (ETE) e de água (ETA), pois estes sistemas não foram projetados para remover essas substâncias. Vale ressaltar ainda, que a concentração destes compostos não é o centro das preocupações, mas sim, sua persistência e exposição crônica [12].

Dentre estes compostos, encontra-se o bisfenol-A (BPA), que foi sintetizado pela primeira vez em 1891, a partir da combinação fenol com acetona na presença de um catalisador em meio ácido, pelo químico russo Aleksandr P. Dianin. Sua fórmula molecular é $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$, seu nome oficial pela IUPAC é 4,4'-dihidroxi-2,2-

difenilpropano e sua fórmula estrutural pode ser observada na Tabela 1. Na Figura 1 é mostrada a distribuição das espécies do BPA em função do pH. Observa-se que em valores abaixo do pK_a , o composto se encontra em sua forma molecular, e em valores acima do pK_a , em sua forma ionizada [14].

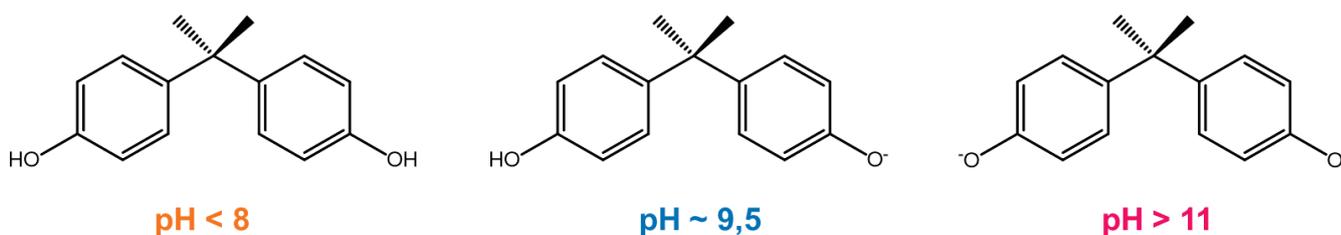
O BPA é um dos produtos químicos mais produzidos atualmente e desde a década de 1950 tem sido amplamente utilizado no preparo de resinas como o policarbonato para embalagens de alimentos, bebidas, dispositivos médicos, dentre outros. O BPA pode ser liberado no ambiente em todas as fases do ciclo de um produto, desde a produção, o consumo até o descarte [15]. Em 2022, havia a estimativa de consumo global de 10,6 milhões de toneladas de BPA [16].

Tabela 1. Estrutura e propriedades físico-químicas do BPA.

Nome	Estrutura	Massa molar	pK_a	$\log K_{ow}$
4,4'-dihidroxi-2,2-difenilpropano		228 g mol ⁻¹	9,6-11,3	3,32

Fonte: VASILJEVIC, Tijana; HARNER, Tom [17].

Figura 1. Representação do diagrama de distribuição das espécies em função do pH para o BPA.



Fonte: Adaptado de Bautista-Toledo *et. al* [14].

Em 1936 surgiram os primeiros indicativos de que o BPA poderia atuar na desregulação do sistema endócrino humano [18] e em 1997 efetivamente foi mostrada a interação do BPA com os receptores de estrogênio [19]. Apesar de apresentar uma atividade estrogênica bem mais fraca do que o estradiol (1000 a 100000 vezes menor), mesmo em baixas concentrações pode ocasionar alterações no funcionamento do sistema reprodutivo [20].

O BPA está associado ao desenvolvimento de diversos problemas, como infertilidade, puberdade precoce, síndrome dos ovários policísticos e câncer de próstata e de mama [21]. Devido ao seu potencial tóxico e ampla utilização em diversos produtos, agências reguladoras de diversos países introduziram restrições e proibições de uso do BPA. No Brasil, a utilização do BPA na fabricação de mamadeiras e itens similares é proibida desde 2011. Em outros produtos a utilização é permitida, porém o fabricante é obrigado a informar ao consumidor a presença do BPA na composição do produto, bem como os potenciais riscos à saúde [22].

Além dos problemas de saúde em humanos, o BPA pode trazer prejuízos ao meio ambiente devido à sua estabilidade e capacidade de bioacumulação. Estudos demonstram que esses danos podem ser ainda maiores em sistemas marinhos [21].

Dentro da problemática de contaminação de água, é válido demonstrar que existem outras classes de poluentes, como os corantes, que são despejados na natureza como resíduos principalmente da indústria têxtil. Os corantes foram utilizados como moléculas modelo neste trabalho com o intuito de avaliar a capacidade sortiva e a atividade fotocatalítica dos hidrogéis.

2.1.1 Corantes – Definição e seu uso como molécula modelo

Os corantes são substâncias extensivamente utilizadas em diversos setores da indústria, como por exemplo, têxtil, produção de papel, tecnologia de alimentos, dentre muitos outros [23, 24]. É relatado na literatura que existem mais de 100.000 corantes comerciais e globalmente são utilizados entre $7 \times 10^8 - 1 \times 10^9$ kg ano⁻¹ [25].

Por definição, são compostos utilizados para colorir materiais e sua característica colorida provém da capacidade de absorver luz visível. Podem ser classificados de acordo com o grupo cromóforo presente na estrutura – a parte da molécula responsável pela cor. O grupo cromóforo se caracteriza pela existência de um sistema conjugado de duplas ligações alternadas e promove transições eletrônicas na molécula. Dentre os grupos cromóforos podem ser citados como exemplo os grupos azo, indigóides, nitro, nitrosos e sulforosos [26].

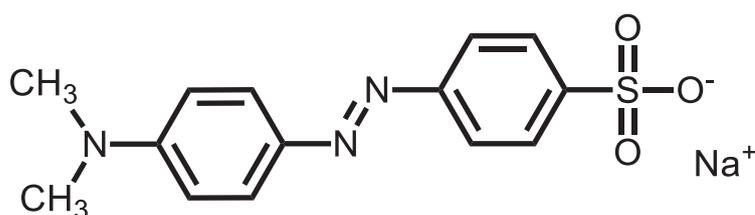
Uma das classes mais utilizadas é a dos corantes azo, caracterizados pela presença da ligação R-N=N-R', em que, normalmente R são grupos aceptores de elétrons e R' grupos doadores de elétrons, os quais na maioria das vezes se encontram ligados a anéis benzênicos [26].

O alaranjado de metila (MO) é um exemplo de corante azo bastante utilizado na indústria têxtil. Sua cor depende do pH, podendo se apresentar na coloração amarela (pH acima de 4,4) ou vermelho (pH abaixo de 4,4) [27]. É um ótimo exemplo de corante azo resistente à biodegradação, e por isso é amplamente utilizado como molécula modelo em estudos de fotodegradação [28]. Na Figura 2 pode ser observada a fórmula estrutural do corante alaranjado de metila.

O azul de metileno (AM) é uma corante de caráter básico com estrutura heterocíclica aromática. É uma molécula altamente solúvel em água (43,6 g L⁻¹ a 25°C) e forma uma solução estável neste solvente. É solúvel também em metanol, 2-propanol, etanol, acetona e acetato de etila. Ao contrário do MO, que é um indicador de pH, o AM é um indicador redox. Em sua forma oxidada apresenta coloração azul intensa e na forma reduzida, leuco AM, é incolor. Foi sintetizado pela primeira vez em 1800 por Heinrich Caro e sua estrutura química pode ser observada na Figura 3 [29].

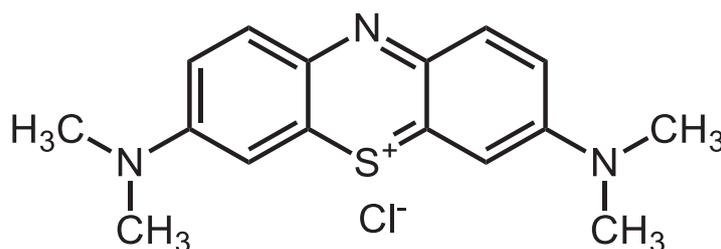
No espectro de UV-Vis é possível observar que a banda de absorção máxima do AM é em aproximadamente 664 nm. Esse sinal é resultado do sistema conjugado N – S no anel aromático central, que é o grupo cromóforo deste corante, e ao grupo auxocromo, que são os grupos que contém átomos de N, com pares de elétrons isolados, ligados aos anéis benzênicos [29]. Semelhante ao MO, o AM é também utilizado como molécula modelo em estudos de fotocatalise.

Figura 2. Fórmula estrutural do corante alaranjado de metila.



Fonte: A autora (2023).

Figura 3. Fórmula estrutural do corante azul de metileno.



Fonte: A autora (2023).

Além de ser uma molécula modelo, há uma problemática acerca da presença deste corante em águas residuais. A indústria têxtil é a que mais consome corantes e gera quantidades exorbitantes de águas residuais impróprias para o consumo humano. O contato com estes corantes pode ocasionar alterações no ecossistema, mutações genéticas e posteriormente levar ao desenvolvimento de câncer em seres humanos [30, 31].

Ao considerar outras formas de tratamento de efluentes contendo este e outros corantes, como métodos físicos (que apenas transferem a poluição) ou biológicos (que não funcionam porque o corante é resistente a decolorização aeróbica), a fotocatalise é uma das melhores alternativas e por essas razões há uma vasta literatura sobre o assunto [29, 32].

Devido ao seu potencial tóxico para a saúde dos humanos e para o meio ambiente, diversas metodologias vêm sendo estudadas para a remediação do BPA e assim, reduzir os danos causados pela sua presença. Dentre as principais metodologias, podem ser citadas a separação por membrana, a adsorção e processos oxidativos avançados [21]. Nesse sentido, a utilização de hidrogéis tem sido uma alternativa viável e barata para este fim. E adicionalmente, o uso de nanopartículas fotocatalíticas tem se mostrado potencialmente interessante para a degradação deste composto.

2.2 HIDROGÉIS – DEFINIÇÃO E APLICAÇÃO EM TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS

Ao longo dos anos os pesquisadores criaram várias definições para o termo hidrogel. Uma das mais recentes, o define como um sistema de um, dois ou mais componentes que formam um arranjo macromolecular tridimensional capaz de reter quantidades significativas de água, em relação à sua massa, entre as cadeias. Essa propriedade advém da presença de grupos funcionais polares (como $-OH$, $-COOH$, $-SO_3H$ e $-NH_2$) e de ligações cruzadas na cadeia polimérica [4, 33].

As interações presentes na estrutura de um hidrogel podem ser de natureza reversível ou irreversível. Como exemplos de interações reversíveis, podem ser mencionadas as interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio, interações

hidrofóbicas e π - π . Já as interações irreversíveis são formadas por ligações covalentes [34].

O grau de intumescimento e as propriedades mecânicas são as características mais relevantes de um hidrogel. O grau de intumescimento é relativo à quantidade de água que o hidrogel é capaz de absorver e está diretamente relacionado às proporções de polímero e de agente reticulante utilizadas no preparo do material. Quanto maior a quantidade de grupos hidrofílicos, maior será a capacidade de intumescimento do hidrogel. O processo de intumescimento é regulado por duas forças opostas, uma de expansão, regida pela pressão osmótica, e uma de contração, regida pela força elástica da rede, e quando estas forças atingem o equilíbrio, o hidrogel está em seu equilíbrio de intumescimento [35].

As propriedades mecânicas dos hidrogéis podem ser moduladas pela massa molar do polímero e pelo grau de reticulação. Existe um grau de reticulação ideal para produzir um hidrogel relativamente forte, porém elástico. Em alguns casos, um agente reticulante – que é uma molécula de baixa massa molar, com dois ou mais grupos funcionais – pode ser adicionado para reforçar as ligações inter e intra cadeia [36].

De acordo com o método de preparação, os hidrogéis podem ser classificados como redes: (I) homopoliméricas; (II) copoliméricas; (III) semi-interpenetrantes; e (IV) interpenetrantes. Neste trabalho o hidrogel classifica-se como uma rede homopolimérica, que é derivada de uma mesma espécie de monômero e dependendo da natureza do monômero e da técnica de polimerização podem ter a estrutura polimérica reticulada [37].

As matérias-primas mais utilizadas no preparo de hidrogéis são monômeros e polímeros sintéticos ou polímeros naturais [38] e ao longo dos anos, blendas poliméricas têm sido estudadas para satisfazer necessidades específicas de diversas áreas de estudo. As blendas utilizando dois ou mais componentes podem apresentar propriedades mecânicas e de intumescimento superiores às dos componentes utilizados isoladamente [37, 39].

Além da formação de blendas poliméricas, outra abordagem que pode enriquecer as propriedades dos hidrogéis, é a incorporação de materiais inorgânicos na rede polimérica. A adição destes materiais pode melhorar as propriedades mecânicas e aumentar ainda mais as funcionalidades dos hidrogéis, como por exemplo, sua utilização em reações fotocatalíticas [40].

Nestes casos o hidrogel pode atuar como suporte para o fotocatalisador e facilitar a sua remoção do meio reacional ao final do processo. Este é um dos principais problemas encontrados na fotocatalise heterogênea, especialmente nos casos em que o fotocatalisador é utilizado na forma de pó, pois pode tornar o processo economicamente e ambientalmente inviável [41]. Além disso, os hidrogéis podem atuar como membranas filtrantes, nos quais as substâncias podem ficar retidas e em seguida serem fotorremediadas [42].

Os hidrogéis são mais comumente preparados em formato esférico, *beads*, ou em formato de membranas ou filmes. Para obtê-los na forma de *beads*, a dispersão polimérica pode ser gotejada, com o auxílio de uma seringa, em uma solução contendo o agente reticulante. Sendo assim, o tamanho dos *beads* depende do diâmetro da seringa ou da agulha utilizada para o gotejamento. Para o preparo de hidrogéis na forma de membranas, a dispersão precursora do hidrogel é adicionada a um recipiente que serve de molde (placas de petri, béqueres) e em seguida o solvente é removido por evaporação [40].

Hidrogéis são materiais versáteis e com propriedades moduláveis, que podem ser controladas pelo tipo e proporção de polímero, proporção de agente reticulante e metodologia de preparo. Essas características permitem a aplicação de hidrogéis nas mais diversas áreas, tais como, farmacêutica [43-45], biomédica [46, 47], industrial e ambiental. Na área ambiental, os hidrogéis são muito utilizados na remoção/detecção de vários tipos de contaminantes de águas superficiais e subterrâneas, como são mostrados nos exemplos a seguir.

Castilhos *et al.* desenvolveram hidrogéis baseados em alginato de sódio e zeína suportados em fibras de polipropileno e aplicaram como fase sorvente para compostos orgânicos de diferentes polaridades. Este hidrogel foi capaz de extrair compostos com constante de partição entre 2 e 4, (17- α -etinilestradiol, progesterona e estriol), e os autores sugeriram que a presença da zeína diminuiu a absorção de água inicial e deixou os grupos hidroxila do alginato mais livres e isso facilitou a interação com os compostos polares [48].

Sanchez *et al.* estudaram o efeito da incorporação de nanopartículas magnéticas revestidas de poli (ácido acrílico) em hidrogéis de PVOH. As interações entre a matriz polimérica e as nanopartículas resultaram em alterações na resistência térmica, no grau de intumescimento e na morfologia, comparado ao hidrogel de PVOH puro. Este hidrogel adsorveu de maneira eficiente resíduos de Cd²⁺ e azul de metileno

de soluções aquosas e em seguida, o hidrogel foi separado magneticamente da solução [49].

Valdés *et al.* investigaram a remoção do inseticida metamidofós de soluções aquosas utilizando um hidrogel de PVOH reticulado com ácido málico. Os resultados mostraram que o inseticida teve alta afinidade com o hidrogel, devido ao seu tamanho reduzido e múltiplas ligações de hidrogênio que podem se formar entre os grupos amina e fosforila do inseticida e os grupos hidroxila e carbonila do hidrogel [50].

Sampaio *et al.* demonstraram que hidrogéis preparados a partir de PVOH e pectina cítrica foram eficientes na extração de alguns hormônios esteroidais e que a adição do polissacarídeo melhorou as propriedades de extração dos hidrogéis, devido à sua alta hidrofiliabilidade. Além disso, foi possível reutilizar os hidrogéis por pelo menos 10 vezes, sem perda de eficiência na extração [6].

Recentemente, Guzella *et al.* demonstraram que hidrogéis a base de alginato podem ser utilizados na microextração de fármacos em amostras biológicas. Além disso, o hidrogel de alginato atuou como um material de acesso restrito, eliminando a necessidade de etapas adicionais de precipitação de proteínas [51].

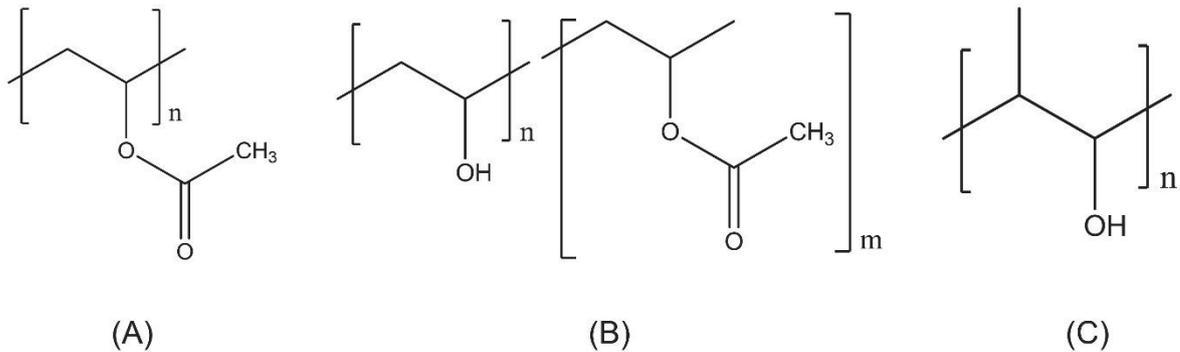
Com base no exposto nos parágrafos anteriores, pode-se inferir que os hidrogéis são materiais com propriedades ajustáveis de acordo com a necessidade e apresentam uma variedade de aplicações. Na área ambiental, têm se mostrado como uma excelente alternativa para a determinação e remoção de moléculas de interesse de soluções aquosas. Verificou-se ainda, que uma ampla variedade de polímeros pode servir como matéria-prima no preparo de hidrogéis. Neste trabalho, o PVOH foi o componente principal utilizado na confecção dos hidrogéis.

2.3 POLI ÁLCOOL VINÍLICO (PVOH)

O PVOH é um polímero sintético derivado da hidrólise do acetato de polivinila (PVA) e sua unidade de repetição é constituída pelo mero (-CH₂CHOH). O PVOH pode se apresentar na forma completamente hidrolisada (~99%) e na forma parcialmente hidrolisada (~85%) (Figura 4) e sua massa molar é dependente do grau de hidrólise, sendo seu valor médio de aproximadamente 160.000 g mol⁻¹ [52]. Na sua forma completamente hidrolisada o PVOH é totalmente solúvel em água, porém a solubilidade diminui com a diminuição do grau de hidrólise [53, 54]. O PVOH possui a

capacidade de formar filmes, é biocompatível, biodegradável e apresenta baixa toxicidade [55].

Figura 4. (A) Fórmula estrutural do acetato de polivinila. (B) Fórmula estrutural do poli (vinil) álcool parcialmente hidrolisado e (C) completamente hidrolisado.



Adaptado de referência [53, 56].

O PVOH é muito utilizado para o preparo de hidrogéis aplicados nas áreas médica e farmacêutica, devido à sua biocompatibilidade [57, 58]. Estudos mais recentes mostram o potencial de aplicação de hidrogéis de PVOH na área ambiental em sistemas de remoção de contaminantes presentes em soluções aquosas e amostras naturais de água [59].

No trabalho de Wang *et al.* foi desenvolvido um hidrogel em formato de PVOH, alginato de sódio, quitosana e montmorilonita (MMTNS), em formato de *beads*, para ser utilizado na adsorção de AM. Os autores observaram resultados satisfatórios na remoção do corante de soluções aquosas e concluíram que a presença da MMTNS melhorou significativamente as propriedades sortivas dos hidrogéis [60].

Sarkar *et al.* demonstraram a utilização de hidrogéis macroporosos de PVOH para a remoção de corantes de soluções aquosas. Foi observado que o hidrogel desenvolvido neste trabalho pode ser reutilizado em cinco ciclos consecutivos de adsorção/dessorção sem perder a eficiência [61].

Song *et al.* realizaram a incorporação de NPs de TiO₂ em hidrogéis de PVOH e polianilina e aplicaram este sistema na remoção e fotodegradação de corantes catiônicos e aniônicos. Os autores concluíram que o sistema foi de fácil separação do meio reacional e pode ser utilizado em vários ciclos de experimento, o que possibilita que seja usado para o tratamento de água em um sistema de fluxo [62].

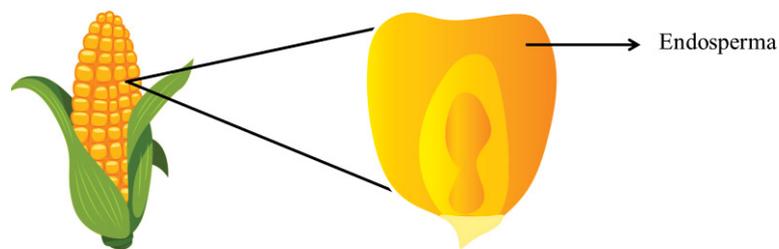
Baseando-se no que foi exposto, pode-se concluir que hidrogéis preparados a partir de PVOH podem ser uma excelente alternativa tanto para a remoção de

poluentes de soluções aquosas, quanto para atuar como um suporte para fotocatalisadores em processos de fotodegradação de moléculas de interesse. Pode-se concluir adicionalmente, que a combinação do PVOH com outros polímeros pode ser um caminho viável para melhorar ainda mais as propriedades de sorção.

2.4 ZEÍNA

A zeína foi isolada pela primeira vez em 1821 e é uma proteína que corresponde entre 35 e 60% das proteínas totais presentes no milho. Está localizada exclusivamente no endosperma das sementes (Figura 5) [63].

Figura 5. Representação esquemática da localização do endosperma na semente de milho. A zeína é encontrada exclusivamente nesta fração da semente.



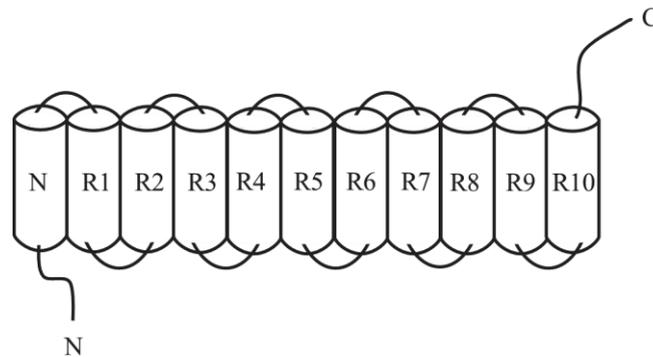
Fonte: A autora (2023).

Apesar do milho ser um produto de grande importância na indústria alimentícia, essas proteínas apresentam valor nutricional muito baixo e somado à insolubilidade em água, se torna inviável a sua aplicação como fonte nutricional. A zeína é aplicada na indústria farmacêutica, desde meados do século XX, para encapsular medicamentos [64].

A zeína pertence ao grupo das prolaminas, é solúvel em condições particulares como em soluções hidroalcoólicas, soluções alcalinas com $\text{pH} > 11$ ou na presença de detergentes aniônicos [64].

A zeína divide-se em quatro grupos, (α -, β -, γ - e δ -zeína), de acordo com a massa molar e solubilidade. A α -zeína é a fração mais abundante, e corresponde a cerca de 75% das zeínas totais. Matsushima propôs que a α -zeína é constituída por unidades repetitivas que compõe estruturas em forma de hélice e se organizam antiparalelamente (Figura 6) [65].

Figura 6. Representação esquemática de um possível modelo estrutural para a α -zeína. Cada uma das unidades de repetição formadas por uma única hélice α é apresentada pelo cilindro e as curvas que os unem são ricas em glutamina. As hélices antiparalelas das repetições empilham-se linearmente na direção perpendicular ao eixo helicoidal.



Fonte: Adaptada da referência [65].

A zeína é utilizada em diferentes setores, especialmente na medicina e na indústria alimentícia, por ser reconhecida como um biomaterial seguro, com características como biocompatibilidade, biodegradabilidade e baixa toxicidade. Seu caráter altamente hidrofóbico possibilita a sua utilização no preparo de nanopartículas que podem ser usadas em sistemas de liberação controlada de ativos e em revestimento de medicamentos [64].

Na área ambiental a zeína está em ascensão, diversos trabalhos relatam o desenvolvimento de materiais sorventes à base de zeína, como hidrogéis, nanopartículas, filmes, filmes compostos e fibras. Exemplos desses trabalhos serão descritos nos parágrafos que seguem.

Nasab *et al.* investigaram a remoção do vermelho do Congo por zeína carregada com nanopartículas de hidroxiapatita de amostras de água. A adição de nanopartículas na matriz de zeína melhorou a capacidade de remoção e eficiência de adsorção, aumentando a área de superfície e os sítios reativos. Seguindo este procedimento, 99,48% do corante foi removido da solução e foi observado que as nanopartículas podem ser reutilizadas [66].

Li *et al.* prepararam filmes à base de zeína, poli (carbonato de propileno) (PPC) e nanopartículas de TiO_2 , produzidos por tecnologia de extrusão. Os autores verificaram que as nanopartículas de TiO_2 estavam distribuídas uniformemente na rede formada por zeína e PPC. A zeína pura tem propriedades mecânicas fracas, esta desvantagem pode ser superada adicionando um segundo componente ao filme. Nesse caso os autores optaram por usar PPC e observaram aumento na resistência

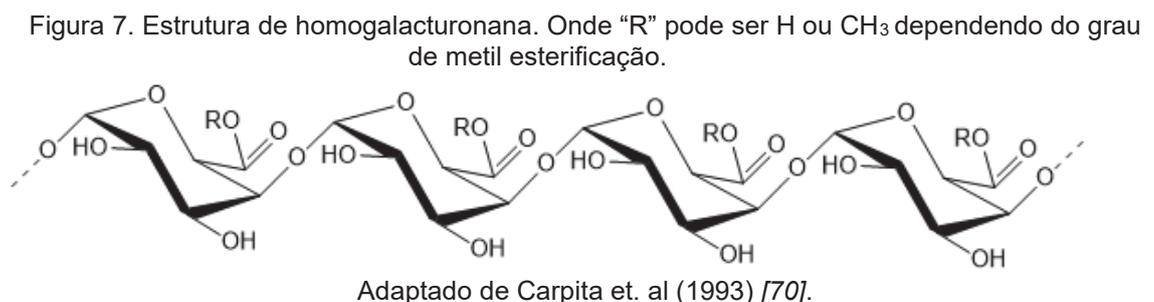
à tração dos filmes. Os estudos de adsorção do alaranjado de metila mostraram que a taxa de remoção do corante foi de até 85,06% por degradação sob luz ultravioleta [67].

Xiet *al.* desenvolveram nanofibras eletrofiadas de PVOH e zeína PVOH e colágeno para a adsorção de íons de metais pesados. Os autores observaram que o PVOH proporcionou propriedades mecânicas adequadas e a adição das proteínas melhorou significativamente as propriedades de adsorção das nanofibras [68].

Fundamentando-se no que foi demonstrado nos parágrafos anteriores infere-se que a zeína, ao ser combinada com outros materiais – incluindo o PVOH – tem alto potencial para ser aplicado em possíveis sistemas de remoção de contaminantes de amostras aquosas.

2.5 PECTINAS

Pectinas são uma classe de polissacarídeos que compõem a parede celular dos vegetais. As pectinas podem ser classificadas como homogalacturonanas ou ramnogalacturonanas do tipo I (RG I) ou tipo II (RG II) [69]. Tem como principal característica a presença de altos teores de ácido galacturônico (Figura 7).



Homogalacturonanas são homopolímeros formados a partir de unidades de ácido galacturônico com ligações glicosídicas do tipo α -(1 \rightarrow 4) [70]. As ramnogalacturonanas são polissacarídeos que contém cadeias principais de ácido galacturônico intercaladas com unidades de ramnose [70]. As ramnogalacturonanas do tipo I (RG I) possuem a cadeia principal composta por porções repetitivas do dissacarídeo [\rightarrow 4- α -D-GalpA-(1 \rightarrow 2)- α -L-Rhap-(1 \rightarrow)] [71]. Nestas estruturas, pode haver diferentes cadeias laterais nas RG I formadas principalmente por arabinanas, galactanas e/ou arabinogalacturonanas. As ramnogalacturonanas do tipo II (RG II)

compõem a classe mais complexa de pectinas, pois podem possuir cadeias laterais formadas por monossacarídeos raros como apiose, 2-O-metil-fucose, 2-O-metil-xilose e ácido acético [72].

A propriedade que se destaca nas pectinas é a sua capacidade de formar géis [73], a qual está diretamente relacionada ao grau de metilesterificação (GM), visto que o mecanismo de gelificação para as pectinas com alto GM, (HM), é diferente do que para as pectinas com baixo GM, (LM).

Géis de pectinas HM são formados na presença de altas concentrações de sacarose e meio ácido (pH entre 2,5 e 3). A sacarose favorece as interações cadeia-cadeia, que são as responsáveis pela formação do gel. O pH baixo é responsável por reduzir o efeito da repulsão eletrostática por meio da protonação de grupos carboxílicos não esterificados [74]. As interações predominantes nestes géis são ligações de hidrogênio que proporcionam estabilidade termodinâmica ao material [75].

Shen *et al.* desenvolveram um material a base de PVOH e pectinas LM. Os autores estudaram as propriedades de adsorção dos géis. Foi observado que os hidrogéis foram eficientes na adsorção de azul de metileno após quatro ciclos de experimentos, o que demonstra que o material apresenta boa reusabilidade [76].

Huang *et al.* prepararam hidrogéis de PVOH e pectinas LM, e dentre outras coisas, avaliaram sua capacidade de adsorção dos corantes azul de metileno e vermelho do congo. Foi observado que o hidrogel apresentou capacidades máximas de adsorção de 222,65 mg/g e 316,46 mg/g, para o azul de metileno e vermelho do congo, respectivamente. Além disso o hidrogel apresentou boa reusabilidade [77].

Beigi *et al.* desenvolveram um adsorvente a partir de pectina, bentonita e NPs de Fe_3O_4 para a remoção do pesticida organofosforado clorpirifós e do corante cristal violeta. A capacidade de adsorção máxima foi de 833,333 mg/g e 909,091 mg/g para o pesticida e o corante, respectivamente. Adicionalmente, foi possível separar o material magneticamente e utilizá-lo em três sequências sucessivas de adsorção-dessorção [78].

É possível concluir que materiais poliméricos são excelentes alternativas para sistemas de remoção de moléculas de interesse de amostras aquosas. Além disso, é possível incorporar materiais com atividade fotocatalítica para ampliar ainda mais as potencialidades destes materiais, como as NPs de materiais semicondutores, por exemplo.

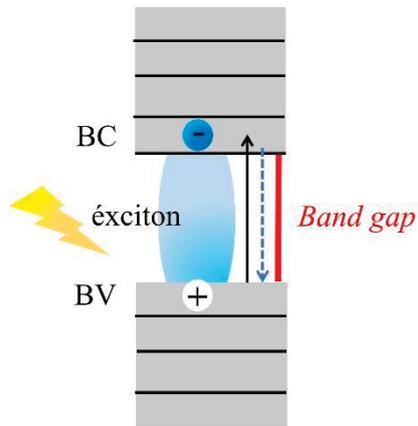
2.6 NANOMATERIAIS DE ZnO – SÍNTESE E APLICABILIDADE NA DEGRADAÇÃO DE MOLÉCULAS ORGÂNICAS

Nanomateriais - materiais em escala nanométrica - são caracterizados por exibirem propriedades (ópticas, eletrônicas, magnéticas, catalíticas) dependentes do tamanho e forma das partículas. Tais propriedades se manifestam a partir de um tamanho específico, denominado tamanho crítico. Quando abaixo do tamanho crítico, as propriedades do material se tornam diferenciadas. Um mesmo material, na maioria das vezes, apresenta tamanho crítico diferente para cada propriedade. Uma mesma propriedade apresenta tamanho crítico diferente para materiais diferentes. Abaixo do tamanho crítico as propriedades dos nanomateriais dependem também da forma das partículas [79].

As nanoestruturas são caracterizadas como (I) bidimensional, por exemplo, filmes finos; (II) unidimensionais, por exemplo, *quantum wires* (fios quânticos); ou (III) zero dimensionais, por exemplo, *quantum dots* (QDs) [80, 81]. Nas últimas décadas, os nanomateriais semicondutores têm chamado a atenção de muitos pesquisadores devido às suas propriedades ópticas e eletrônicas.

Os materiais semicondutores possuem um intervalo de bandas (*band gap*) entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC). Na temperatura de zero absoluto os semicondutores apresentam a BV completamente preenchida e se comportam como isolantes. Quando os semicondutores recebem energia de uma fonte externa (calor ou radiação), igual ou superior a do *band gap*, os elétrons (e-) da BV absorvem energia e conseguem alcançar a banda de condução e assim o material pode se tornar um condutor elétrico (Figura 8). Os buracos (h+) deixados na BV, são carregados positivamente. O par elétron-buraco(e-/h+) se mantém unido pela atração coulômbica e recebe o nome de éxciton, sendo classificado como uma “quase-partícula” [81].

Figura 8. Representação esquemática do salto do elétron da banda de valência para a banda de condução em materiais semicondutores

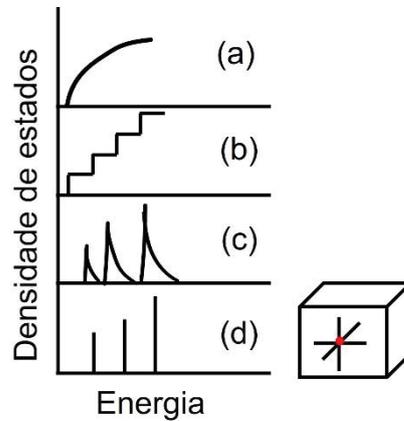


Fonte: Adaptado de referência [82].

Em 1980 apareceram os primeiros relatos sobre uma nova classe de materiais semicondutores cristalinos com propriedades espectroscópicas dependentes do tamanho [83]. As estruturas zero-dimensionais, em escala entre 2 e 10 nm, apresentam propriedades diferentes daqueles com uma ou duas dimensões, porque sofrem o efeito de confinamento quântico dos portadores de carga (elétrons e buracos). O confinamento quântico ocorre devido à mudança na densidade dos estados eletrônicos, que é afetada pelas propriedades de posição e momento das partículas livres e confinadas. Quando a energia e o momento são definidos, a posição não pode ser definida com precisão [80]. A estrutura dos QDs confina os elétrons em uma região de mesma magnitude do comprimento de onda do elétron, dado pela relação de De Broglie [81].

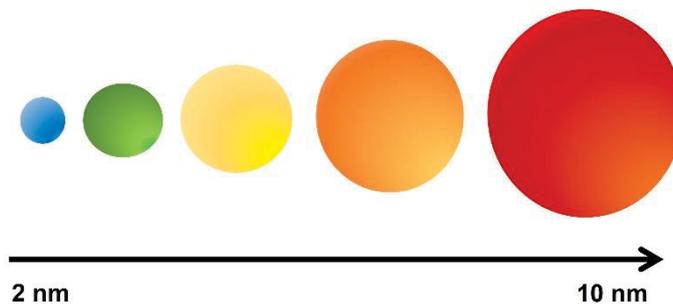
A Figura 9 traz a representação da densidade de estados de um material massivo (*bulk*) (a), e como sofre o confinamento em uma (b), duas (c) e três dimensões [80]. Em consequência de suas propriedades, existem muitos grupos de pesquisa interessados em desenvolver sistemas utilizando QDs. O tamanho e a composição permitem que se obtenha materiais que podem ser excitados em diferentes regiões do espectro. (Figura 10) [81].

Figura 9. Representação esquemática da densidade de estados energéticos em uma banda de um semicondutor em função do tamanho e da dimensão: 3D (a); 2D (b); 1D (c) e 0D (d).



Fonte: Adaptado de referência [80].

Figura 10. Representação esquemática da mudança de fluorescência dos QDs de ZnO associados ao crescimento da partícula.



Adaptado de referência [84].

Os QDs podem ser aplicados em várias áreas, como dispositivos ópticos, computação quântica [85], dispositivos eletrônicos [86], células solares [87], sensores [88] e para sistemas catalíticos [89], sendo que esta última é pouco explorada até os dias de hoje.

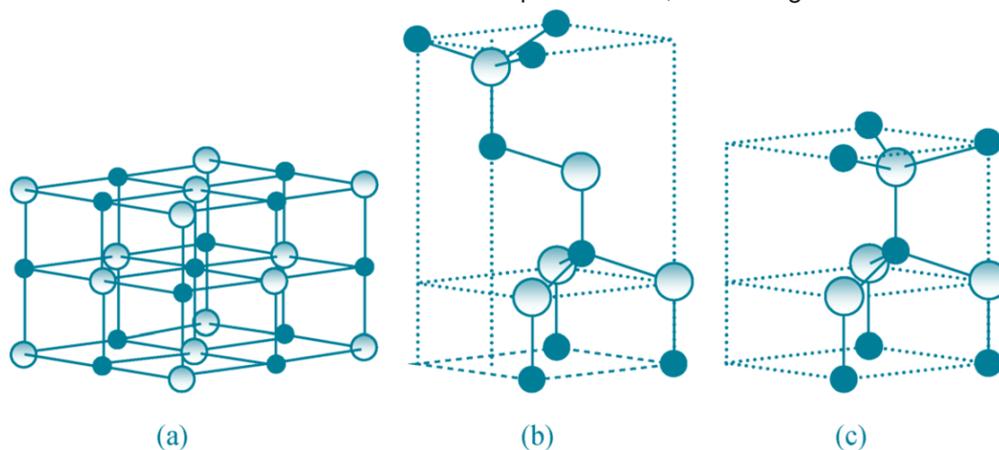
É válido ressaltar que os QDs obedecem uma faixa muito estreita de tamanho, dentro da dimensão do raio de Bohr e sofrem o fenômeno de confinamento quântico, e as NPs tem uma definição mais ampla com o destaque de não possuir a restrição do tamanho pelo limite do raio de Bohr [79, 90]

O óxido de zinco (ZnO) pode ser utilizado na forma NPs ou QDs. É um semicondutor que apresenta energia de *band gap* de 3,37 eV na fase *bulk* e possui elevada energia de ligação do éxciton, sendo de 60 meV [91]. Essa característica o

torna atraente pois resulta em uma emissão ultravioleta mais eficiente mesmo em temperatura ambiente, e proporciona estabilidade térmica e mecânica [92].

O óxido de zinco pode existir nas formas sal gema, zinco blenda (cúbicas) e wurtzita (hexagonal), sendo a última a fase termodinamicamente mais estável do ZnO. (Figura 11a, b e c). Na fase wurtzita, cada ânion é cercado por quatro cátions nos vértices de um tetraedro [93].

Figura 11. Representação de bastão e bola da estrutura cristalina de ZnO. (a) sal gema cúbica, (b) zinco-blenda cúbica e (c) wurtzita hexagonal. Círculos preenchidos representam os átomos de zinco e os não preenchidos, os de oxigênio.

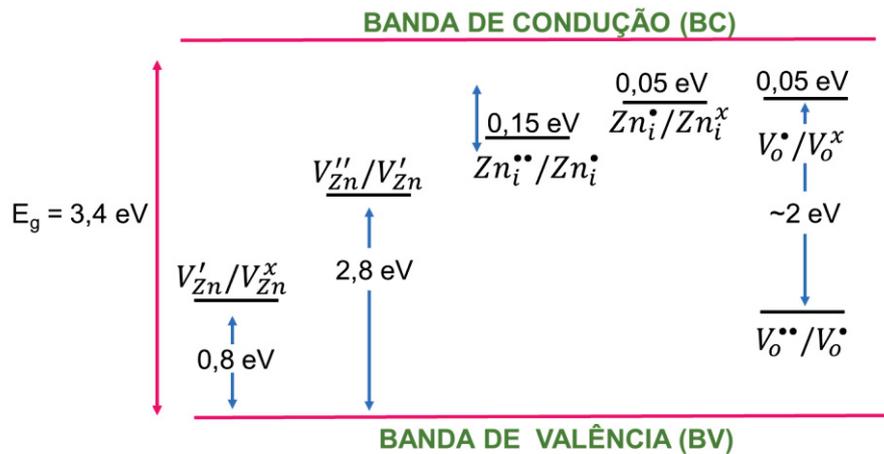


Adaptado de referência [93].

As propriedades dos nanomateriais do ZnO são dependentes do tamanho, morfologia, estrutura, entre outros parâmetros. Além disso, o ZnO apresenta defeitos estruturais que podem alterar significativamente suas propriedades. Estes defeitos surgem a partir da presença de impurezas, como por exemplo, gases adsorvidos na superfície sólida. Estes defeitos podem atuar como sequestradores ou doadores de elétrons, e devido à grande relação superfície-volume dos nanomateriais, exercem forte influência sob as propriedades do material [94].

Na Figura 12 é exibida uma representação dos níveis eletrônicos dos defeitos intrínsecos do ZnO, em que, i = sítio intersticial, Zn = zinco, O = oxigênio e V = vacância. Os termos sobrescritos representam as cargas, (•) = carga positiva, (') = carga negativa e (x) = carga zero. Defeitos doadores: $Zn_i^{••}$, Zn_i^{\bullet} , Zn_i^x , $V_o^{••}$, V_o^{\bullet} , V_o , defeitos aceitadores: $V_{Zn}^{''}$, V_{Zn}' . A energia de ionização dos defeitos pode variar de 0,05 a 2,88 eV [95].

Figura 12. Representação dos níveis eletrônicos dos defeitos intrínsecos do ZnO. Defeitos doadores: $Zn_i^{\bullet\bullet}$, Zn_i^{\bullet} , Zn_i^x , $V_o^{\bullet\bullet}$, V_o^{\bullet} , V_o , defeitos aceitadores: $V_{Zn}^{\bullet\bullet}$, V_{Zn}^{\bullet} .



Fonte: Adaptado de referência [96].

A Figura 12 também explica a propriedade da emissão de fluorescência do ZnO. Nanopartículas de ZnO apresentam dois tipos de emissão de fluorescência que competem entre si: uma que é devido a emissão excitônica na região do UV e outra na região do visível, que vai do verde ao amarelo ou até o laranja. A emissão excitônica é devido a recombinação do éxciton no intervalo do *band gap*. Na região visível, de 400 a 650 nm a emissão de fluorescência pode ser atribuída à recombinação de elétrons nas vacâncias de oxigênio ionizado isoladamente e buracos excitados na BV, ou, a recombinação de elétrons com buracos presos aos defeitos intersticiais, localizados em aproximadamente 2,2 eV abaixo da BC [97].

Para a síntese de nanoestruturas de ZnO, são utilizados como precursores sais inorgânicos como cloreto e nitrato de zinco, ou sais orgânicos metálicos como acetato de zinco diidratado. O processo sol-gel a partir destes sais envolve reações de hidrólise e condensação, em que primeiro ocorre a nucleação, e por último, a etapa de crescimento das partículas.

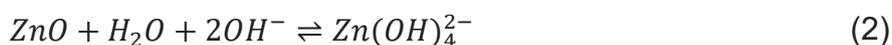
A formação do ZnO ocorre quando a esfera de coordenação do metal está saturada, o que pode acontecer de maneira espontânea ou por intermédio de um catalisador. A síntese normalmente é realizada na presença de um catalisador básico, os mais comuns são o hidróxido de sódio, hidróxido de potássio e o hidróxido de lítio. A reação química entre o acetato de zinco diidratado e hidróxido de sódio está descrita na equação (1) a seguir [98]:



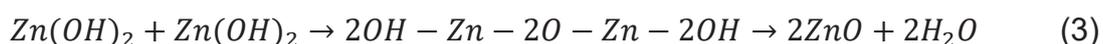
Quando em solução, o acetato gera os íons Zn^{2+} e CH_3COO^- e a base gera os íons HO^- e o respectivo cátion. Quando a base é adicionada por gotejamento na solução contendo o acetato de zinco, os íons Zn^{2+} e HO^- colidem entre si e há a formação de hidróxido de zinco, acetato com o cátion da base e água. A difusão e a colisão dos íons desencadeiam reações de desidratação que promovem o surgimento das nanoestruturas de ZnO [99]. Esse processo pode ser explicado pelo modelo de nucleação e crescimento de Ostwald *ripening*.

As condições de saturação do início da reação promovem o surgimento de uma nova fase sólida, por meio da nucleação. Núcleos de diferentes tamanhos são formados ao mesmo tempo. A formação de núcleos pequenos é favorecida cineticamente, e a formação de núcleos maiores é favorecida termodinamicamente [100]. Com as mudanças reacionais no decorrer da reação, o processo de nucleação deixa de ser favorável e o consumo dos reagentes causa alteração na concentração de íons e conseqüentemente, no pH da solução [101].

Quando a reação ocorre em meio ácido ou neutro, há a formação de aglomerados de partículas em fase *bulk*. Em meio básico (pH entre 11 e 8), o ZnO aglomera-se na forma de esferas, e o diâmetro das esferas diminui com o aumento do pH. Sendo assim, esse fenômeno depende da concentração de íons HO^- , necessários para a dissolução do ZnO, dando origem ao complexo $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ e em soluções com $\text{pH} > 8$, este complexo é convertido em ZnO (Equação 2). Em meio ácido, a alta concentração de íons H^+ promove a dissolução do ZnO em Zn^{2+} e H_2O , e assim, o ZnO na forma de nanopartículas não pode ser obtido em $\text{pH} < 8$ [102, 103].



Após a estabilização do processo de nucleação, há o crescimento apenas dos núcleos já formados produzindo as nanopartículas. Os mecanismos das reações são complexos e envolvem várias etapas, de forma simplificada as etapas de condensação e formação das nanoestruturas de ZnO podem ser descritas pela equação (3) [98, 104]:



Apesar o TiO_2 ser o semicondutor mais comumente utilizado em processos fotocatalíticos, o ZnO vem ganhando espaço por apresentar algumas vantagens em relação ao TiO_2 , como a sua alta fotossensibilidade e principalmente por ser capaz de absorver uma fração maior da luz solar [32].

Elmolla *et al.* mostraram o uso do ZnO na fotocatálise de amoxicilina, ampicilina e cloxacilina sob irradiação UV devido ao *band gap* do ZnO ser próximo à região UV (3,3 eV). O mecanismo envolvido na fotodegradação ocorre de maneira que o par e⁻/h⁺ (elétron/buraco) gerado pelo ZnO sob irradiação pode reagir com O_2 e H_2O para formar $\text{O}_2^{\cdot-}$ e $\cdot\text{OH}$, e esses radicais livres oxidados podem reagir com poluentes orgânicos para gerar CO_2 e H_2O [105].

Mukherjee *et al.* mostraram o uso de NPs de ZnO recobertas com *carbon dots* (CD) na fotodegradação de ciprofloxacina utilizando luz solar. Nas melhores condições foi observada uma taxa de degradação de 98%. Em comparação ao ZnO puro, a degradação foi de aproximadamente três vezes maior ao utilizar o compósito ZnO/CD. Os autores atribuíram a melhoria à maior mobilidade dos portadores de carga e a geração de espécies reativas de maior qualidade [106].

Sansenya *et al.* prepararam NPs de ZnO pelo método hidrotermal e utilizaram para fotodegradar azo corantes, vermelho 141 e vermelho do Congo, e um antibiótico, ofloxacina. Foi demonstrado que as três moléculas investigadas foram completamente degradadas após 20, 60 e 180 minutos de irradiação de luz solar, respectivamente [107].

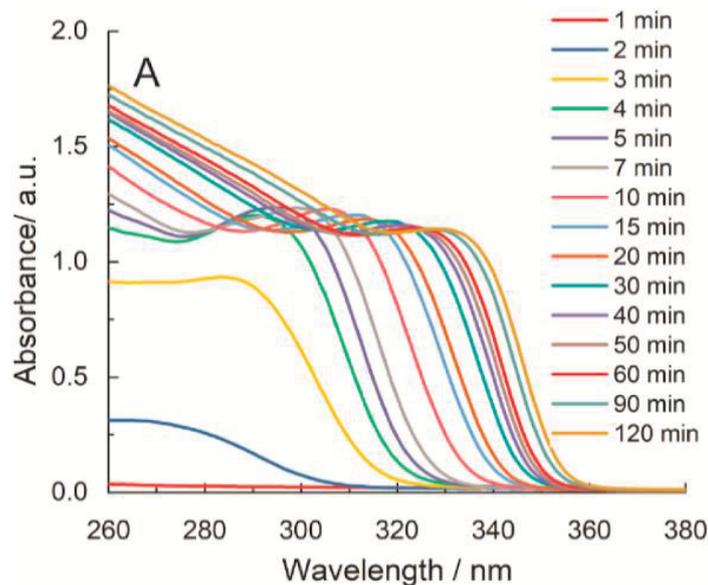
Feng e colegas demonstraram a degradação fotocatalítica de fenol com nanobastões de ZnO modificadas com prata (Ag). Foi observada a completa degradação do fenol após 90 minutos de irradiação com luz branca [108].

No trabalho de Vaiano *et al.* foi constatado que a adição de prata (Ag) melhorou significativamente as propriedades fotocatalíticas do ZnO para a degradação de fenol de soluções aquosas [109] e ainda Chauhan *et al.* utilizaram um sistema semelhante para a fotodegradação de vermelho do Congo e alaranjado de metila. Os autores demonstraram que a prata melhorou significativamente as propriedades fotocatalíticas do ZnO [110].

Schmitz *et al.*, desenvolveram filmes de zeína contendo QDs de ZnO e ZnO:Mg para embalagens de alimentos com proteção contra raios UV e ação antimicrobiana [111]. A formação dos QDs de ZnO foi acompanhado por espectroscopia no UV-Vis

(Figura 13) e após os 120 minutos de síntese os cristais obtidos apresentaram 4,26 nm de diâmetro e energia de *band gap* de 3,50 eV. Em um trabalho anterior desenvolvido neste mesmo grupo de pesquisa, Zimmermann *et al.* foi observada uma concordância satisfatória na determinação do tamanho dos QDs de ZnO pelo modelo de massa efetiva (UV-Vis), 4,03 nm e medidas de microscopia eletrônica de transmissão ($3,74 \pm 0,58$ nm) [90].

Figura 13. Espectros de absorção dos ZnO QDs evidenciando o aumento do tamanho de partícula durante os 120 minutos de síntese.



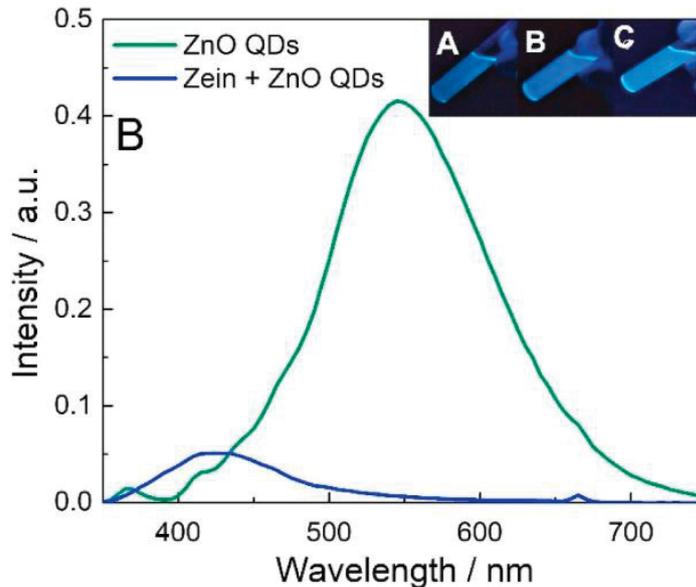
Fonte: Schmitz *et al.* [111].

As dispersões de QD de ZnO e QD de ZnO+zeína também foram estudadas por medições de emissão de fluorescência no comprimento de onda de excitação de 330 nm (Figura 14). A adição dos QDs de ZnO na dispersão de zeína ocasionou a supressão da banda de emissão dos QDs em aproximadamente 550 nm. A posição da banda de emissão em 425 nm de zeína não sofreu alteração (emissão azul) após a adição de ZnO ou ZnO: Mg QDs, como pode ser visto nas fotografias da Figura 14.

A emissão de fluorescência da zeína pode ser devido à presença de aminoácidos em sua estrutura, como a fenilalanina e a tirosina. A luz emitida por esses aminoácidos encontra-se na região entre 280 e 320 nm a uma excitação de 250 e 277 nm, para fenilalanina e tirosina, respectivamente [112]. Os resultados mostraram que a zeína apresenta uma emissão azul em 425 nm e causa uma supressão importante da emissão de QDs em 550 nm. A presença de água na dispersão pode ter contribuído parcialmente para esse processo [113]. Além disso, já foi relatado que a extinção da

fluorescência em semicondutores se deve à transferência de carga foto gerada. A presença de ligações amida na zeína pode atuar como um bom aceitador de buraco (cargas positivas) [114].

Figura 14. Espectros de emissão de fluorescência ($\lambda_{exc} = 330$ nm) das dispersões de QD de ZnO e zeína+QD de ZnO. Inset: Fotografias de dispersões sob excitação UV (365 nm) (A) zeína pura; (B) zeína com ZnO QDs; (C) zeína com ZnO: Mg QDs.



Fonte: Schmitz *et al.* [111].

2.7 FOTOCATÁLISE – UMA FERRAMENTA PARA A DEGRADAÇÃO DE POLUENTES

O alto crescimento populacional e o desenvolvimento industrial aumentaram significativamente o consumo energético em todo o planeta. A maior parte destes recursos energéticos é proveniente de combustíveis fósseis, que são fontes não-renováveis e liberam diversas substâncias tóxicas no ambiente [115]. Devido a isso, a busca por fontes de energias menos poluentes tem sido assunto recorrente em diversos grupos de pesquisa. A energia solar pode ser uma alternativa importante nesse cenário, pois o sol gera um alto volume energético e sua energia pode ser convertida em energia química sem grandes dificuldades [116].

A possibilidade de utilizar a energia solar para impulsionar processos químicos, deu origem aos estudos sobre fotocatalise. Em 1901, o químico italiano Giacomo Ciamician deu início às investigações sobre os efeitos da luz em reações químicas,

porém não nestes estudos não foi utilizado nenhum fotocatalisador [117] e em 1911 o termo fotocatalise foi citado pela primeira vez na literatura científica [118].

Em 1932 foi descoberto que TiO_2 e Nb_2O_5 poderiam ser utilizados na produção de Au e Ag a partir da redução fotocatalítica de AuCl_3 e AgNO_3 [119]. E seis anos mais tarde, em 1938, um estudo mostrou que o TiO_2 poderia ser usado como fotossensibilizador para o branqueamento de corantes [120]. Apesar de aparentar ser uma área promissora, nessa época os estudiosos deixaram a fotocatalise de lado devido à falta de aplicações práticas.

Entretanto, na década de 70, devido à crise energética e a poluição ambiental ocasionada pelo uso do petróleo, a busca por fontes de energia limpa atraiu olhares. Em 1968 Boddy descobriu que era possível gerar O_2 utilizando TiO_2 em uma célula eletrolítica irradiada por luz UV [121]. Fujishima e Honda, em 1972, relataram a geração de hidrogênio e oxigênio a partir da oxidação da água em uma dispersão de TiO_2 , pela irradiação de luz em uma célula fotoeletroquímica [122].

Além da geração de energia, os processos fotocatalíticos têm sido estudados há vários anos na área de tratamento de efluentes. Dentre as principais vantagens do processo podem ser citadas a possibilidade de completa mineralização das substâncias, a baixa geração de resíduos e as condições brandas em que o processo ocorre [123]. Nesta área os pioneiros foram Pruden e Ollis, que demonstraram pela primeira vez a aplicação da fotocatalise na mineralização de clorofórmio e tricloroetileno em uma suspensão de TiO_2 [124, 125] Desde então, inúmeros grupos de pesquisa têm se dedicado a estudos sobre fotocatalise como um método eficaz na degradação de poluentes.

As reações fotocatalíticas podem ser classificadas em duas categorias, baseado no estado físico das espécies reagentes: I) Fotocatalise homogênea, quando o fotocatalisador e o reagente a ser degradado estão na mesma fase e II) Fotocatalise heterogênea, quando o fotocatalisador e o reagente a ser degradado estão em fases diferentes [126].

No processo de fotocatalise, a irradiação de luz com energia superior ao *band gap* do semicondutor ocasiona a separação de cargas no material. Os elétrons da banda de valência podem ser promovidos à banda de condução, gerando cargas positivas, buracos (h^+) e cargas negativas, elétrons (e^-). Os buracos (h^+) formados na BV apresentam potenciais altamente positivos, entre +2,0 e 3,5 V, assim geram radicais hidroxila a partir das espécies adsorvidas no material que posteriormente

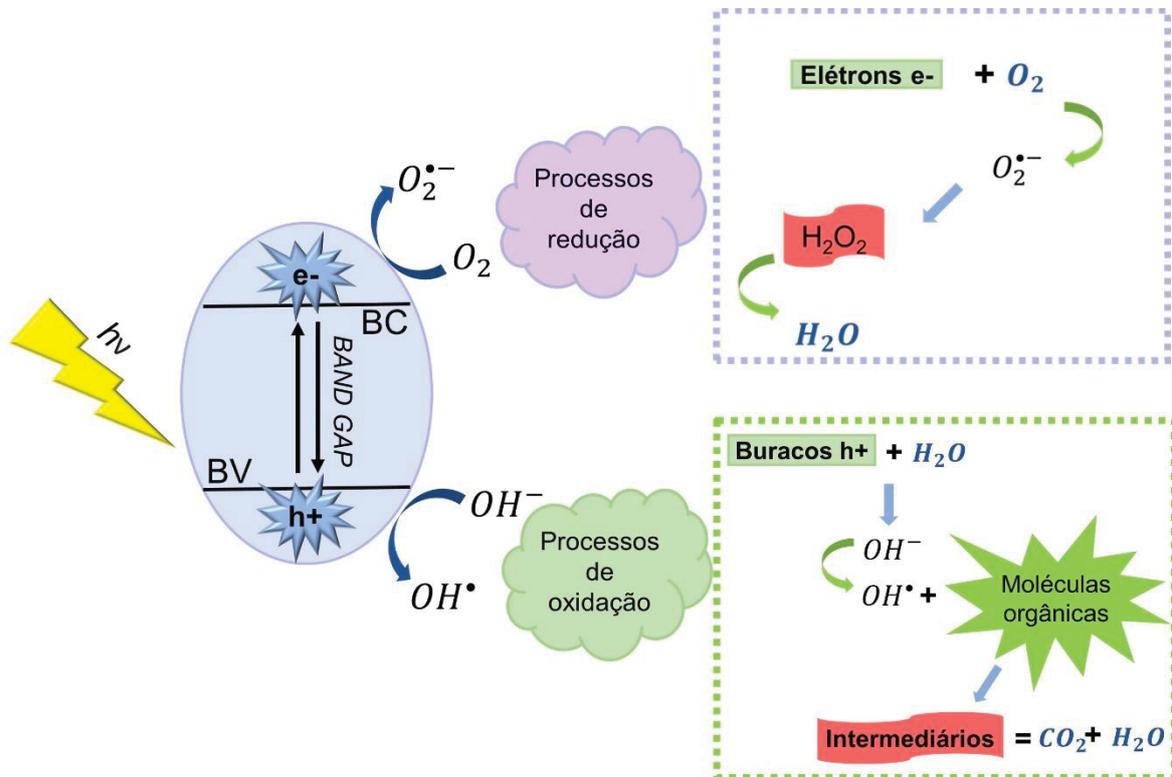
podem reagir e oxidar a molécula a ser degradada. Ao mesmo tempo, pode ocorrer a recombinação de elétrons e buracos, processo que resulta na liberação de calor. Estes dois processos competem entre si e influenciam diretamente na eficiência da fotocatalise [127, 128].

A Figura 15 demonstra uma representação ilustrativa do processo de degradação fotocatalítica de uma molécula orgânica. Resumidamente, o ciclo fotocatalítico ocorre em três etapas: I) a geração de pares de elétrons e buracos pela irradiação de fótons; II) a migração das cargas (h^+ e e^-) para a superfície do semicondutor; e por fim III) os pares de elétrons e buracos reagem com as espécies adsorvidas na superfície do semicondutor.

No processo fotocatalítico são geradas espécies altamente reativas principalmente a partir da água e do oxigênio, que são denominadas espécies reativas de oxigênio (ROS). Existem quatro espécies principais: o ânion radical superóxido ($\bullet O_2^-$), o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), o oxigênio singlete (1O_2) e o radical hidroxila ($\bullet OH$) [129].

Os compostos orgânicos que podem sofrer o processo de degradação fotocatalítica incluem compostos alifáticos, aromáticos, surfactantes, corantes, pesticidas, dentre outros. Além disso, os radicais gerados durante a irradiação do semicondutor podem reagir com moléculas biológicas, o que resulta em atividade bactericida [130, 131].

Figura 15. Representação ilustrativa do processo de degradação fotocatalítica de uma molécula orgânica.



Fonte: Adaptado de referência [130].

Algumas outras aplicações da fotocatalise heterogênea envolvem a desodorização de ambientes, no qual utiliza-se um filtro impregnado com o semicondutor, e sob iluminação ocasiona a degradação das moléculas responsáveis pelo mal odor [132, 133]; tintas com propriedades bactericidas e auto-limpantes [134], para a desinfecção de ambientes, como hospitais, por exemplo; e vidros auto-limpantes, nos quais as moléculas orgânicas que se aderem ao vidro podem ser rapidamente degradadas [135].

Apesar de ser um método altamente promissor há muito tempo para diversas aplicações, restam ainda alguns desafios para a otimização do processo, como o desenvolvimento de fotocatalisadores capazes de absorver maior quantidade de luz solar, e assim aumentar a eficiência do procedimento; e o desenvolvimento de reatores fotocatalíticos em escala industrial, para que os processos possam ser implementados nas estações de tratamento de água e esgoto e em outros setores industriais nos quais a fotocatalise pode ser útil.

Além disso, a separação do fotocatalisador (na forma de um pó) ao final do processo, pode se tornar um processo lento e de alto custo. Devido a isso muitas

pesquisas têm sido desenvolvidas na área de imobilização de fotocatalisadores em uma matriz, como por exemplo, polímeros, filmes finos, carvão ativado, argilas, dentre outras [41, 136, 137]. Adicionalmente, a imobilização do fotocatalisador em uma matriz facilita também a sua reutilização, evitando assim que as NPs sejam descartadas precocemente no ambiente e se tornem também um problema ambiental.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Os reagentes que foram utilizados no desenvolvimento deste trabalho estão listados a seguir: acetato de zinco diidratado ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ACS > 98% (Reagen®), hidróxido de sódio (NaOH) (Biotec®), hidróxido de potássio (KOH) (Synth®), etanol absoluto (99%) (Synth®), ácido cítrico (Sigma-Aldrich®), zeína comercial (Sigma-Aldrich®), pectina cítrica (mercado municipal de Curitiba) bisfenol-A (99,9% Supelco®), metanol (J.T. Baker) alaranjado de metila (MO) e azul de metileno (AM) (Synth®). Foi utilizada água ultrapura com resistividade controlada em 18,2 Ω cm, purificada pelo sistema Millipore-Simplicity UV (Bedford, MA, USA).

3.2 SÍNTESE DE QDs DE ZnO

A síntese dos QDs de ZnO foi adaptada de métodos descritos na literatura [90, 98, 111, 138], alterando-se o solvente para etanol, a fim de produzir uma dispersão coloidal de QDs de ZnO em um sistema estável, por meio do método sol-gel.

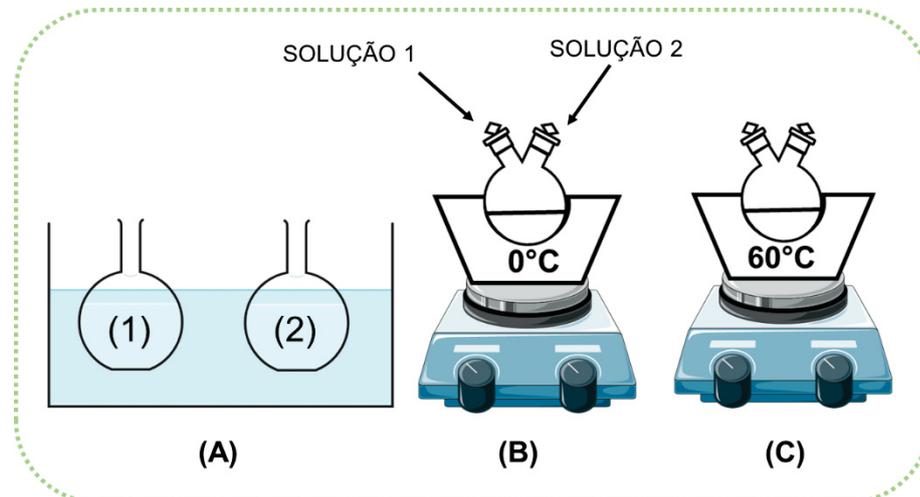
Inicialmente foram preparados 10 mL de solução estoque de cada precursor: uma de acetato de zinco diidratado ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) na concentração de $6,8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; e outra hidróxido de sódio (NaOH) na concentração de $3,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. As soluções foram homogeneizadas em banho ultrassônico durante 15 min.

Em seguida, realizando-se cálculos de diluição de soluções, foi obtido o volume necessário de cada precursor a ser adicionado no sistema reacional para atingir as concentrações finais de $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ para o acetato de zinco e $2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ para o NaOH, no volume de reação de 15 mL.

No reator, um balão de fundo redondo de duas bocas, foi adicionado o volume de etanol calculado na etapa anterior, a fim de completar o volume reacional de 15 mL. Logo após, o reator e as soluções de acetato de zinco e NaOH foram mantidos em banho de gelo durante 15 min. A seguir a solução de acetato de zinco foi adicionada ao reator e o sistema foi mantido sob agitação magnética durante 10 min. Posteriormente, a solução de NaOH foi gotejada na reação com o auxílio de uma seringa. E por fim, após um minuto de reação, o sistema foi transferido para um banho-maria e mantido na temperatura de 60°C sob agitação magnética durante 2 h.

O processo está ilustrado na Figura 16. Ao final da síntese os QDs dispersos em etanol foram utilizados diretamente para preparar os hidrogéis de PVOH e pectina.

Figura 16. Representação esquemática da síntese de QDs de ZnO: (A) solução de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [$6,8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$] (1) e NaOH [$3,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$] (2). (B) NaOH gotejado no $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em banho de gelo. (C) sistema reacional na temperatura de 60°C sob agitação magnética durante 2 h.



FONTE: A autora (2023).

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS QDs DE ZnO

Os QDs de ZnO foram caracterizados por espectrofotometria no UV-Vis. As análises foram realizadas em um espectrofotômetro modelo Cary60 da Agilent Technologies®. Foi utilizada uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm e os espectros de absorvância foram coletados nos comprimentos de onda entre 200 e 800 nm, com excitação da luz proveniente das lâmpadas de tungstênio e deutério. A medida de absorvância foi tomada logo após os 120 min de síntese. O cálculo do diâmetro foi realizado utilizando-se a equação baseada no modelo das massas efetivas (4) [139].

$$d = 2 \times \left(\frac{-0,3049 + \sqrt{-26,23012 + \frac{10240,72}{\lambda B g}}}{-6,3829 + \frac{2483,3}{\lambda B g}} \right) \quad (4)$$

Em que λ_{Bg} é o comprimento de onda (nm) do *band gap*, que corresponde ao início da banda de absorção na região de menor energia. Os outros termos são as constantes características do ZnO. A energia de *band gap* foi calculada utilizando-se a Equação (5) [140]:

$$E_g = \frac{ch}{\lambda_{Bg}} \quad (5)$$

Onde E_g , é a energia de *band gap* (eV), c a velocidade da luz no vácuo, h a constante de Planck e λ_{Bg} é o comprimento de onda (nm) do *band gap*, que corresponde ao início da banda de absorção na região de menor energia.

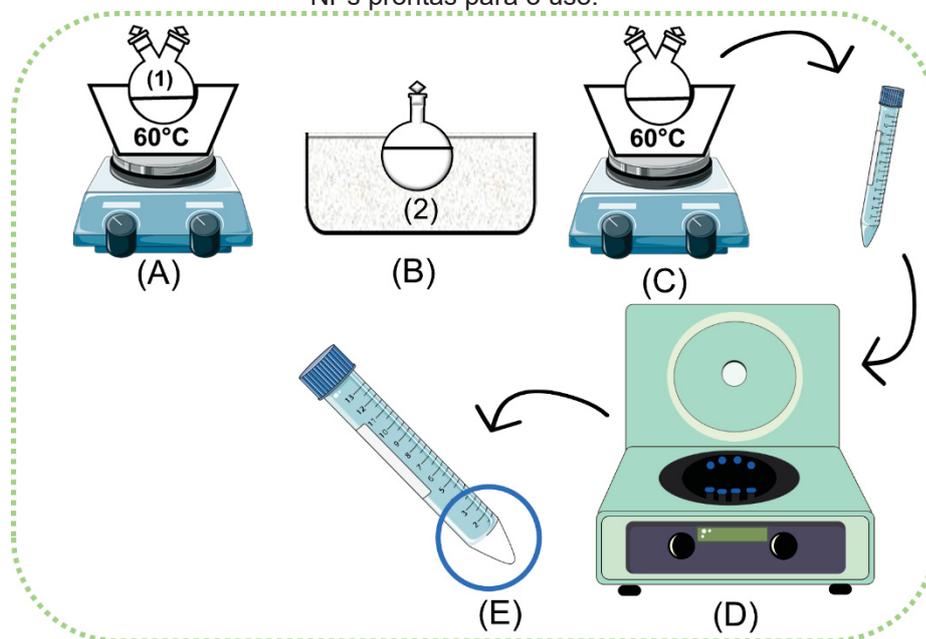
3.4 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE ZnO

A síntese das NPs de ZnO foi adaptada do método extraído de Wang *et al.*[141]. Inicialmente foi preparada uma solução de acetato de zinco diidratado ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) (0,645 g) em etanol (27,5 mL). O sistema foi mantido sob agitação magnética em banho-maria na temperatura de 60°C durante 1 h para a completa solubilização. Em seguida, foi preparada uma solução de KOH (0,232 g) em etanol (12,5 mL). Essa solução foi homogeneizada em banho ultrassônico durante 15 min.

Na etapa seguinte, a solução de KOH foi adicionada por gotejamento na solução de acetato de zinco e o sistema reacional foi mantido em banho-maria na temperatura de 60°C e agitação magnética durante 2 h. As concentrações dos precursores no meio reacional considerando o volume total de síntese de 40 mL foram de $7,34 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ para o acetato de zinco e $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ para o KOH.

Ao final do tempo de reação, a dispersão coloidal de NPs de ZnO foi transferida para tubos falcon de 15 mL e centrifugada durante 15 min a 4000 rpm. Em seguida o sobrenadante foi removido e as NPs foram submetidas a duas lavagens com etanol. Ao final deste processo as NPs foram redispersas em 2 mL de etanol para posterior uso no preparo dos hidrogéis. A Figura 17 mostra a representação esquemática do protocolo de preparação das NPs de ZnO.

Figura 17. Representação esquemática do protocolo experimental para o preparo das NPs de ZnO. (A) solução de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. (B) solução de KOH. (C) KOH adicionado por gotejamento na solução de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sob aquecimento em banho-maria a 60°C e agitação magnética por 2 h. No volume total de síntese de 40 mL: $7,34 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ para o acetato de zinco e $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ para o KOH. (D) dispersão de NPs de ZnO em tubos falcon para serem lavadas com etanol. (E) NPs prontas para o uso.



FONTE: A autora (2023).

3.5 ESPECTROFOTOMETRIA NO UV-VIS DAS NPs DE ZnO

Os espectros de absorvância das NPs de ZnO foram obtidos analisando-se uma alíquota do sobrenadante coletado após a centrifugação. As análises foram realizadas em um espectrofotômetro modelo Cary60 da Agilent Technologies®. Foi utilizada uma cubeta de quartzo com caminho ótico de 1 cm e os espectros de absorvância foram coletados nos comprimentos de onda entre 200 e 800 nm. A leitura do branco foi efetuada utilizando etanol. O diâmetro das partículas, bem como a energia de *band gap* do material foram calculadas utilizando-se as equações (4) e (5) descritas anteriormente.

3.6 CARACTERIZAÇÃO DAS NPs DE ZnO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO – MET

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão das NPs de ZnO foram obtidas em equipamento JEOL (modelo JEM1200EX-II) com tensão de aceleração de 80 kV. As amostras foram preparadas sobre grades de cobre revestidas com Formvar,

nas quais um volume aproximado de 10 μ L foi adicionado por gotejamento. O tamanho de partícula foi calculado utilizando-se o *software* ImageJ®. Foi medida a área de 150 partículas em seguida foram calculados o diâmetro médio e o desvio padrão.

3.7 ESPALHAMENTO DINÂMICO DE LUZ

O diâmetro médio das NPs de ZnO e a curva de correlação foram obtidos pela técnica de Espalhamento Dinâmico de Luz, do inglês *Dynamic Light Scattering* (DLS), em um equipamento ZetaSizer Nano S da Malvern. Para a análise, uma alíquota de 3 mL do final da síntese (120 min) foi centrifugada durante 15 minutos, em seguida foi filtrada em filtro de membrana (0,22 μ m) e transferida para uma cubeta de quatro faces polidas de poliestireno.

3.8 PREPARO DOS FILMES DE ZEÍNA E QDs DE ZnO

Foram realizadas algumas tentativas a fim de obter um filme de zeína e QDs de ZnO com propriedades mecânicas e sorventes adequadas para a remoção e fotodegradação de substâncias. A metodologia de preparo dos filmes foi baseada no trabalho desenvolvido por Schmitz et. al [142] e está descrita a seguir:

De maneira geral, o preparo de cada filme foi realizado por meio das seguintes etapas: em um béquer foi adicionada a dispersão de QDs de ZnO, a água destilada e o etilenoglicol. Após a homogeneização, adicionou-se a zeína comercial. O sistema foi aquecido até a temperatura de 50°C sob agitação constante. Em seguida a dispersão foi transferida para uma placa de petri de vidro de 8 cm de diâmetro e foi mantida em estufa a 60 °C por 24 horas. Na Tabela 2 são apresentadas as quantidades de cada reagente que foi utilizada no preparo de cada filme.

Tabela 2. Composição dos filmes de zeína e QDs de ZnO.

Filme	QD/água	zeína (% m/zv)	Ácido cítrico (%)*	Glutaraldeído (% m/zv)	EG (% m/zv)
1	90/10	2			1,5
2	90/10	2			1,5
3	90/10	2			2,5
4	90/10	4			3
5	90/10	4		0,0008	1,5
6	90/10	2		0,0016	1,5
7	90/10	2		0,0024	1,5
8	90/10	2	10		1,5

*porcentagem relativa à massa de zeína.

Fonte: A autora (2023).

3.9 PREPARO DOS HIDROGÉIS DE PVOH/ZEÍNA/QDs DE ZnO

Os hidrogéis de PVOH/zeína/QDs de ZnO foram preparados a partir da combinação de duas dispersões. A primeira, composta de PVOH e ácido cítrico e a segunda, de zeína e QDs de ZnO. O PVOH (0,8, 1 ou 1,5 g) foi disperso em 10 mL água ultrapura. O sistema foi aquecido em banho-maria a 85°C e mantido sob agitação magnética durante 3 h. Em seguida, foi adicionado o ácido cítrico, em quantidade correspondente a 10% da massa de PVOH e o sistema foi mantido sob agitação por mais 10 min.

Para o preparo da segunda dispersão, foi adicionado 1 mL de água ultrapura, 150 µL de etilenoglicol e zeína (0,2 ou 0,4 g) em 9 mL da dispersão de QDs de ZnO (preparados conforme descrito no item 3.2. Após a mistura, o sistema foi mantido a 50°C sob agitação constante. O volume preparado desta solução foi de 10 mL. As concentrações utilizadas estão descritas na Tabela 3.

Após o preparo, a dispersão de zeína e QDs de ZnO (2) foi totalmente adicionada à dispersão de PVOH e ácido cítrico (1) com o auxílio de uma bomba de seringa, na velocidade de fluxo de 0,8 mL min⁻¹.

Em seguida, aproximadamente 1 g de cada dispersão PVOH/zeína/QD foi adicionado a um béquer de 10 mL, que serviu como molde para os hidrogéis, e foi mantido em estufa durante 14 h na temperatura de 60°C. Após esse período, o

hidrogel seco foi retirado do béquer, resultando em discos de aproximadamente 2 cm de diâmetro e 0,5 mm de espessura. Este processo está ilustrado na Figura 18.

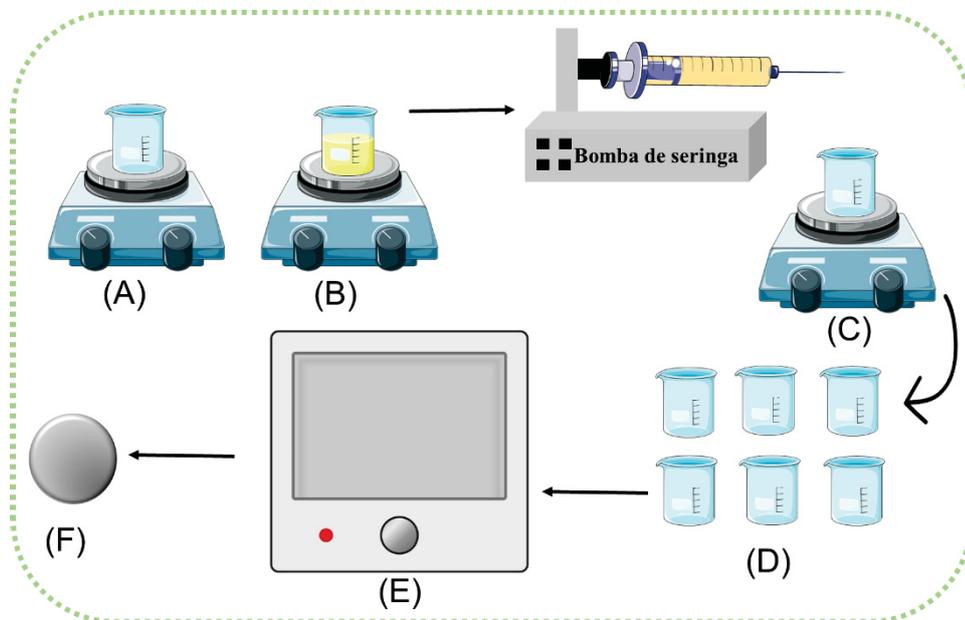
Tabela 3. Concentrações das dispersões utilizadas no preparo dos hidrogéis de PVOH/zeína/QDs de ZnO.

	Dispersão (1) – 10 mL		Dispersão (2) – 10 mL		
	PVOH (% m/zm)	Ácido cítrico (%)*	QD/água	Zeína (% m/zv)	Etilenoglicol (% v/v)
P8Z2	8	10	90/10	2	1,5
P10Z2	10	10	90/10	2	1,5
P15Z2	15	10	90/10	2	1,5
P15Z4	15	10	90/10	4	1,5

*A porcentagem de ácido cítrico foi calculada em relação à massa de PVOH.

FONTE: A autora (2023).

Figura 18. Representação esquemática do processo de preparo dos hidrogéis de PVOH/zeína/QDs. (A) Dispersão de em água. (B) Dispersão de QD, água ultrapura, etilenoglicol e zeína. (C) Dispersão 2 adicionada à dispersão (A). (D) 1 g da dispersão PVOH/zeína/QD em béqueres de 10 mL. (E) Dispersão mantida na estufa durante 14 horas na temperatura de 60°C. (F) Representação do disco de hidrogel obtido ao final do processo.



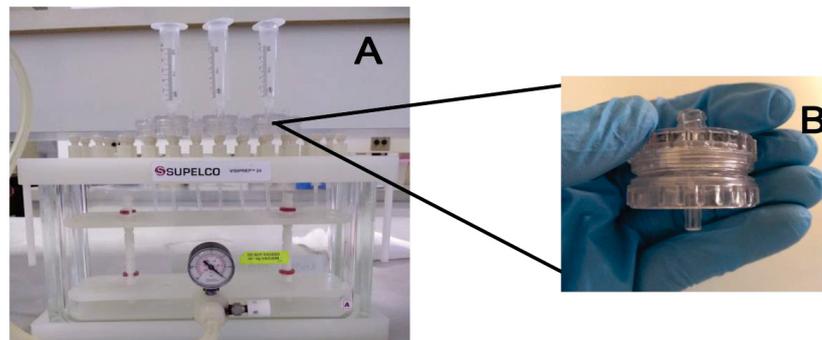
Fonte: A autora (2023).

3.10 ESTUDO DA CAPACIDADE SORTIVA DOS HIDROGÉIS DE PVOH/ZEÍNA/QDs DE ZnO

Os testes de sorção foram realizados utilizando-se soluções aquosas dos corantes AM e MO nas concentrações de 3 e 8 mg L⁻¹, respectivamente. Os discos de hidrogel foram dispostos em suportes reutilizáveis de policarbonato para filtro de membrana (*holders*) com diâmetro de 25 mm para ser acoplado em seringa. Para o processo de extração foi utilizado um sistema *manifold* Visiprep (Supelco®), no qual os discos de hidrogel foram posicionados. O suporte de filtro foi acoplado a uma seringa hipodérmica de 20 mL, sem o êmbolo. As extrações foram realizadas a pressão atmosférica.

Na etapa anterior a extração, os discos de hidrogel posicionados no suporte de filtro de seringa, foram hidratados com 10 mL de água ultrapura e dispostos no sistema *manifold*. Em seguida foi realizada a percolação de 100 mL de solução de analito. Na etapa final, foi coletada uma alíquota da solução percolada através do hidrogel e foi feita a leitura em um espectrofotômetro de UV-Vis. A Figura 19 ilustra os dispositivos utilizados no processo.

Figura 19. (A) sistema manifold Visiprep (Supelco®). (B) suportes reutilizáveis de policarbonato para filtro de membrana (*holders*).



FONTE: A autora (2023).

3.11 PREPARO DOS HIDROGÉIS DE PVOH/PECTINA/QDs DE ZnO

Os hidrogéis de PVOH/pectina/QDs de ZnO foram preparados a partir da combinação das dispersões de PVOH, pectina e QDs de ZnO. A dispersão de QDs

de ZnO foi obtida de acordo com a seção 3.2 e as dispersões de PVOH e pectina foram preparadas conforme as seguintes descrições:

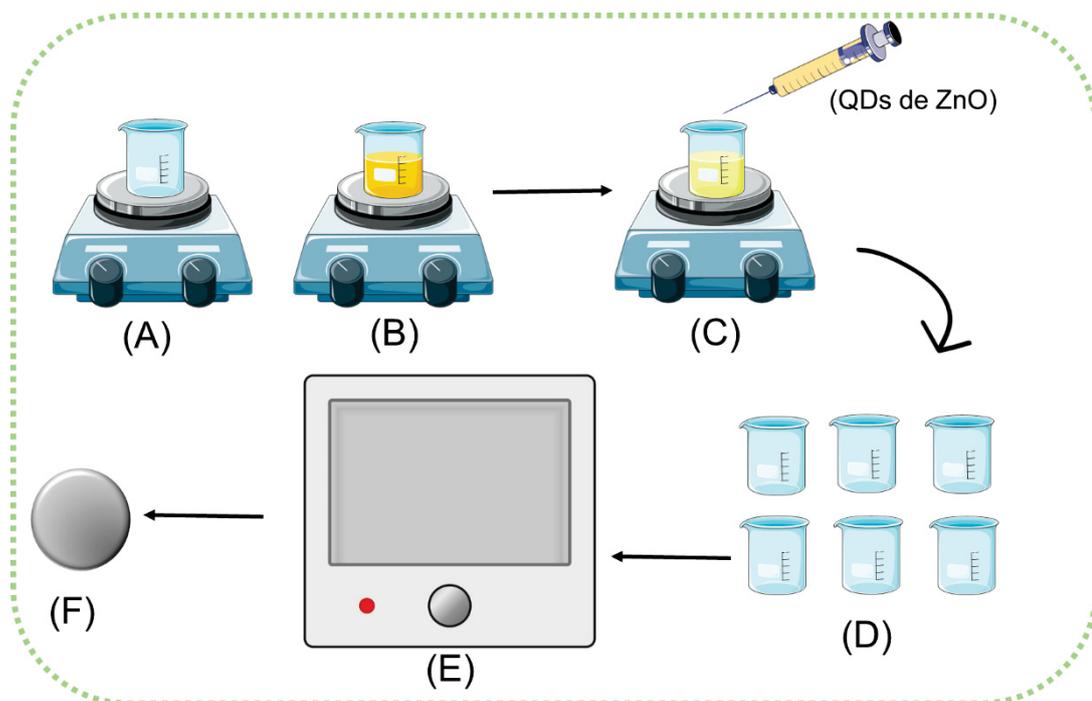
PVOH: O PVOH (1,5 g) foi adicionado em 10 mL água ultrapura e o sistema foi mantido sob aquecimento em banho-maria a 85°C e agitação magnética durante 3 h.

Pectina: A pectina (0,2 g) foi adicionada em 10 mL de água e o sistema foi mantido sob agitação magnética *overnight* em temperatura ambiente.

Após o preparo, a dispersão de pectina foi adicionada à dispersão de PVOH e o sistema foi mantido sob agitação durante 30 min para a completa homogeneização. Em seguida foi adicionado 10 mL da dispersão de QDs de ZnO à dispersão polimérica e o sistema foi mantido sob agitação por mais 10 min.

Em seguida, aproximadamente 1 g da dispersão PVOH/pectina/QDs de ZnO foi transferido para béqueres de 10 mL, que serviram como moldes para os hidrogéis, e foram mantidos em estufa *overnight* na temperatura de 50°C. Após esse período, o hidrogel seco foi retirado do béquer, e resultou em discos de aproximadamente 2 cm de diâmetro e 0,5 mm de espessura. Este processo está ilustrado na Figura 20.

Figura 20. Representação esquemática do processo de preparo dos hidrogéis de PVOH/pectina/QDs de ZnO. (A) Dispersão de PVOH em água (B) Dispersão de pectina em água (C) Adição de QDs à dispersão polimérica. (D) 1 g da dispersão PVOH/pectina/QDs de ZnO i adicionada em béqueres de 10 mL (E) Dispersão na estufa *overnight* na temperatura de 50°C. (F) Representação do disco de hidrogel obtido ao final do processo.



FONTE: A autora (2023).

3.12 ESTUDO DA CAPACIDADE SORTIVA DOS HIDROGÉIS DE PVOH/PECTINA/QDs DE ZnO

A capacidade sortiva dos hidrogéis de PVOH/pectina/QDs de ZnO foi avaliada inicialmente com o corante AM. Para isso, o hidrogel foi previamente hidratado em água ultrapura durante 30 minutos. Em seguida o disco de hidrogel foi adicionado em uma solução aquosa do corante AM (40 mL), na concentração de 10 mg L^{-1} e o sistema foi mantido sob agitação magnética durante 1 h, sob ausência de luz.

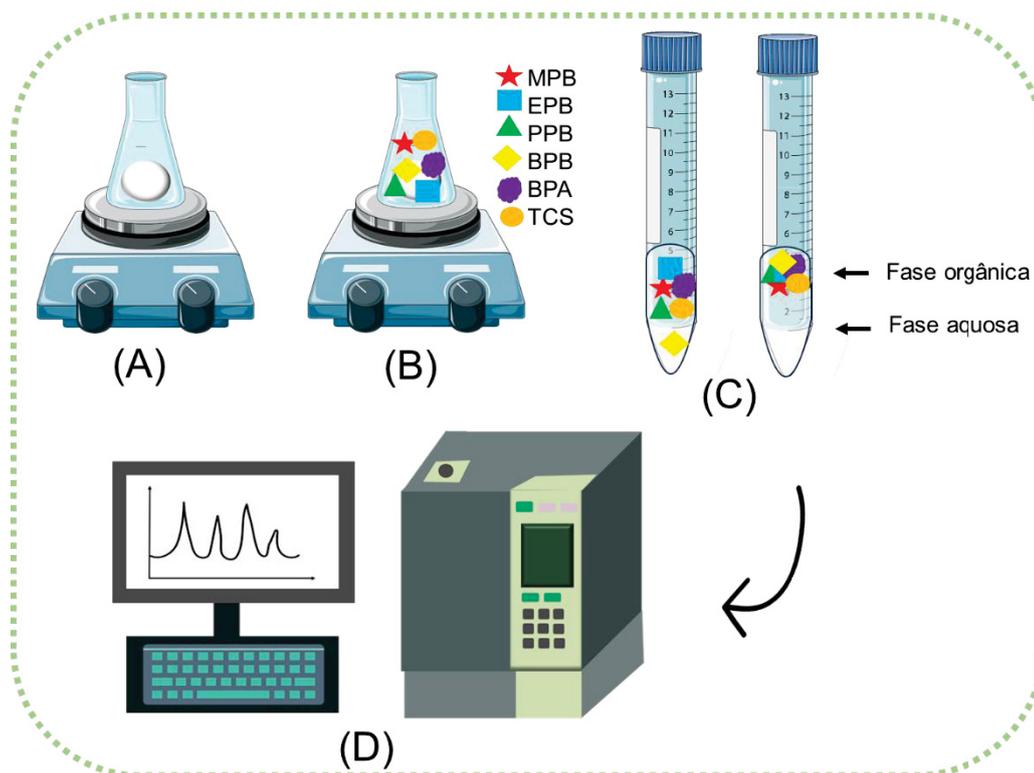
Posteriormente foram realizados testes com os analitos metilparabeno (MPB), etilparabeno (EPB), propilparabeno (PPB), butilparabeno (BPB), bisfenol-A (BPA) e triclosan (TCS), solubilizados em água na concentração de 1 mg L^{-1} , em três valores de pH: 4, 6 e 8. O pH foi ajustado com HCl e NaOH, na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Primeiramente, aproximadamente 0,1 g de hidrogel foi hidratado em 30 mL de água ultrapura sob agitação magnética durante 30 min. Em seguida o hidrogel hidratado foi adicionado à 10 mL da solução mix de contaminantes e o sistema foi mantido sob agitação magnética durante 1 h. Ao final deste tempo foi retirada uma alíquota de 5 mL da solução aquosa e então realizou-se uma extração líquido-líquido com 2 mL de acetato de etila. O sistema foi agitado vigorosamente com o auxílio de um vórtex por 2 min e em seguida foi centrifugado. Então, a fase orgânica foi coletada e em seguida analisada em um cromatógrafo em fase gasosa acoplado a um espectrômetro de massas sequencial (GC-MS/MS). A sorção foi estimada pela comparação entre as áreas de pico antes e depois do procedimento. Esse experimento foi realizado em triplicata.

As análises cromatográficas foram realizadas em um cromatógrafo em fase gasosa, modelo GCMS2010 Plus (Shimadzu®, Japão), acoplado a um espectrômetro de massas em tandem do tipo triplo quadrupolo TQ8040 e auto mostrador AC 5000. O sistema GC-MS/MS utilizado operou nos modos simples (MS), onde o primeiro e o segundo quadrupolo (Q1 e q2) são utilizados como focalisadores e o terceiro quadrupolo (Q3) como analisador, e sequencial (MS/MS) que utiliza o primeiro e o terceiro quadrupolo (Q1 e Q3) como analisadores e o segundo quadrupolo (q2) como célula de colisão. O argônio foi utilizado como gás de colisão, e a otimização dos parâmetros do MS/MS foi descrito em um trabalho já realizado por Sampaio *et al.* [6]. Para a análise foi utilizada uma coluna SH-Rtx-5MS (Shimadzu) 30 m x 0,25 mm x 0,25 μm . Como gás de arraste foi utilizado hélio 5.0 (grau analítico) em vazão de 1 mL

min⁻¹, e a temperatura da fonte de ionização foi 250°C. Na Figura 21 é mostrada a representação esquemática do processo de sorção dos analitos.

Figura 21. Representação esquemática do estudo de sorção dos analitos MPB, EPB, PPB, BPB, BPA e TCS com os hidrogéis de PVOH/pectina/QDs de ZnO. (A) hidrogel intumescido em água ultrapura. (B) Hidrogel intumescido adicionado ao mix de analitos (C) Adição de acetato de etila a uma alíquota do mix ao final do tempo de sorção. Seguido de extração líquido-líquido. (D) Análise da fase orgânica por CG-MS/MS.



FONTE: A autora (2023).

3.13 PREPARO DOS HIDROGÉIS DE PVOH E NPs DE ZnO

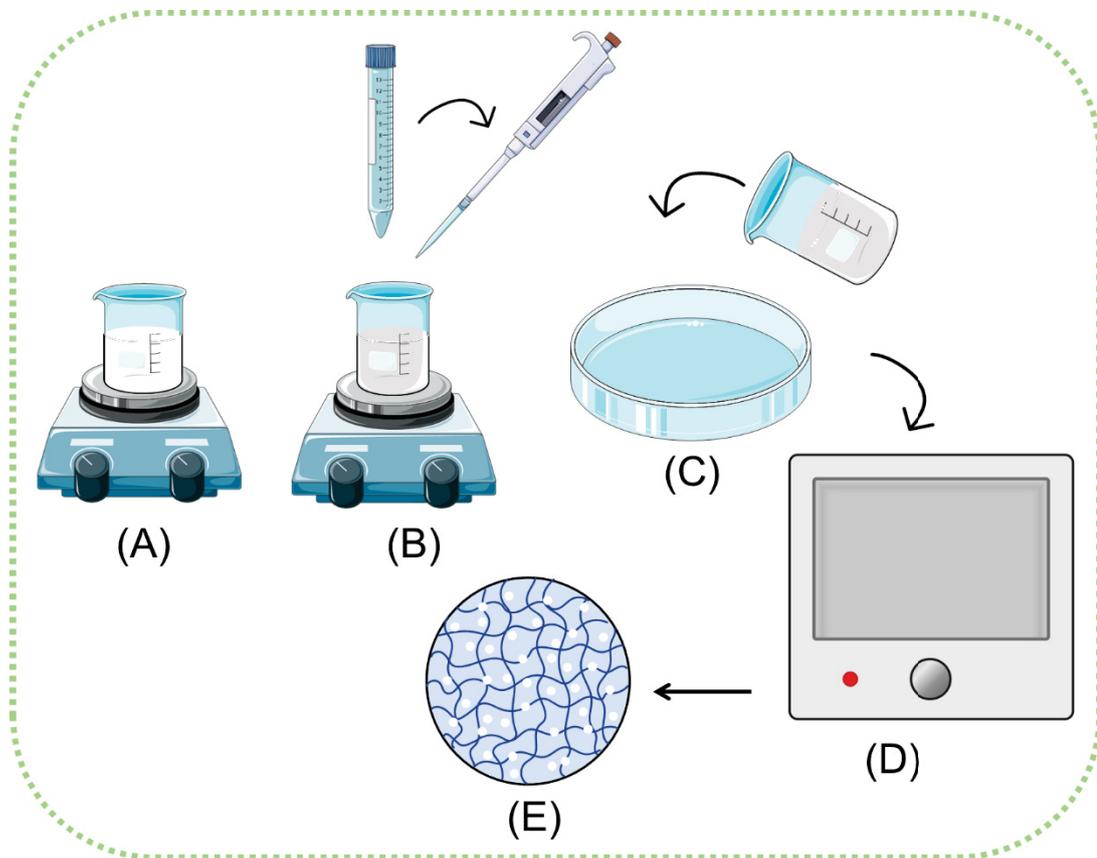
O PVOH (0,75 ou 1,5 g) foi disperso em 10 mL água ultrapura, em banho-maria na temperatura de ~85°C e mantido sob agitação magnética durante 3 h. Na etapa seguinte foi feita a adição das NPs de ZnO à dispersão de PVOH em quantidade equivalente a 5, 15 ou 30% de ZnO em relação à massa do polímero. As NPs foram adicionadas por gotejamento.

Vale ressaltar que após a síntese as NPs de ZnO não foram secas em estufa, o solvente apenas foi removido por centrifugação e a massa obtida foi denominada de massa úmida e considerada para todos os cálculos. Estes hidrogéis foram denominados com relação à quantidade de ZnO adicionada, resultando nos nomes

PVOH, PVOHZnO5, PVOHZnO15 e PVOHZnO30. Os teores reais de massa foram calculados por análise termogravimétrica, que será apresentada em seguida.

Em seguida, a dispersão PVOH e NPs de ZnO foi transferida para uma placa de petri de 80 mm de diâmetro e mantida em estufa durante 14 h na temperatura de 50°C. Após esse período, o material foi retirado da placa de petri, e resultou em um hidrogel de aproximadamente 0,5 mm de espessura. O processo está ilustrado na Figura 22.

Figura 22. Representação esquemática do processo de preparo dos hidrogéis de PVOH e NPs de ZnO. (A) Dispersão de PVOH em água. (B) Adição lenta das NPs de ZnO. (C) PVOH e NPs de ZnO em uma placa de petri. (D) Dispersão PVOH+NPs de ZnO na estufa (E) Representação do hidrogel de PVOH/NPs de ZnO.



FONTE: A autora (2023).

3.14 CARACTERIZAÇÃO DOS HIDROGÉIS DE PVOH E ZnO

Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR-ATR): Os espectros foram obtidos na região do infravermelho médio (4000 a 600 cm^{-1}) em um espectrofotômetro de Infravermelho BRUKER Vertex 70 equipado com acessório de reflectância total

atenuada (FTIR-ATR) e cristal de germânio. As análises foram realizadas em temperatura ambiente ($\sim 20^{\circ}\text{C}$).

Difração de raios-x: Os difratogramas foram obtidos por meio de um difratômetro de raios-x Shimadzu modelo XRD-7000, radiação $\text{Cu K}\alpha$ $\lambda=0,15418$ nm, sob voltagem de 40 kV, corrente de 20 mA, *speed* de $2^{\circ} \text{min}^{-1}$ e acessório para filme fino.

Análise Termogravimétrica (TGA): Os termogramas foram obtidos em um aparelho TA instruments, modelo SDT Q600, localizado no Departamento de Química da UFPR. As análises foram realizadas em atmosfera de nitrogênio. A faixa de temperatura estudada foi de 20 a 700°C , e a taxa de aquecimento foi de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Calorimetria exploratória diferencial: As análises foram realizadas em um DSC 200 F3 Maia da Netzsch, alocado no Centro de Pesquisa em Química Aplicada (CEPESQ) da UFPR. Para o experimento, foi pesado aproximadamente 10 mg de cada hidrogel em um cadinho de alumínio. A análise ocorreu sob atmosfera de nitrogênio (40 mL min^{-1}) e a razão de aquecimento foi de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$. A temperatura final da análise foi 250°C .

Estudo do grau de intumescimento: Para a avaliação de grau de intumescimento, os hidrogéis secos foram pesados e em seguida imersos em 30 mL de água ultrapura. A massa dos hidrogéis foi medida a cada 10 minutos durante 60 minutos e a cada 30 minutos durante mais 120 minutos, totalizando 3 horas de experimento. A temperatura do experimento foi a de 25°C . Para os cálculos foi utilizada a equação (6).

$$I(\%) = \left(\frac{M_t - M_0}{M_0} \right) \times 100 \quad (6)$$

Em que: I%: grau de intumescimento; M_t : massa do hidrogel intumescido em um tempo t; M_0 : massa do hidrogel seco.

Ângulo de contato e energia livre de superfície: As medidas de ângulo de contato foram realizadas por meio da formação de uma gota de líquido (água destilada, diiodometano e etilenoglicol) com o auxílio de uma seringa, na superfície dos hidrogéis. A gota possuía volume aproximado de $10 \mu\text{L}$. Foram obtidas imagens no momento exato do contato da gota de água com a superfície do material. Em

seguida foi feita a medida dos ângulos das gotas utilizando-se o *software* ImageJ®. As medidas foram realizadas em triplicata.

A partir dos valores de ângulo de contato, foi feito o cálculo da energia livre de superfície de cada hidrogel, das componentes dispersivas, polares e ácido-base. O modelo matemático utilizado foi o de LWAB. Os valores das componentes energéticas dos líquidos utilizados nos cálculos estão mostrados na Tabela 4.

Tabela 4. Valores de energia total (γ_{total}) e das componentes dispersiva (γ^{LW}), polar (γ^{AB}), ácida (γ^+) e básica (γ^-) utilizados para o cálculo da energia livre de superfície dos filmes (Retirado da base de dados do software SCA20).

Líquidos	γ^{LW} (mN m ⁻¹)	γ^+ (mN m ⁻¹)	γ^- (mN m ⁻¹)	γ^{AB} (mN m ⁻¹)	γ_{total} (mN m ⁻¹)
Água	21,8	25,50	25,50	51,00	72,8
Diodometano	50,80	0	0	0	50,80
Etilenoglicol	29,00	1,92	47,00	19,00	48,00

Fonte: A autora (2023).

Microscopia eletrônica de varredura (MEV): Para esta análise o hidrogel seco foi congelado com nitrogênio líquido, fraturado e colado no suporte para MEV de modo que a seção fraturada ficasse virada para cima. As amostras foram previamente recobertas com ouro e em seguida analisadas em dois microscópios eletrônicos de varredura: o primeiro, JEOL®, modelo JSM-6360LV, operando em 10 kV, e o segundo, FEI®, modelo quanta FEG 450 – um MEV de alta resolução – operando em 20 kV. Ambos estão localizados no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR.

Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDS): os espectros de EDS foram obtidos utilizando um espectrômetro Oxford Instruments com detector SDD, acoplado ao microscópio JSM-6360LV (JEOL®), localizado no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR.

pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}): Foi adicionado 10 mL de solução aquosa de NaCl na concentração de 0,1 mol L⁻¹ em tubos falcon de 15 mL. O pH dessas soluções foi ajustado para valores entre 2 e 11 utilizando soluções de HCl ou NaOH, ambas na concentração de 0,1 mol L⁻¹. Na etapa seguinte, foi adicionado 0,01 g de cada hidrogel nos tubos e o sistema foi mantido sob agitação (150 rpm) durante 24 horas em temperatura ambiente. Ao final deste tempo, o pH foi medido. Em seguida

foi construído um gráfico com o ΔpH em função do pH inicial. O pH_{PCZ} é determinado pelo ponto em que a variação do pH corta o eixo das abscissas.

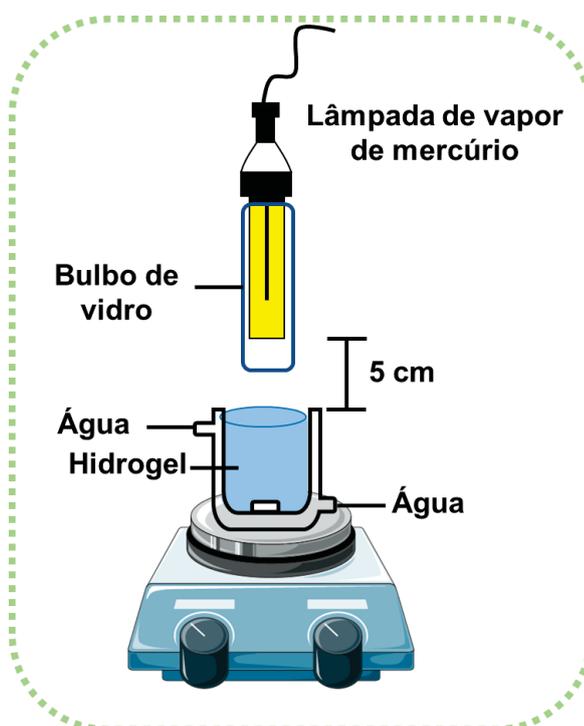
3.15 ESTUDOS DE FOTOCATÁLISE – HIDROGÉIS DE PVOH E NPs

ZnO

Para os experimentos de fotocatalise foi utilizado um reator com capacidade de 40 mL acoplado a um agitador magnético e sistema de refrigeração a água (Figura 23). A temperatura foi mantida em aproximadamente $25\pm 2^\circ\text{C}$. A radiação utilizada foi proveniente de uma lâmpada a vapor de mercúrio da marca Osram modelo HQL 125W E27 (o bulbo protetor foi removido). A lâmpada foi inserida em um bulbo de vidro e mantida a distância de 5 cm do reator contendo a solução. Estes experimentos foram conduzidos no interior de uma caixa isolante de luz externa.

Previamente aos experimentos de sorção e fotocatalise, cada hidrogel foi hidratado em 30 mL de água ultrapura. O sistema permaneceu sob agitação magnética durante 30 min, tempo suficiente para o hidrogel atingir seu estado de equilíbrio de intumescimento.

Figura 23. Representação esquemática do sistema utilizado para os experimentos de fotocatalise.



FONTE: A autora (2023).

3.15.1 Estudo da atividade fotocatalítica dos hidrogéis na degradação do alaranjado de metila

Inicialmente, foi construída uma curva analítica para o MO na faixa de concentração entre 1 e 12 mg L⁻¹ (n=3). As medidas de absorvância foram feitas em um espectrofotômetro de UV-Vis para a observação da banda de absorção máxima do corante, que se encontra em 464 nm. Então, foi dada sequência aos experimentos de aplicabilidade dos hidrogéis.

Sorção no escuro: Em um reator foram adicionados 40 mL de solução aquosa de MO na concentração de 10 mg L⁻¹ e aproximadamente 0,1 g dos hidrogéis PVOH, PVOHZnO5, PVOHZnO15 ou PVOHZnO30, previamente hidratados. Nestes estudos a concentração da dispersão inicial de PVOH foi a de 7,5% *m/zm*. O sistema foi mantido sob agitação magnética durante 120 min (n=3). Ao final deste tempo as soluções de corante foram analisadas por espectrofotometria no UV-Vis.

Fotólise: Em um reator foram adicionados 40 mL de solução aquosa de MO na concentração de 10 mg L⁻¹. O sistema foi mantido sob irradiação e agitação magnética durante 120 min (n=3). Ao final deste tempo as soluções de MO foram analisadas por espectrofotometria no UV-Vis.

Fotocatálise: Em um reator foram adicionados 40 mL de solução aquosa de MO, na concentração de 10 mg L⁻¹ e aproximadamente 0,1 g do hidrogel PVOH, PVOHZnO5, PVOHZnO15 ou PVOHZnO30, previamente hidratados. O sistema foi mantido sob agitação magnética durante 30 minutos para que atingisse o equilíbrio de sorção. Em seguida, a lâmpada foi ligada e o sistema permaneceu sob irradiação durante 120 min (n=3). Ao final deste tempo as soluções de MO foram analisadas por espectrofotometria no UV-Vis.

Reusabilidade: Cada hidrogel foi submetido a cinco ciclos consecutivos de fotocatalise (n=2), sendo que entre cada ciclo o hidrogel foi imerso em água sob incidência de radiação (a mesma utilizada na fotocatalise) por 120 min.

3.15.2 Estudo da atividade fotocatalítica dos hidrogéis na degradação do bisfenol – A (BPA)

Foi realizado um estudo preliminar de fotodegradação do BPA, para isso, em um reator foram adicionados 40 mL de solução aquosa de BPA na concentração de

30 mg L⁻¹ e aproximadamente 0,1 g do hidrogel PVOH ou PVOHZnO15. Nestes estudos a concentração da dispersão inicial de PVOH foi a de 15% *m/zm*. O sistema foi mantido sob agitação magnética durante 30 min para que o sistema atingisse o equilíbrio de sorção. Em seguida, a lâmpada foi ligada e o sistema permaneceu sob irradiação durante 5 h. Ao final deste tempo as soluções de BPA foram analisadas por espectrofotometria no UV-Vis.

Na etapa seguinte, o objetivo foi avaliar a aplicabilidade dos hidrogéis na degradação de concentrações menores de BPA em amostras aquosas. Para isso, passou-se a utilizar a técnica HPLC-UV para a determinação das concentrações, por ser uma técnica de maior sensibilidade.

Foi construída uma curva analítica para o BPA na faixa de concentração entre 0,1 e 5 mg L⁻¹ (n=3). As concentrações foram calculadas a partir da integração das áreas de pico observadas nos cromatogramas. Os cromatogramas foram coletados no comprimento de onda de absorção máxima do BPA, que é 227 nm. Em seguida foram executados os experimentos descritos a seguir:

Sorção no escuro: Em um reator foram adicionados 40 mL de solução aquosa de BPA na concentração de 1 mg L⁻¹ e aproximadamente 0,1 g dos hidrogéis PVOH, PVOHZnO5, PVOHZnO15 ou PVOHZnO30, previamente hidratados. Em todos os estudos que serão mostrados a partir de agora a concentração da dispersão inicial de PVOH foi a de 7,5% *m/zm*. O sistema foi mantido sob agitação magnética durante 120 min (n=3). Ao final deste tempo as soluções de BPA foram analisadas por HPLC-UV.

Fotólise: Em um reator foram adicionados 40 mL de solução aquosa de BPA na concentração de 1 mg L⁻¹. O sistema foi mantido sob irradiação e agitação magnética durante 120 min (n=3). Ao final deste tempo as soluções de BPA foram analisadas por HPLC-UV.

Fotocatálise: Em um reator foram adicionados 40 mL de solução aquosa de BPA, na concentração de 1 mg L⁻¹ e aproximadamente 0,1 g do hidrogel PVOH, PVOHZnO5, PVOHZnO15 ou PVOHZnO30, previamente hidratados. O sistema foi mantido sob agitação magnética durante 30 minutos para que atingisse o equilíbrio de sorção. Em seguida, a lâmpada foi ligada e o sistema permaneceu sob irradiação durante 120 min (n=3). Ao final deste tempo as soluções de BPA foram analisadas por HPLC-UV.

Para as análises cromatográficas foi utilizado um cromatógrafo a líquido da marca Varian®, modelo ProStar, equipado com injetor Rheodyne® (com loop de 20

μL), bomba ternária (modelo 9012Q) e detector ultravioleta com arranjo de diodos (modelo 320 UV-Vis). A coluna utilizada foi de octadecilsilano da marca Phenomenex®, modelo Synergi Hydro-RP, com dimensões de 250 mm de comprimento e 4,6 mm de diâmetro interno. A composição da fase móvel foi 70:30 ACN:água e a vazão foi de 1 mL min^{-1} .

As análises de espectrometria de massas foram realizadas em um equipamento da marca Thermo Fisher, modelo LTQ – XL.

3.16 PLANEJAMENTO FATORIAL

Foi realizado um planejamento fatorial 2^3 com triplicata no ponto central, a fim de avaliar alguns dos parâmetros que poderiam influenciar no processo de fotocatalise do BPA. Os parâmetros avaliados foram: tempo de irradiação, quantidade de fotocatalisador (%) e concentração inicial do BPA (Tabela 5). O planejamento fatorial pode ser observado na Tabela 6. Os experimentos foram realizados utilizando o mesmo agitador com velocidade de agitação de 1000 rpm. A distância entre a lâmpada e a amostra foi de 5 cm, o volume de solução utilizado foi o de 40 mL e a quantidade de hidrogel foi de aproximadamente 0,1 g. A concentração foi acompanhada por HPLC-UV.

Tabela 5. Níveis codificados das variáveis do planejamento 2^3 para avaliação dos parâmetros que exercem influência na fotocatalise do BPA.

	Fatores	Nível	Ponto	Nível
		-	central	+
X1	Fotocatalisador (%)	0	15	30
X2	Tempo de irradiação (h)	0,5	1	1,5
X3	Concentração inicial de BPA (mg L^{-1})	1	3	5

Fonte: A autora (2023).

Tabela 6. Planejamento fatorial 2^3 com triplicata do ponto central.

Ensaio	X1	X2	X3
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

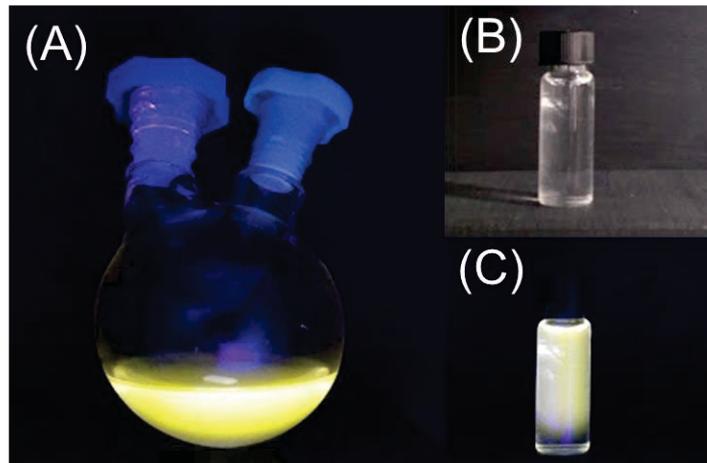
Fonte: A autora (2023).

4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 OBTENÇÃO DOS QDs DE ZnO

A reação para a obtenção dos QDs de ZnO foi iniciada em 0°C com o intuito de inibir o crescimento das partículas. A literatura mostra que as sínteses realizadas em baixas temperaturas propiciam a formação de partículas com diâmetros menores [143]. Depois de passado o primeiro minuto de reação, o sistema foi transferido para agitação a 65°C para facilitar a solvatação do acetato de zinco nos processos iniciais de nucleação [144]. Na Figura 24A é exibida uma fotografia da dispersão de QDs de ZnO no balão em que foi realizada a síntese, após 120 minutos de reação, sob incidência de luz UV. Nas Figura 24B e C, é possível observar os QDs em um frasco de armazenamento sob luz natural e sob luz UV, respectivamente.

Figura 24. (A) Fotografia da dispersão de QDs de ZnO no balão em que foi realizada a síntese, após 120 minutos de reação, sob incidência de luz UV. (B) e (C): QDs em um frasco de armazenamento sob luz natural e sob luz UV, respectivamente.



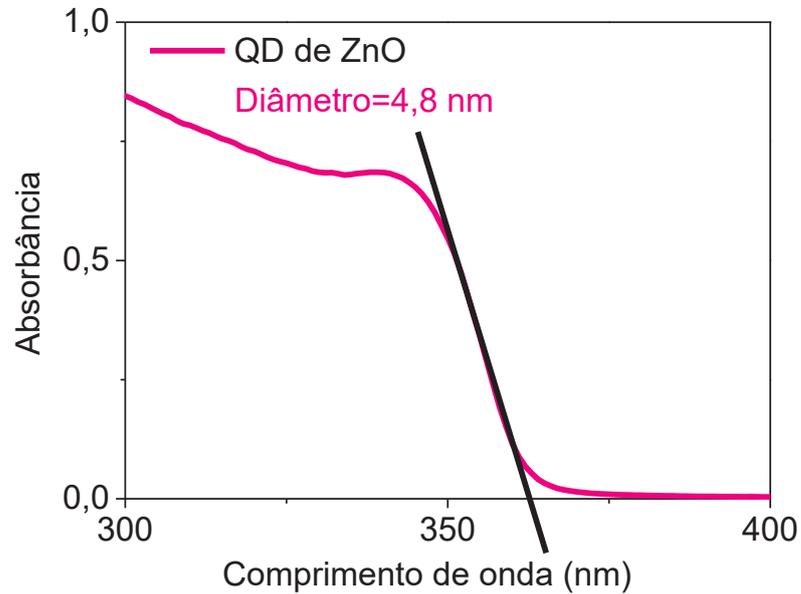
Fonte: A autora (2023).

O efeito de confinamento quântico permite que o tamanho médio dos QDs seja determinado por meio da espectrofotometria de UV-Vis. A dependência da absorvância da dispersão com a energia do *band gap* e o diâmetro das partículas se fundamenta na teoria do orbital molecular, conforme discutido por Jacobsson e Edvinsson [101].

O diâmetro das partículas pode ser estimado pela Equação (1), descrita na seção 3.3, que se baseia no modelo de massas efetivas. Este modelo descreve o raio da partícula como uma função do comprimento de onda da banda de absorção para colóides monodispersos de ZnO. Este método apresenta algumas limitações, porém, na ausência de outros recursos – como a microscopia eletrônica de transmissão (MET) – fornece uma boa estimativa do diâmetro dos QDs. Se o *onset* da banda estiver em um valor maior que 367 nm, pode-se afirmar que a partícula formada se encontra na fase *bulk* [145]. Além disso, estudos anteriores mostram que o tamanho dos QDs obtidos por MET e dos dados obtidos por medidas ópticas correspondem e são coerentes entre si [146].

Nesse sentido, após a síntese, as dispersões de QDs de ZnO foram analisadas por espectrofotometria no UV-Vis. A Figura 25 apresenta o espectro de UV-Vis de uma dispersão de QDs de ZnO. O valor do *onset* obtido foi de 363 nm, esse valor resultou no diâmetro de aproximadamente 4,8 nm e a energia de *band gap* foi de 3,4 eV. Os resultados indicam que o material está na região de confinamento quântico e são condizentes com outros trabalhos encontrados na literatura [90, 111, 147].

Figura 25. Espectros de UV-Vis do crescimento dos nanocristais de ZnO em etanol durante 120 minutos de reação. A linha preta é utilizada para obter o *onset* e estimar o diâmetro e a energia de *band gap* das partículas.



4.2 FILMES DE ZEÍNA E QDs DE ZnO

O propósito destes ensaios foi avaliar a possibilidade de obter um filme de zeína e QDs de ZnO com resistência mecânica adequada para a aplicação nos estudos de sorção e fotocatalise.

Na Tabela 7 são mostradas as composições dos filmes e um breve resumo do aspecto visual observado. Na Figura 26 é exibida uma fotografia do filme 1 sob luz normal (A) e sob luz UV (B). O aspecto dos demais filmes foi muito semelhante.

Tabela 7. Composição e aspecto visual dos filmes baseados em zeína e QDs de ZnO.

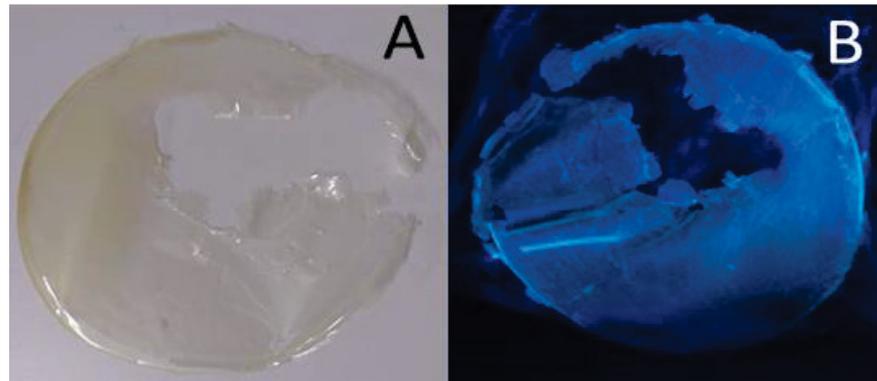
Filme	QD/água	zeína (% m/zv)	Ácido citrílico (%)*	Glutaraldeído (% m/zv)	EG (% m/zv)	Aspecto visual
1	90/10	2			1,5	Frágil e fino
2	90/10	2			1,5	Mais espesso que filme 1, mas ainda frágil
3	90/10	2			2,5	Frágil
4	90/10	4			3	Frágil e quebradiço
5	90/10	4		0,0008	1,5	
6	90/10	2		0,0016	1,5	Aspecto visual e mecânico melhor do que na ausência de reticulante
7	90/10	2		0,0024	1,5	
8	90/10	2	10		1,5	Quebradiço

*porcentagem relativa à massa de zeína.

Fonte: A autora (2023).

Os resultados destes ensaios demonstraram não ser possível utilizar apenas a zeína no preparo dos filmes, por apresentar propriedades mecânicas muito frágeis. Os filmes obtidos ficaram quebradiços, o que inviabiliza a sua aplicabilidade neste trabalho. Diante do exposto, conclui-se que a combinação da zeína com materiais que apresentem maior resistência mecânica é fundamental para o seu emprego em diversas finalidades. Sendo assim, nas próximas etapas serão demonstrados hidrogéis que além da zeína, tiveram o PVOH em sua composição.

Figura 26. Filme 1 sob luz normal (A) e sob luz UV (B). Filmes preparados a partir dispersão coloidal de QDs de ZnO em etanol e água destilada na proporção 90/10 etanol/água (v/v).



Fonte: A autora (2023).

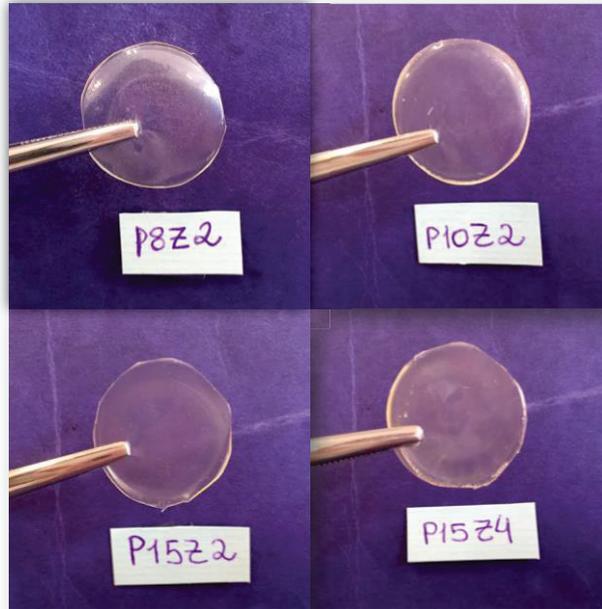
4.3 AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE SORTIVA DE HIDROGÉIS DE PVOH/ZEÍNA/QDs DE ZnO

Os hidrogéis de PVOH/zeína/QDs de ZnO foram preparados conforme foi descrito na seção 3.9 e após as 14 h de secagem na estufa foram retirados dos béqueres que serviram como molde e foram recortados para o formato de discos. As proporções de polímero e QDs utilizados no preparo estão descritos na Tabela 3. Na Figura 27 são mostradas as fotografias dos hidrogéis P8Z2, P10Z2, P15Z2 e P15Z4. Pode-se observar que essa metodologia resultou em hidrogéis com aspecto homogêneo e aparência uniforme, além de exibir resistência mecânica muito superior quando comparados aos filmes de zeína.

A propriedade sortiva dos hidrogéis de PVOH/zeína/QDs de ZnO foi avaliada utilizando-se soluções aquosas dos corantes AM e MO. Na Figura 28 são exibidos os espectros de UV-Vis coletados antes e depois da eluição dos corantes através dos hidrogéis P15Z2. Nota-se que não houve alteração nos espectros para o AM. Nos espectros do MO, observa-se que não houve diminuição na banda de absorção, apenas um deslocamento batocrômico – para um comprimento de onda maior.

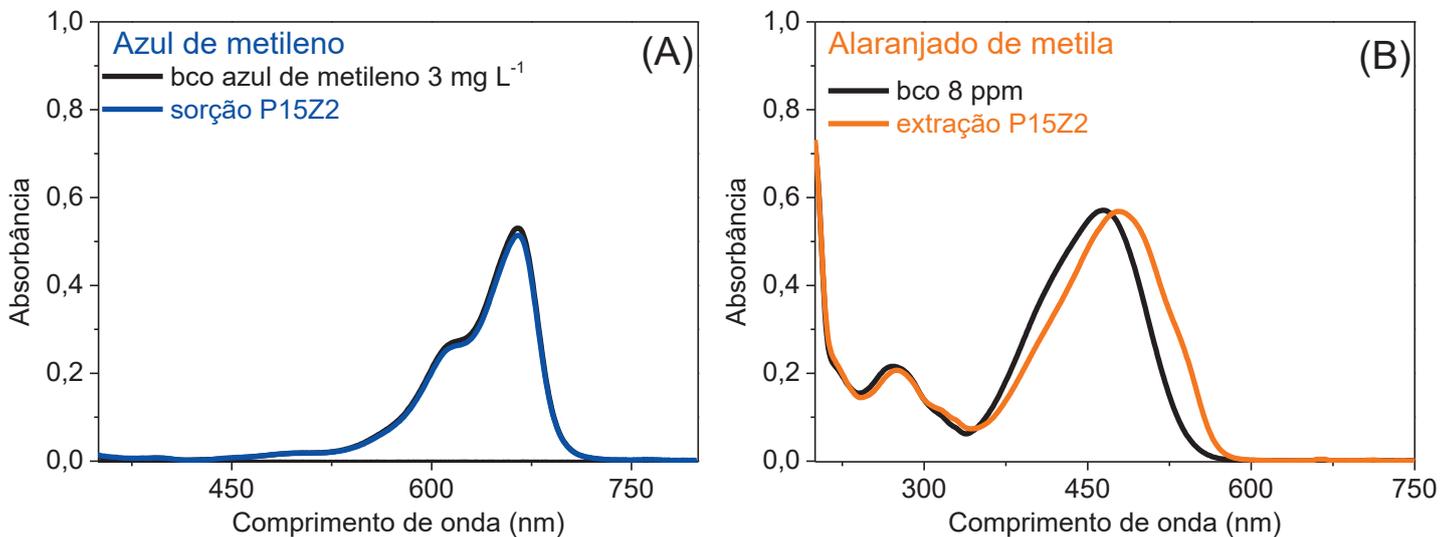
Sendo assim, conclui-se que não houve nenhum processo de sorção nestes ensaios, o que indica que os hidrogéis de PVOH/zeína/QDs de ZnO não apresentam propriedades sortivas satisfatórias nestas condições para a remoção dos corantes AM e MO.

Figura 27. Fotografias do hidrogéis P8Z2, P10Z2, P15Z2 e P15Z4 após as 14 h de secagem na estufa. No estado seco os hidrogéis apresentam aproximadamente 2 cm de diâmetro.



Fonte: A autora (2023).

Figura 28. Espectros de UV-vis para o azul de metileno (A) e alaranjado de metila (B) antes e após a eluição através dos hidrogéis P15Z2.



Fonte: A autora (2023)

Na literatura é possível encontrar exemplos nos quais altas taxas de sorção de corantes foram atingidas utilizando materiais a base de zeína, porém são observadas algumas diferenças ao compará-los ao presente trabalho. Como por exemplo, o *design* do material. Neste trabalho foi obtido um hidrogel altamente reticulado, o que dificulta a entrada das moléculas nos espaços entre as cadeias. Outro fator importante é o tempo de contato entre a solução e o hidrogel, que nestes ensaios foi muito menor

do que os tempos encontrados na literatura, pois essa metodologia funciona como um esquema de filtração. Abaixo são exibidos alguns exemplos de estudos que atingiram resultados satisfatórios ao aplicar materiais a base de zeína na remoção de corantes.

Teng *Et al.* desenvolveram membranas de zeína micro e nanofibras para remoção de corantes, dentre outras moléculas, em solução aquosa. Neste caso foram utilizados nanotubos de carbono para melhorar as propriedades mecânicas das fibras de zeína. A capacidade de sorção do material foi de 168 mg g^{-1} no tempo de 120 min. Os autores concluíram que o material apresenta potencial para ser aplicado como membrana de separação para vários tipos de poluentes, além de ser alternativa para gerar aplicações nobres para materiais de origem natural [148].

Ghavanati *et al.* investigaram a sorção de corante a partir de solução aquosa utilizando zeína carregada com nanopartículas de hidroxiapatita. Neste estudo a taxa de remoção foi de 99,5% e o material demonstrou eficiência em pelo menos seis ciclos de sorção [149]. Soraya Keshtiban *et al.* estudaram a aplicabilidade de nanofibras eletrofiadas de zeína e óxido de grafeno na sorção de corantes a partir de solução aquosa. A taxa de remoção se aproximou de 100% em 60 min de experimento. Os autores concluíram, pelos parâmetros termodinâmicos, que a sorção foi um processo espontâneo [150].

Baseando-se nos resultados obtidos e nos dados relatados na literatura pode-se concluir que a zeína apresenta potencial para ser utilizada como sorvente, entretanto, deve-se atentar a alguns fatores importantes como por exemplo, a sua combinação com outros materiais que melhorem as propriedades mecânicas sem perder a porosidade, bem como o tempo de contato entre o material sorvente e a solução contendo o analito.

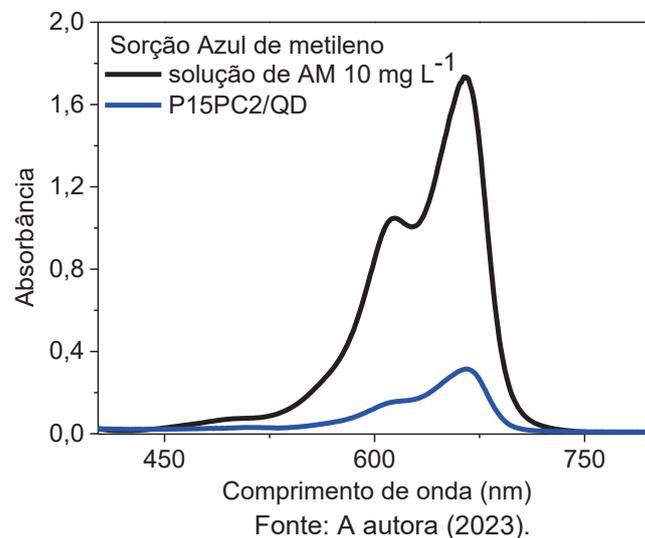
No entanto, respaldando-se nas experiências anteriores dos grupos GPMin e Crome da UFPR, foi decidido não dar prosseguimento aos estudos com a zeína, devido às dificuldades encontradas em sua utilização.

Sendo assim, na próxima seção serão demonstrados alguns resultados obtidos no estudo do preparo de hidrogéis de PVOH e pectina. A pectina é um biopolímero altamente hidrofílico e pode melhorar significativamente as propriedades sorventes de hidrogéis, como foi demonstrado no trabalho desenvolvido por Sampaio *et al.*, em que foi observado que a adição de pectina à hidrogéis de PVOH aumentou a interação com analitos altamente polares [6].

4.4 AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE SORTIVA DE HIDROGÉIS DE PVOH/PECTINA/QDs DE ZnO

Os hidrogéis de PVOH/pectina/QD de ZnO foram preparados de acordo com a seção 3.11 e submetidos a um estudo preliminar de sorção de AM. Neste experimento foi observado que a banda de absorção do corante diminuiu drasticamente após uma hora de experimento de sorção (Figura 29) e o hidrogel adquiriu coloração forte em tom azul. Dessa forma pode-se inferir que a taxa de remoção de corante foi extremamente elevada.

Figura 29. Espectro de UV-vis para a solução de azul de metileno na concentração de 10 mg L⁻¹ antes do experimento de adsorção (linha preta) e após o experimento de adsorção (linha azul).

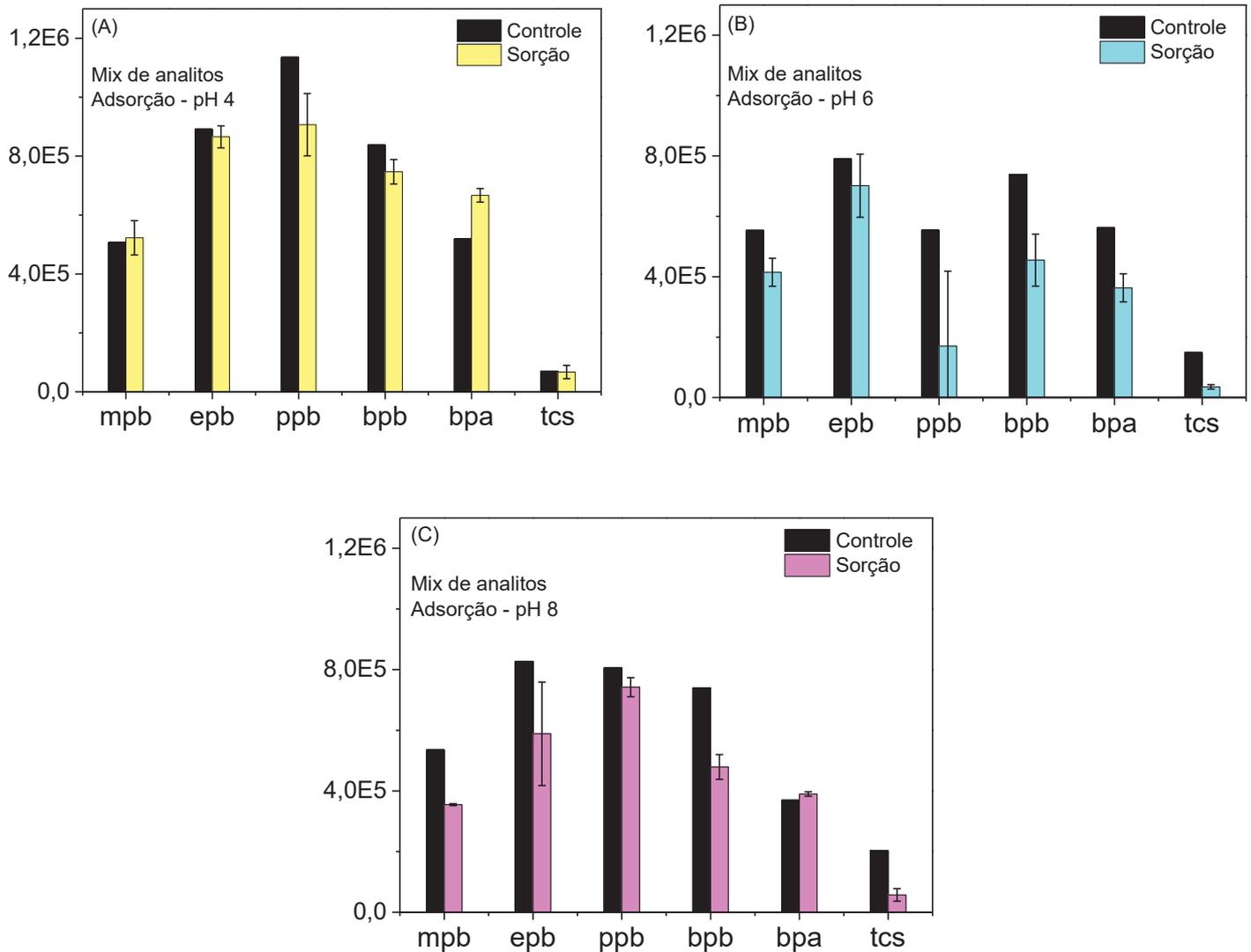


Respaldo pelo potencial de remoção do corante, decidiu-se então realizar um ensaio com outros analitos: metilparabeno (MPB), etilparabeno (EPB), propilparabeno (PPB), butilparabeno (BPB), bisfenol-A (BPA) e triclosan (TCS). Este estudo foi realizado em valores de pH de 4, 6 e 8, pois os compostos podem se apresentar nas formas ionizada (pH maior que pK_a) ou não-ionizada (pH menor que pK_a), e isso interfere diretamente nas interações que podem ocorrer entre o material sorvente e os analitos [151].

Nos gráficos A, B e C da Figura 30 são apresentados os resultados relativos à integração das áreas de pico obtidas para cada analito após a injeção no sistema cromatográfico. Na cor preta as áreas de pico correspondem à injeção da solução dos analitos antes do procedimento de sorção e nas cores amarelo, azul e rosa, as áreas de pico correspondem à injeção do sobrenadante (acetato de etila) após o

procedimento de sorção. A diminuição nas áreas corresponde à quantidade de analito que foi sorvida pelo hidrogel.

Figura 30. (A) áreas de pico (n = 3) obtidas após extração com o hidrogel de PVOH/pectina/QD de ZnO em pH 4 (A), 6 (B), 8 (C).



Fonte: A autora (2023).

Os hidrogéis de PVOH e pectina apresentam vários grupos hidroxila em sua estrutura, por isso, esperava-se que a interação entre os hidrogéis e os compostos de maior polaridade fosse mais efetiva. Entretanto, nos gráficos A, B e C da Figura 30, observa-se que a sorção foi mais favorecida em pH 6 e para os compostos menos polares (BPB, BPA e TCS).

Para que a interação entre o sorvato e a fase sorvente ocorra, não basta apenas que haja afinidade entre eles. Este processo depende também da afinidade entre o

analito e a matriz bem como da disponibilidade dos grupos funcionais, que podem atuar nas interações inter e intra-cadeias. Os hidrogéis de PVOH e pectina apresentam um caráter polar, entretanto ainda não é o suficiente para competir com a polaridade da água, e por essa razão, os analitos mais polares tiveram mais afinidade pela matriz (fase aquosa) do que pela fase sorvente (hidrogel), ao contrário dos que são menos polares [152].

Posto isto, infere-se que os hidrogéis de PVOH e pectina não foram eficientes para a remoção destes analitos em matriz aquosa, porém teria potencial para o monitoramento destas moléculas em diferentes matrizes, como é mostrado na literatura. Marinho e da Silva utilizaram hidrogéis de PVOH e pectina para a determinação de parabenos em amostras de urina humana [153]. Sampaio *et al.* desenvolveram um sistema utilizando hidrogéis de PVOH para a determinação de parabenos em amostras de leite humano [154]. Em ambos os trabalhos foi observado que os hidrogéis demonstraram potencial para a aplicação como fase extratora e se sobressaem às fases extratoras comerciais por seguir os princípios de química verde, como a redução no uso de solventes orgânicos, por exemplo.

Entretanto, o monitoramento dos analitos somente não era o objetivo neste projeto, o interesse se encontrava em remover e fotodegradar os compostos. Sendo assim, foi definido que a abordagem do projeto seria modificada. Ao invés de utilizar o material para a remoção e posterior degradação dos analitos impregnados no hidrogel, foram realizados experimentos utilizando o hidrogel como suporte para o fotocatalisador.

Essa abordagem é interessante, visto que uma das principais dificuldades da fotocatalise heterogênea é a separação do catalisador ao final do processo, em especial quando é usado na forma de pó [137]. Muitas vezes a separação do catalisador inviabiliza os processos de fotocatalise devido ao custo e o tempo de execução elevados.

O hidrogel de PVOH/pectina/QDs de ZnO não foi submetido a testes de atividade fotocatalítica devido à concentração dos QDs de ZnO na matriz polimérica ser extremamente baixa. Desse modo, optou-se por adicionar o ZnO na matriz polimérica na forma de NPs, pois o rendimento da síntese é maior. Porém no momento de preparação dos hidrogéis foi observado que houve uma incompatibilidade entre as NPs de ZnO e a pectina e não foi possível obter um hidrogel homogêneo. No instante em que as NPs de ZnO eram adicionadas à dispersão de PVOH e pectina, formaram-

se grumos com aspecto rugoso e heterogêneo. O estudo sobre esta interação não foi aprofundado, apenas decidiu-se dar prosseguimento ao projeto com o PVOH e as NPs de ZnO.

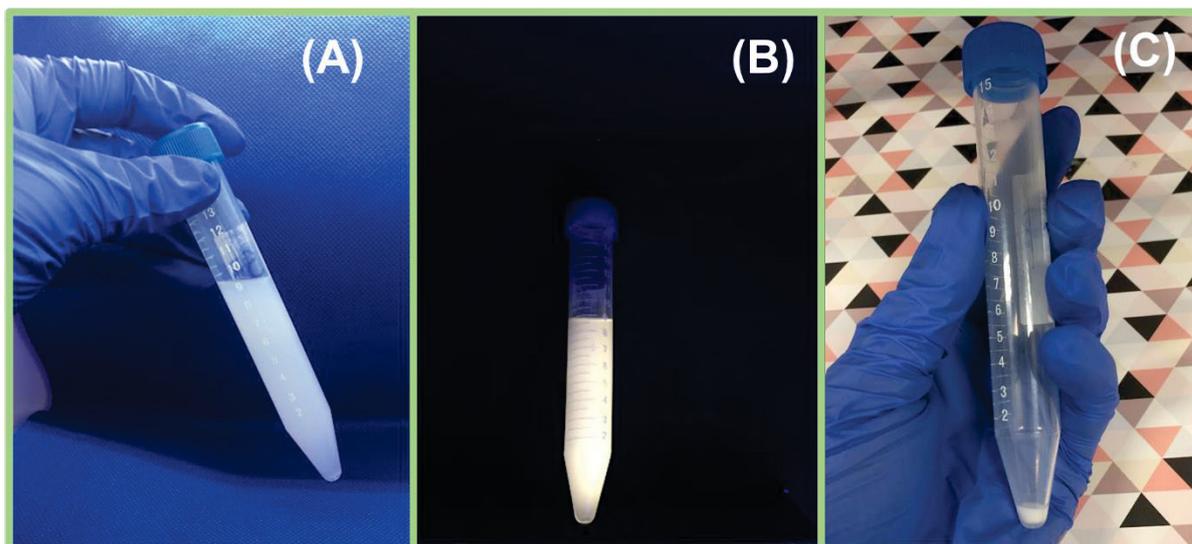
Sendo assim, nas seções seguintes serão apresentados os resultados de obtenção e caracterização de hidrogéis de PVOH e NPs de ZnO, estudos de fotodegradação de MO e de BPA (no pH natural da solução, que é em torno de 6,5 – 7).

4.5 HIDROGÉIS DE PVOH/NPS DE ZnO

4.5.1 Obtenção e caracterização das NPs de ZnO

As NPs foram sintetizadas baseando-se na metodologia descrita por Wang *et al.*[141]. Na Figura 31A pode ser observada uma dispersão de NPs de ZnO em etanol sob luz natural e na Figura 31B sob luz UV. Na Figura 31C as NPs podem ser visualizadas na ausência do solvente, após a remoção por centrifugação.

Figura 31. (A) dispersão de NPs de ZnO em etanol sob luz natural e na (B) sob luz UV. (C) NPs sem a presença do solvente, após a remoção por centrifugação.



Fonte: A autora (2023).

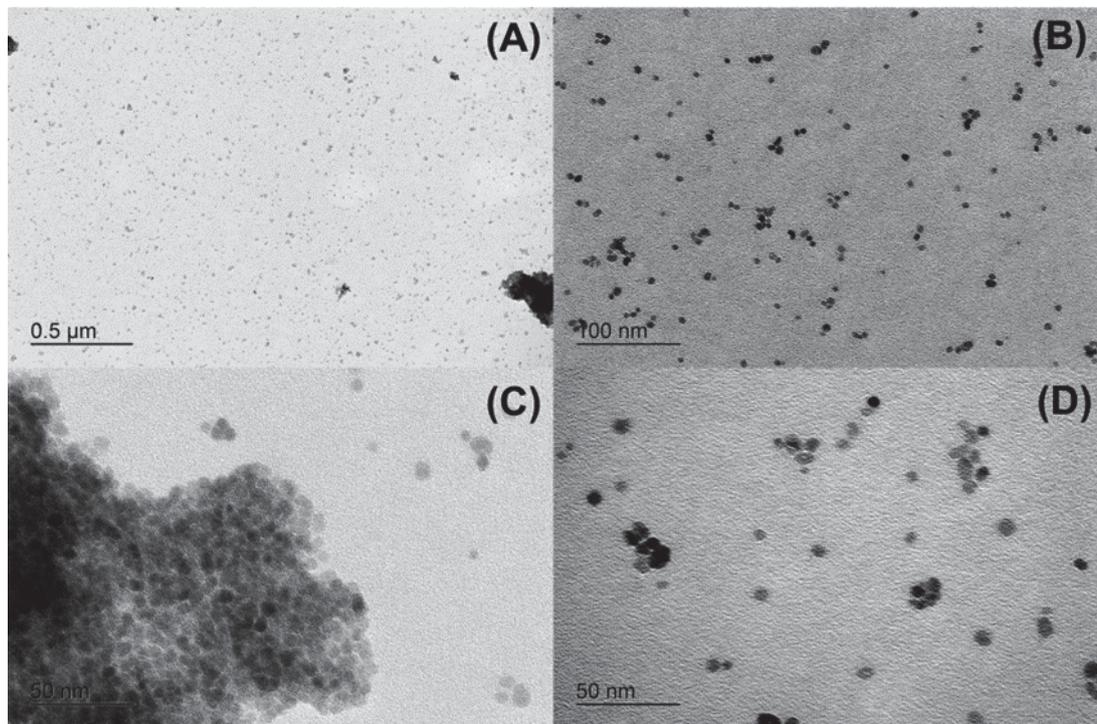
As NPs não foram secas em estufa após a precipitação por centrifugação, e a massa obtida nesta forma foi denominada de massa úmida. Esta foi a massa considerada para todos os cálculos da quantidade de NPs adicionadas nos hidrogéis.

Na Figura 32 são exibidas imagens das NPs de ZnO obtidas por MET com diferentes aproximações. É possível visualizar que as NPs apresentam formato esférico e uniforme e que em algumas partes da amostra analisada houve a formação de aglomerados de partículas.

Utilizando-se do software ImageJ® foi feita a estimativa da área de 150 partículas para a determinação do diâmetro médio das NPs de ZnO. A distribuição dos tamanhos das NPs manteve-se entre 6,4 e 9,7 nm, e o diâmetro médio foi $7,30 \pm 1,13$ nm (Figura 33).

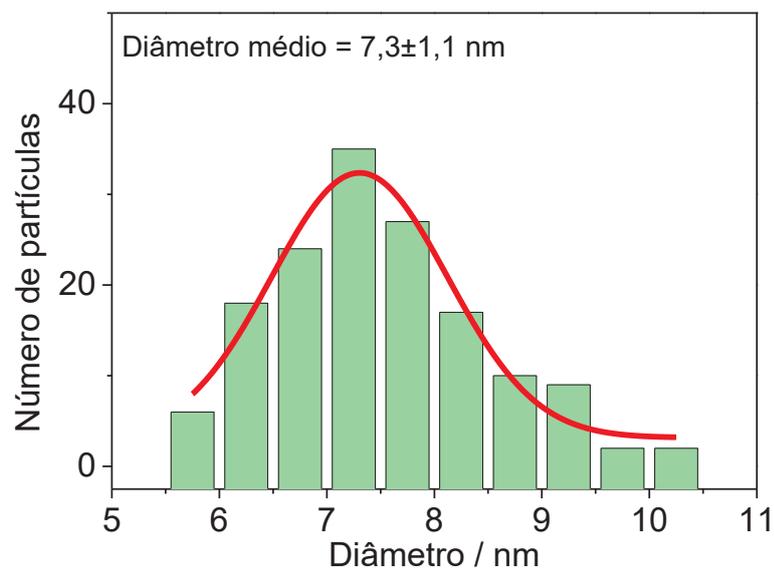
As NPs de ZnO sintetizadas neste trabalho apresentaram tamanhos reduzidos em comparação com NPs apresentadas em outros trabalhos. Como por exemplo, Khorasani *et al.* utilizaram NPs de ZnO obtidas comercialmente, e seus diâmetros eram de aproximadamente 30 nm [155]. Chaturvedi *et al.* sintetizaram NPs de ZnO diretamente em criogéis de PVOH e obtiveram partículas com aproximadamente 100 nm de diâmetro [156]. Becheri *et al.* realizaram a síntese de NPs de ZnO utilizando duas rotas de síntese, na presença de água e etanol. A distribuição de tamanhos ficou entre 15 e 38 nm para a primeira rota; e 5 e 15 nm para a segunda rota [157]. Ben Amor *et al.* utilizaram quitosana como agente de proteção para controlar o tamanho e a morfologia de NPs de ZnO e obtiveram partículas com diâmetros entre 20 e 80 nm [158].

Figura 32. Imagens de MET das NPs de ZnO. (A) 10000 vezes de aumento (B) 50000 vezes de aumento (C) 50000 vezes de aumento (D) 100000 vezes de aumento.



Fonte: A autora (2023).

Figura 33. Distribuição dos diâmetros das NPs de ZnO calculados pelos softwares ImageJ® e Origin® a partir das imagens obtidas por MET.



Fonte: A autora (2023).

A partir da comparação dos resultados obtidos neste trabalho com dados da literatura, pode-se concluir que a síntese utilizada neste trabalho é um método

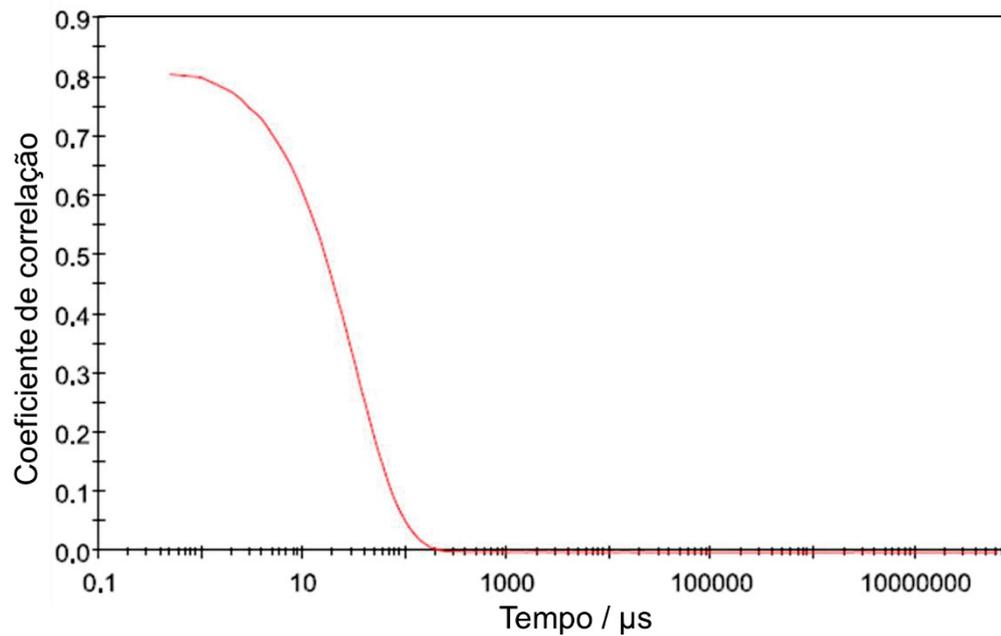
eficiente para a obtenção de NPs de ZnO com tamanhos bastante reduzidos e estreita distribuição de tamanho, o que indica a uniformidade das partículas.

As NPs de ZnO foram caracterizadas também por espalhamento dinâmico de luz (DLS). Na Figura 34 é exibido o gráfico que demonstra a flutuação intensidade de luz espelhada em função do tempo. O coeficiente de correlação está diretamente relacionado ao tamanho de partícula. Partículas pequenas apresentam uma taxa de decaimento do coeficiente de correlação mais rápida do que partículas grandes [159].

A partir do perfil de decaimento do coeficiente de correlação foi possível realizar o cálculo do tamanho hidrodinâmico das NPs de ZnO. Na Figura 35 é apresentado o gráfico da distribuição de tamanho de partícula das NPs de ZnO. Observa-se que o tamanho das NPs obtido por DLS foi de aproximadamente 17 nm. Este valor é maior do que aquele obtido pela análise de MET. As duas técnicas possuem metodologias diferentes de preparo de amostra. Na análise de MET as NPs foram secas no *grid* de cobre, e na análise de DLS as NPs permanecem em dispersão, a informação obtida refere-se ao tamanho hidrodinâmico, levando em conta a esfera de solvatação e muito sensível à presença de agregados. No caso da MET, foi possível identificar as partículas individuais, mesmo em sistemas agregados, onde as partículas apresentaram-se em tamanhos bastante reduzidos.

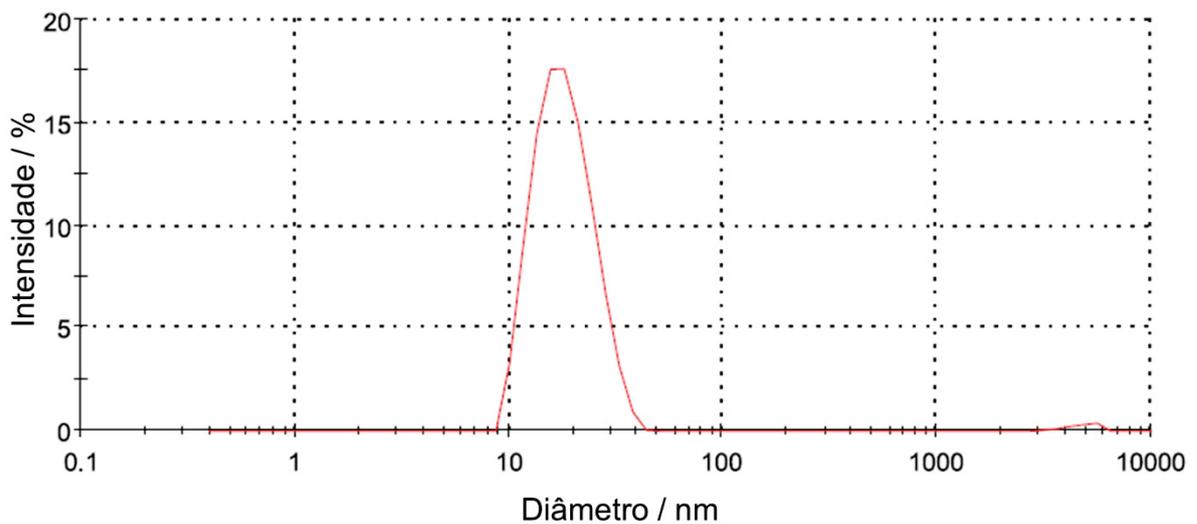
No DLS, mesmo fazendo o preparo correto de amostra com etapas de centrifugação e filtração, pode ser que na solução as NPs apresentem dificuldade em manter-se separadas umas das outras, e por isso o diâmetro obtido neste caso foi quase duas vezes maior.

Figura 34. Gráfico do coeficiente de correlação em função do tempo obtido por DLS das NPs de ZnO.



Fonte: A autora (2023).

Figura 35. Gráfico da distribuição de tamanho de partículas, da intensidade vs tamanho em diâmetro, obtido por DLS da síntese de NPs de ZnO.



Fonte: A autora (2023).

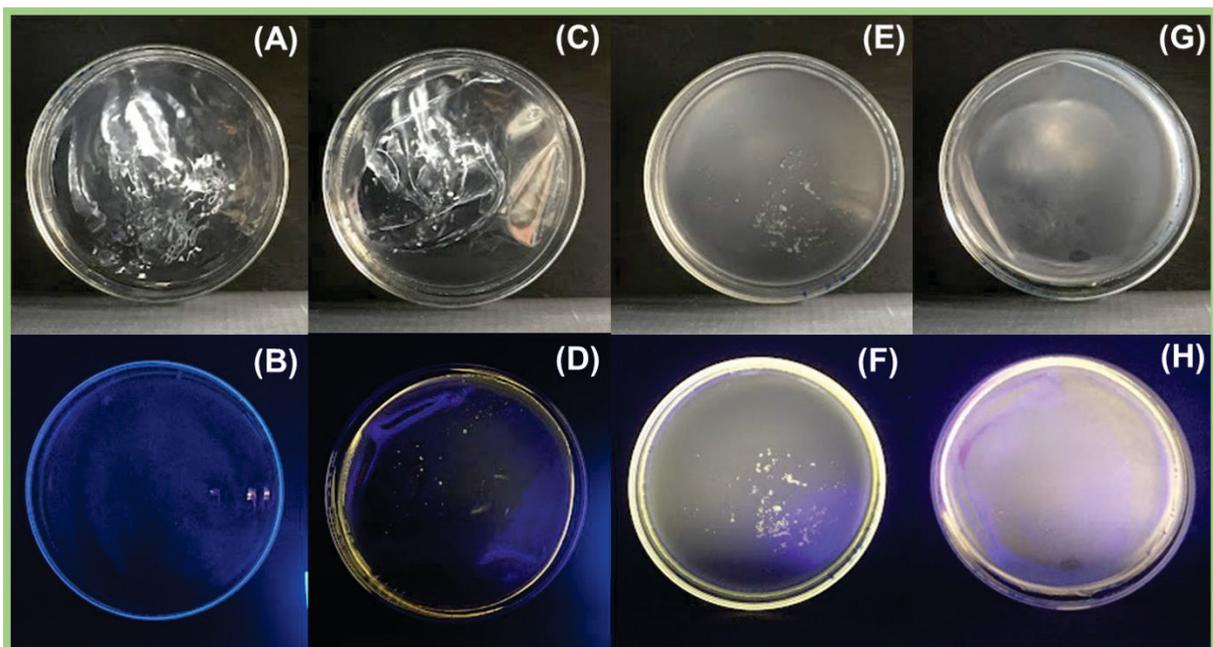
4.5.2 Aspecto visual dos hidrogéis de PVOH/NPs de ZnO

A metodologia empregada no preparo dos hidrogéis é conhecida como *dry casting*. Esta técnica consiste na remoção do solvente por evaporação a fim de obter um material na forma de filme [160].

A utilização da estufa no processo diminui significativamente o tempo necessário para a obtenção do material. Alguns trabalhos que utilizam esta mesma técnica em temperatura ambiente reportam que o tempo de preparo dos hidrogéis demora em torno de 5 dias [161-163]. A evaporação da água da dispersão polimérica promove a formação de ligações de hidrogênio entre as cadeias do PVOH, sendo este um método de reticulação simples e eficaz [162].

Na Figura 36 são exibidas fotografias dos hidrogéis: (A) hidrogel PVOH sob luz natural, (B) hidrogel PVOH sob luz UV, (C) hidrogel PVOHZnO5 sob luz natural, (D) hidrogel PVOHZnO5 sob luz UV, (E) hidrogel PVOHZnO15 sob luz natural, (F) hidrogel PVOHZnO15 sob luz UV, (G) hidrogel PVOHZnO30 sob luz natural e (H) hidrogel PVOHZnO30 sob luz UV.

Figura 36. (A) hidrogel PVOH sob luz natural. (B) hidrogel PVOH sob luz UV. (C) hidrogel PVOHZnO5 sob luz natural. (D) hidrogel PVOHZnO5 sob luz UV. (E) hidrogel PVOHZnO15 sob luz natural. (F) hidrogel PVOHZnO15 sob luz UV. (G) hidrogel PVOHZnO30 sob luz natural. (H) hidrogel PVOHZnO30 sob luz UV.



Fonte: A autora (2023).

É possível observar que os hidrogéis preparados a partir da dispersão de PVOH e NPs de ZnO exibiram aspecto visual homogêneo e uniforme, e resistência mecânica satisfatória (qualitativamente). Além disso, houve a diminuição na transparência dos hidrogéis com o aumento da quantidade de ZnO – fenômeno este relatado em outros trabalhos encontrados na literatura [164] – e apresentaram emissão de fluorescência, sendo estes os primeiros indicativos da imobilização do ZnO na matriz polimérica.

4.5.3 Caracterização estrutural dos hidrogéis – FTIR-ATR

A espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) é uma técnica utilizada para identificar de grupos funcionais presentes em uma amostra. Cada molécula apresenta ligações específicas, que ocasionam diferentes frequências de vibração. Os movimentos vibracionais e rotacionais podem interagir com a radiação na região do infravermelho e resultar em sinais na forma de bandas. Para interagir com a radiação na região do infravermelho é necessário que a molécula possa alterar seu momento dipolar pela absorção da radiação [165].

Nas análises de FTIR-ATR as amostras podem ser processadas diretamente no estado sólido ou líquido, sem a necessidade de preparo prévio. No modo ATR, o material é posicionado sobre um cristal com alto índice de refração, em seguida é irradiada pelas ondas de IR e por fim, o espectro da amostra pode ser coletado de maneira simples e rápida [166].

Na Figura 37A são exibidos os espectros de FTIR-ATR obtidos para os hidrogéis PVOH, PVOHZnO5, PVOHZnO15 e PVOHZnO30. Em todos os espectros é possível observar as bandas em 2920, 1420, 1330, 1090 e 915 cm^{-1} , que são bandas características do PVOH.

A banda de 3600 a 3000 cm^{-1} é atribuída ao estiramento da ligação -OH. A banda em $\sim 2920 \text{ cm}^{-1}$ pode ser atribuída à vibração da ligação C-H proveniente de grupos CH_2 simétricos e assimétricos do esqueleto do polímero.

As bandas em aproximadamente 1560 e 1650 cm^{-1} podem ser atribuídas ao estiramento das ligações C=C e C=O, respectivamente. A banda em 1560 cm^{-1} é característica de grupos carboxilato, que neste caso, podem ser grupos residuais do acetato de zinco. Observa-se que essa banda fica mais evidente no hidrogel PVOHZnO30. As bandas em ~ 1420 e 1330 cm^{-1} podem ser atribuídas às vibrações

de grupos CH_2 e a banda em $\sim 1090 \text{ cm}^{-1}$ pode ser atribuída ao estiramento da ligação C-O de grupos C-O-H.

A banda em $\sim 1230 \text{ cm}^{-1}$ pode ser atribuída ao estiramento da ligação C-C. A banda em 915 cm^{-1} é característica da vibração do grupo CH_2 . As bandas em ~ 840 e 680 cm^{-1} podem ser atribuídas ao estiramento da ligação C-C e à vibração do grupo -OH fora do plano [164, 167-169]. Na Tabela 8 é possível observar um resumo das bandas e atribuições para os hidrogéis de PVOH e NPs de ZnO.

O ZnO é caracterizado no FTIR por um estiramento entre 550 e 500 cm^{-1} , relacionada à ligação O—ZnO [169]. Porém nesta região do espectro o sinal se apresentou bastante ruidoso, o que dificultou a visualização desta banda. Na Figura 37B são mostrados os espectros ampliados na região entre 600 e 400 cm^{-1} . Foi observada uma banda discreta em aproximadamente 530 cm^{-1} , que sofreu alargamento com o aumento da quantidade de ZnO.

Entretanto não se confirmou se é a banda característica do ZnO ou é apenas ruído, visto que a quantidade de ZnO no hidrogel é muito menor do que a de polímero. Sugere-se que uma das interações entre a matriz de PVOH e as NPs de ZnO ocorre por meio de ligação de hidrogênio entre os grupos —OH do polímero e o oxigênio do ZnO [164, 170, 171].

É relatado na literatura que esta interação pode alterar a largura e ocasionar o deslocamento da banda característica dos grupos hidroxila do polímero e provocar alteração na posição das bandas correspondentes ao estiramento do grupo C=O, como relatado por Atta *et al.* [168]. Neste trabalho, essas mudanças não foram tão explícitas, o que pode ser atribuído à pequena quantidade de ZnO em relação ao PVOH nos hidrogéis e à baixa qualidade dos espectros nos números de onda abaixo de 500 cm^{-1} , região em que a banda característica do ZnO poderia ser visualizada.

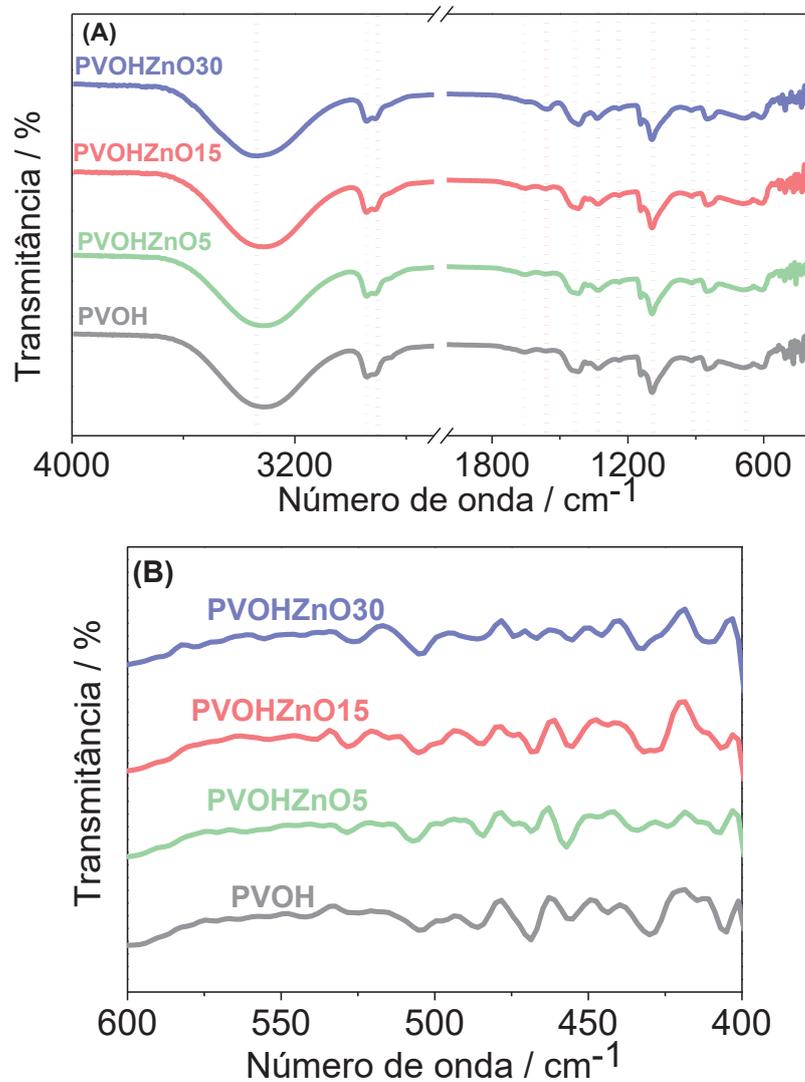
No trabalho desenvolvido por Hemalatha *et al.* as alterações nas bandas devido à interação entre o PVOH e o ZnO puderam ser visualizadas. Adicionalmente foi demonstrado que o espectro do filme de PVOH contendo a maior quantidade de ZnO apresentou comportamento muito diferente dos outros, e os autores atribuíram essa diferença à aglomeração de NPs de ZnO na maior concentração. Foi sugerido que houve a complexação das NPs com o PVOH e o número de átomos na superfície foi reduzido [167].

As reações de transferência de carga entre a cadeia polimérica e o ZnO podem induzir defeitos, que por sua vez, podem provocar deslocamentos nas bandas

observadas no FTIR-ATR, sugerindo interações entre os compostos. Os íons de zinco podem interagir com os grupos acetil do polímero, essa interação é caracterizada pelo deslocamento das bandas características do grupo CH_2 .

Neste trabalho, foi observado o deslocamento da banda em $\sim 1420 \text{ cm}^{-1}$ em aproximadamente duas unidades, este valor é pequeno, mas pode ser um indício dessa interação, como descrito na literatura. Foi observada uma alteração de mesma magnitude na banda em $\sim 1090 \text{ cm}^{-1}$, referente ao estiramento da ligação C-O de grupos C-O-H, que pode indicar ligações de hidrogênio intra e intermolecular entre o PVOH e o ZnO. [171-174].

Figura 37. Espectros de FTIR-ATR para os hidrogéis PVOH, PVOHZnO5, PVOHZnO15 e PVOHZnO30. (A) Antes da fotocatalise. (B) Espectros de FTIR-ATR para os hidrogéis PVOH, PVOHZnO5, PVOHZnO15 e PVOHZnO30, antes da fotocatalise ampliados na região entre 600 e 400 cm^{-1} .



Fonte: A autora (2023).

Tabela 8. Atribuição das bandas dos espectros de FTIR para os hidrogéis de PVOH e NPs de ZnO.

NÚMERO DE ONDA (cm ⁻¹)	ATRIBUIÇÃO
3300	Estiramento da ligação -OH
2920	Vibração da ligação C-H proveniente de grupos CH ₂ simétricos e assimétricos
1650	Estiramento da ligação C=O
1560	Estiramento da ligação C=C
1420	Vibração de grupos CH ₂
1330	Vibração de grupos CH ₂
1230	Estiramento da ligação C-C
1090	Estiramento da ligação C-O de grupos C-O-H
915	Vibração do grupo CH ₂
840	Estiramento da ligação C-C
680	Vibração do grupo -OH fora do plano

Fonte: A autora (2023).

Sendo assim, por meio da técnica de FTIR-ATR foi possível identificar os grupos funcionais presentes nos hidrogéis, bem como sugerir que o ZnO foi imobilizado no material. Entretanto foram necessárias análises complementares, para confirmar a imobilização do ZnO no PVOH.

4.5.4 Caracterização estrutural dos hidrogéis – DRX

A difração de raios X (DRX) é uma ferramenta de caracterização de materiais e nanomateriais, que pode fornecer várias informações, dentre elas, se a amostra é cristalina ou amorfa. Neste trabalho, essa análise foi realizada a fim de complementar a discussão acerca da estrutura dos hidrogéis de PVOH e PVOH/ZnO, tendo em vista que apenas com os estudos de FTIR-ATR não foi possível confirmar se o ZnO havia sido de fato imobilizado no polímero.

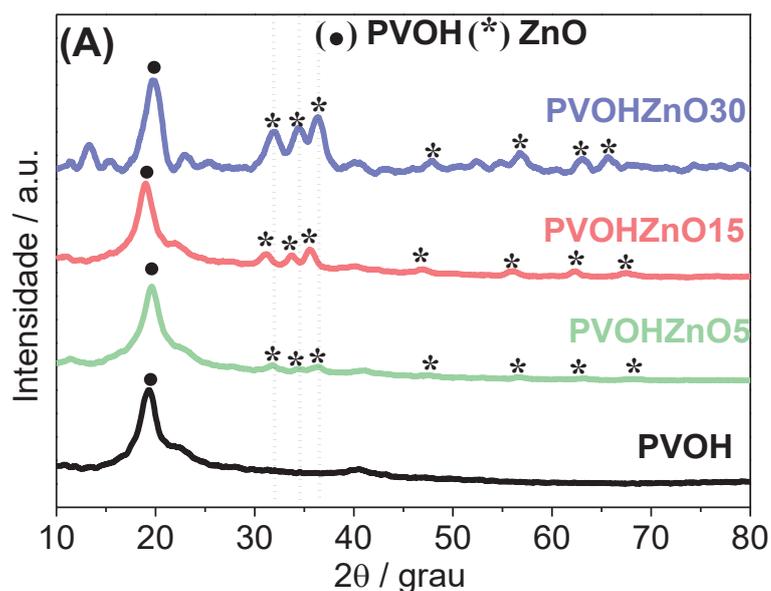
Na Figura 38A são apresentados os difratogramas dos hidrogéis PVOH, PVOHZnO5, PVOHZnO15 e PVOHZnO30. O PVOH é um polímero semicristalino,

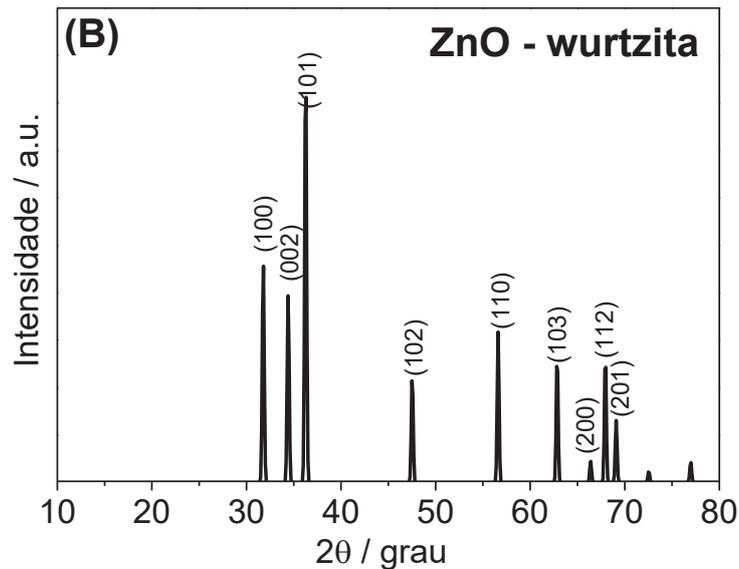
apresenta uma fase amorfa e uma fase cristalina. O pico de intensidade máxima observado em $2\theta=19^\circ$ em todos os difratogramas indica a presença da fase cristalina, corresponde aos planos (101) e ao espaçamento de 4,53 Å [168, 175, 176]. Nos hidrogéis de PVOH e ZnO, foram observados os picos em $2\theta=31,09^\circ$, $33,74^\circ$, $35,53^\circ$, $46,70^\circ$, $55,83^\circ$, $62,32^\circ$, e $67,49^\circ$, que são picos característicos da estrutura wurtzita hexagonal do ZnO (Figura 38B) [170]. A intensidade dos picos aumentou com o aumento da quantidade de ZnO, demonstrando que a incorporação do ZnO na matriz de PVOH foi satisfatória, em concordância com o que foi relatado em literatura [169].

Foi observado que o pico característico do PVOH alterou-se sutilmente com o aumento da quantidade de ZnO, o que pode ser atribuído à distribuição das NPs de ZnO na matriz polimérica, conforme descrito por Atta *et al.* [168]. Hemalatha e colegas descreveram que a presença do ZnO pode contribuir para o aumento da cristalinidade do PVOH, em razão da complexação entre as NPs e o polímero [167].

Os picos presentes na região entre $2\theta=32$ e 38° foram deslocados para regiões de ângulos mais altos nos hidrogéis com as maiores concentrações de ZnO, consoante com o que foi relatado por Hemalatha *et al.* Os autores sugeriram que as mudanças ocorreram devido à deformação estrutural causada por fatores como a alteração no tamanho do cristalito pela interação do ZnO com o PVOH, variação nos parâmetros de rede e concentração de defeitos estruturais [167].

Figura 38. (A) Difratogramas de raios X obtidos a partir dos hidrogéis PVOH, PVOHZnO5, PVOHZnO15 E PVOHZnO30. (B) Difratograma do ZnO puro extraído da base de dados ICSD.





Fonte: (A) A autora (2023). (B) Base de dados ICSD [177].

Liu *et al.* relataram resultados similares para filmes de PVOH, xilana e ZnO, em seu estudo foi possível observar os padrões de difração característicos do PVOH e do ZnO [170]. Em um outro trabalho, Khorasani e colegas realizaram a incorporação de NPs de ZnO em hidrogéis de PVOH e quitosana, porém ao analisar as amostras por DRX, não foi possível observar os padrões de difração característicos para o ZnO. Os autores afirmaram que isso ocorreu devido à baixa quantidade de ZnO nos hidrogéis, que foi de 0,5 a 1% de ZnO em relação à massa de polímero [155], fato semelhante foi observado neste trabalho para o hidrogel PVOH/ZnO5, em que a intensidade dos picos característicos do ZnO foi bem baixa.

Neste trabalho, a técnica de DRX possibilitou a confirmação de que o ZnO foi imobilizado na matriz de PVOH, resultado que corrobora com o que foi sugerido pela técnica de FTIR-ATR.

4.5.5 Análise termogravimétrica dos hidrogéis de PVOH/NPs de ZnO

Na análise termogravimétrica a variação de massa da amostra é medida em função da variação da temperatura. Pode fornecer informações detalhadas acerca da estabilidade térmica de substâncias e auxiliar no acompanhamento de reações de decomposição, desidratação e oxidação, por exemplo [178]. Neste trabalho a análise termogravimétrica foi utilizada para medir a quantidade real de ZnO imobilizada no polímero, uma vez que as NPs foram adicionadas em sua forma úmida nos hidrogéis.

Na Figura 39A é mostrada a curva de TG para os hidrogéis PVOH, PVOHZnO5, PVOHZnO15 e PVOHZnO30 e na Tabela 9 são exibidos os valores de perda de massa de cada evento bem como faixa de temperatura em que os eventos ocorreram.

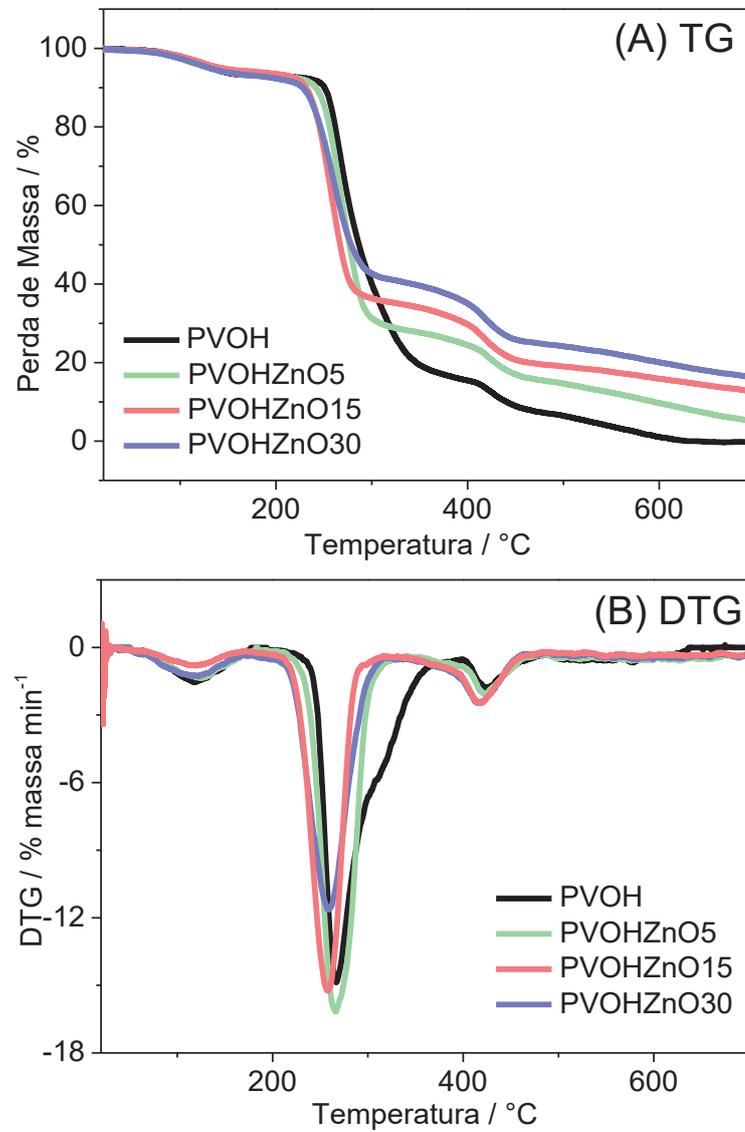
O primeiro evento de perda de massa, que ocorreu entre 75 e 150°C para todos os hidrogéis, é atribuído à perda de água contida nos hidrogéis. O segundo, e principal evento de perda de massa, entre 220 e 350°C, pode ser atribuído à degradação das cadeias laterais do PVOH. O terceiro evento de perda de massa, entre 300 e 500°C é atribuído à clivagem das ligações C–C presente nas cadeias de PVOH. E o último evento de perda de massa, para o hidrogel PVOH, representa a completa degradação do polímero, entre 500 e 700°C. A massa residual neste caso foi bem próxima a zero, o que demonstra que o polímero perde completamente a estabilidade térmica nesta faixa de temperatura [167, 179, 180].

Para os hidrogéis que continham ZnO foi observada a presença de uma massa residual, que foi de 5,05, 12,74 e 16,16%, para os hidrogéis PVOHZnO5, PVOHZnO15 e PVOHZnO30, respectivamente. Nos dois primeiros, a quantidade real foi muito próxima à quantidade teórica de ZnO adicionada aos hidrogéis. No último caso, o PVOHZnO30, o valor real observado foi menor do que o teórico. Porém, tendo em vista que os dois primeiros apresentaram valores próximos, e essa análise foi realizada apenas uma vez, pode dizer que este valor bem abaixo está relacionado a um erro experimental ou de amostragem.

A faixa de temperatura em que ocorreram os eventos de perda de massa foi muito semelhante para todos os hidrogéis. A maior diferença foi na porcentagem total de degradação, que diminuiu com o aumento da quantidade de ZnO. Este fato indica que o ZnO aumentou a estabilidade térmica dos hidrogéis, o que corrobora com outros trabalhos encontrados na literatura [180, 181].

A derivada das curvas de TG, a DTG, mostrada na Figura 39B, diz respeito ao evento de perda de massa máxima do material. Observa-se que para os hidrogéis PVOH e PVOHZnO5, este evento ocorreu em ~267°C e para os hidrogéis PVOHZnO15 e PVOHZnO30, ocorreu em ~258°C. Pode-se assim dizer que o evento principal de perda de massa destes hidrogéis é a degradação das cadeias laterais do PVOH. A diminuição da temperatura nos hidrogéis que contém as maiores quantidades de ZnO pode estar relacionada à ligações cruzadas entre o ZnO e o PVOH, formando uma rede com interações intermoleculares mais fortes, como foi descrito por Hemalatha *et al.* [167].

Figura 39. (A) Curvas de TG obtidas a partir dos hidrogéis PVOH, PVOHZnO5, PVOHZnO15 e PVOHZnO30. (B) Derivada da curva de TG obtidas a partir dos hidrogéis PVOH, PVOHZnO5, PVOHZnO15 e PVOHZnO30.



Fonte: A autora (2023).

Tabela 9. Dados extraídos da análise termogravimétrica para os hidrogéis PVOH, PVOHZnO5, PVOHZnO15 e PVOHZnO30.

Amostra	Faixa de temperatura (°C)	Perda de massa parcial (%)	Perda de massa total (%)
PVOH	1° evento	75 – 150	6,44
	2° evento	220 – 350	78,14
	3° evento	350 – 500	7,92
	4° evento	500 – 700	7,32
PVOHZnO5	1° evento	75 – 150	7,01
	2° evento	220 – 315	63,52
	3° evento	315 – 450	13,48
	4° evento	450 – 700	10,55
PVOHZnO15	1° evento	75 – 150	5,1
	2° evento	220 – 300	63,5
	3° evento	300 – 450	15,58
	4° evento	450 – 700	7,25
PVOHZnO30	1° evento	75 – 150	6,42
	2° evento	220 – 300	52,09
	3° evento	300 – 450	15,55
	4° evento	450 – 700	9,67

Fonte: A autora (2023).

4.5.6 DSC dos hidrogéis de PVOH/NPs de ZnO

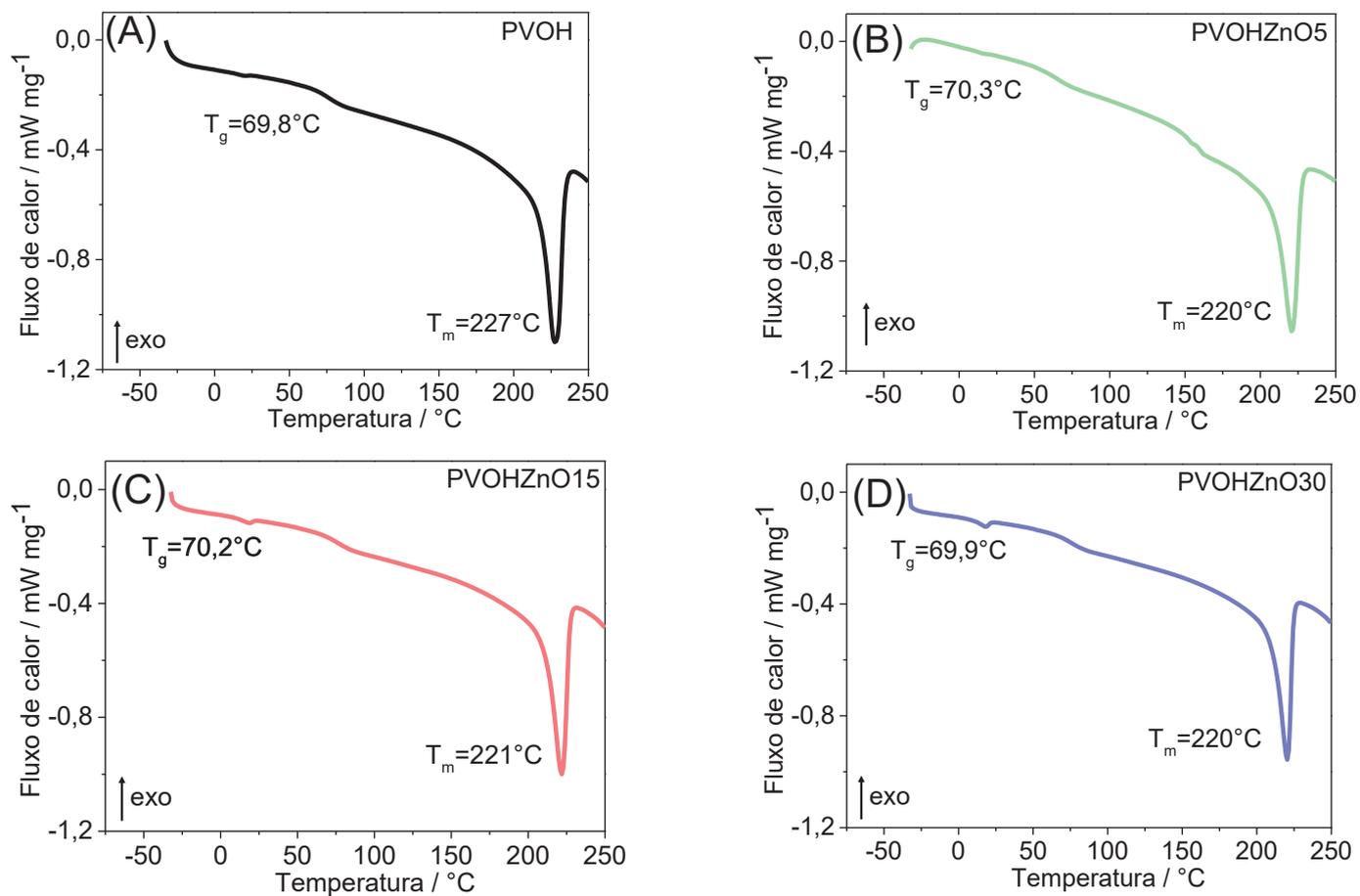
A calorimetria exploratória diferencial (DSC) pode ser definida como uma técnica utilizada para monitorar propriedades físicas de uma substância em função da temperatura, sob uma atmosfera específica. Fornece informações como temperatura de fusão, cristalização, transição vítrea, dentre outras [182].

A Figura 40 exhibe as curvas de DSC obtidas a partir dos hidrogéis PVOH, PVOHZnO5, PVOHZnO15 e PVOHZnO30. A partir destas curvas é possível obter a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de fusão (T_f) dos hidrogéis. A T_g

de um polímero é definida como a temperatura em que ocorre a passagem do estado vítreo, em outras palavras, as cadeias do polímero passam para um estado de maior mobilidade. Pode ser descrita ainda como a temperatura em que a fase amorfa do material polimérico funde. Está diretamente relacionada a massa molar, flexibilidade das cadeias, reticulação do material, interações intermoleculares etc [183].

A fusão é uma transição característica de metais, materiais cristalinos e polímeros semicristalinos, que é caso do PVOH. É descrita como a temperatura em que a cristalinidade desaparece completamente [182].

Figura 40. Curvas de DSC obtidas a partir dos hidrogéis (A) PVOH, (B) PVOHZnO5, (C) PVOHZnO15 e (D) PVOHZnO30.



Fonte: A autora (2023).

Na Figura 40 estão destacados os valores de T_g e T_m para os hidrogéis de PVOH e ZnO. Os valores de T_g obtidos são condizentes com dados encontrados na literatura, para o PVOH puro, em torno de 70°C [184]. A temperatura de fusão se correlaciona com a cristalinidade do material. Foi observada uma ligeira diminuição

da T_m para os hidrogéis de PVOH e ZnO em relação ao PVOH puro ($\sim 5^\circ\text{C}$). Sugere-se então que o ZnO possa contribuir para a formação de um material com menor cristalinidade [170, 184-186].

Na literatura foram encontrados trabalhos com resultados diferentes a respeito da influência do ZnO na T_g e T_m do PVOH puro. Yadav *et al.* observaram que a T_g de filmes de PVOH e ZnO foi maior comparada ao PVOH puro. Os autores sugerem que as interações intermoleculares e a mobilidade das cadeias podem ser enfraquecidas pela interação com o ZnO. Foi observado que a T_m sofreu um aumento quando o ZnO foi incorporado, o que indica níveis mais altos de reticulação das cadeias poliméricas [187].

De modo semelhante, Aslam *et al.* observaram um aumento na T_g do PVOH após a incorporação de ZnO, concordando com o trabalho mostrado no parágrafo acima. Os autores sugeriram que o ZnO pode interagir com o PVOH por meio de ligações de hidrogênio e contribuir para a diminuição da mobilidade das cadeias. É demonstrado ainda que o grau de cristalinidade do nanocompósito aumenta em comparação com o PVOH puro. Ao contrário do que foi mostrado anteriormente, neste trabalho os autores observaram que a T_m diminuiu após a incorporação do ZnO, fato que indica que o filme de nanocompósito pode ser mais flexível do que o PVOH puro [188].

Ao contrário, Mathen *et al.* observaram que a T_g de compósitos de PVOH e ZnO foi menor em comparação ao PVOH puro, sugerindo que o ZnO contribuiu para o aumento da mobilidade das cadeias de polímero. Os autores sugeriram que a água presente na superfície das nanopartículas pode ter contribuído para a diminuição na T_g . Neste trabalho foi observado uma diminuição na T_m [180].

Kayış e colegas observaram que a T_g de filmes de PVOH e ZnO aumentou em comparação com o PVOH puro. Foi observado que a T_m sofreu um aumento após a incorporação do ZnO, devido a interações entre as nanopartículas de ZnO e os grupos hidroxila do PVOH [181].

Baseando-se nos estudos da literatura e no presente trabalho, conclui-se que a presença do ZnO pode exercer influências sobre as propriedades térmicas de filmes a base de PVOH. As propriedades térmicas nos nanocompósitos são distintas, quando comparadas com o PVOH, dependendo do método de preparo. O presente trabalho mostra que o ZnO reduz, principalmente, a temperatura de fusão, indicando

uma nova organização do sistema diante da presença das NPs na matriz polimérica, tornando as interações intermoleculares do polímero mais fracas.

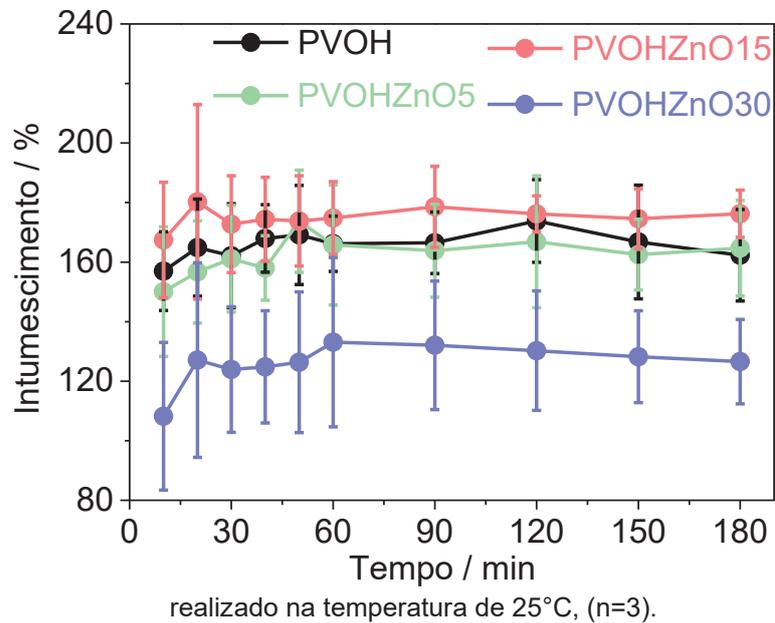
4.5.7 Grau de intumescimento dos hidrogéis de PVOH/NPs de ZnO

O processo de intumescimento dos hidrogéis é diretamente relacionado à mobilidade da rede polimérica, que determina a distância entre as cadeias, e conseqüentemente, o volume disponível para a permeação do solvente. Dessa forma, hidrogéis que absorvem maior volume de água possuem maiores distâncias entre as cadeias [189].

O gráfico da Figura 41 mostra os resultados do estudo do grau de intumescimento dos hidrogéis PVOH, PVOHZnO5, PVOHZnO15 e PVOHZnO30, (n=3). É possível observar que os hidrogéis PVOH, PVOHZnO5, PVOHZnO15 atingiram valores em torno de 160% para o grau de intumescimento. Ao analisar os valores utilizando o teste estatístico ANOVA foi observado que o F_{calc} obtido foi 0,90 e o $F_{\text{crítico}}$ para este conjunto de dados foi de 5,14. F_{calc} foi menor do que o $F_{\text{crítico}}$, e conclui-se então que entre esses valores não houve diferença significativa.

Para o hidrogel contendo a maior quantidade de ZnO, PVOHZnO30, foi observado o menor valor para o grau de intumescimento, aproximadamente 125%. Ao incluir este valor na análise estatística, $F_{\text{crítico}}$ passa a ser 4,06 e F_{calc} 7,30. Pode-se dizer, dessa forma, que o valor do grau de intumescimento do hidrogel PVOHZnO30 foi significativamente menor do que para os outros hidrogéis. Estudos encontrados na literatura demonstram que a presença de ZnO tende a diminuir a absorção de água dos materiais pela redução dos espaços entre as cadeias [111].

Figura 41. Grau de intumescimento dos hidrogéis PVOH, PVOHZnO5, PVOHZnO15 e PVOHZnO30, preparados na estufa a 50°C, a partir da dispersão de PVOH ou da mistura das dispersões de PVOH e NPs de ZnO nas diferentes concentrações estudadas. Esse estudo foi



Fonte: A autora (2023).

Este efeito já foi relatado por vários autores. Abdeen *et al.* desenvolveram um nanocompósito de quitosana/PVOH/ZnO e avaliaram o comportamento de intumescimento do material na presença e na ausência de ZnO. Os autores observaram que o nanocompósito que continha ZnO atingiu menores valores de grau de intumescimento e sugeriram que a interação eletrostática entre os grupos polares e as NPs de ZnO diminuiu a quantidade de grupos polares ativos que são responsáveis pela absorção de água [174].

Soubhagya *et al.* observaram que a presença de NPs de ZnO em filmes de quitosana/pectina diminuiu em até cinco vezes o grau de intumescimento do material. Os autores relataram que o ZnO reduz a porosidade e a quantidade de grupos hidrofílicos disponíveis, e ainda contribui para o aumento no grau de reticulação entre as cadeias poliméricas [190]. Khalilipour *et al.* também observaram que a presença de NPs de ZnO diminuiu o grau de intumescimento de hidrogéis de PVOH [191].

Dessa forma conclui-se que os resultados obtidos neste estudo são condizentes com a literatura para o hidrogel PVOHZnO30, com a maior quantidade de ZnO. Nos hidrogéis PVOHZnO5 e PVOHZnO15, este efeito não foi observado, sugere-se que a quantidade de ZnO não foi suficiente para alterar as propriedades de

intumescimento em relação ao hidrogel PVOH nas condições em que o estudo foi realizado.

4.5.8 Ângulo de contato e energia livre de superfície

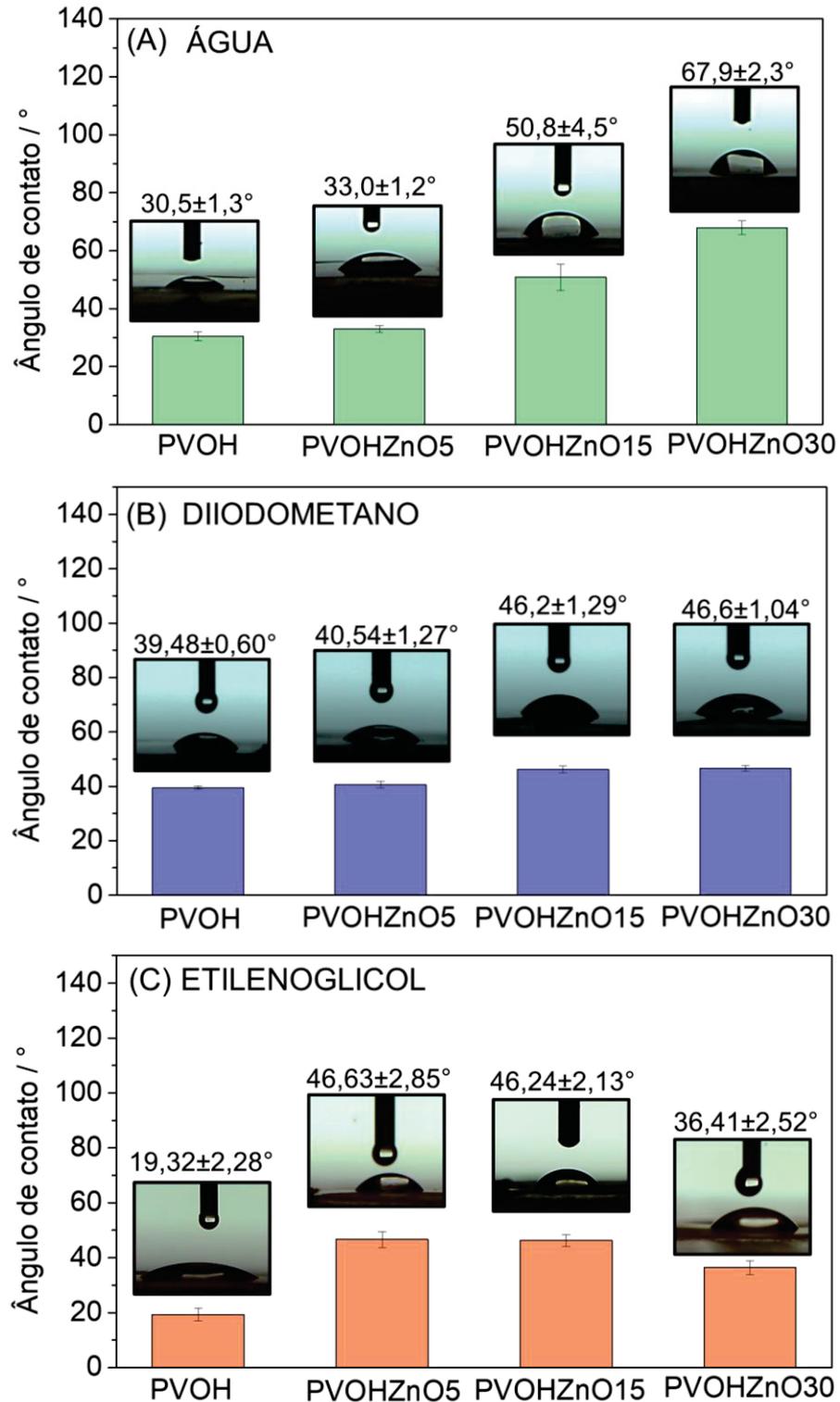
A determinação do ângulo de contato de uma superfície possibilita a obtenção de informações sobre a molhabilidade do material. Para a realização do experimento, com o auxílio de uma seringa, foi gerada uma gota de líquido – água, etilenoglicol e diiodometano – na superfície dos hidrogéis ($n=3$) e foram coletadas fotografias no momento imediato em que a gota entrou em contato com o material. A Figura 42 mostra uma fotografia para cada gel estudado, para cada líquido: (A) água, (B) diiodometano e (C) etilenoglicol, bem como os valores dos ângulos de contato calculados por meio do software ImageJ ®.

O PVOH é um polímero hidrofílico, então eram esperados valores de ângulo de contato menores que 90° para o líquido água. Nos experimentos foram obtidos resultados condizentes com essa afirmação para todos os hidrogéis estudados. A adição do ZnO tende a diminuir a hidrofiliabilidade do material, devido ao seu caráter mais hidrofóbico e porque ele aumenta o grau de reticulação da rede polimérica [176].

Ao realizar o tratamento estatístico dos dados (ANOVA), foi observado que a adição de 5% de ZnO não ocasionou alteração significativa no ângulo de contato do hidrogel. Ao aumentar a quantidade de ZnO para 15 e 30%, pode-se notar que a superfície dos hidrogéis se tornou menos hidrofílica, pelos maiores valores de ângulo de contato, as diferenças nos valores dos ângulos se mostraram significativas estatisticamente.

Fato semelhante foi observado para o diiodometano, em que a adição de 5% de ZnO não ocasionou alteração significativa no ângulo de contato do hidrogel em comparação com o PVOH puro. Porém, nas maiores proporções houve um aumento nos valores dos ângulos. Para o etilenoglicol, a adição de 5% de ZnO foi suficiente para alterar significativamente os valores de ângulo de contato dos hidrogéis.

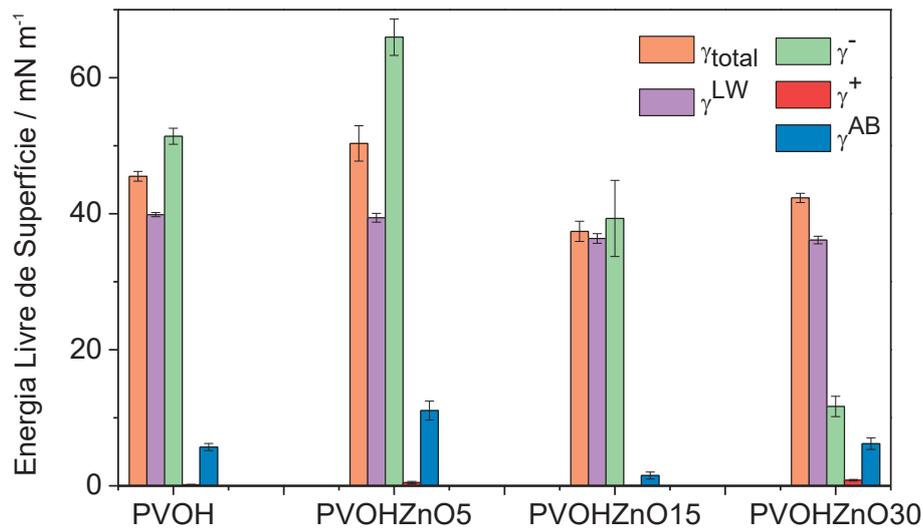
Figura 42. Ângulo de contato dos hidrogéis PVOH, PVOHZnO5, PVOHZnO15 e PVOHZnO30, preparados na estufa a 50°C, a partir da dispersão de PVOH ou da mistura das dispersões de PVOH e NPs de ZnO nas diferentes concentrações estudadas. Líquidos: (A) Água. (B) Diiodometano. (C) Etilenoglicol. Esse estudo foi realizado na temperatura de 25°C, (n=3).



Fonte: A autora (2023).

Com base nos valores de ângulos de contato mostrado na Figura 42 foram calculados os valores de energia livre de superfície (γ_{total}) e suas componentes energéticas dispersivas (γ^{LW}), polares ácidas (γ^+) e básicas (γ^-) foram calculadas pelo modelo de LWAB (Figura 43).

Figura 43. Energia livre de superfície (γ_{total}) e suas componentes energéticas dispersivas (γ^{LW}), polares ácidas (γ^+) e básicas (γ^-) e componente polar (γ^{AB}) calculadas pelo modelo de LWAB.



Fonte: A autora (2023).

A energia livre de superfície é a soma das componentes que resultam das diferentes interações intermoleculares. γ^{LW} resulta principalmente de forças de dispersão de London e γ^+ e γ^- na maioria das vezes são resultado de ligações de hidrogênio (acceptor e doador de elétrons) [192].

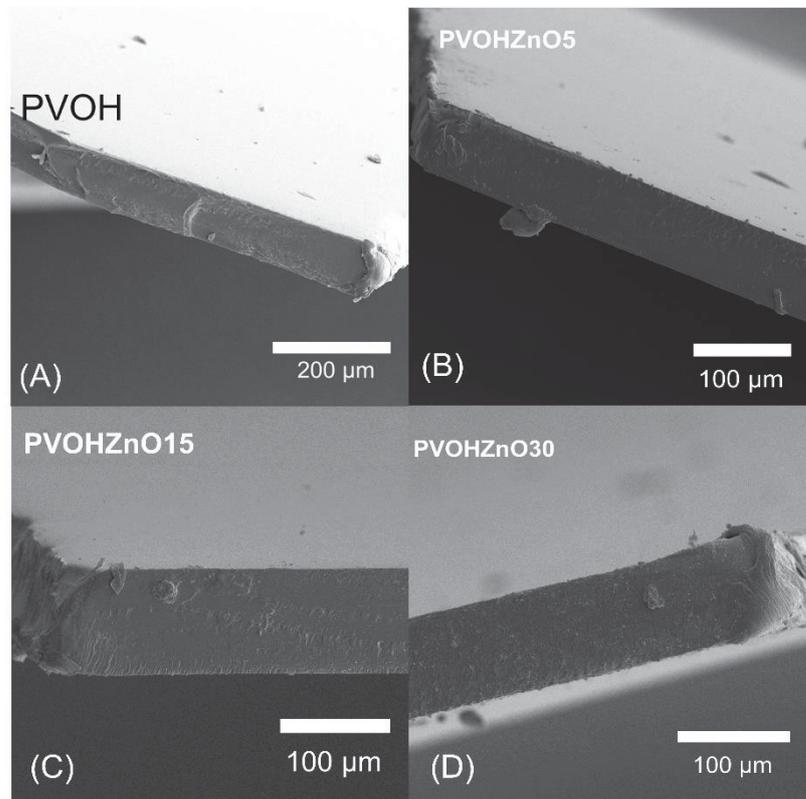
É possível observar que houve variação nos valores de todas as componentes ao comparar o hidrogel de PVOH puro com aqueles que contêm ZnO. Para todos os hidrogéis observa-se um pequeno valor para a componente ácida, que pode estar relacionada à hidratação do material. A superfície dos hidrogéis de PVOH apresenta caráter monopolar, e a polaridade é negativa (base de Lewis). A polaridade negativa é explicada pela presença de grupos hidroxila nas cadeias poliméricas [193, 194].

Foi observado que houve uma diminuição nos valores de γ_{total} e γ^- para os hidrogéis contendo 15 e 30% de ZnO. A diminuição nestes parâmetros indica que a hidrofobicidade da superfície aumentou. Sugere-se que a menor quantidade de ZnO não foi o suficiente para provocar alterações nas propriedades de superfície dos hidrogéis de PVOH [192, 195]. Os valores de γ^{LW} se mantiveram em torno de 40 mN m⁻¹, valor que está dentro do esperado para a superfície de polímeros polares [194].

4.5.9 Estudo da morfologia dos hidrogéis – MEV

Os aspectos morfológicos dos hidrogéis PVOH, PVOHZnO5, PVOHZnO15 e PVOHZnO30 são exibidos nas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Figura 44). Para esta análise os hidrogéis foram secos, congelados com nitrogênio líquido e fraturados. Desse modo, as imagens apresentadas se referem as seções transversais dos hidrogéis.

Figura 44. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos hidrogéis (A) PVOH (400x), (B) PVOHZnO5 (650x), (C) PVOHZnO15 (750x) e (D) PVOHZnO30 (750x).



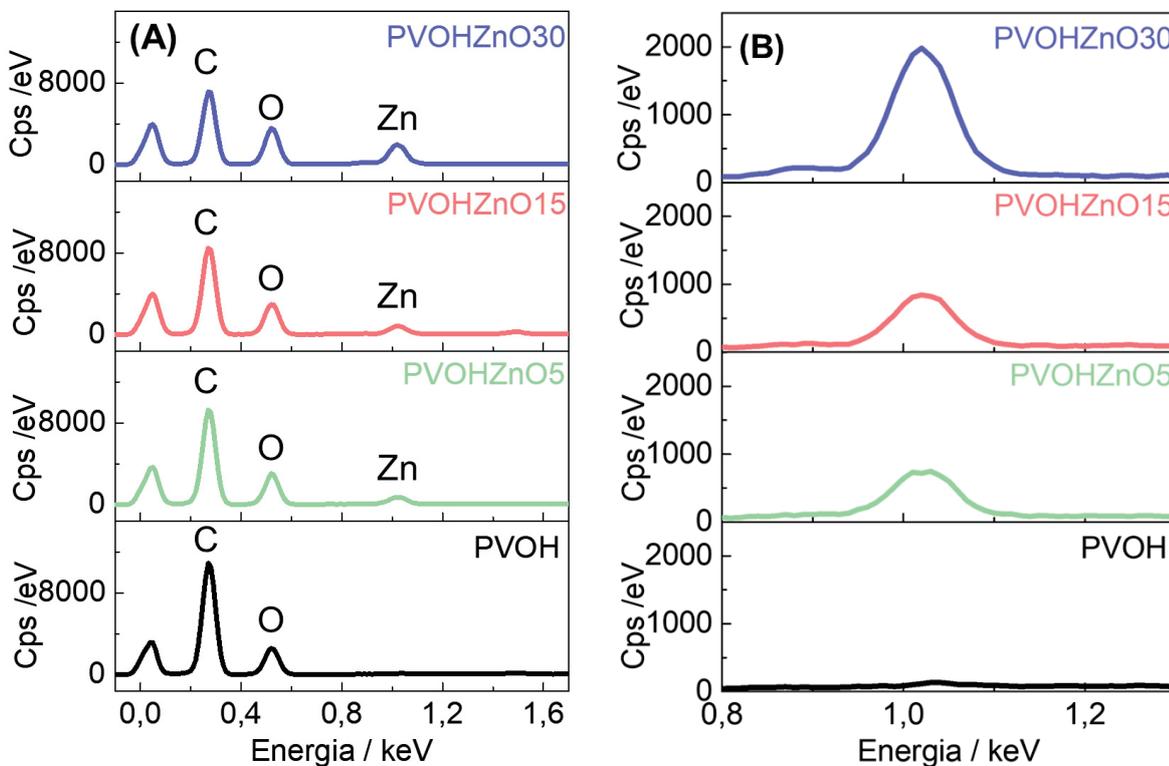
Fonte: A autora (2023).

Foi observado que os quatro hidrogéis analisados apresentaram morfologia semelhante, com a presença de deformações na forma de estrias na seção fraturada. Não foram constatadas diferenças morfológicas pela adição das NPs de ZnO, sugere-se que isso ocorreu devido ao tamanho reduzido das partículas e o MEV utilizado nestas análises não apresenta resolução suficiente para exibir partículas nesta faixa de tamanho.

Além da aquisição das imagens de MEV foi realizada também a análise de EDS pontual, que fornece informações qualitativas acerca da composição elementar das amostras. Foram obtidos três espectros para cada amostra, e na Figura 45A é mostrado o espectro mais representativo. Todos os hidrogéis apresentam os elementos característicos do polímero e na Figura 45B, em que são mostrados os espectros ampliados, é possível observar que a presença do zinco foi evidenciada. Apesar de ser uma análise qualitativa, pode ser feito um comparativo entre as amostras, e neste cenário fica evidente que o hidrogel PVOHZnO30 de fato apresenta maior quantidade de ZnO imobilizada no polímero.

A morfologia observada para estes hidrogéis de PVOH já foi relatada em outro trabalho desenvolvido por Sampaio *et al.* [6], neste mesmo grupo de pesquisa. Vicentini *et al.* observaram morfologia similar para hidrogéis de PVOH/quitosana contendo ZnO e o surfactante Tween 80 [196].

Figura 45. (A) Espectros de EDS pontual dos hidrogéis PVOH, PVOHZnO5, PVOHZnO15 e PVOHZnO30. (B) Espectro ampliado na região entre 0,8 e 1,3 keV.



Fonte: A autora (2023).

Posteriormente, os hidrogéis foram analisados em um MEV de alta resolução com a finalidade de mostrar a presença das NPs de ZnO imobilizadas na matriz. Na Figura 46 são exibidas as imagens dos hidrogéis: PVOH (A) seção transversal (B) superfície. PVOHZnO5 (C) seção transversal (D) superfície. PVOHZnO15 (E) seção transversal (F) superfície. PVOHZnO30 (G) seção transversal (H) superfície, e as ampliações foram de 1000x para a seção transversal e 500x para a superfície.

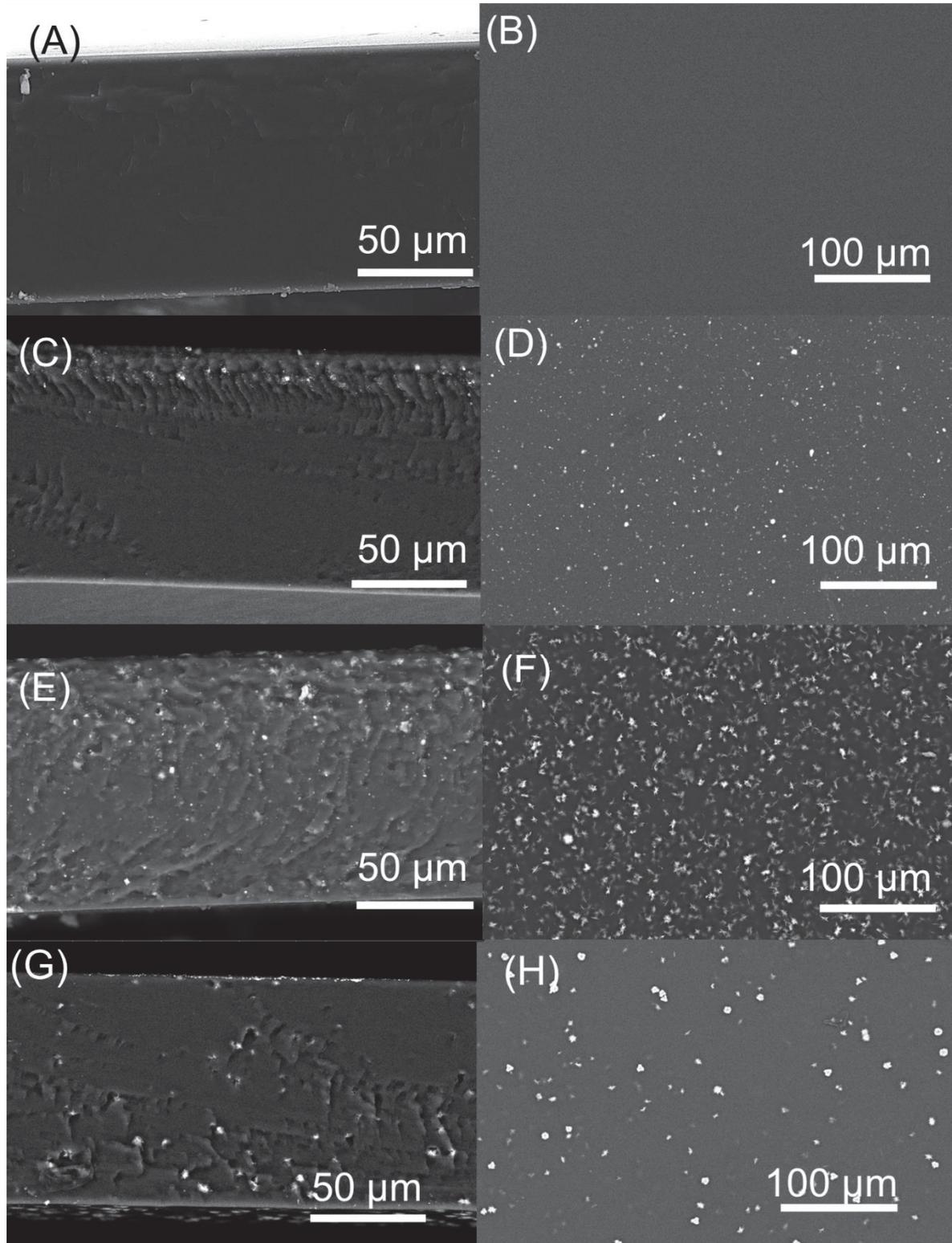
Para o hidrogel de PVOH puro foi observado que o material apresenta uma superfície lisa e de coloração uniforme, com algumas deformações em formato de estrias na seção transversal, como já havia sido observado pelas imagens do MEV JEOL®.

As imagens obtidas a partir dos hidrogéis PVOHZnO5, PVOHZnO15 e PVOHZnO30, exibem as deformações em formatos de estrias na seção transversal e adicionalmente, há a presença de pontos mais claros, tanto na seção transversal, quanto na superfície. Estes pontos brilhantes foram atribuídos à presença das NPs de ZnO imobilizadas na matriz polimérica. Nota-se que o hidrogel PVOHZnO15 apresenta maior quantidade de NPs de ZnO em comparação com o PVOHZnO5, e que as NPs se distribuíram uniformemente na superfície e no interior dos hidrogéis. No hidrogel PVOHZnO30 as NPs de ZnO aparentam apresentar tamanhos maiores em comparação com os outros. Sugere-se que as NPs sofreram o processo de aglomeração nestes hidrogéis, devido à maior quantidade adicionada no polímero.

Gharoy e colegas observaram resultados semelhantes ao adicionar ZnO em uma matriz de PVOH. Ao analisar as amostras por MEV, os autores atribuíram a presença de pontos brilhantes devido ao ZnO e em quantidades maiores, houve a aglomeração das NPs [169]. Resultado semelhante foi obtido também no trabalho de Atta *et al.*[168], Hemalatha *et al.*[167] e Coneo *et al.*[197].

Ao analisar os resultados obtidos neste trabalho, observa-se que são condizentes com os relatos encontrados na literatura, o que indica que a imobilização das NPs de ZnO na matriz polimérica ocorreu de maneira satisfatória, com as NPs distribuídas uniformemente na matriz, e para a maior proporção houve a aglomeração das NPs devido à alta energia superficial [169].

Figura 46. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura em MEV de alta resolução dos hidrogéis PVOH (A) seção transversal (B) superfície. PVOHZnO5 (C) seção transversal (D) superfície. PVOHZnO15 (E) seção transversal (F) superfície. PVOHZnO30 (G) seção transversal (H) superfície. Ampliações: seção transversal 1000x. Superfície 500x.



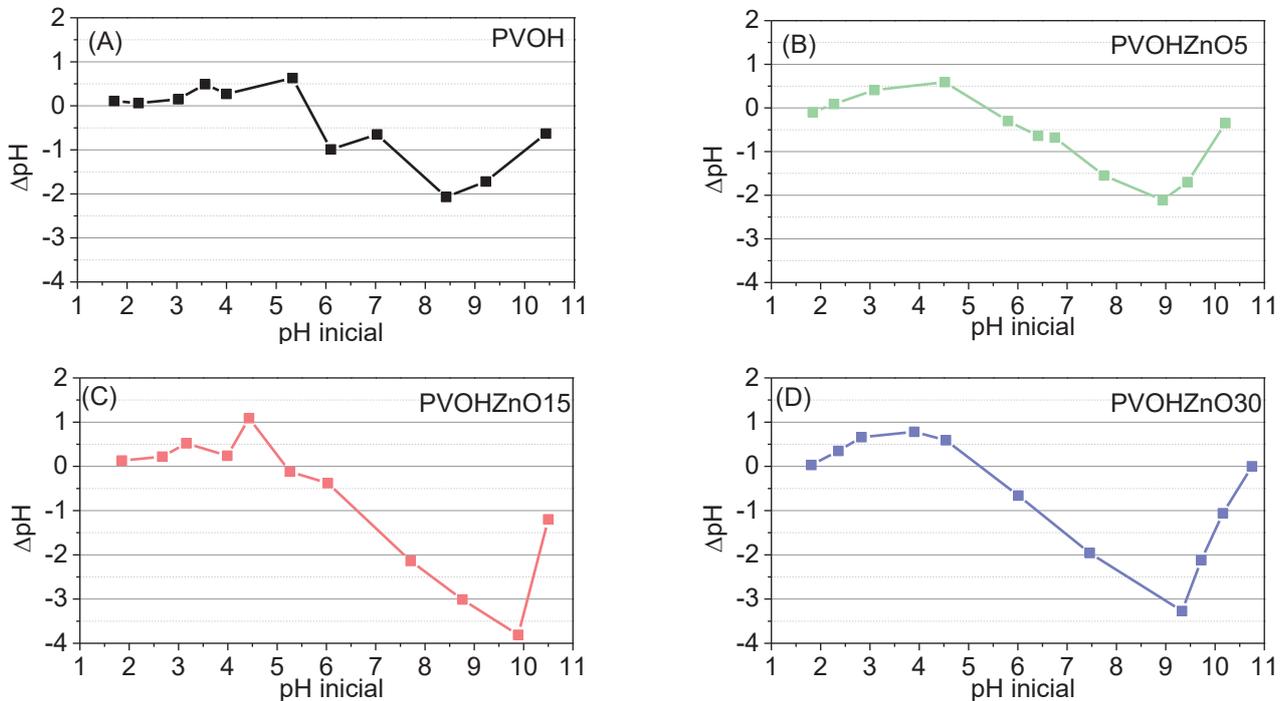
Fonte: A autora (2023).

4.5.10 pH no ponto de carga zero

O pH no ponto de carga zero (pH_{pcz}) é o pH da solução em que a carga líquida da superfície de um adsorvente se torna zero. Se o adsorvente está inserido em uma solução de pH inferior ao pH_{pcz} , sua carga é positiva e a interação com ânions será favorecida. Se o adsorvente está inserido em uma solução de pH superior ao pH_{pcz} , sua carga é negativa e a interação com cátions será favorecida [198].

Na Figura 47 são exibidas as curvas de variação do pH em função do pH inicial para os hidrogéis PVOH, PVOHZnO5, PVOHZnO15 e PVOHZnO30. Na Tabela 10 é mostrado o valor de pH_{pcz} para cada hidrogel. É possível observar que a presença do ZnO ocasionou uma diminuição no pH_{pcz} em comparação ao PVOH puro. A quantidade de ZnO não interferiu significativamente nos valores. Sugere-se que 5% de ZnO foi suficiente para saturar a superfície dos hidrogéis.

Figura 47. Análise do pH no ponto de carga zero dos hidrogéis (A) PVOH, (B) PVOHZnO5, (C) PVOHZnO15 e (D) PVOHZnO30.



Fonte: A autora (2023).

Tabela 10. pH no ponto de carga zero dos hidrogéis.

HIDROGEL	pH _{pcz}
PVOH	5,64
PVOHZnO5	5,33
PVOHZnO15	5,17
PVOHZnO30	5,18

Fonte: A autora (2023)

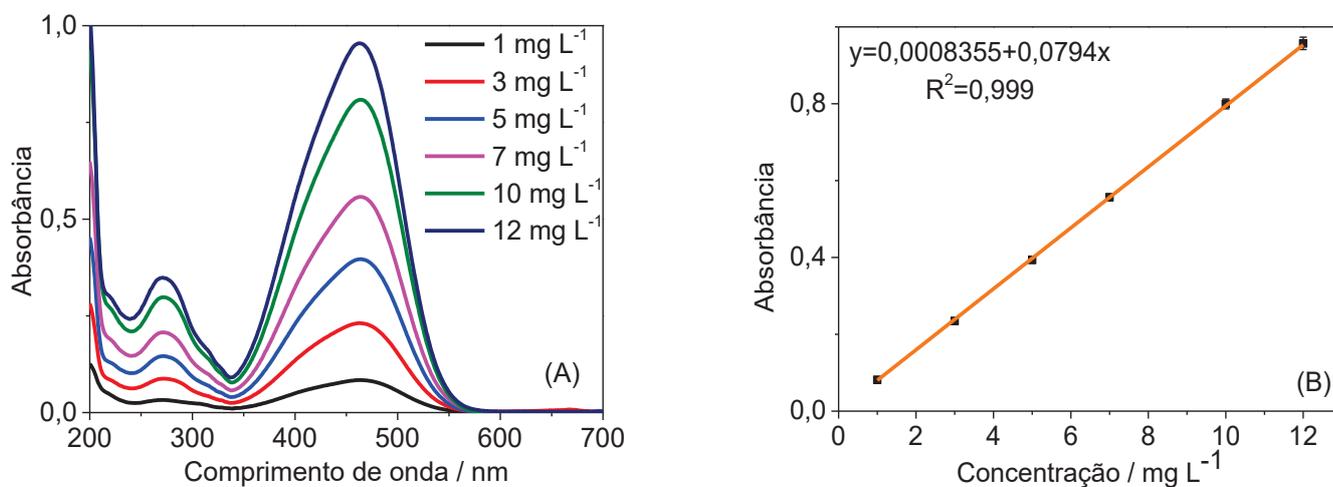
4.6 ESTUDO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DOS HIDROGÉIS DE PVOH/NPs DE ZnO

4.6.1 Alaranjado de metila

Inicialmente os estudos sobre a atividade fotocatalítica dos hidrogéis foram desenvolvidos utilizando-se uma molécula modelo, o corante MO. Estes ensaios tiveram o intuito de demonstrar que as NPs de ZnO imobilizadas no hidrogel de PVOH apresentavam potencial para ser utilizado como fotocatalisador. A concentração inicial do corante nos testes de fotodegradação foi de 10 mg L⁻¹.

Na primeira etapa, foi construída uma curva analítica para o corante (n=3) (Figura 48). A curva foi utilizada para os cálculos de concentração que serão mostrados nas próximas seções. A curva foi elaborada com os dados de absorbância coletados no comprimento de onda de 464 nm. A equação da reta obtida para o MO foi $\text{abs} = 0,0008355 + 0,0794 \times \text{conc.}$, $R^2 = 0,999$.

Figura 48. Espectro de absorção no UV-Vis do MO (A) e curva analítica do MO (B) (n=3). As soluções foram preparadas em água ultrapura.

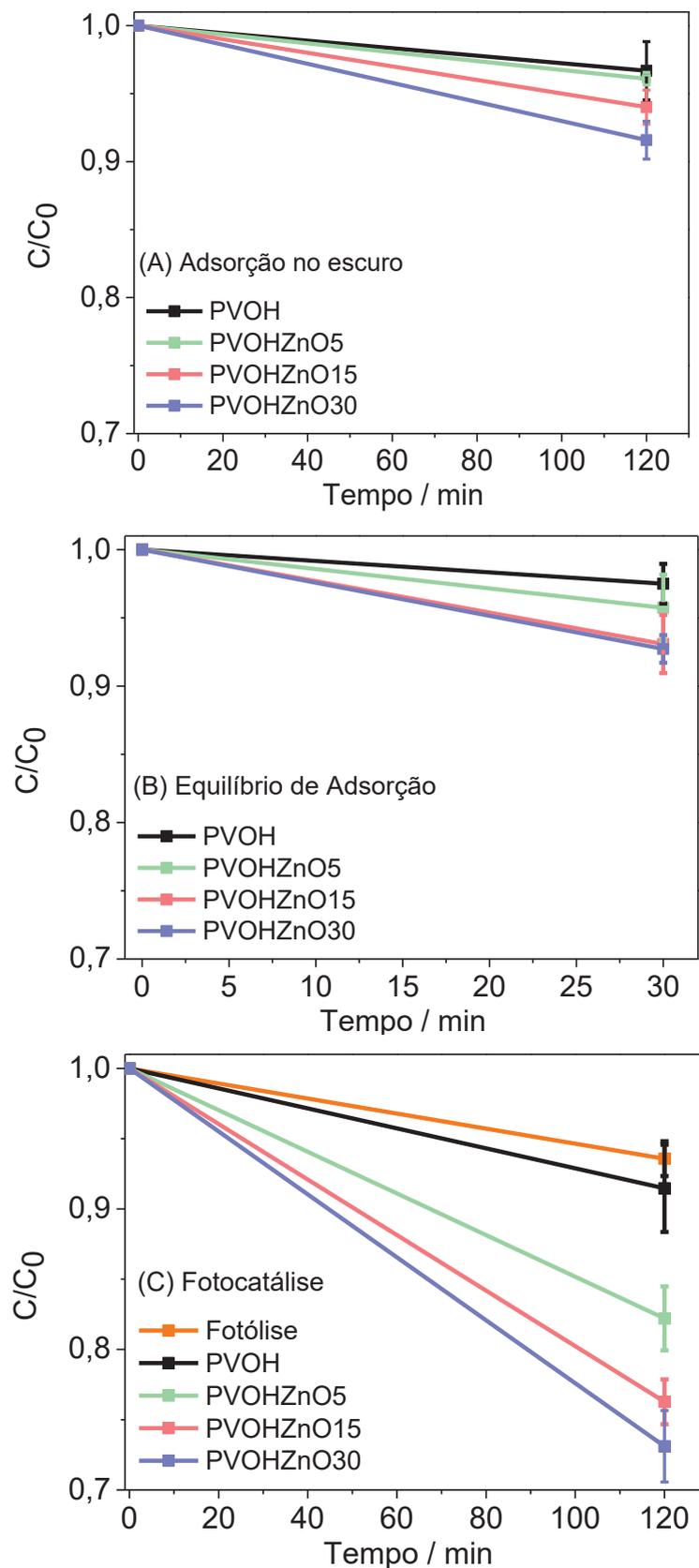


Fonte: A autora (2023).

Nos gráficos da Figura 49 são exibidos os resultados das porcentagens de adsorção (A), equilíbrio de adsorção (B) e degradação (C) do corante. Foi observado que na fotólise houve a degradação de aproximadamente 6,5% do corante. Para a fotocatalise utilizando o hidrogel PVOH o efeito observado foi bastante semelhante ao da fotólise.

Para os hidrogéis que continham NPs de ZnO foi observado que o efeito da adsorção aumentou moderadamente com o aumento da quantidade de ZnO. Foi observado que a hidroflicidade diminui com o aumento da quantidade de ZnO, sugere-se assim que as interações dos sítios menos hidrofílicos com as moléculas de corante foram preferenciais sobre as interações com a água. Na fotocatalise, pode-se observar valores de degradação de 18, 23 e 30% para os hidrogéis contendo 5, 15 e 30% de ZnO NPs, respectivamente. O fotocatalisador atingiu taxas de degradação até cinco vezes maior do que a fotólise. Adicionalmente, conclui-se que a taxa de degradação é diretamente relacionada com a quantidade do fotocatalisador.

Figura 49. Estudo de adsorção e fotodegradação do MO utilizando os hidrogéis PVOH, PVOHZnO5, PVOHZnO15 e PVOHZnO30. No gráfico: (A) Sorção do MO, 120 minutos. (B) Equilíbrio de sorção do MO antes da fotocatalise, 30 minutos. (C) Porcentagem de degradação do MO, 120 minutos (n=3). A concentração inicial de MO foi a de 10 mg L⁻¹.



Fonte: A autora (2023).

Na literatura existem inúmeros relatos sobre a fotodegradação de corantes utilizando o ZnO como fotocatalisador. Trandafilovic *et al.* estudaram a degradação de AM e MO usando nanopartículas de ZnO:Eu. A radiação utilizada foi proveniente de uma lâmpada que simulava a luz solar. A concentração inicial das soluções foi a de 10 mg L⁻¹. Nas melhores condições experimentais os autores alcançaram 35 e 40% de degradação para o AM e o MO, respectivamente, após 1 hora de reação [199].

Chamjangali *et al.* prepararam nanobastões de Ag–ZnO para serem aplicados na degradação fotocatalítica simultânea de MO e AM. Neste caso a lâmpada utilizada foi a vapor de mercúrio de 400 W de potência, a distância entre a lâmpada e a solução foi 12 cm e a concentração foi 5 e 10 mg L⁻¹ para o AM e MO respectivamente. Nas melhores condições foi atingida a completa descoloração da solução após 40 minutos de reação [200]. Acedo-Mendoza *et al.* estudaram a fotodegradação AM e MO com CuO suportado em ZnO utilizando radiação UV. Os autores mostraram que foi possível atingir 100% de degradação de MB e MO a 15 e 75 minutos, respectivamente [32].

Shah *et al.* desenvolveram nanobastões de ZnO dopados com Cu para a fotodegradação de AM e MO utilizando radiação UV. Foi possível atingir em 57,5 e 60% de degradação para o MO e o AM, respectivamente, após 180 minutos de reação [201]. Hasanpour *et al.* desenvolveram um aerogel contendo ZnO para a degradação do MO. Foi atingida a taxa de 99% de degradação e ~50% de mineralização do corante em 90 minutos sob irradiação UV, de uma lâmpada de 300 W de potência. Estes estudos foram conduzidos em pH 3 e a concentração inicial de MO foi a de 10 mg L⁻¹. Este fotocatalisador pode ser facilmente separado da solução ao final do processo [202].

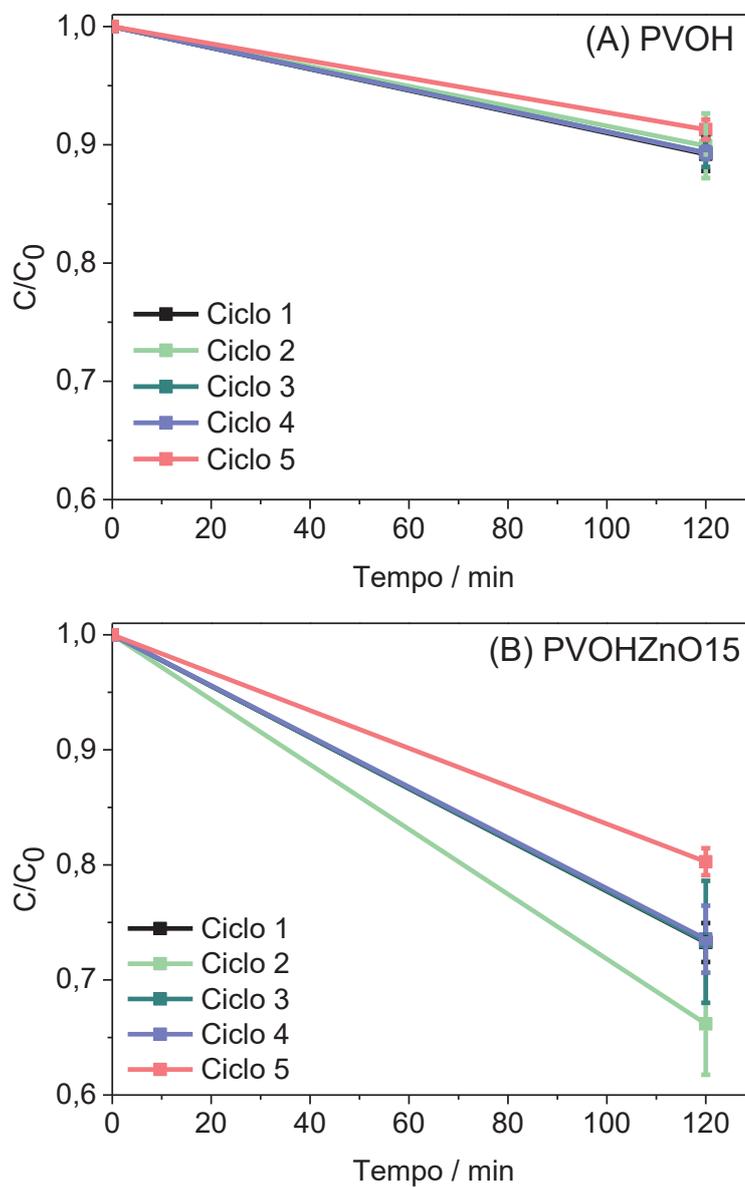
Com base nos experimentos realizados e nos resultados encontrados na literatura, pode-se dizer que a imobilização de NPs de ZnO em hidrogéis de PVOH é uma alternativa promissora para a degradação de moléculas orgânicas, como corantes.

A possibilidade de reutilização dos hidrogéis em vários ciclos de fotocatalise torna este material ainda mais atrativo, tanto pelo apelo comercial, quanto pela geração de menor quantidade de resíduos ao final do processo, pois ao invés de serem descartados, os hidrogéis podem ser tratados e reutilizados. Cada hidrogel passou por cinco ciclos consecutivos de fotocatalise (n=2), sendo que entre cada ciclo

o hidrogel foi tratado em água sob incidência de radiação (a mesma utilizada na fotocatalise) por 120 minutos.

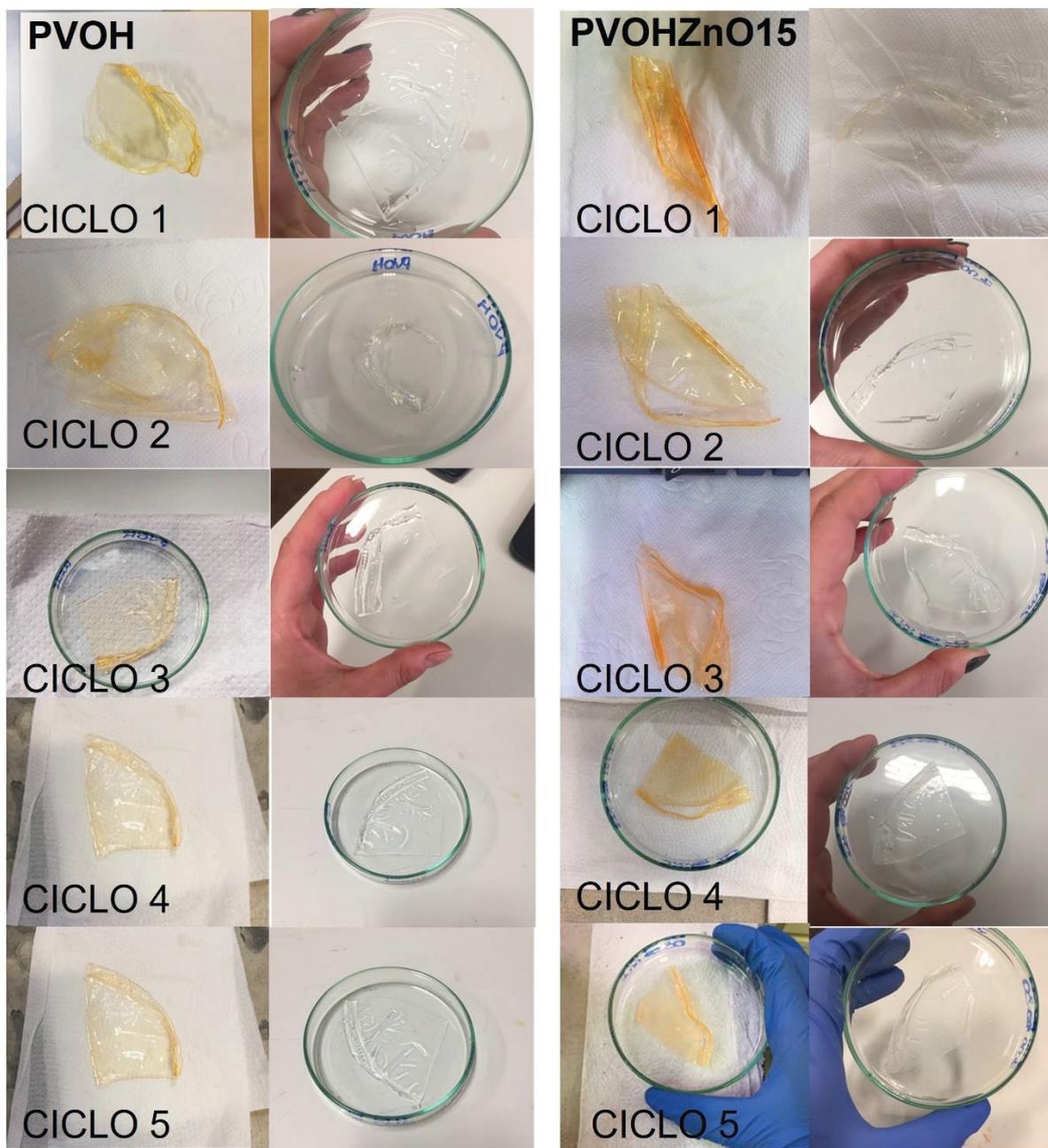
A Figura 50 exibe a porcentagem de degradação do MO em função do número de ciclos de fotocatalise e tratamento, para os hidrogéis PVOH (controle) e PVOHZnO15. Neste experimento foi testada apenas uma proporção de ZnO devido ao tempo exigido para a realização destes experimentos. O hidrogel de PVOH apresentou resultados semelhantes ao da fotólise nos cinco ciclos estudados (~10% de degradação). O hidrogel PVOHZnO15 atingiu valores de degradação entre 20 e 35% em todos os ciclos, demonstrando que o fotocatalisador de PVOH e ZnO, desenvolvido neste trabalho, pode ser reutilizado por pelo menos cinco vezes, sem reduzir significativamente a eficiência de degradação. Na Figura 51 são mostradas fotografias dos hidrogéis PVOH e PVOHZnO15 após os 120 min de fotocatalise (hidrogéis coloridos) e após os 120 min de tratamento em água sob incidência de radiação (hidrogéis transparentes).

Figura 50. Porcentagem de degradação do MO em cinco ciclos consecutivos de fotocatalise utilizando os hidrogéis (A) PVOH e (B) PVOHZnO15 (n=2). A concentração inicial de MO foi a de 10 mg L⁻¹ e a fotocatalise ocorreu durante 120 minutos. Entre cada ciclo os hidrogéis foram tratados por 120 minutos sob incidência de radiação.



Fonte: A autora (2023).

Figura 51. Fotografias dos hidrogéis após 120 min de fotocatalise do MO 10 mg L⁻¹ (hidrogéis coloridos) e após 120 min de tratamento em água (hidrogéis transparentes).



Fonte: A autora (2023).

Os resultados obtidos quanto a reusabilidade dos hidrogéis na fotocatalise são condizentes com trabalhos encontrados na literatura. Hasanpour *et al.* avaliaram a reusabilidade de aerogéis híbridos de celulose e ZnO na fotodegradação do MO. Neste trabalho, ao final do primeiro ciclo de degradação o aerogel foi lavado várias vezes com água para remover o MO e foi reutilizado. Neste trabalho foi observado que o material perdeu cerca de 10% de eficiência de fotodegradação do corante após

sete ciclos. Segundo os autores, isso ocorreu devido a diminuição da capacidade de adsorção do aerogel no decorrer dos ciclos [202]. Ahmad avaliou a possibilidade de reutilização de nanopartículas de ZnO co-dopadas com érbio e itérbio na fotodegradação de MO. O autor concluiu que após quatro ciclos de fotocatalise ainda foi obtida a eficiência de 80% do fotocatalisador [203]. Aziztyana *et al.* estudaram a reusabilidade de um compósito de zeólito e TiO₂ na fotodegradação de MO. Para a reutilização o material foi lavado com água, filtrado e seco em estufa. Este fotocatalisador foi avaliado em quatro ciclos consecutivos de fotocatalise e não foi observada perda de eficiência na fotodegradação do corante [204]. Mohamed Isa *et al.* demonstraram que um fotocatalisador de pululana e ZnO promoveu a fotodegradação do corante MO por cinco ciclos consecutivos sem perder a eficiência. Entre cada ciclo o material foi lavado com água. [205]. Dessa forma, pode-se afirmar que o fotocatalisador desenvolvido neste projeto, utilizando PVOH e ZnO NPs, apresentou resultados satisfatórios quanto a sua reusabilidade e estabilidade após cinco ciclos de fotocatalise.

Ao final de cada ciclo, a água utilizada no tratamento dos hidrogéis foi analisada por espectrofotometria no UV-vis. Os espectros obtidos para cada ciclo estão mostrados na Figura 52. Para o hidrogel PVOH, é possível observar a presença das duas bandas características do MO em 270 e 464 nm [206] — provenientes dos anéis benzênicos e do grupo cromóforo N=N, respectivamente — em todos os ciclos estudados. Sugere-se que uma quantidade de corante adsorvida no hidrogel, ao entrar em contato com a água, foi desorvido e permaneceu na solução, mesmo após a incidência de luz sob o sistema.

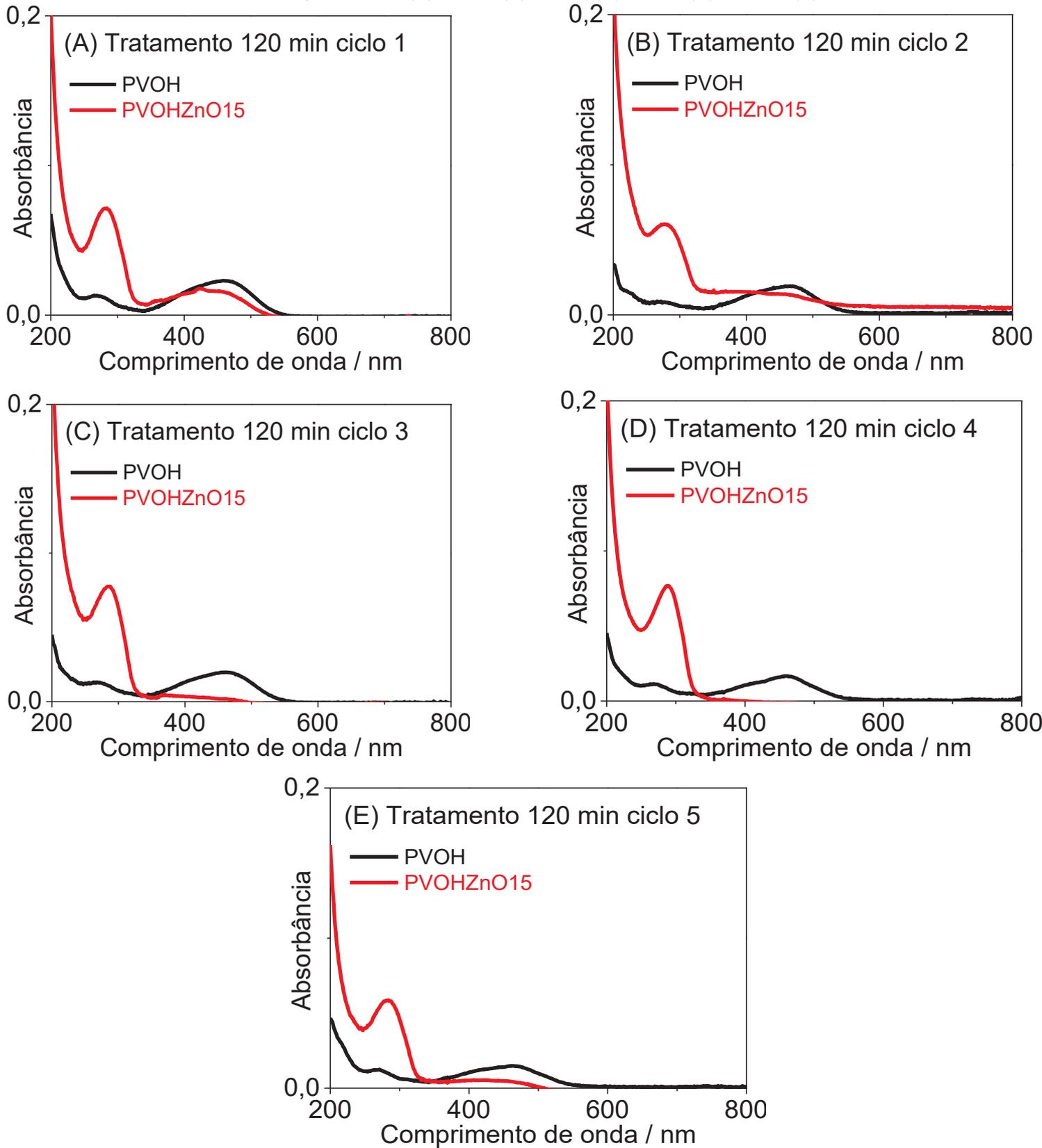
Para o hidrogel PVOHZnO15 foi observada a diminuição ou desaparecimento da banda em 464 nm e o crescimento de uma nova banda em aproximadamente 280 nm. Este fato pode ser um indicativo de que o corante adsorvido neste hidrogel sofreu o processo de fotodegradação na própria matriz adsorvente e que o(s) produto(s) foram desorvidos para a solução. Esse é um dos aspectos de maior destaque neste trabalho.

Na literatura, estudos sobre a fotodegradação do MO relatam que o desaparecimento da banda em 464 indica que a ligação N=N foi rompida. Estes mesmos estudos relatam sobre o surgimento de uma nova banda entre 245 e 250 nm, correspondentes a novos produtos ou intermediários contendo anéis benzênicos

[206, 207]. No caso deste trabalho, essa nova banda foi observada em 280 nm, sugerindo que houve a formação de novas espécies após a fotocatalise.

Uma grande preocupação nos estudos de fotocatalise é referente à toxicidade dos produtos formados. Em um cenário ideal, ocorreria a completa mineralização da molécula de interesse, levando à produção apenas de CO₂ e H₂O. Outro cenário viável é a formação de produtos menos prejudiciais do que a molécula original. Neste trabalho, o corante foi utilizado apenas como molécula modelo nos estudos de fotodegradação, dessa forma não foi feita uma investigação mais aprofundada sobre as espécies formadas durante o processo.

Figura 52. Espectros de UV-vis da água de tratamento dos hidrogéis após os 120 minutos de incidência de radiação. Gráfico (A) ciclo 1, (B) ciclo 2, (C) ciclo 3, (D) ciclo 4 e (E) ciclo 5.



Fonte: A autora (2023).

4.6.2 Bisfenol-A

Foram realizados estudos preliminares de fotodegradação do BPA utilizando os hidrogéis de PVOH como suporte para as NPs de ZnO. O BPA foi escolhido devido ao resultado obtido no estudo de sorção dos hidrogéis de PVOH/pectina/QDs de ZnO. Os experimentos tiveram incidência de radiação durante 5 horas e estão descritos a seguir: (I) experimento de fotólise (solução aquosa de BPA na concentração de 30 mg L⁻¹; (II) Fotocatálise de uma solução aquosa de BPA na concentração de 30 mg L⁻¹ utilizando o hidrogel PVOH; (III) Fotocatálise de água utilizando o hidrogel PVOHZnO15; e (IV) Fotocatálise de uma solução aquosa de BPA na concentração de 30 mg L⁻¹ utilizando o hidrogel PVOHZnO15.

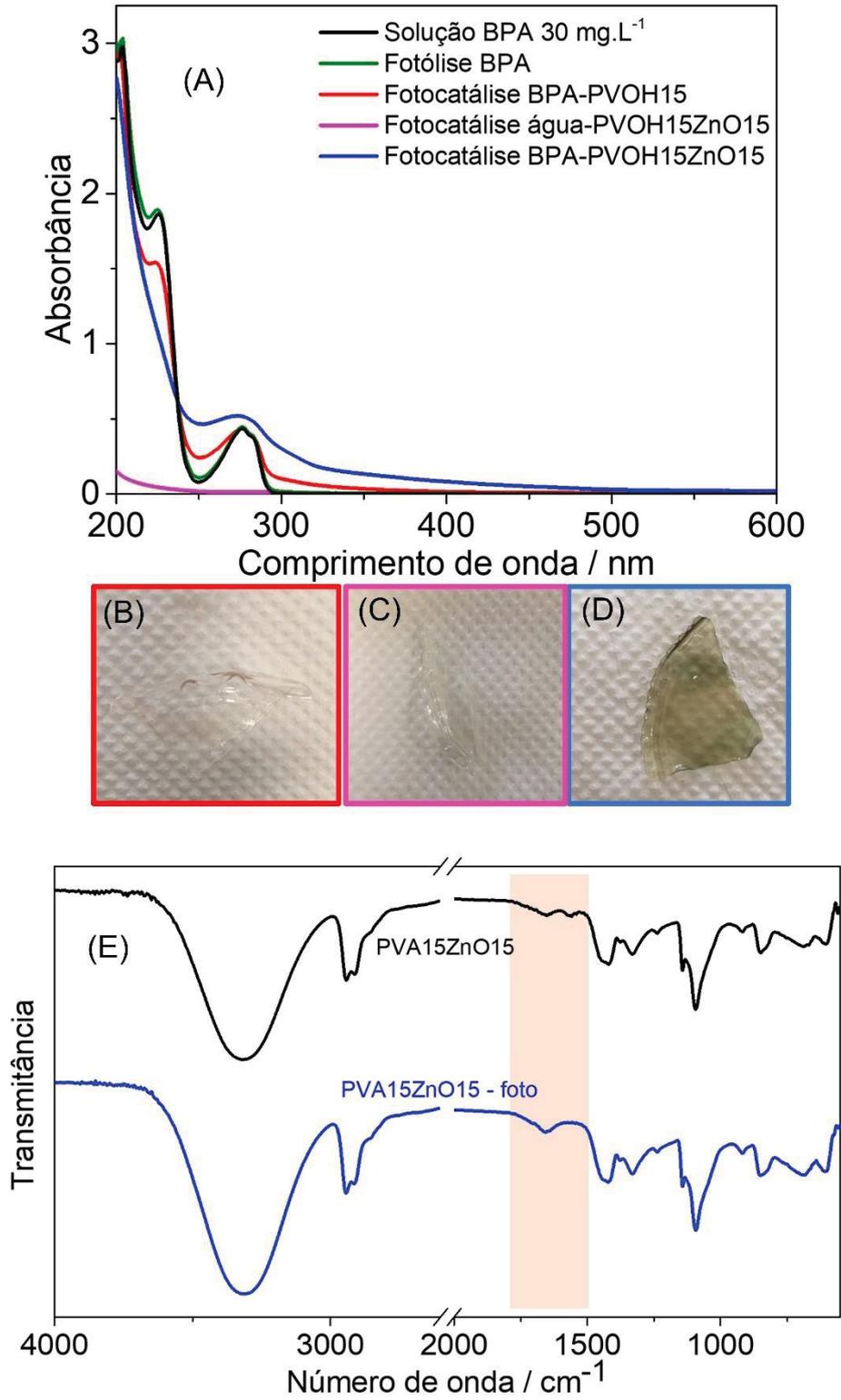
Na Figura 53A são mostrados os espectros de UV-vis da solução aquosa de BPA na concentração de 30 mg L⁻¹ antes e após a fotodegradação. Na fotólise (linha verde) foi possível observar que a luz sozinha não foi capaz de ocasionar a fotodegradação do BPA na concentração e tempo estudados.

Na fotocatalise de BPA utilizando o hidrogel PVOH (linha vermelha), não foi observada nenhuma alteração na coloração do hidrogel ao final do experimento (Figura 53B), entretanto, é possível verificar que houve uma mudança no perfil da absorvância do BPA, indicando o surgimento de uma espécie que absorve luz em maiores comprimentos de onda (Figura 53A). Efeito este que foi mais pronunciado quando a fotocatalise foi realizada utilizando-se o hidrogel PVOHZnO15 (linha azul), o que sugere que as NPs de ZnO tiveram efeito nesse processo. Foi possível observar uma mudança de coloração no hidrogel PVOHZnO15 de transparente para verde ao final deste experimento (Figura 53D). Mais um indicativo de que esta interação foi, de fato, proveniente das NPs de ZnO com o BPA, é o resultado do experimento realizado utilizando o mesmo hidrogel, PVOHZnO15, na ausência de BPA (linha rosa) (experimento III descrito acima), (linha rosa no gráfico). Neste experimento foi observado que o hidrogel permaneceu transparente ao final das 5 horas de reação e não houve absorção de luz na região analisada (Figura 53C).

A análise de FTIR-ATR, (Figura 53E), exibe os espectros obtidos a partir do hidrogel PVOHZnO15 antes (linha preta) e após (linha azul) o experimento de fotocatalise de uma solução aquosa de BPA na concentração de 30 mg L⁻¹. Nos dois espectros é possível observar as bandas características do PVOH. A banda de 3600 a 3000 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento da ligação -OH. A banda em ~2920 cm⁻¹ pode

ser atribuída à vibração da ligação C-H proveniente de grupos CH₂ do esqueleto do polímero. As bandas em aproximadamente 1560 e 1650 cm⁻¹, observadas no espectro do hidrogel antes da fotocatalise do BPA, podem ser atribuídas ao estiramento das ligações C=C e C=O, respectivamente.

Figura 53. (A) Espectros de UV-vis da solução aquosa de BPA na concentração de 30 mg L^{-1} antes e após a fotodegradação por 5 horas. Fotólise BPA (linha verde). Fotocatálise de BPA utilizando o hidrogel PVOH (linha vermelha). Fotocatálise de BPA utilizando o hidrogel PVOHZnO15 (linha azul). Fotocatálise de água (ausência de BPA) utilizando o hidrogel PVOHZnO15 (linha rosa). (B) hidrogel PVOH após fotocatalise de BPA. (C) hidrogel PVOHZnO15 após fotocatalise de água. (D) hidrogel PVOHZnO15 após fotocatalise de BPA. (E) Espectro de FTIR-ATR do hidrogel PVOHZnO15 antes (linha preta) e após a fotocatalise do BPA (linha azul).



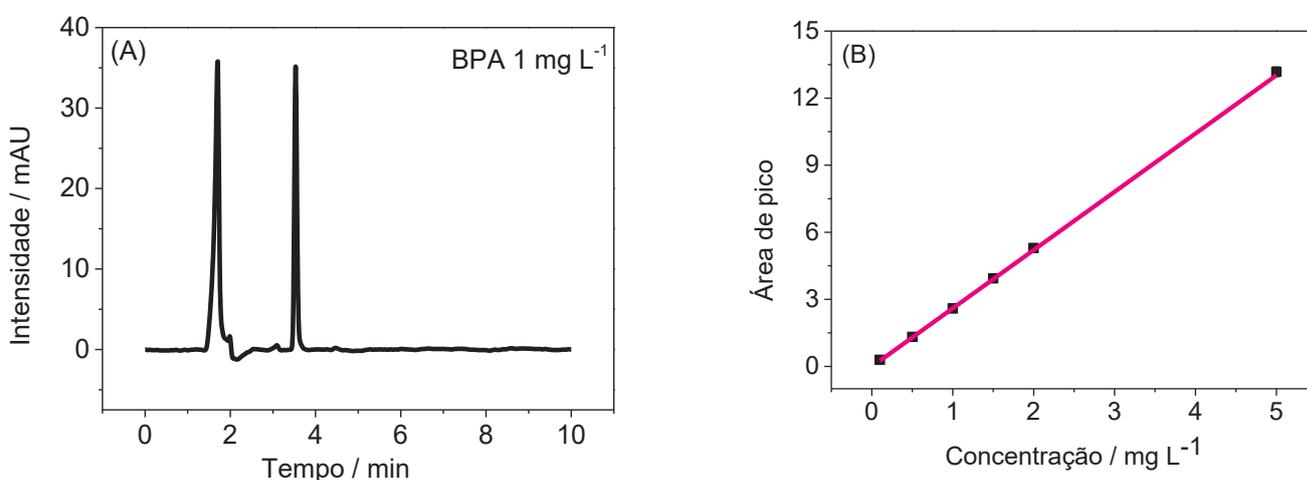
Fonte: A autora (2023).

No espectro do hidrogel após a fotocatalise do BPA, há apenas uma banda em $\sim 1660\text{ cm}^{-1}$, (essa foi a única diferença observada entre os dois espectros) atribuída ao estiramento da ligação C=O, o que sugere que pode ter ocorrido uma alteração estrutural do PVOH devido a interação com o BPA, corroborando com o resultado observado no espectro de UV-Vis. As bandas em ~ 1420 e 1330 cm^{-1} podem ser atribuídas às vibrações de grupos CH_2 e a banda em $\sim 1090\text{ cm}^{-1}$ pode ser atribuída ao estiramento da ligação C-O de grupos C-O-H [164]. Baseando-se nestes testes realizados e nos relatos encontrados na literatura, foi observado que o hidrogel formado pelas NPs de ZnO imobilizadas em PVOH apresentam potencial para ser utilizado na fotodegradação do BPA. Dessa forma, foi realizado um estudo mais aprofundados para a otimização das condições experimentais, a fim de atingir a degradação do composto, bem como entender o mecanismo do processo.

Sabe-se que o BPA é encontrado em amostras de águas naturais em concentrações na ordem de ng L^{-1} e $\mu\text{g L}^{-1}$, e por isso os ensaios que serão mostrados a seguir foram efetuados utilizando-se a concentração de 1 mg L^{-1} . Esta concentração é ainda maior do que a encontrada no ambiente, porém se fosse utilizada a concentração na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$, a detecção do composto seria mais difícil.

Na primeira etapa, foi construída uma curva analítica para o BPA ($n=3$) (Figura 54). Esta curva foi utilizada em todos os cálculos de concentração exibidos neste trabalho. A curva foi elaborada medindo-se a área de pico do composto a partir dos cromatogramas coletados por HPLC-UV. A equação da reta obtida para o BPA foi intensidade de pico = $-0,0102966+2,60666 \times \text{concentração}$, $R^2=0,999$.

Figura 54. Cromatograma obtido a partir da análise de HPLC-UV para o BPA (A) e curva analítica do BPA (B) ($n=3$). As soluções foram preparadas em água ultrapura.



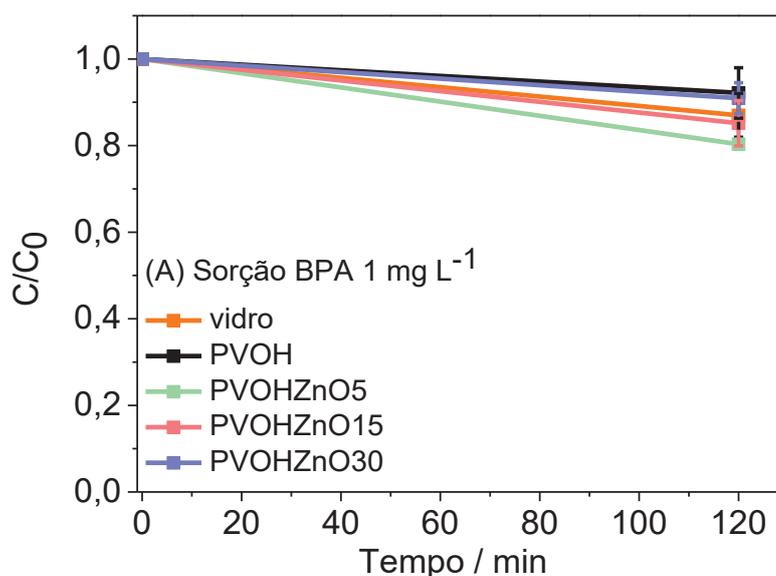
Fonte: A autora (2023).

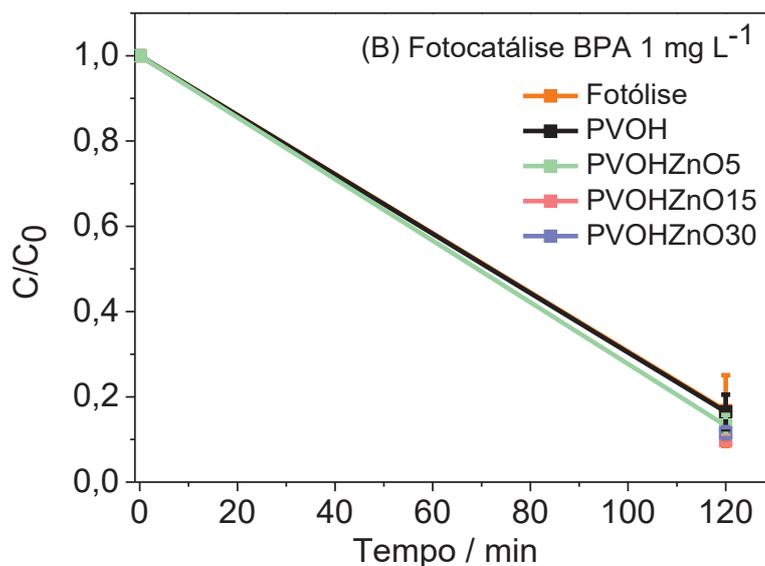
No gráfico A da Figura 55 é exibido o resultado do estudo de sorção de BPA na ausência de luz, utilizando os hidrogéis PVOH, PVOHZnO5, PVOHZnO15 e PVOHZnO30. Foi observado que não houve diferenças significativas na sorção de BPA entre os hidrogéis analisados e nem mesmo quando o experimento foi realizado na ausência de fase sorvente. Dessa forma, conclui-se que a diminuição de concentração mostrada nos próximos parágrafos é proveniente da degradação e não apenas da sorção do BPA nos hidrogéis.

No gráfico B da Figura 55 são exibidos os resultados obtidos nos ensaios de fotólise e fotocatalise. Observa-se que em todos os casos, incluindo o da fotólise, a porcentagem de fotodegradação alcançou valores superiores a 85%. Pode-se concluir então que, nestas condições, de concentração baixa, o fotocatalisador não apresentou melhor desempenho frente à fotólise. Este não era o resultado esperado, visto que se desejava que os hidrogéis apresentassem desempenho altamente superior ao da fotólise.

Após pesquisas realizadas na literatura, foi observado que os estudos de fotodegradação do BPA, em sua maioria, são realizados com concentrações bem superiores a 1 mg L^{-1} . A seguir, segue alguns relatos da literatura.

Figura 55. Estudo de sorção e fotodegradação do BPA utilizando os hidrogéis PVOH, PVOHZnO5, PVOHZnO15 e PVOHZnO30. No gráfico: (A) sorção do BPA, 120 minutos. (B) Porcentagem de degradação do BPA, 120 minutos ($n=3$). A concentração inicial de BPA foi a de 1 mg L^{-1} .





Fonte: A autora (2023).

An *et al.* investigaram a fotodegradação de BPA utilizando radiação UV, ZnO e TiO₂ como fotocatalisadores e foi feita a adição de H₂O₂ para aumentar a eficiência do processo. A concentração inicial da solução de BPA foi 100 mg L⁻¹. Os autores observaram que o desempenho de ambos os fotocatalisadores foi superior ao da fotólise e adicionalmente o desempenho do ZnO foi superior ao do TiO₂. O melhor desempenho do ZnO foi atribuído ao maior número de vacâncias de oxigênio, que impedem a recombinação do par elétron-buraco [208].

Bechambi *et al.* estudaram a degradação fotocatalítica do BPA na presença de ZnO dopado com carbono. Os estudos de fotodegradação foram realizados utilizando radiação UV e a faixa de concentração do BPA estudada foi de 50 a 300 mg L⁻¹ e a faixa de pH foi de 3 a 11. A concentração do fotocatalisador foi de 0,5 a 2 g.L⁻¹. Nas melhores condições experimentais os autores chegaram a 100% de degradação e 70% de mineralização do BPA após 24 horas de irradiação UV [209].

Em outro trabalho Bechambi e colaboradores descrevem a fotodegradação de BPA utilizando ZnO-Ce. A concentração inicial da solução de BPA foi de 50 mg L⁻¹ e a radiação utilizada foi a UV e foi feita a adição de H₂O₂ na solução. Nas melhores condições, os autores atingiram 100% de degradação do BPA e 60% de mineralização, após 24 horas de experimento [210]. Nos dois trabalhos de Bechambi o desempenho do fotocatalisador foi superior ao da fotólise.

Zhang *et al.* desenvolveram nanobastões de BIOI/ZnO para a fotodegradação de BPA. Os experimentos de fotocatálise foram realizados utilizando banho

ultrassônico e lâmpada de xenônio. A concentração de BPA neste caso foi 10 mg L^{-1} e a quantidade de fotocatalisador foi 10 mg em 50 mL de reação. Foi observado que após 30 minutos de reação o BPA havia sido completamente degradado e a vibração ultrassônica melhorou a eficiência da degradação [211].

Wang *et al.* desenvolveram NPs porosas de ZnO para a fotodegradação de BPA utilizando radiação que simula a luz solar. Os autores demonstraram que foi possível degradar 99% do BPA após uma hora de irradiação. A concentração inicial da solução de BPA neste caso foi 30 mg L^{-1} . Neste trabalho não foi mostrada a comparação do fotocatalisador com a fotólise.

Rani *et al.* desenvolveram um nanocompósito de ZnO dopado com zinco-hexacianoferrato (ZnO@ZnHCF) para a fotodegradação do BPA. A faixa de concentração de BPA estudada foi de 2 a 10 mg L^{-1} e a quantidade de fotocatalisador foi de 5 a 30 mg . O pH foi variado entre 5 e 9 , o tempo de 2 a 24 horas e o tipo de radiação utilizada foi a luz solar. A melhor condição encontrada pelos autores foi a de 2 mg L^{-1} de BPA, pH neutro e 25 mg de fotocatalisador, nessa situação foi atingido 97% de degradação do BPA, bem superior ao desempenho da fotólise [212].

Kumar e colegas desenvolveram um material baseado em ZnO, SnO₂ e óxido de grafeno reduzido para a fotodegradação do BPA. Neste trabalho foi atingida a degradação de 98% do BPA após 180 minutos de irradiação de luz UV. A concentração inicial da solução de BPA foi 10 mg L^{-1} [213].

Considerando os resultados obtidos no presente trabalho e os relatos encontrados na literatura, é possível concluir que a concentração inicial da solução de BPA exerce uma influência significativa no processo fotocatalítico. Sugere-se dessa forma, que quando a concentração inicial da solução é baixa, apenas a radiação UV é suficiente para efetuar a quebra da molécula. Os trabalhos que demonstram estudos com concentrações menores, são aqueles que utilizaram outros tipos de radiação, a luz solar, por exemplo.

Nas maiores concentrações, em todos os relatos, o efeito da fotólise foi menor do que o efeito do fotocatalisador. Entretanto, as concentrações mostradas são abundantemente maiores do que aquelas encontradas em amostras reais. Baseando-se neste fato, o que pode ser concluído é que para um sistema real de tratamento de água utilizar um fotocatalisador de ZnO talvez não seja a alternativa mais adequada, visto que a radiação UV atingiu as mesmas taxas de degradação que os hidrogéis.

Analisando por outro ângulo, um aspecto que seria interessante, é a investigação dos produtos formados na fotodegradação do BPA, bem como a sua toxicidade. Para isso, amostras da solução de BPA foram analisadas por espectrometria de massas, ao final dos 120 minutos de fotocatalise. Os resultados serão exibidos na próxima seção.

4.6.3 Identificação dos produtos de degradação do BPA – Espectrometria de massas

A análise das amostras por espectrometria de massas foi realizada com o intuito de identificar os subprodutos que foram formados após a fotólise e fotocatalise do BPA. Para isso foi coletada uma alíquota de cada experimento realizado, de fotólise e fotocatalise com os hidrogéis PVOH, PVOHZnO5, PVOHZnO15 e PVOHZnO30, ao final de 120 minutos de experimento. Os resultados são exibidos na Figura 56. Na Tabela 11 são mostradas as espécies que foram identificadas baseando-se na razão m/z de cada composto e comparação com a literatura.

Ao todo, foram identificados 11 subprodutos de degradação [209, 210, 214-219]. Observa-se que, com exceção do experimento de fotólise, em todos os outros casos o íon do BPA (m/z 227) permaneceu na solução. Houve semelhanças entre os subprodutos identificados na fotólise e na fotocatalise, com exceção do composto A (m/z 113), que foi identificado apenas na fotólise e do composto G (m/z 164) que foi identificado apenas nas fotocatalises com os hidrogéis que continham ZnO.

Na literatura é possível encontrar uma infinidade de subprodutos de degradação do BPA. Em cada trabalho são mostrados compostos diferentes, tanto em estrutura química, como em quantidade. Por isso, existe uma certa dificuldade na quantificação desses compostos, fato que é agravado pela inexistência de padrões analíticos destas substâncias [210]. A quantificação dos subprodutos não esteve dentro dos objetivos deste trabalho, entretanto, observou-se que a sua concentração permaneceu em níveis bem baixos. Sugere-se que isso ocorreu devido ao grande número de moléculas que foram formadas, e conseqüentemente geraram sinais de baixa intensidade.

Baseando-se no que foi exposto, é possível justificar a razão de grande parte dos trabalhos encontrados na literatura utilizarem concentrações de BPA bem acima do que pode ser encontrado em amostras reais de água [208, 210, 214]. É válido

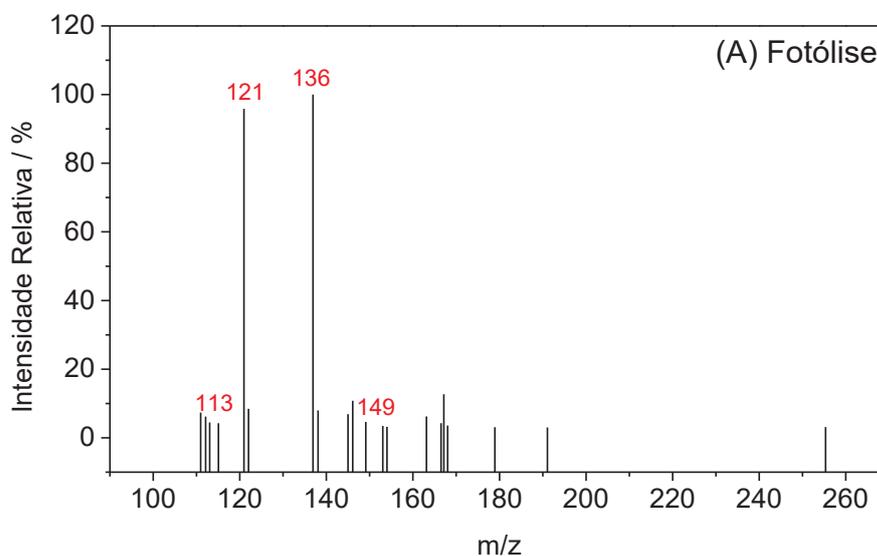
ressaltar ainda a importância de técnicas de pré-concentração de amostra, que podem ser ferramentas úteis na identificação de substâncias presentes em baixas concentrações nas amostras estudadas [220].

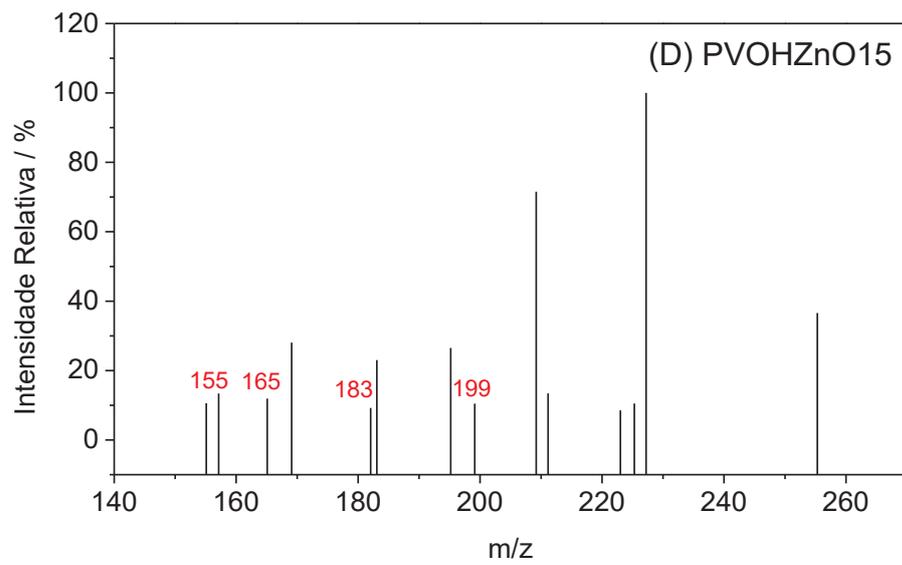
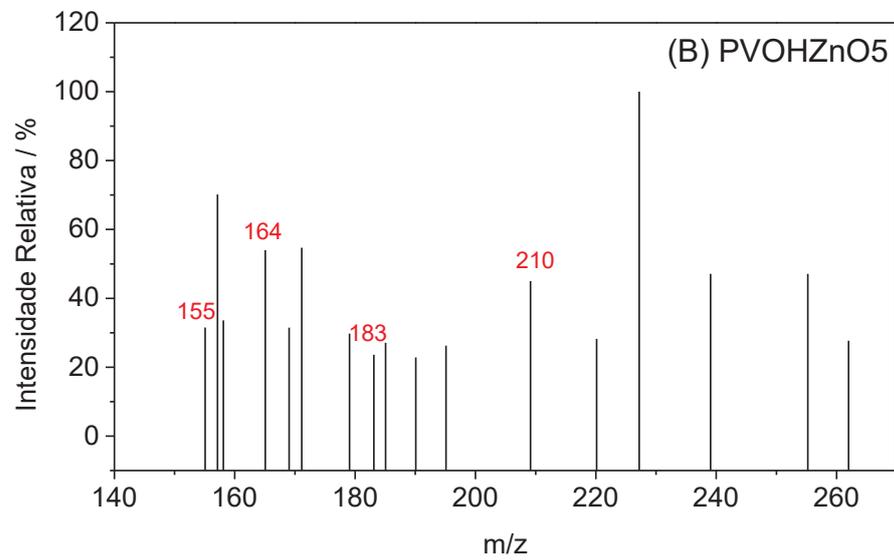
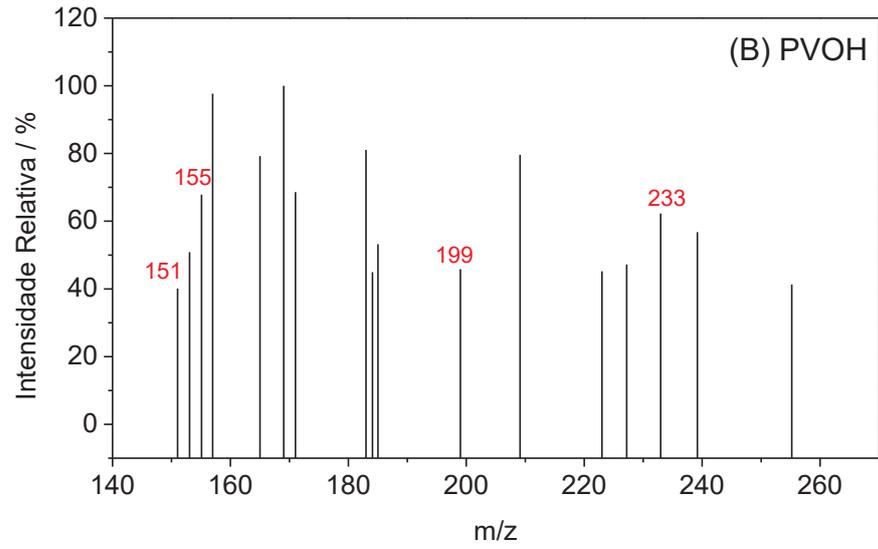
Embora existam inúmeros estudos demonstrando a degradação do BPA por meios fotocatalíticos, poucos deles trazem informações referentes a toxicidade de seus produtos. Existe uma dificuldade de realização destes testes, como o isolamento destes compostos, por exemplo. Alguns relatos mostram que os subprodutos da degradação podem permanecer na solução mesmo após um período de 120 minutos de tratamento fotocatalítico [217]. Este é justamente o caso deste trabalho, em que foram identificados 11 subprodutos após 120 minutos de fotocatalise.

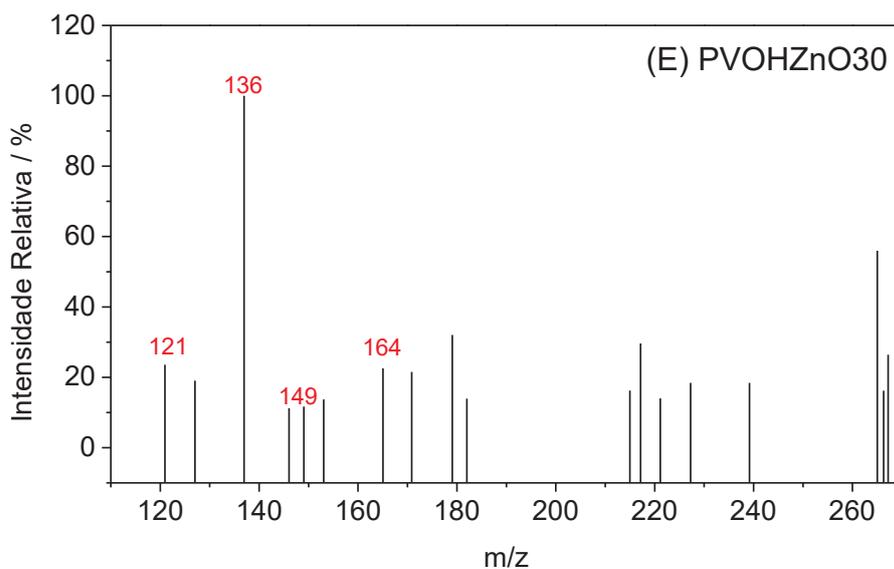
Foi utilizado o software Toxtree® para prever a toxicidade destes subprodutos (Tabela 11). Dos 11 subprodutos que foram identificados, foi encontrada a toxicidade de 9 deles no Toxtree, dentre os quais 8 são menos tóxicos do que o BPA.

Apesar de apresentarem caráter menos tóxico do que a solução original do BPA, é necessário ter cautela ao idealizar tratamentos deste modelo para aplicação em sistemas reais, pois há uma escassez de informações referentes aos efeitos destes subprodutos e sua persistência no ambiente. Pode-se concluir que há uma lacuna na literatura acerca do assunto, sendo uma área com alto potencial de exploração em estudos futuros.

Figura 56. Resultados obtidos a partir da análise espectrometria de massas após 2 h de: (A) fótólise, e após 2 h de fotocatalise com os hidrogéis (B) PVOH; (C) PVOHZnO5; (D) PVOHZnO15 e (E) PVOHZnO30. A concentração da solução de BPA foi de 1 mg L⁻¹. Destacados em vermelho, estão os produtos que foram identificados com base na literatura.

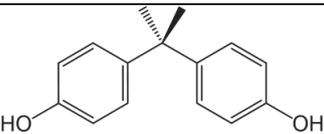
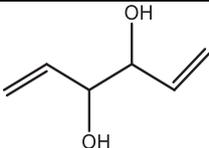
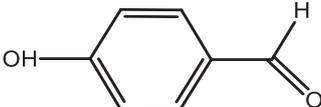
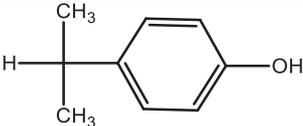
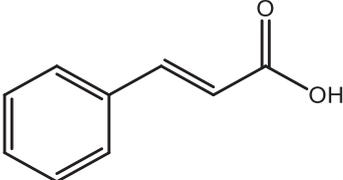


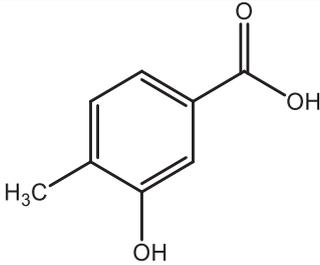
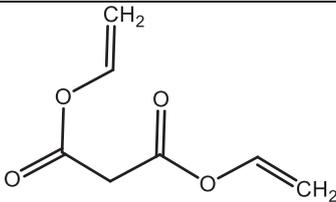
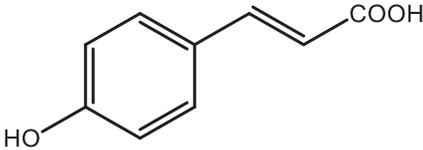
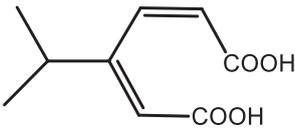
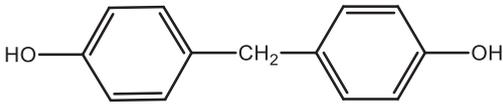
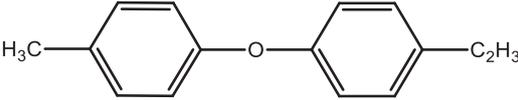
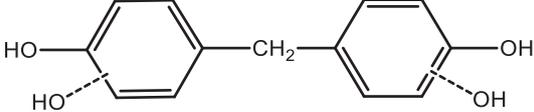




Fonte: A autora (2023).

Tabela 11. Razão m/z , nomes, estruturas e toxicidade de Cramer dos produtos de degradação do BPA identificados por espectrometria de massas.

m/z	Símbolo	Nome	Estrutura	Toxicidade de Cramer	Hidrogel
227	BPA	Bisfenol-A		Alta	-
113	A	1,5-Hexadieno-3,4-diol		Baixa	Fotólise
121	B	4-Hidroxibenzaldeído		Baixa	Fotólise PVOHZnO30
136	C	4-Isopropilfenol		Baixa	Fotólise PVOHZnO30
149	D	Ácido (2E)-3-fenil acrílico		Baixa	Fotólise PVOHZnO30

151	E	Ácido 3-hidroxi-4-metilbenzóico		Baixa	PVOH
155	F	Propanodioato de 1,3-dietenila		Baixa	PVOH PVOHZnO5 PVOHZnO15
164	G	Ácido (E)-3-(4-hidroxifenil)acrílico		Baixa	PVOHZnO5 PVOHZnO15 PVOHZnO30
183	H	Ácido (2Z,4Z)-3-(propan-2-il)hexa-2,4-dienodióico		Baixa	PVOHZnO5
199	I	4,4'-Diidroxidifenil metano		Alta	PVOH PVOHZnO15
210	J	1,1'-Oxibis(4-metilbenzeno)		Não encontrada	PVOHZnO5
233	K	-		Não encontrada	PVOH

Fonte: A autora (2023).

4.6.4 Planejamento fatorial

O planejamento fatorial 2^3 foi realizado com o propósito de verificar o efeito de algumas variáveis no processo de fotocatalise do BPA. As variáveis analisadas foram tempo de experimento, quantidade de ZnO nos hidrogéis e concentração inicial de BPA. Considerando-se que nos experimentos em que o tempo de experimento e a concentração inicial de BPA foram invariáveis não foram observadas diferenças nos

resultados, buscou-se dessa forma investigar mais variáveis a fim de melhor elucidar o que estava ocorrendo.

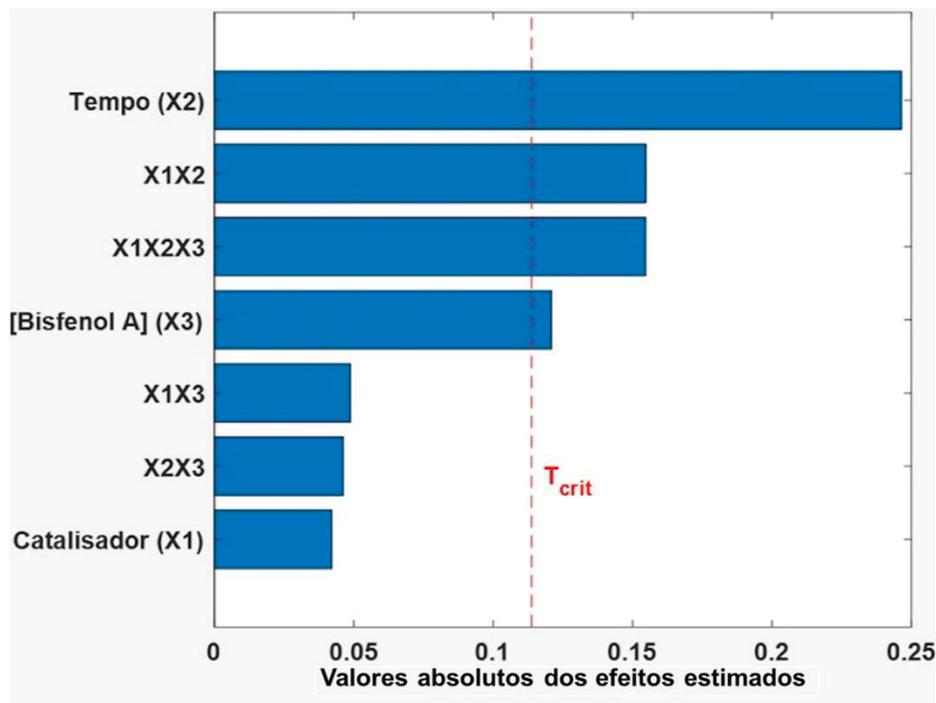
Na Figura 57 são mostrados os valores absolutos dos efeitos das variáveis analisadas. Levando em consideração os efeitos de 1° ordem, pode-se observar que o tempo de experimento é o fator mais significativo na degradação do BPA, seguido da concentração inicial do BPA na solução. Pode-se constatar ainda, que a quantidade de fotocatalisador presente nos hidrogéis não exerceu influência significativa na degradação do BPA.

Este resultado concorda com o que foi observado nos experimentos em que o tempo de experimento e a concentração inicial da solução de BPA foram invariáveis, visto que, estatisticamente são as variáveis que mais exercem influência no processo, quando avaliadas separadamente. Esta constatação corrobora com o que foi relatado em outros trabalhos encontrados na literatura [208, 210, 212, 213].

Porém, ao considerar os efeitos de 2° ordem, pode-se verificar que a quantidade de fotocatalisador somada ao tempo de experimento, podem ocasionar efeitos significativos no processo. Ao analisar os outros efeitos de 2° ordem (quantidade de fotocatalisador e concentração inicial de BPA, e tempo e concentração inicial de BPA) observa-se que não exerceram influência significativa no processo. O efeito de 3° ordem observado, indica que a interação entre as três variáveis analisadas é significativa no processo de fotocatalise do BPA.

Sendo assim, conclui-se que nas condições estudadas, a concentração inicial e o tempo de experimento são mais importantes no processo do que a quantidade de ZnO presente nos hidrogéis. Sugere-se então, que para a aplicação deste sistema em um cenário real, seria necessário realizar modificações a fim de aumentar a eficiência do processo, como por exemplo, modificar as NPs de ZnO, para aumentar a atividade fotocatalítica e se sobressair à fotólise e realizar testes com outros tipos de radiação, como a luz solar, por exemplo, com o intuito de facilitar a utilização do material em uma escala maior.

Figura 57. Gráfico de pareto com os valores absolutos dos efeitos para os experimentos de fotodegradação do BPA.



Fonte: A autora (2023).

4.7 CARACTERIZAÇÃO DOS HIDROGÉIS APÓS A FOTOCATÁLISE

Os hidrogéis de PVOH e NPs de ZnO foram caracterizados por meio de FTIR-ATR, MEV de alta resolução e EDS, após 120 min de fotocatalise de uma solução de BPA na concentração de 1 mg L^{-1} . O objetivo destas análises foi verificar se a estrutura e a morfologia dos hidrogéis permaneceriam inalteradas, bem como, se as NPs de ZnO permaneceriam imobilizadas na matriz polimérica após o ciclo de fotocatalise.

Na Figura 58 são exibidas as imagens dos hidrogéis após a fotocatalise: PVOH (A) seção transversal (B) superfície. PVOHZnO5 (C) seção transversal (D) superfície. PVOHZnO15 (E) seção transversal (F) superfície. PVOHZnO30 (G) seção transversal (H) superfície, e as ampliações foram de 1000x para a seção transversal e 500x para a superfície.

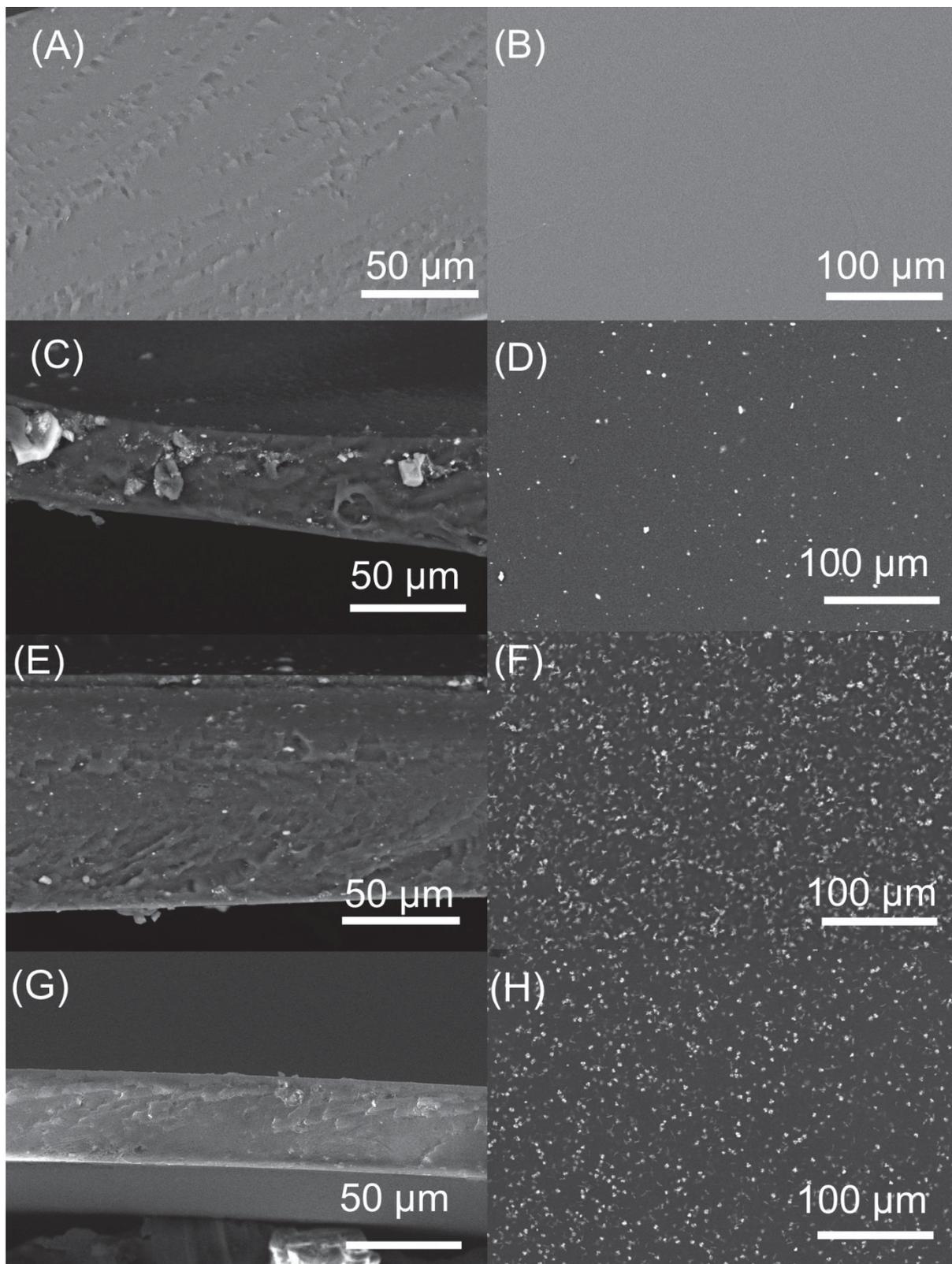
Foi observado que a morfologia dos hidrogéis não sofreu alterações após passar pelo experimento de fotocatalise. O hidrogel de PVOH puro foi observado que o material apresenta uma superfície lisa e de coloração uniforme, com algumas deformações em formato de estrias na seção transversal.

Nas imagens obtidas a partir dos hidrogéis PVOHZnO5, PVOHZnO15 e PVOHZnO30, observou-se a presença de pontos mais claros, tanto na seção transversal, quanto na superfície, semelhantes às imagens obtidas antes da fotocatalise. O que indica que as NPs de ZnO permaneceram imobilizadas na matriz de PVOH.

Na Figura 59A são exibidos os espectros de EDS obtidos a partir dos hidrogéis após a fotocatalise do BPA. Foi observado que todos os hidrogéis apresentaram os elementos característicos do polímero e na Figura 59B, em que são mostrados os espectros ampliados, é possível observar que a presença do zinco foi evidenciada. Corroborando com o observado nas imagens de MEV, que as NPs não foram lixiviadas durante o procedimento de fotocatalise.

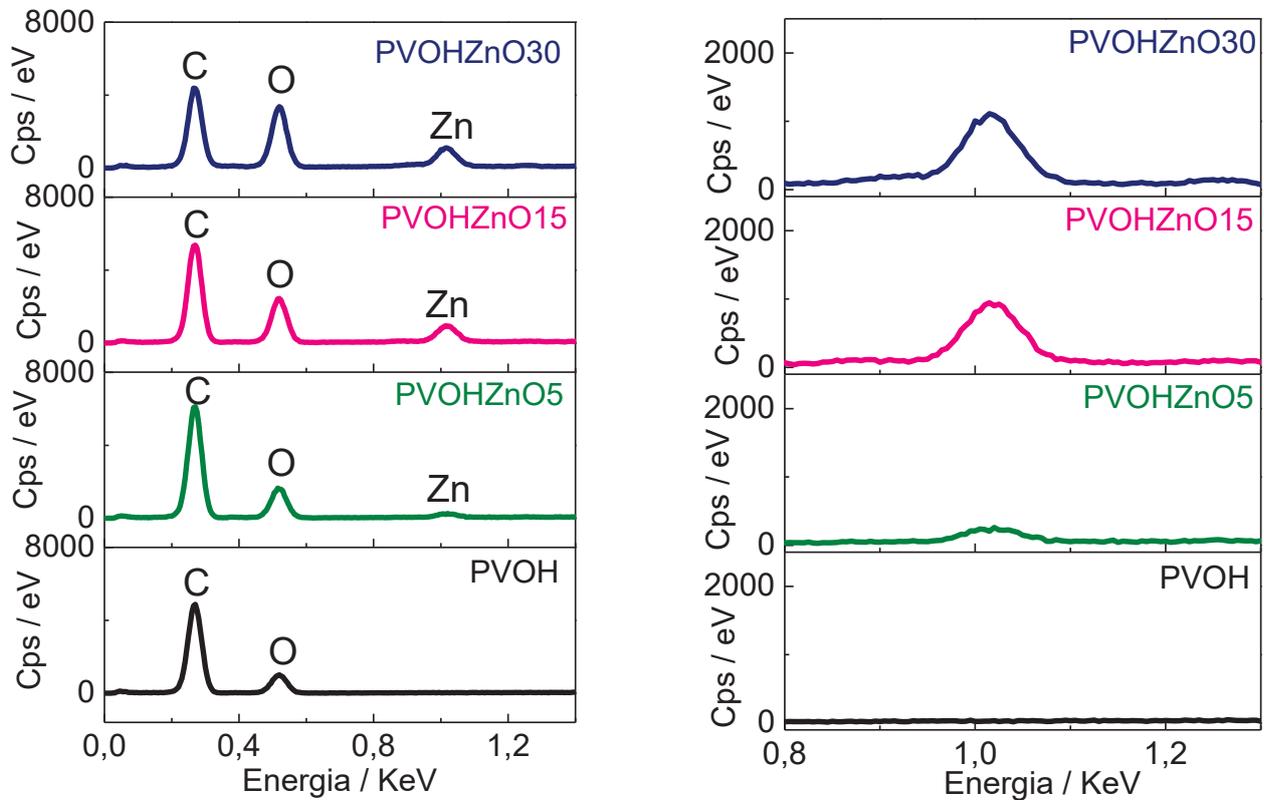
Na Figura 60 são exibidos os espectros de FTIR-ATR obtidos a partir dos hidrogéis PVOH, PVOHZnO5, PVOHZnO15 e PVOHZnO30 após a fotocatalise do BPA. Não houve alterações nos espectros em comparação aos obtidos antes da fotocatalise. Foram observadas as mesmas bandas características para o PVOH. Sugere-se então, que o hidrogel não sofreu alterações estruturais após a fotocatalise.

Figura 58. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura em MEV de alta resolução dos hidrogéis PVOH (A) seção transversal (B) superfície. PVOHZnO5 (C) seção transversal (D) superfície. PVOHZnO15 (E) seção transversal (F) superfície. PVOHZnO30 (G) seção transversal (H) superfície. Ampliações: seção transversal 1000x. Superfície 500x. Após 120 minutos de fotocatalise do BPA 1 mg L⁻¹.



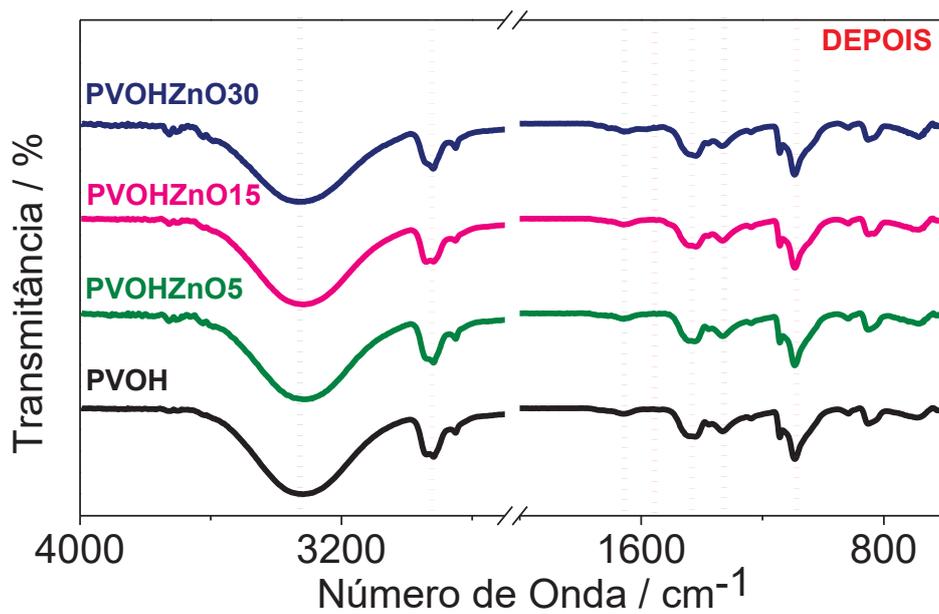
Fonte: A autora (2023).

Figura 59. Espectros de EDS pontual dos hidrogéis PVOH, PVOHZnO5, PVOHZnO15 e PVOHZnO30. (B) Espectro ampliado na região entre 0,8 e 1,3 keV. Após 120 minutos de fotocatalise do BPA 1 mg L⁻¹.



Fonte: A autora (2023).

Figura 60. Espectros de FTIR-ATR para os hidrogéis PVOH, PVOHZnO5, PVOHZnO15 e PVOHZnO30. Após 120 minutos de fotocatalise do BPA 1 mg L⁻¹.



Fonte: A autora (2023).

Pode-se concluir, desta forma, que tanto a morfologia, quanto a estrutura dos hidrogéis permaneceram inalteradas após serem submetidos ao procedimento de fotocatalise. Adicionalmente, conclui-se que as NPs se mantiveram imobilizadas na matriz polimérica e não sofreram lixiviação no processo. Desta forma, pode-se dizer que a imobilização das NPs no polímero foi efetiva, não sendo fácil a sua remoção dos hidrogéis. Este fato indica que os hidrogéis poderiam ser submetidos a mais ciclos consecutivos de fotocatalise do BPA.

4.8 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos demonstraram que o material de zeína e QDs de ZnO apresenta propriedades mecânicas muito frágeis e não pode ser utilizado na remoção e degradação de substâncias. Os hidrogéis de PVOH/zeína/QDs de ZnO e PVOH/pectina/QDs de ZnO apresentaram aspecto homogêneo e resistente, porém não foram obtidos resultados satisfatórios nos estudos de sorção. E a baixa quantidade de QDs de ZnO na matriz polimérica poderia ser uma dificuldade adicional nos estudos de fotocatalise, por isso foi feita a substituição dos QDs pelas NPs de ZnO.

Foi possível obter NPs de ZnO com formato esférico e uniforme por meio da síntese sol-gel. As caracterizações estruturais, morfológicas e físico-químicas dos hidrogéis de PVOH e NPs de ZnO demonstraram que foi possível realizar a imobilização das NPs de ZnO na matriz polimérica. Os hidrogéis obtidos apresentaram aspecto visual homogêneo e com resistência mecânica adequada para serem utilizados nos estudos de fotocatalise.

Os estudos de fotocatalise com o corante MO indicaram que os hidrogéis apresentam potencial para a degradação deste corante nas condições estudadas. Além disso, foi possível utilizar os hidrogéis por pelo menos cinco ciclos de fotocatalise do corante. Além disso, observou-se que o corante adsorvido no hidrogel, entre um ciclo e outro, degradava-se diante da exposição à luz UV, sendo uma forma eficiente de tratar o hidrogel para os ciclos futuros.

Nos primeiros estudos de fotodegradação do BPA foi observado que a degradação foi independente do fotocatalisador, mesmo na ausência do fotocatalisador, foi possível gerar vários produtos de degradação. Considerando os resultados obtidos no presente trabalho e os relatos encontrados na literatura, é possível concluir que a concentração inicial da solução de BPA exerce uma influência significativa no processo fotocatalítico. Sugere-se dessa forma, que quando a concentração inicial da solução é baixa, apenas a radiação UV é suficiente para gerar novos produtos de degradação, diante dos processos fotodinâmicos sofridos pela molécula de partida. Os trabalhos que demonstram estudos com concentrações menores, são aqueles que utilizaram outros tipos de radiação, a luz solar, por exemplo.

Nas maiores concentrações, em todos os relatos, o efeito da fotólise foi menor do que o efeito do fotocatalisador. Entretanto, as concentrações mostradas são abundantemente maiores do que aquelas encontradas em amostras reais. Baseando-se neste fato, o que pode ser concluído é que para um sistema real de tratamento de água utilizar um fotocatalisador de ZnO talvez não seja a alternativa mais adequada, visto que a radiação UV atingiu as mesmas taxas de degradação que os hidrogéis, considerando-se que não se chegou na mineralização do composto. De modo geral, o fotocatalisador pode ser associado com outras técnicas ou mesmo em etapas subsequentes às reações de fotólise para viabilizar a mineralização de compostos orgânicos identificados.

Na identificação dos produtos de degradação, foi observado que apesar de apresentarem caráter menos tóxico do que a solução original do BPA, é necessário ter cautela ao idealizar tratamentos deste modelo para aplicação em sistemas reais, pois há uma escassez de informações referentes aos efeitos destes subprodutos e sua persistência no ambiente. Pode-se concluir que há uma lacuna na literatura acerca do assunto, sendo uma área com alto potencial de exploração em estudos futuros.

A partir do planejamento fatorial, conclui-se que nas condições estudadas, a concentração inicial e o tempo de experimento são mais importantes no processo do que a quantidade de ZnO presente nos hidrogéis. Sugere-se então, que para a aplicação deste sistema em um cenário real, seria necessário realizar modificações a fim de aumentar a eficiência do processo, como por exemplo, modificar as NPs de ZnO, para aumentar a atividade fotocatalítica e se sobressair à fotólise e realizar testes com outros tipos de radiação, como a luz solar, por exemplo, com o intuito de facilitar a utilização do material em uma escala maior.

Foi observado que tanto a morfologia, quanto a estrutura dos hidrogéis permaneceram inalteradas após serem submetidos ao procedimento de fotocatalise. Adicionalmente, conclui-se que as NPs se mantiveram imobilizadas na matriz polimérica e não sofreram lixiviação no processo. Desta forma, pode-se dizer que a imobilização das NPs no polímero foi efetiva, não sendo fácil a sua remoção dos hidrogéis. Este fato indica que os hidrogéis poderiam ser submetidos a mais ciclos consecutivos de fotocatalise do BPA.

De forma geral, pode-se concluir então, que os hidrogéis preparados a partir de PVOH e NPs de ZnO apresentam potencial para serem aplicados na fotocatalise de

moléculas orgânicas em sistemas de tratamento de água. Entretanto, é necessário realizar algumas alterações no sistema, como por exemplo, a dopagem ou a modificação da superfície das NPs, a fim de aumentar a sua atividade fotocatalítica. Outro aspecto a ser estudado, é o tipo de radiação utilizada. Seria mais viável a utilização da luz solar, visto que é uma fonte abundante de energia. Além disso, seria possível testar outras morfologias dos hidrogéis, como por exemplo, o formato esférico, com o intuito de aumentar a área superficial do material e assim melhorar as propriedades sortivas e conseqüentemente, as fotocatalíticas.

REFERÊNCIAS

1. Manzetti, S. and D. van der Spoel, *Impact of sludge deposition on biodiversity*. *Ecotoxicology*, 2015. **24**(9): p. 1799-1814.
2. Naidu, R., et al., *Emerging contaminants in the environment: risk-based analysis for better management*. *Chemosphere*, 2016. **154**: p. 350-357.
3. Ternes, T.A., *Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers*. *Water research*, 1998. **32**(11): p. 3245-3260.
4. Peppas, N. and A. Mikos, *Preparation methods and structure of hydrogels*. *Hydrogels in medicine and pharmacy*, 1986. **1**: p. 1-27.
5. Park, J.S., J.W. Park, and E. Ruckenstein, *On the viscoelastic properties of poly (vinyl alcohol) and chemically crosslinked poly (vinyl alcohol)*. *Journal of applied polymer science*, 2001. **82**(7): p. 1816-1823.
6. MFM Sampaio, N., et al., *Evaluation of Polyvinyl Alcohol/Pectin-Based Hydrogel Disks as Extraction Phase for Determination of Steroidal Hormones in Aqueous Samples by GC-MS/MS*. *Molecules*, 2019. **24**(1): p. 40.
7. Ong, C.B., L.Y. Ng, and A.W. Mohammad, *A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018. **81**: p. 536-551.
8. Rath, B.S., P.S. Kumar, and P.-L. Show, *A review on effective removal of emerging contaminants from aquatic systems: Current trends and scope for further research*. *Journal of hazardous materials*, 2021. **409**: p. 124413.
9. Ahmed, S., et al., *Recent developments in physical, biological, chemical, and hybrid treatment techniques for removing emerging contaminants from wastewater*. *Journal of hazardous materials*, 2021. **416**: p. 125912.
10. Khan, S., et al., *Emerging contaminants of high concern for the environment: Current trends and future research*. *Environmental Research*, 2022. **207**: p. 112609.
11. Taheran, M., et al., *Emerging contaminants: here today, there tomorrow!* *Environmental nanotechnology, monitoring & management*, 2018. **10**: p. 122-126.
12. Cheng, N., et al., *Adsorption of emerging contaminants from water and wastewater by modified biochar: A review*. *Environmental Pollution*, 2021. **273**: p. 116448.
13. Plattard, N., et al., *An overview of the literature on emerging pollutants: Chlorinated derivatives of Bisphenol A (ClxBPA)*. *Environment International*, 2021. **153**: p. 106547.
14. Bautista-Toledo, I., et al., *Bisphenol A removal from water by activated carbon. Effects of carbon characteristics and solution chemistry*. *Environmental science & technology*, 2005. **39**(16): p. 6246-6250.
15. Czarny-Krzywińska, K., B. Krawczyk, and D. Szczukocki, *Bisphenol A and its substitutes in the aquatic environment: Occurrence and toxicity assessment*. *Chemosphere*, 2023: p. 137763.
16. Bousoumah, R., et al., *Biomonitoring of occupational exposure to bisphenol A, bisphenol S and bisphenol F: A systematic review*. *Science of the Total Environment*, 2021. **783**: p. 146905.
17. Vasiljevic, T. and T. Harner, *Bisphenol A and its analogues in outdoor and indoor air: Properties, sources and global levels*. *Science of the Total Environment*, 2021. **789**: p. 148013.

18. Dodds, E. and W. Lawson, *Synthetic strogenic agents without the phenanthrene nucleus*. *Nature*, 1936. **137**(3476): p. 996-996.
19. Kuiper, G.G., et al., *Comparison of the ligand binding specificity and transcript tissue distribution of estrogen receptors α and β* . *Endocrinology*, 1997. **138**(3): p. 863-870.
20. Matuszczak, E., et al., *The impact of bisphenol A on fertility, reproductive system, and development: a review of the literature*. *International journal of endocrinology*, 2019. **2019**.
21. Tarafdar, A., et al., *The hazardous threat of Bisphenol A: Toxicity, detection and remediation*. *Journal of hazardous materials*, 2022. **423**: p. 127097.
22. dos Santos Souza, P., et al., *Bisphenol A (BPA) Contamination in Whole Milk Marketed in Different Packages*. *Journal of Environmental Protection*, 2023. **14**(9): p. 711-724.
23. Sarkar, S., et al., *Degradation of synthetic azo dyes of textile industry: a sustainable approach using microbial enzymes*. *Water Conservation Science and Engineering*, 2017. **2**(4): p. 121-131.
24. Bal, G. and A. Thakur, *Distinct approaches of removal of dyes from wastewater: A review*. *Materials Today: Proceedings*, 2021.
25. Bouras, H.D., et al., *Biosorption characteristics of methylene blue dye by two fungal biomasses*. *International Journal of Environmental Studies*, 2021. **78**(3): p. 365-381.
26. Selvaraj, V., et al., *An over review on recently developed techniques, mechanisms and intermediate involved in the advanced azo dye degradation for industrial applications*. *Journal of molecular structure*, 2021. **1224**: p. 129195.
27. Sandberg, R.G., et al., *Kinetics of acid dissociation-ion recombination of aqueous methyl orange*. *The Journal of Physical Chemistry*, 1972. **76**(26): p. 4023-4025.
28. Zyoud, A., et al., *Optimizing photo-mineralization of aqueous methyl orange by nano-ZnO catalyst under simulated natural conditions*. *Journal of environmental health science and engineering*, 2015. **13**(1): p. 1-10.
29. Khan, I., et al., *Review on methylene blue: Its properties, uses, toxicity and photodegradation*. *Water*, 2022. **14**(2): p. 242.
30. Hasanpour, M., et al., *Investigation of the different morphologies of zinc oxide (ZnO) in Cellulose/ZnO hybrid aerogel on the photocatalytic degradation efficiency of methyl orange*. *Topics in Catalysis*, 2021: p. 1-14.
31. Singh, N., G. Nagpal, and S. Agrawal, *Water purification by using adsorbents: a review*. *Environmental technology & innovation*, 2018. **11**: p. 187-240.
32. Acedo-Mendoza, A., et al., *Photodegradation of methylene blue and methyl orange with CuO supported on ZnO photocatalysts: The effect of copper loading and reaction temperature*. *Materials science in semiconductor processing*, 2020. **119**: p. 105257.
33. Zhang, Y.S. and A. Khademhosseini, *Advances in engineering hydrogels*. *Science*, 2017. **356**(6337): p. eaaf3627.
34. Ratner, B.D. *Synthetic hydrogels for biomedical application*. in *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.* 1976.
35. Peppas, N., et al., *Hydrogels in pharmaceutical formulations*. *European journal of pharmaceuticals and biopharmaceutics*, 2000. **50**(1): p. 27-46.

36. Wegrzynowska-Drzymalska, K., et al., *Crosslinking of chitosan with dialdehyde chitosan as a new approach for biomedical applications*. *Materials*, 2020. **13**(15): p. 3413.
37. Bashir, S., et al., *Fundamental concepts of hydrogels: Synthesis, properties, and their applications*. *Polymers*, 2020. **12**(11): p. 2702.
38. Madduma-Bandarage, U.S. and S.V. Madihally, *Synthetic hydrogels: Synthesis, novel trends, and applications*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021. **138**(19): p. 50376.
39. Kamoun, E.A., et al., *Recent advances in PVA-polysaccharide based hydrogels and electrospun nanofibers in biomedical applications: A review*. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021. **187**: p. 755-768.
40. Du, H., et al., *Processing and modification of hydrogel and its application in emerging contaminant adsorption and in catalyst immobilization: a review*. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020. **27**(12): p. 12967-12994.
41. Shan, A.Y., T.I.M. Ghazi, and S.A. Rashid, *Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review*. *Applied Catalysis A: General*, 2010. **389**(1-2): p. 1-8.
42. Mu, C., et al., *Removal of bisphenol A over a separation free 3D Ag₃PO₄-graphene hydrogel via an adsorption-photocatalysis synergy*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017. **212**: p. 41-49.
43. Ali, A. and S. Ahmed, *A review on chitosan and its nanocomposites in drug delivery*. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018. **109**: p. 273-286.
44. Yu, M., et al., *Intratumoral injection of gels containing losartan microspheres and (PLG-g-mPEG)-cisplatin nanoparticles improves drug penetration, retention and anti-tumor activity*. *Cancer Letters*, 2019. **442**: p. 396-408.
45. Yu, Y., et al., *Recent advances in thermo-sensitive hydrogels for drug delivery*. *Journal of Materials Chemistry B*, 2021. **9**(13): p. 2979-2992.
46. Williams, D.F., *Chapter 36 - Hydrogels in Regenerative Medicine*, in *Principles of Regenerative Medicine (Third Edition)*, A. Atala, et al., Editors. 2019, Academic Press: Boston. p. 627-650.
47. Eivazzadeh-Keihan, R., et al., *Pectin-cellulose hydrogel, silk fibroin and magnesium hydroxide nanoparticles hybrid nanocomposites for biomedical applications*. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021. **192**: p. 7-15.
48. Castilhos, N.D., et al., *Physical-chemical characteristics and potential use of a novel alginate/zein hydrogel as the sorption phase for polar organic compounds*. *Carbohydrate polymers*, 2017. **174**: p. 507-516.
49. Sanchez, L.M., et al., *Effect of PAA-coated magnetic nanoparticles on the performance of PVA-based hydrogels developed to be used as environmental remediation devices*. *Journal of Nanoparticle Research*, 2019. **21**(3): p. 1-16.
50. Valdes, O., et al., *Methamidophos removal from aqueous solutions using a super adsorbent based on crosslinked poly (vinyl alcohol) hydrogel*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018. **135**(11): p. 45964.
51. Guzella, C.S., D.E. Souto, and B.J. Silva, *Alginate-based hydrogel fiber as a restricted access material for microextraction of drugs in biological samples*. *Carbohydrate Polymers*, 2022. **294**: p. 119810.
52. Peppas, N.A. and E.W. Merrill, *Crosslinked poly (vinyl alcohol) hydrogels as swollen elastic networks*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1977. **21**(7): p. 1763-1770.

53. Tubbs, R.K., *Melting point and heat of fusion of poly (vinyl alcohol)*. Journal of Polymer Science Part A: General Papers, 1965. **3**(12): p. 4181-4189.
54. Jones, J.I., *Polyvinyl alcohol. Properties and applications*. Edited by CA Finch. John Wiley, Chichester. 1973. Pp. xviii+ 622. Price:£ 14.00. British Polymer Journal, 1973. **5**(6): p. 493-494.
55. Park, H. and K. Park, *Biocompatibility issues of implantable drug delivery systems*. Pharmaceutical research, 1996. **13**(12): p. 1770-1776.
56. Halima, N.B., *Poly (vinyl alcohol): review of its promising applications and insights into biodegradation*. RSC advances, 2016. **6**(46): p. 39823-39832.
57. Azadi, S., et al., *Biocompatible and highly stretchable PVA/AgNWs hydrogel strain sensors for human motion detection*. Advanced Materials Technologies, 2020. **5**(11): p. 2000426.
58. Luo, C., et al., *Super-strong, nonswellable, and biocompatible hydrogels inspired by human tendons*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022. **14**(2): p. 2638-2649.
59. Wang, H., et al., *Hydrogels for anion removal from water*. Journal of Materials Chemistry A, 2019. **7**(4): p. 1394-1403.
60. Wang, W., et al., *Methylene blue removal from water using the hydrogel beads of poly (vinyl alcohol)-sodium alginate-chitosan-montmorillonite*. Carbohydrate polymers, 2018. **198**: p. 518-528.
61. Sarkar, N., G. Sahoo, and S.K. Swain, *Graphene quantum dot decorated magnetic graphene oxide filled polyvinyl alcohol hybrid hydrogel for removal of dye pollutants*. Journal of Molecular Liquids, 2020. **302**: p. 112591.
62. Song, X.F., et al., *Efficient construction and enriched selective adsorption-photocatalytic activity of PVA/PANI/TiO₂ recyclable hydrogel by electron beam radiation*. Journal of Applied Polymer Science, 2020. **137**(13): p. 48516.
63. Hamaker, B., et al., *Efficient procedure for extracting maize and sorghum kernel proteins reveals higher prolamin contents than the conventional method*. Cereal Chemistry, 1995.
64. Jaski, A.C., et al., *Zein-a plant-based material of growing importance: New perspectives for innovative uses*. Industrial Crops and Products, 2022. **186**: p. 115250.
65. Matsushima, N., et al., *Three-dimensional structure of maize α -zein proteins studied by small-angle X-ray scattering*. Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Protein Structure and Molecular Enzymology, 1997. **1339**(1): p. 14-22.
66. Nasab, S.G., et al., *Removal of Congo red from aqueous solution by hydroxyapatite nanoparticles loaded on zein as an efficient and green adsorbent: response surface methodology and artificial neural network-genetic algorithm*. Journal of Polymers and the Environment, 2018. **26**(9): p. 3677-3697.
67. Li, S., et al., *A novel zein/poly (propylene carbonate)/nano-TiO₂ composite films with enhanced photocatalytic and antibacterial activity*. Process biochemistry, 2018. **70**: p. 198-205.
68. Xie, S., et al., *Substantial and efficient adsorption of heavy metal ions based on protein and polyvinyl alcohol nanofibers by electrospinning*. International Journal of Biological Macromolecules, 2023. **253**: p. 126536.
69. ASPINALL, G.O., *Chemistry of cell wall polysaccharides*, in *Carbohydrates: Structure and function*. 1980, Elsevier. p. 473-500.
70. Carpita, N.C. and D.M. Gibeaut, *Structural models of primary cell walls in flowering plants: consistency of molecular structure with the physical properties of the walls during growth*. The Plant Journal, 1993. **3**(1): p. 1-30.

71. McNeil, M., et al., *Structure and function of the primary cell walls of plants*. Annual review of biochemistry, 1984. **53**(1): p. 625-663.
72. Lau, J.M., et al., *Structure of the backbone of rhamnogalacturonan I, a pectic polysaccharide in the primary cell walls of plants*. Carbohydrate research, 1985. **137**: p. 111-125.
73. Willats, W.G., J.P. Knox, and J.D. Mikkelsen, *Pectin: new insights into an old polymer are starting to gel*. Trends in Food Science & Technology, 2006. **17**(3): p. 97-104.
74. Jarvis, M.C., *Structure and properties of pectin gels in plant cell walls*. Plant, Cell & Environment, 1984. **7**(3): p. 153-164.
75. O'Brien, A.B., K. Philp, and E.R. Morris, *Gelation of high-methoxy pectin by enzymic de-esterification in the presence of calcium ions: a preliminary evaluation*. Carbohydrate Research, 2009. **344**(14): p. 1818-1823.
76. Shen, B., et al., *Construction of double-network hydrogel based on low methoxy pectin/polyvinyl alcohol and its structure and properties*. International Journal of Biological Macromolecules, 2022. **221**: p. 821-830.
77. Huang, Y., et al., *Preparation of amphoteric double network hydrogels based on low methoxy pectin: Adsorption kinetics and removal of anionic and cationic dyes*. International Journal of Biological Macromolecules, 2023. **252**: p. 126488.
78. Beigi, P., et al., *Enhancement of adsorption efficiency of crystal violet and chlorpyrifos onto pectin hydrogel@ Fe₃O₄-bentonite as a versatile nanoadsorbent*. Scientific Reports, 2023. **13**(1): p. 10764.
79. Zarbin, A.J., *Química de (nano) materiais*. Química nova, 2007. **30**: p. 1469-1479.
80. Alivisatos, A.P., *Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals*. The Journal of Physical Chemistry, 1996. **100**(31): p. 13226-13239.
81. García de Arquer, F.P., et al., *Semiconductor quantum dots: Technological progress and future challenges*. Science, 2021. **373**(6555): p. eaaz8541.
82. Oba, F. and Y. Kumagai, *Design and exploration of semiconductors from first principles: A review of recent advances*. Applied Physics Express, 2018. **11**(6): p. 060101.
83. Ekimov, A.I. and A.A. Onushchenko, *Quantum size effect in three-dimensional microscopic semiconductor crystals*. Jetp Lett, 1981. **34**(6): p. 345-349.
84. Mansur, H.S., *Quantum dots and nanocomposites*. Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology, 2010. **2**(2): p. 113-129.
85. Lv, Z., et al., *Semiconductor quantum dots for memories and neuromorphic computing systems*. Chemical reviews, 2020. **120**(9): p. 3941-4006.
86. Roh, J., et al., *Optically pumped colloidal-quantum-dot lasing in LED-like devices with an integrated optical cavity*. Nature communications, 2020. **11**(1): p. 271.
87. Du, J., et al., *Spectroscopic insights into high defect tolerance of Zn: CuInSe₂ quantum-dot-sensitized solar cells*. Nature Energy, 2020. **5**(5): p. 409-417.
88. Galstyan, V., "Quantum dots: Perspectives in next-generation chemical gas sensors"—A review. Analytica Chimica Acta, 2021. **1152**: p. 238192.
89. Qi, M.-Y., et al., *Efficient photoredox-mediated C–C coupling organic synthesis and hydrogen production over engineered semiconductor quantum dots*. ACS Catalysis, 2020. **10**(23): p. 14327-14335.

90. Zimmermann, L.M., P.V. Baldissera, and I.H. Bechtold, *Stability of ZnO quantum dots tuned by controlled addition of ethylene glycol during their growth*. Materials Research Express, 2016. **3**(7): p. 075018.
91. Sandri, C., et al., *ENVIRONMENTALLY FRIENDLY QUANTUM DOTS: HIGHLIGHTING ZINC OXIDE*. Química Nova, 2017. **40**(10): p. 1215-1227.
92. Sun, X. and H. Kwok, *Optical properties of epitaxially grown zinc oxide films on sapphire by pulsed laser deposition*. Journal of applied physics, 1999. **86**(1): p. 408-411.
93. Morkoç, H. and U. Ozgur, *Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology*. Wiley. 2009, Weinheim.
94. Mahan, G., *Intrinsic defects in ZnO varistors*. Journal of applied physics, 1983. **54**(7): p. 3825-3832.
95. Han, J., P. Mantas, and A. Senos, *Defect chemistry and electrical characteristics of undoped and Mn-doped ZnO*. Journal of the European Ceramic Society, 2002. **22**(1): p. 49-59.
96. Kroger, F., *The Chemistry of Imperfect Crystals, 2-nd revised edition, 2*. 1974, North-Holland Publishing Company.
97. Raji, R. and K. Gopchandran, *ZnO nanostructures with tunable visible luminescence: Effects of kinetics of chemical reduction and annealing*. Journal of Science: Advanced Materials and Devices, 2017. **2**(1): p. 51-58.
98. Meulenkamp, E.A., *Synthesis and growth of ZnO nanoparticles*. The Journal of Physical Chemistry B, 1998. **102**(29): p. 5566-5572.
99. Qiao, B., et al., *Synthesis of ZnO quantum dots and their agglomeration mechanisms along with emission spectra based on ageing time and temperature*. Chinese Physics B, 2016. **25**(9): p. 098102.
100. Hale, P.S., et al., *Growth kinetics and modeling of ZnO nanoparticles*. Journal of Chemical Education, 2005. **82**(5): p. 775.
101. Jacobsson, T.J. and T. Edvinsson, *Absorption and fluorescence spectroscopy of growing ZnO quantum dots: size and band gap correlation and evidence of mobile trap states*. Inorganic chemistry, 2011. **50**(19): p. 9578-9586.
102. Alias, S., A. Ismail, and A. Mohamad, *Effect of pH on ZnO nanoparticle properties synthesized by sol-gel centrifugation*. Journal of Alloys and Compounds, 2010. **499**(2): p. 231-237.
103. Daneshvar, N., et al., *Photocatalytic degradation of the insecticide diazinon in the presence of prepared nanocrystalline ZnO powders under irradiation of UV-C light*. Separation and purification Technology, 2007. **58**(1): p. 91-98.
104. Brinker, C.J. and G.W. Scherer, *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. 2013: Academic press.
105. Elmolla, E.S. and M. Chaudhuri, *Degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution by the UV/ZnO photocatalytic process*. Journal of hazardous materials, 2010. **173**(1-3): p. 445-449.
106. Mukherjee, I., V. Cilamkoti, and R.K. Dutta, *Sunlight-driven photocatalytic degradation of ciprofloxacin by carbon dots embedded in ZnO nanostructures*. ACS Applied Nano Materials, 2021. **4**(8): p. 7686-7697.
107. Sansenya, T., et al., *Hydrothermal synthesis of ZnO photocatalyst for detoxification of anionic azo dyes and antibiotic*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2022. **160**: p. 110353.
108. Feng, C., et al., *The photocatalytic phenol degradation mechanism of Ag-modified ZnO nanorods*. Journal of Materials Chemistry C, 2020. **8**(9): p. 3000-3009.

109. Vaiano, V., et al., *Enhanced photocatalytic removal of phenol from aqueous solutions using ZnO modified with Ag*. Applied Catalysis B: Environmental, 2018. **225**: p. 197-206.
110. Chauhan, A., et al., *Photocatalytic dye degradation and antimicrobial activities of Pure and Ag-doped ZnO using Cannabis sativa leaf extract*. Scientific reports, 2020. **10**(1): p. 7881.
111. Schmitz, F., et al., *Zein films with ZnO and ZnO: Mg quantum dots as functional nanofillers: New nanocomposites for food package with UV-blocker and antimicrobial properties*. Polymer Testing, 2020. **91**: p. 106709.
112. VanScyoc, W.S., et al., *Calcium binding to calmodulin mutants monitored by domain-specific intrinsic phenylalanine and tyrosine fluorescence*. Biophysical Journal, 2002. **83**(5): p. 2767-2780.
113. Jana, N.R., et al., *Controlled photostability of luminescent nanocrystalline ZnO solution for selective detection of aldehydes*. Chemical communications, 2007(14): p. 1406-1408.
114. Saha, D. and D.P. Negi, *Spectroscopic investigations on the interaction of thioacetamide with ZnO quantum dots and application for its fluorescence sensing*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2018. **189**: p. 516-521.
115. Schneider, J., et al., *Understanding TiO₂ photocatalysis: mechanisms and materials*. Chemical reviews, 2014. **114**(19): p. 9919-9986.
116. Guo, Q., et al., *Fundamentals of TiO₂ photocatalysis: concepts, mechanisms, and challenges*. Advanced Materials, 2019. **31**(50): p. 1901997.
117. Albin, A. and M. Fagnoni, *1908: Giacomo Ciamician and the concept of green chemistry*. ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials, 2008. **1**(1-2): p. 63-66.
118. Eibner, A., *Action of light on pigments I*. Chem.-Ztg, 1911. **35**: p. 753-755.
119. Renz, C., *Über die Einwirkung von Oxyden auf Silbernitrat und Goldchlorid im Licht*. Helvetica Chimica Acta, 1932. **15**(1): p. 1077-1084.
120. Goodeve, C.F. and J.A. Kitchener, *The mechanism of photosensitisation by solids*. Transactions of the Faraday Society, 1938. **34**: p. 902-908.
121. Boddy, P., *Oxygen evolution on semiconducting TiO₂*. Journal of the Electrochemical Society, 1968. **115**(2): p. 199.
122. Fujishima, A. and K. Honda, *Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode*. nature, 1972. **238**(5358): p. 37-38.
123. Aftab, S., et al., *Highly efficient visible light active doped ZnO photocatalysts for the treatment of wastewater contaminated with dyes and pathogens of emerging concern*. Nanomaterials, 2022. **12**(3): p. 486.
124. Pruden, A.L. and D.F. Ollis, *Photoassisted heterogeneous catalysis: the degradation of trichloroethylene in water*. Journal of catalysis, 1983. **82**(2): p. 404-417.
125. Pruden, A.L. and D.F. Ollis, *Degradation of chloroform by photoassisted heterogeneous catalysis in dilute aqueous suspensions of titanium dioxide*. Environmental science & technology, 1983. **17**(10): p. 628-631.
126. Ameta, R., et al., *Photocatalysis*, in *Advanced oxidation processes for waste water treatment*. 2018, Elsevier. p. 135-175.
127. Hoffmann, M.R., et al., *Environmental applications of semiconductor photocatalysis*. Chemical reviews, 1995. **95**(1): p. 69-96.

128. Mourão, H.A., et al., *Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica*. Química Nova, 2009. **32**: p. 2181-2190.
129. Nosaka, Y. and A.Y. Nosaka, *Generation and detection of reactive oxygen species in photocatalysis*. Chemical reviews, 2017. **117**(17): p. 11302-11336.
130. Bhatkhande, D.S., V.G. Pangarkar, and A.A.C.M. Beenackers, *Photocatalytic degradation for environmental applications—a review*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology, 2002. **77**(1): p. 102-116.
131. Nogueira, R.F. and W.F. Jardim, *A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental*. Química nova, 1998. **21**: p. 69-72.
132. Matora, K.G., et al., *Photocatalytic, antibacterial, and deodorization activity of recycled triacetate cellulose nanocomposites*. Materials Chemistry and Physics, 2020. **240**: p. 122260.
133. Yang, L., *Photocatalyst and Decoration Design in Indoor Public Spaces Based on the Photocatalytic Function of Nanometer Titanium Dioxide*. Advances in Materials Science and Engineering, 2022. **2022**.
134. Mills, A., et al., *Photocatalytic activity indicator inks for probing a wide range of surfaces*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2014. **290**: p. 63-71.
135. Ollis, D., *Kinetics of photocatalytic, self-cleaning surfaces: A decision tree approach for determination of reaction order*. Applied Catalysis B: Environmental, 2019. **242**: p. 431-440.
136. Mahmoodi, N.M., et al., *Kinetics of heterogeneous photocatalytic degradation of reactive dyes in an immobilized TiO₂ photocatalytic reactor*. Journal of colloid and interface Science, 2006. **295**(1): p. 159-164.
137. Koseira, V.S., et al., *Triclosan degradation by heterogeneous photocatalysis using ZnO immobilized in biopolymer as catalyst*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2017. **344**: p. 184-191.
138. Spanhel, L. and M.A. Anderson, *Semiconductor clusters in the sol-gel process: quantized aggregation, gelation, and crystal growth in concentrated zinc oxide colloids*. Journal of the American Chemical Society, 1991. **113**(8): p. 2826-2833.
139. Brus, L.E.J.T.J.o.c.p., *Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state*. 1984. **80**(9): p. 4403-4409.
140. Aramendía, M., et al., *Screening of different zeolite-based catalysts for gas-phase selective photooxidation of propan-2-ol*. 2007. **129**(1-2): p. 102-109.
141. Wang, J., et al., *Synthesis, properties and applications of ZnO nanomaterials with oxygen vacancies: a review*. Ceramics International, 2018. **44**(7): p. 7357-7377.
142. Schmitz, F., *Preparação e caracterização de pontos quânticos de ZnO e nanocompósitos com polímeros de origem natural e sintética*, in *Departamento de Química - FURB*. 2018, Universidade Regional de Blumenau. p. 117.
143. Zvekić, D., et al., *Antimicrobial properties of ZnO nanoparticles incorporated in polyurethane varnish*. 2011. **5**(1): p. 41-45.
144. Zhang, C., et al., *Color-tunable ZnO quantum dots emitter: size effect study and a kinetic control of crystallization*. 2013. **2**(1): p. 11-19.
145. Takagahara, T., *Effects of dielectric confinement and electron-hole exchange interaction on excitonic states in semiconductor quantum dots*. Physical Review B, 1993. **47**(8): p. 4569.

146. Costa, W.C., et al., *Stabilization of ZnO quantum dots by preferred 1: 2 interaction with a liquid crystal molecule*. Journal of Molecular Liquids, 2020. **310**: p. 113273.
147. Moyen, E., et al., *ZnO nanoparticles for quantum-dot-based light-emitting diodes*. ACS Applied Nano Materials, 2020. **3**(6): p. 5203-5211.
148. Teng, D., et al., *Zein adsorbents with micro/nanofibrous membrane structure for removal of oils, organic dyes, and heavy metal ions in aqueous solution*. Journal of hazardous materials, 2022. **425**: p. 128004.
149. Ghanavati Nasab, S., et al., *Removal of Congo red from aqueous solution by hydroxyapatite nanoparticles loaded on zein as an efficient and green adsorbent: response surface methodology and artificial neural network-genetic algorithm*. Journal of Polymers and the Environment, 2018. **26**: p. 3677-3697.
150. Soraya Keshtiban, A., et al., *An electrospun zein/graphene oxide nanofibrous composite: typical application as a new biopolymeric adsorbent in removal of methylene blue and malachite green dyes from aqueous media*. Progress in Color, Colorants and Coatings, 2021. **14**(1): p. 55-65.
151. Bizkarguenaga, E., et al., *Solid-phase extraction combined with large volume injection-programmable temperature vaporization–gas chromatography–mass spectrometry for the multiresidue determination of priority and emerging organic pollutants in wastewater*. Journal of Chromatography A, 2012. **1247**: p. 104-117.
152. Baptista, J.G., et al., *Does poly (vinyl alcohol) act as an amphiphilic polymer? An interaction study with simvastatin*. Journal of Molecular Liquids, 2016. **222**: p. 287-294.
153. Marinho, A. and B.J.G. da Silva, *Polyvinyl Alcohol/Pectin-Based Hydrogel as Sorptive Phase for the Determination of Freely Dissolved Parabens in Urine Samples by LC-DAD*. 2023.
154. Sampaio, N.M.F.M., et al., *Polyvinyl alcohol-based hydrogel sorbent for extraction of parabens in human milk samples by in-tube SPME–LC–UV*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2022: p. 1-12.
155. Khorasani, M.T., et al., *Incorporation of ZnO nanoparticles into heparinised polyvinyl alcohol/chitosan hydrogels for wound dressing application*. International journal of biological macromolecules, 2018. **114**: p. 1203-1215.
156. Chaturvedi, A., et al., *Evaluation of poly (vinyl alcohol) based cryogel–zinc oxide nanocomposites for possible applications as wound dressing materials*. Materials Science and Engineering: C, 2016. **65**: p. 408-418.
157. Becheri, A., et al., *Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles: application to textiles as UV-absorbers*. Journal of Nanoparticle Research, 2008. **10**(4): p. 679-689.
158. Ben Amor, I., et al., *Sol-gel synthesis of ZnO nanoparticles using different chitosan sources: effects on antibacterial activity and photocatalytic degradation of AZO Dye*. Catalysts, 2022. **12**(12): p. 1611.
159. Carvalho, P.M., et al., *Application of light scattering techniques to nanoparticle characterization and development*. Frontiers in chemistry, 2018. **6**: p. 237.
160. Baker, R.W., *Membrane technology and applications*. 2012: John Wiley & Sons.
161. Patel, G. and M.B. Sureshkumar, *Preparation of PAM/ZPVA blending films by solution-cast technique and its characterization: a spectroscopic study*. Iranian Polymer Journal, 2014. **23**(2): p. 153-162.

162. Otsuka, E. and A. Suzuki, *A simple method to obtain a swollen PVA gel crosslinked by hydrogen bonds*. Journal of applied polymer science, 2009. **114**(1): p. 10-16.
163. Dejen, K.D., et al., *Synthesis of ZnO and ZnO/PVA nanocomposite using aqueous Moringa oleifera leaf extract template: antibacterial and electrochemical activities*. Reviews on Advanced Materials Science, 2020. **59**(1): p. 464-476.
164. Poliukhova, V., et al., *ZnO/ZnS-Polyvinyl Alcohol Hydrogel for Photocatalytic H₂-Generation*. Catalysts, 2022. **12**(3): p. 272.
165. Xu, J.-L., et al., *FTIR and Raman imaging for microplastics analysis: State of the art, challenges and prospects*. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2019. **119**: p. 115629.
166. Huck, C.W., *Advances of infrared spectroscopy in natural product research*. Phytochemistry Letters, 2015. **11**: p. 384-393.
167. Hemalatha, K., et al., *Synthesis, characterization and optical properties of hybrid PVA–ZnO nanocomposite: a composition dependent study*. Materials Research Bulletin, 2014. **51**: p. 438-446.
168. Atta, A., A. Abdel Reheem, and E. Abdeltwab, *Ion beam irradiation effects on surface morphology and optical properties of ZnO/PVA composites*. Surface Review and Letters, 2020. **27**(09): p. 1950214.
169. Gharoy Ahangar, E., et al., *Preparation and characterization of PVA/ZnO nanocomposite*. Journal of food processing and preservation, 2015. **39**(6): p. 1442-1451.
170. Liu, X., et al., *Effects of nano-ZnO and nano-SiO₂ particles on properties of PVA/xylan composite films*. International journal of biological macromolecules, 2019. **132**: p. 978-986.
171. Sui, X., C. Shao, and Y. Liu, *White-light emission of polyvinyl alcohol/ ZnO hybrid nanofibers prepared by electrospinning*. Applied Physics Letters, 2005. **87**(11): p. 113115.
172. Rithin Kumar, N., et al., *Microstructural and mechanical studies of PVA doped with ZnO and WO₃ composites films*. Journal of Polymers, 2014. **2014**.
173. Abutalib, M., *Effect of zinc oxide nanorods on the structural, thermal, dielectric and electrical properties of polyvinyl alcohol/carboxymethyle cellulose composites*. Physica B: Condensed Matter, 2019. **557**: p. 108-116.
174. Abdeen, Z.I., A.F. El Farargy, and N.A. Negm, *Nanocomposite framework of chitosan/polyvinyl alcohol/ZnO: Preparation, characterization, swelling and antimicrobial evaluation*. Journal of Molecular Liquids, 2018. **250**: p. 335-343.
175. Ma, X.-D., et al., *Preparation and characterization of polyvinyl alcohol-capped CdSe nanoparticles at room temperature*. Journal of colloid and interface science, 2002. **252**(1): p. 77-81.
176. Tsou, C.-H., et al., *Highly resilient antibacterial composite polyvinyl alcohol hydrogels reinforced with CNT-NZnO by forming a network of hydrogen and coordination bonding*. Journal of Polymer Research, 2022. **29**(10): p. 1-16.
177. ICSD (base de dados) - <[https://bdec.dotlib.com.br/inicio asm/zapplication/5](https://bdec.dotlib.com.br/inicio_asm/zapplication/5)> da base de estruturas cristalinas da capes - <<https://bdec.dotlib.com.br/bases>>.
178. Coats, A. and J. Redfern, *Thermogravimetric analysis. A review*. Analyst, 1963. **88**(1053): p. 906-924.

179. Thangavel, K., et al., *Structural, morphological and antibacterial properties of ZnO nanofibers fabricated by electrospinning technique*. *Materials Today: Proceedings*, 2020. **33**: p. 2160-2166.
180. Mathen, J.J., et al., *Transparent ZnO–PVA binary composite for UV-A photo detector: optical, electrical and thermal properties followed by laser induced fluorescence*. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2017. **28**: p. 7190-7203.
181. Kayış, A., et al., *Investigation of structural, morphological, mechanical, thermal and optical properties of PVA-ZnO nanocomposites*. *Glass Physics and Chemistry*, 2021. **47**: p. 451-461.
182. Canevarolo Jr, S.V., *Técnicas de caracterização de polímeros*. Artliber, São Paulo, 2004. **430**(2004).
183. Baheti, V., J. Militky, and M. Marsalkova, *Mechanical properties of poly lactic acid composite films reinforced with wet milled jute nanofibers*. *Polymer Composites*, 2013. **34**(12): p. 2133-2141.
184. Reguieg, F., et al., *Thermal characterization by DSC and TGA analyses of PVA hydrogels with organic and sodium MMT*. *Polymer Bulletin*, 2020. **77**(2): p. 929-948.
185. Putro, P., A. Sulaeman, and A. Maddu. *Polyvinyl alcohol-based hydrogel: a systematic literature review on thermal properties by differential scanning calorimetry*. in *Journal of Physics: Conference Series*. 2021. IOP Publishing.
186. Fernandes, D., et al., *Preparation, characterization, and photoluminescence study of PVA/ZnO nanocomposite films*. *Materials Chemistry and Physics*, 2011. **128**(3): p. 371-376.
187. Yadav, P., et al., *Investigation of thermal and dielectric behaviour of PVA–ZnO nanocomposite films*. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2023. **34**(9): p. 787.
188. Aslam, M., M.A. Kalyar, and Z.A. Raza, *Investigation of structural and thermal properties of distinct nanofillers-doped PVA composite films*. *Polymer Bulletin*, 2019. **76**: p. 73-86.
189. Gerlach, G., et al., *Chemical and pH sensors based on the swelling behavior of hydrogels*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2005. **111**: p. 555-561.
190. Soubhagya, A., A. Moorthi, and M. Prabakaran, *Preparation and characterization of chitosan/pectin/ZnO porous films for wound healing*. *International journal of biological macromolecules*, 2020. **157**: p. 135-145.
191. Khalilipour, A. and A. Paydayesh, *Characterization of polyvinyl alcohol/ZnO nanocomposite hydrogels for wound dressings*. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 2019. **58**(2): p. 371-384.
192. Yan, Y., E. Chibowski, and A. Szcześ, *Surface properties of Ti-6Al-4V alloy part I: Surface roughness and apparent surface free energy*. *Materials Science and Engineering: C*, 2017. **70**: p. 207-215.
193. van Oss, C.J., M. Chaudhury, and R.J. Good, *Monopolar surfaces*. *Advances in colloid and interface science*, 1987. **28**: p. 35-64.
194. Köstler, S., A.V. Delgado, and V. Ribitsch, *Surface thermodynamic properties of polyelectrolyte multilayers*. *Journal of colloid and interface science*, 2005. **286**(1): p. 339-348.
195. Ding, B., et al., *Fabrication of a super-hydrophobic nanofibrous zinc oxide film surface by electrospinning*. *Thin Solid Films*, 2008. **516**(9): p. 2495-2501.

196. Vicentini, D.S., A. Smania Jr, and M.C. Laranjeira, *Chitosan/poly (vinyl alcohol) films containing ZnO nanoparticles and plasticizers*. Materials Science and Engineering: C, 2010. **30**(4): p. 503-508.
197. Coneo, N., et al., *Active chitosan-poly (vinyl alcohol) film reinforced with zinc oxide nanoparticles for food packaging applications*. Polymers from Renewable Resources, 2023: p. 20412479231174442.
198. Rigueto, C.V.T., et al., *Adsorption of diclofenac sodium by composite beads prepared from tannery wastes-derived gelatin and carbon nanotubes*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021. **9**(1): p. 105030.
199. Trandafilović, L.V., et al., *Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue and methyl orange by ZnO: Eu nanoparticles*. Applied Catalysis B: Environmental, 2017. **203**: p. 740-752.
200. Chamjangali, M.A., et al., *Synthesis of Ag–ZnO with multiple rods (multipods) morphology and its application in the simultaneous photo-catalytic degradation of methyl orange and methylene blue*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2015. **150**: p. 230-237.
201. Shah, A.A., et al., *Facile synthesis of copper doped ZnO nanorods for the efficient photo degradation of methylene blue and methyl orange*. Ceramics International, 2020. **46**(8): p. 9997-10005.
202. Hasanpour, M., et al., *Investigation of operation parameters on the removal efficiency of methyl orange pollutant by cellulose/zinc oxide hybrid aerogel*. Chemosphere, 2021. **284**: p. 131320.
203. Ahmad, I., *Inexpensive and quick photocatalytic activity of rare earth (Er, Yb) co-doped ZnO nanoparticles for degradation of methyl orange dye*. Separation and Purification Technology, 2019. **227**: p. 115726.
204. Aziztyana, A.P., et al. *Optimisation of methyl orange photodegradation using TiO₂-zeolite photocatalyst and H₂O₂ in acid condition*. in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2019. IOP Publishing.
205. Mohamed Isa, E.D., et al., *Photocatalytic degradation of methyl orange using pullulan-mediated porous zinc oxide microflowers*. Environmental Science and Pollution Research, 2021. **28**(5): p. 5774-5785.
206. Shen, T., et al., *A TiO₂ modified abiotic–biotic process for the degradation of the azo dye methyl orange*. Rsc Advances, 2015. **5**(72): p. 58704-58712.
207. Chen, F., et al., *Photocatalytic study of BiOCl for degradation of organic pollutants under UV irradiation*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2010. **215**(1): p. 76-80.
208. An, S.-N., et al., *Photodegradation of bisphenol A with ZnO and TiO₂: Influence of metal ions and Fenton process*. Water, Air, & Soil Pollution, 2018. **229**: p. 1-11.
209. Bechambi, O., S. Sayadi, and W. Najjar, *Photocatalytic degradation of bisphenol A in the presence of C-doped ZnO: effect of operational parameters and photodegradation mechanism*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015. **32**: p. 201-210.
210. Bechambi, O., et al., *Photocatalytic degradation of bisphenol A in the presence of Ce–ZnO: Evolution of kinetics, toxicity and photodegradation mechanism*. Materials Chemistry and Physics, 2016. **173**: p. 95-105.
211. Zhang, C., et al., *pn Heterojunction of BiOI/ZnO nanorod arrays for piezo-photocatalytic degradation of bisphenol A in water*. Journal of Hazardous Materials, 2020. **399**: p. 123109.

212. Rani, M. and U. Shanker, *Insight in to the degradation of bisphenol A by doped ZnO@ ZnHCF nanocubes: High photocatalytic performance*. Journal of colloid and interface science, 2018. **530**: p. 16-28.
213. Kumar, S., R. Kaushik, and L. Purohit, *RGO supported ZnO/SnO₂ Z-scheme heterojunctions with enriched ROS production towards enhanced photocatalytic mineralization of phenolic compounds and antibiotics at low temperature*. Journal of Colloid and Interface Science, 2023. **632**: p. 196-215.
214. Wang, Y., et al., *Facile synthesis of porous ZnO nanoparticles efficient for photocatalytic degradation of biomass-derived bisphenol A under simulated sunlight irradiation*. Frontiers in Bioengineering and Biotechnology, 2021. **8**: p. 616780.
215. Rani, M. and U. Shanker, *Sunlight active ZnO@ FeHCF nanocomposite for the degradation of bisphenol A and nonylphenol*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2019. **7**(3): p. 103153.
216. Hayati, F., et al., *A novel, Z-scheme ZnO@ AC@ FeO photocatalyst, suitable for the intensification of photo-mediated peroxymonosulfate activation: performance, reactivity and bisphenol A degradation pathways*. Journal of Environmental Management, 2022. **321**: p. 115851.
217. da Silva, J.C.C., et al., *Photodegradation of bisphenol A in aqueous medium: Monitoring and identification of by-products by liquid chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry*. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2014. **28**(9): p. 987-994.
218. Jang, B.N. and C.A. Wilkie, *The thermal degradation of bisphenol A polycarbonate in air*. Thermochimica acta, 2005. **426**(1-2): p. 73-84.
219. Watanabe, N., et al., *Photodegradation mechanism for bisphenol A at the TiO₂/H₂O interfaces*. Chemosphere, 2003. **52**(5): p. 851-859.
220. Felipe, L.P.G., P.G. Peralta-Zamora, and B.J.G.d. Silva, *Photocatalytic degradation of bisphenol-A (BPA) over titanium dioxide, and determination of its by-products by HF-LPME/GC-MS*. Journal of Environmental Science and Health, Part A, 2023. **58**(2): p. 107-115.