

Dissertação de Mestrado

NANOCOMPÓSITO DE POLIAMIDA/ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO: UM EFICIENTE NANOMATERIAL APLICADO NO TRATAMENTO DE ÁGUA PRODUZIDA (AP) E SEPARAÇÃO DE ÓLEO/ÁGUA DO MAR

FRANCISCO HIGOR VIEIRA DE ANDRADE SILVA

Natal, dezembro de 2023



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA
MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

FRANCISCO HIGOR VIEIRA DE ANDRADE SILVA

NANOCOMPÓSITO DE POLIAMIDA/ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO:
UM EFICIENTE NANOMATERIAL APLICADO NO TRATAMENTO DE
ÁGUA PRODUZIDA (AP) E SEPARAÇÃO DE ÓLEO/ÁGUA DO MAR

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação da Universidade Federal do Rio Grande do Norte como forma de obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Energia, Petróleo, Gás e Biocombustíveis.

Orientador: Prof. Dr. José Heriberto Oliveira do Nascimento

Coorientadora: Prof^a. Dra. Elisama Vieira dos Santos

NATAL

2023

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Setorial Prof. Horácio Nicolas Solimo
-- Engenharia Química - EQ - CT

Silva, Francisco Higor Vieira de Andrade.

Nanocompósito de poliamida/óxido de grafeno reduzido: um eficiente nanomaterial aplicado no tratamento de água produzida (ap) e separação de óleo/água do mar / Francisco Higor Vieira de Andrade Silva. - Natal: UFRN, 2023.
128f.: il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Natal, RN, 2023.

Orientação: José Heriberto Oliveira do Nascimento.

Coorientação: Elisama Vieira dos Santos.

1. Óxido de grafeno reduzido - Dissertação. 2. Nanocompósito - Dissertação. 3. Separação óleo/água - Dissertação. 4. Água produzida - Dissertação. 5. Remoção - Dissertação. I. Nascimento, José Heriberto Oliveira do. II. Santos, Elisama Vieira dos. III. Título.

RN/UF/BSEQ

CDU 66.066

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
NANOCOMPÓSITO DE POLIAMIDA/ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO: UM
EFICIENTE NANOMATERIAL APLICADO NO TRATAMENTO DE ÁGUA
PRODUZIDA (AP) E SEPARAÇÃO DE ÓLEO/ÁGUA DO MAR

FRANCISCO HIGOR VIEIRA DE ANDRADE SILVA

Orientador: Prof. Dr. José Heriberto Oliveira do Nascimento

Aprovada em: ____/____/____

Comissão Examinadora

Prof. Dr. José Heriberto Oliveira do Nascimento

Orientador - UFRN

Prof^a. Dr. Elisama Vieira dos Santos

Coorientadora - UFRN

Prof. Dr. Edney Rafael Viana Pinheiro Galvão

Membro Externo ao Programa - UFRN

Prof. Dr. Marcos Allyson Felipe Rodrigues

Membro Externo ao Programa - UFRN

Prof. Dr. Pedro Tupã Pandava Aum

Membro Externo à Instituição - UFPA

Dedico este trabalho primeiramente ao meu DEUS, que sempre está comigo e que me deu forças para chegar até aqui, a minha esposa Jéssica Ruama Vieira Carneiro pelo apoio, motivação e companheirismo diante de todas as dificuldades e a minha família, em especial, ao meu pai Antônio Vieira da Silva, a minha mãe Maria Rosângela Vieira de Andrade e ao meu irmão Hugo Vieira de Andrade Silva que são a minha base e inspiração.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a DEUS, por tudo o que ELE tem feito sobre a minha vida e por todos os livramentos durante essa trajetória.

A minha esposa Jéssica Ruama, presente de DEUS para minha vida. Por ser essa mulher guerreira, fiel, companheira, carinhosa e amorosa. Por sempre está comigo nas horas mais difíceis.

Ao meu pai Antônio Vieira, minha mãe Maria Rosângela e meu irmão Hugo, que são a minha base, que sempre me ajudaram e me motivaram.

Ao meu sogro Jessé Vieira, minha sogra Raimunda e meus cunhados Samuel e Jessé Junior, pessoas especiais, que sempre me ajudaram e apoiaram.

Ao professor Heriberto, por ser mais que um orientador, o amigo que pode me ouvir, me ajudar nos momentos difíceis e me acompanhar durante toda essa caminhada.

A professora Elisama pela ajuda, empenho e recursos para o desenvolvimento desse trabalho.

Aos meus irmãos em Cristo, Thiago e Caroliny, pessoas maravilhosas que DEUS colocou na minha vida, por toda ajuda e dedicação que tiveram comigo, pela motivação e pelas palavras de conforto.

Ao meu amigo Jhudson, técnico do Laboratório de Processos Químicos Têxteis, por toda ajuda, pela disponibilidade e pela amizade construída durante essa trajetória.

Ao meu amigo Leonardo, bolsista do Laboratório de Caracterização de Materiais Têxteis, pela ajuda nas análises de permeabilidade ao vapor de água, pela parceria e amizade.

Aos bolsistas de iniciação científica Luan, Vitor, Carlos Eduardo e Beatriz, pelo apoio na síntese do óxido de grafeno e pela ajuda durante a realização dos experimentos.

Agradeço ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química (PPGEQ), por toda infraestrutura e recursos disponibilizados para o desenvolvimento desta pesquisa.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudos.

Ao Laboratório de Materiais Multifuncionais e Nanocompósitos (LAMMEN), ao Laboratório de Peneiras Moleculares (LABPEMOL), ao Laboratório de Espectroscopia Raman e ao Laboratório de Caracterização Estrutural de Materiais, que me ajudaram de forma direta e indireta para a conclusão desse trabalho.

Por fim, agradeço a todos que de maneira direta e indireta me ajudaram, motivaram e auxiliaram no meu desenvolvimento pessoal e profissional.

EPÍGRAFE

“O Senhor, pois, é aquele que vai adiante de ti; Ele será contigo, não te deixará, nem te desampará; não temas, nem te espantes.” - Deuteronômio 31:8

RESUMO

A contaminação derivada da água produzida de reservatórios de petróleo e o derramamento de óleo no mar são problemas ambientais de grande relevância. Logo, a busca por métodos eficazes, sustentáveis, de fácil aplicação e de baixo custo para a separação óleo/água tem sido objeto de muitos estudos nas duas últimas décadas. Além disto, pesquisar e inovar como meta no desenvolvimento sustentável, na proteção ao meio ambiente e ao clima e na garantia de vida na água, são objetivos definidos pelas Nações Unidas a fim de que se possa atingir a Agenda 2030 no mundo. Com isso, sintetizar materiais utilizando ferramentas da nanotecnologia tem contribuído com o alcance dessas metas. Um dos nanomateriais 2D mais promissores em estudos envolvendo questões ambientais é o óxido de grafeno reduzido (RGO), e, por isso, este material foi utilizado nessa pesquisa na síntese de um nanocompósito à base de tecido de poliamida (PA) e avaliada a sua eficiência tanto no tratamento de água produzida (AP) bem como na remoção de óleo em água do mar. Esse trabalho foi realizado em duas etapas, onde, na primeira, um nanocompósito fluoropolímero/RGO/PA foi desenvolvido utilizando um processo HP/HT, seguido de *spray coating* e termofixação/polimerização infravermelho e, em seguida, aplicado na remoção de óleo de motor em água do mar. Já na segunda etapa, um nanocompósito à base de tecido de poliamida (PA) foi desenvolvido num processo químico semicontínuo HP/HT, com redução *in situ* do óxido de grafeno, e aplicado para o tratamento de água produzida de um campo petrolífero. Nessa etapa, um planejamento fatorial 2^4 utilizando o Design Expert foi utilizado avaliando os fatores: temperatura ($^{\circ}\text{C}$), concentração de RGO (mg mL^{-1}), tempo de reação (min) e pH, que foram otimizados. Em ambas as etapas, o RGO e os nanocompósitos foram caracterizados utilizando DRX, Espectroscopia Raman, MEV-FEG, HRTEM, FTIR. Os resultados obtidos na primeira demonstraram uma eficiência significativa na

separação do óleo de motor semissintético em água do mar, com uma taxa de remoção de óleo superior a 95%. Na segunda etapa, os resultados demonstraram uma eficiência significativa no ângulo de contato superior a 120°, sendo 55% maior quando comparado ao tecido de poliamida não revestido, com uma permeabilidade à água entre 10,1-16,9 mg/cm².h. Concluiu-se que os nanocompósitos desenvolvidos apresentaram um promissor avanço na separação óleo/água e, também, no tratamento de água produzida, contribuindo para a preservação ambiental.

Palavras-chave: Óxido de grafeno reduzido; Nanocompósito; Separação óleo/água; Água produzida; Remoção.

ABSTRACT

Contamination derived from water produced from oil reservoirs and oil spills at sea are environmental problems of great relevance. Therefore, the search for effective, sustainable, easy-to-apply and low-cost methods for oil/water separation has been the subject of many studies in the last two decades. In addition, research and innovation as a goal in sustainable development, in protecting the environment and the climate and in guaranteeing life in water, are objectives defined by the United Nations so that the 2030 Agenda can be achieved in the world. Thus, synthesizing materials using nanotechnology tools has contributed to achieving these goals. One of the most promising 2D nanomaterials in studies involving environmental issues is reduced graphene oxide (RGO), and therefore, this material was used in this research in the synthesis of a nanocomposite based on polyamide fabric (PA) and evaluated its efficiency both in the treatment of produced water (AP) as well as in the removal of oil in seawater. This work was carried out in two stages, where, in the first, a fluoropolymer/RGO/PA nanocomposite was developed using an HP/HT process followed by spray coating and thermosetting/infrared polymerization and then applied to remove engine oil in seawater. In the second stage, a nanocomposite based on polyamide fabric (PA) was developed in a semi-continuous HP/HT chemical process, with in situ reduction of graphene oxide, and applied to the treatment of water produced from an oil field. At this stage, a 2⁴ factorial design using Design Expert was used, evaluating the factors: temperature (°C), RGO concentration (mg mL⁻¹), reaction time (min) and pH, which were optimized. In both stages, the RGO and the nanocomposites were characterized using XRD, Raman Spectroscopy, SEM-FEG, HRTEM, FTIR. The results obtained in the first one demonstrated a significant efficiency in the separation of semi-synthetic engine oil in seawater, with an oil removal rate greater than 95%. In the second stage, the results demonstrated a significant efficiency in the contact

angle greater than 120° , being 55% higher when compared to the uncoated polyamide fabric, with a water permeability between 10.1-16.9 $\text{mg}/\text{cm}^2\cdot\text{h}$. It was concluded that the developed nanocomposites present a promising advance in oil/water separation and also in the treatment of produced water, contributing to environmental preservation.

Keywords: Reduced graphene oxide; Nanocomposite; Oil/water separation; Produced water; Removal.

NOMENCLATURA

AC – Ângulo de Contato

ANOVA – Análise de Variância

ANP – Agência Nacional de Petróleo

AP – Água Produzida

BRS – Bactérias Redutoras de Sulfato

BTEX – Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno

C.A. – Capacidade de Absorção

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

C.V. – Coeficiente de Variação

DoE – Design de Experimentos

DRX – Difractometria de Raios-X

E.S. – Eficiência de Separação

FC – Fluoropolímero

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

FWHM – Largura à Meia Altura

GO – Óxido de Grafeno

H₂O₂ – Peróxido de Hidrogênio

H₂SO₄ – Ácido Sulfúrico

HCl – Ácido Clorídrico

HP/HT – High Pressure/High Temperature

HPAs – Hidrocarbonetos Poliaromáticos

HRTEM – Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis

KMnO₄ – Permanganato de Potássio

MEV-FEG – Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo de Alta Resolução

mi – Massa Inicial

mf – Massa Final

MSR – Metodologia de Superfície de Resposta

Na₂S₂O₄ – Hidrossulfito de Sódio

NaOH – Hidróxido de Sódio

NP – Nanocompósito de Poliamida

ODS – Objetivos de Desenvolvimento Sustentável

ONU – Organização das Nações Unidas

PA – Poliamida

PVA – Permeabilidade ao Vapor de Água

RGO – Óxido de Grafeno Reduzido

RN – Rio Grande do Norte

STD – Sólidos Totais Dissolvidos

TOG – Teor de Óleos e Graxas

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	18
1. INTRODUÇÃO	18
2. OBJETIVOS	20
2.1. Objetivo Geral.....	20
2.2. Objetivos Específicos.....	20
Referências Bibliográficas	22
CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	24
1. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	24
1.1. Produção de petróleo.....	24
1.2. Água Produzida.....	25
1.2.1. Composição da Água Produzida	26
1.2.2. Descarte e Reuso da Água Produzida	27
1.2.3. Impactos e Legislação Ambiental	28
1.2.4. Métodos de Tratamento da Água Produzida.....	29
1.3. Derramamento de petróleo.....	30
1.3.1. Derramamento de petróleo no RN	31
1.5. Grafeno	32
2. ESTADO DA ARTE	34
Referências Bibliográficas	36
CAPÍTULO 3.....	40
SEPARAÇÃO EFICIENTE DE ÁGUA DO MAR E ÓLEO USANDO TECIDO DE POLIAMIDA REVESTIDO COM ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO	40
Resumo	40
1. INTRODUÇÃO	42
2. MATERIAIS E METÓDOS.....	43
2.1. Tecido de poliamida.....	44
2.2. Síntese do óxido de grafeno	44
2.3. Revestimento do tecido de poliamida com óxido de grafeno (GO) via processo semicontínuo HP/HT.	45
2.4. Redução do óxido de grafeno <i>in situ</i> em tecido	46
2.5. Funcionalização com fluoropolímero via <i>spray coating</i> e polimerização infravermelho em tecidos.....	47
3. CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL	48

3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo de Alta Resolução (MEV/FEG)	49
3.2. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	49
3.3. Difração de Raios-X (DRX)	49
3.4. Medidas de ângulo de contato.....	49
3.5. Permeabilidade ao vapor de água (PVA).....	50
3.6. Separação de óleo e água do mar pelo método de filtração simples.....	50
3.7. Separação de óleo e água do mar pelo método de filtração a vácuo.....	52
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo de Alta Resolução (MEV/FEG)	53
4.2. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	57
4.3. Difração de Raios-X (DRX)	59
4.4. Medidas de ângulo de contato.....	63
4.5. Permeabilidade ao vapor de água (PVA).....	64
4.6. Separação de óleo e água do mar pelo método de filtração simples.....	66
4.7. Separação de óleo e água do mar pelo método de filtração à vácuo.....	68
4.8. Reusabilidade	70
5. CONCLUSÕES	73
Referências bibliográficas	75
CAPÍTULO 4.....	81
NANOCOMPÓSITO DE POLIAMIDA/ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO VIA PLANEJAMENTO FATORIAL: UM EFICIENTE NANOMATERIAL APLICADO NO TRATAMENTO DE ÁGUA PRODUZIDA	81
Resumo	81
1. INTRODUÇÃO	83
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	84
2.1. Síntese do oxido de grafeno	84
2.2. Lavagem da poliamida	85
2.3. Revestimento do tecido de poliamida com RGO.....	87
2.4. Planejamento estatístico	87
3. CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL	90
3.1. Análises Morfológicas	90
3.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo de Alta Resolução (MEV/FEG).....	90
3.2. Caracterização Microestrutural	90

3.2.1 Difração de Raios-X (DRX)	90
3.2.2 Espectroscopia Raman	91
3.2.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	91
3.3. Medidas de ângulo de contato.....	91
3.4. Permeabilidade ao vapor de água (PVA).....	92
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	92
4.1. Análise Morfológicas.....	93
4.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo de Alta Resolução (MEV/FEG).....	93
4.2. Caracterização Microestrutural	94
4.2.1 Difração de Raios-X (DRX)	94
4.2.2 Espectroscopia Raman	96
4.2.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	98
4.3. Ângulo de contato	100
4.4. Permeabilidade ao vapor de água (PVA).....	107
4.5. Teor de óleos e graxas (TOG).....	113
4.6. Ciclos de uso	120
5. CONCLUSÕES	121
Referências Bibliográficas	123

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

A poluição da água é um problema ambiental urgente que necessita de soluções inovadoras e ecologicamente conscientes [1]. O aumento da conscientização ambiental e o desejo de encontrar alternativas sustentáveis têm estimulado a pesquisa em várias áreas, abrangendo desde o tratamento de água produzida até a eficiente separação entre óleo e água [2]. É fundamental a criação de técnicas eficazes para tratar essa água e reduzir seus impactos prejudiciais no ecossistema [3,4]. A presença de óleo em corpos d'água constitui uma séria ameaça ao meio aquático e à saúde da população [5]. Portanto, a criação de materiais inovadores e ecologicamente sustentáveis desempenha um papel essencial para lidar com esse desafio.

Além de contribuir para o avanço de técnicas mais eficientes no tratamento de água produzida e na separação de óleo e água do mar, este trabalho está em conformidade com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) estabelecidos pela Organização das Nações Unidas (ONU). Estes objetivos oferecem orientações para enfrentar questões ambientais e sociais prementes. Especificamente, o ODS 6 (Água Potável e Saneamento) e o ODS 14 (Vida na Água) enfatizam a relevância de preservar nossos recursos hídricos, bem como reduzir os impactos da poluição, incluindo a contaminação por óleo [6].

A ampla utilização do óxido de grafeno reduzido em várias áreas de pesquisa e aplicações tecnológicas, a sua estrutura única e características notáveis, fazem dele um material extremamente versátil e multifuncional [7,8]. O óxido de grafeno reduzido (RGO) exibe notáveis características, tais como elevada capacidade de condução térmica e elétrica [9], estabilidade química [10] e hidrofobicidade [11], as quais proporcionam vantagens significativas no que se refere à remoção de substâncias poluentes e na separação de óleo/água [12]. O RGO exibe uma área superficial notavelmente extensa, o que resulta em uma considerável capacidade de adsorção.

Além disso, diversos tipos de tecidos são amplamente empregados na indústria têxtil devido às suas características mecânicas favoráveis, durabilidade e facilidade de manuseio. Esses materiais apresentam diversas vantagens, tais como custo reduzido, ampla disponibilidade e a possibilidade de serem reutilizados [13].

Assim, alguns destes materiais, atrelados à sustentabilidade, têm sido desenvolvidos, como no caso do Bio Amni®, um tecido de poliamida com características sustentáveis. Essa poliamida 5.6 é fabricada parcialmente a partir de fontes renováveis, o que promove a conservação dos ecossistemas [14]. Dessa forma, os ensaios conduzidos neste estudo empregaram o tecido Bio Amni® como uma alternativa sustentável, alinhada com a crescente busca do mercado por produtos têxteis ambientalmente conscientes.

Assim, este trabalho destaca os progressos alcançados na utilização do nanocompósito poliamida revestida com óxido de grafeno reduzido como um método eficaz e ecologicamente correto para o tratamento da água produzida de um campo de petróleo, bem como para a separação de óleo e água do mar, que podem ocorrer devido a vazamentos de navios aliviadores, ou até mesmo de *blowout* em uma plataforma. Além disso, procura-se analisar a importância desses progressos em relação aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável, especialmente o ODS 6 e o ODS 14.

Espera-se que os resultados deste estudo possam representar um avanço promissor na área de tratamento de água produzida de petróleo e na separação de óleo/água do mar, oferecendo uma solução ambientalmente sustentável e eficaz para esse desafio premente.

Para o desenvolvimento deste trabalho foi realizada uma extensa pesquisa bibliográfica com o propósito de coletar dados e informações de estudos publicados, que serviram como fundamento para a elaboração deste trabalho, sobre tecidos revestidos com óxido de grafeno reduzido aplicado para separação óleo/água, como também para tratamento de água produzida.

Após o desenvolvimento da revisão bibliográfica, foi realizada a elaboração do plano de trabalho que constituiu dos tópicos a seguir: Identificação e aquisição dos materiais fundamentais para a pesquisa; Produção do nanocompósito à base de poliamida e óxido de grafeno reduzido; Planejamento e execução dos ensaios; Estudo da influência da concentração de GO, do pH, da temperatura e do tempo de processo, no ângulo de contato e na permeabilidade ao vapor de água; Discussões dos resultados e conclusões.

A presente dissertação foi dividida em quatro capítulos distintos. O **Capítulo 1** apresenta a introdução abrangente sobre os temas abordados neste trabalho, fornecendo um contexto e justificativa para a pesquisa, os objetivos, a metodologia utilizada e a estrutura da dissertação.

O **Capítulo 2** aborda uma minuciosa revisão bibliográfica sobre a produção de petróleo, água produzida, os impactos gerados por derramamento de petróleo e pelo

descarte incorreto da água produzida, a legislação para esses incidentes e, por fim, sobre o nanomaterial utilizado nesta pesquisa.

O **Capítulo 3** descreve o processo de desenvolvimento do nanocompósito de poliamida revestido com óxido de grafeno reduzido e funcionalizado com flouropolímero via *spray coating* e polimerização infravermelho aplicado para separação de óleo/água do mar.

O **Capítulo 4** apresenta a produção do nanocompósito à base de poliamida e óxido de grafeno reduzido aplicado para o tratamento de água produzida da indústria de petróleo, a partir de um estudo de planejamento fatorial e metodologia de superfície de resposta para analisar a influência da concentração de grafeno, do pH, da temperatura e do tempo de processo, no ângulo de contato e na permeabilidade ao vapor de água.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Este trabalho de pesquisa tem como objetivo desenvolver um nanocompósito à base de tecido de poliamida e óxido de grafeno reduzido para aplicação na separação de óleo/água do mar, como também para o tratamento de uma água produzida da indústria de petróleo.

2.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar o óxido de grafeno (GO) derivado do grafite comercial, utilizando o método de Hummers e Horffmans adaptado, seguido de sonificação;
- Desenvolver um nanocompósito à base de tecido de poliamida e óxido de grafeno reduzido utilizando um processo químico semicontínuo HP/HT, aplicado para remoção de óleo de motor em água do mar, como também, para o tratamento de água produzida de um campo petrolífero;
- Reduzir o óxido de grafeno (GO) utilizando o processo *in situ*;
- Funcionalizar o nanocompósito com fluoropolímero, através do método de *spray coating* e termofixação/polimerização infravermelho;
- Verificar a influência da concentração de GO, do pH, da temperatura e do tempo de processo, através de medidas de ângulo de contato e permeabilidade ao vapor de água;

- Caracterizar os nanocompósitos através de MEV/FEG, Difração de Raios-X, Espectroscopia Raman e FTIR;
- Analisar a eficiência de separação e a capacidade de absorção, para separação óleo/água do mar;
- Analisar a eficiência do nanocompósito para o tratamento de água produzida através de TOG.

Referências Bibliográficas

- [1] L. Cui, Y. Wang, L. Gao, L. Hu, L. Yan, Q. Wei, B. Du, EDTA functionalized magnetic graphene oxide for removal of Pb(II), Hg(II) and Cu(II) in water treatment: Adsorption mechanism and separation property, *Chemical Engineering Journal*. 281 (2015) 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.06.043>.
- [2] W. Choi, J. Choi, J. Bang, J.-H. Lee, Layer-by-Layer Assembly of Graphene Oxide Nanosheets on Polyamide Membranes for Durable Reverse-Osmosis Applications, *ACS Appl Mater Interfaces*. 5 (2013) 12510–12519. <https://doi.org/10.1021/am403790s>.
- [3] Y. Han, Z. Xu, C. Gao, Ultrathin Graphene Nanofiltration Membrane for Water Purification, *Adv Funct Mater*. 23 (2013) 3693–3700. <https://doi.org/10.1002/adfm.201202601>.
- [4] M. Hu, B. Mi, Enabling Graphene Oxide Nanosheets as Water Separation Membranes, *Environ Sci Technol*. 47 (2013) 3715–3723. <https://doi.org/10.1021/es400571g>.
- [5] S. Bano, A. Mahmood, S.-J. Kim, K.-H. Lee, Graphene oxide modified polyamide nanofiltration membrane with improved flux and antifouling properties, *J Mater Chem A Mater*. 3 (2015) 2065–2071. <https://doi.org/10.1039/C4TA03607G>.
- [6] D. Le Blanc, Towards Integration at Last? The Sustainable Development Goals as a Network of Targets, *Sustainable Development*. 23 (2015) 176–187. <https://doi.org/10.1002/sd.1582>.
- [7] G. Liu, W. Jin, N. Xu, Graphene-based membranes, *Chem Soc Rev*. 44 (2015) 5016–5030. <https://doi.org/10.1039/C4CS00423J>.
- [8] J. Yin, G. Zhu, B. Deng, Graphene oxide (GO) enhanced polyamide (PA) thin-film nanocomposite (TFN) membrane for water purification, *Desalination*. 379 (2016) 93–101. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.11.001>.
- [9] V.B. Mohan, R. Brown, K. Jayaraman, D. Bhattacharyya, Characterisation of reduced graphene oxide: Effects of reduction variables on electrical conductivity, *Materials Science and Engineering: B*. 193 (2015) 49–60. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2014.11.002>.
- [10] H. Feng, R. Cheng, X. Zhao, X. Duan, J. Li, A low-temperature method to produce highly reduced graphene oxide, *Nat Commun*. 4 (2013) 1539. <https://doi.org/10.1038/ncomms2555>.

- [11] M. Mao, H. Xu, K.-Y. Guo, J.-W. Zhang, Q.-Q. Xia, G.-D. Zhang, L. Zhao, J.-F. Gao, L.-C. Tang, Mechanically flexible, super-hydrophobic and flame-retardant hybrid nano-silica/graphene oxide wide ribbon decorated sponges for efficient oil/water separation and fire warning response, *Compos Part A Appl Sci Manuf.* 140 (2021) 106191. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2020.106191>.
- [12] A.E. Burakov, E. V. Galunin, I. V. Burakova, A.E. Kucherova, S. Agarwal, A.G. Tkachev, V.K. Gupta, Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review, *Ecotoxicol Environ Saf.* 148 (2018) 702–712. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.11.034>.
- [13] M. Stoppa, A. Chiolerio, Wearable Electronics and Smart Textiles: A Critical Review, *Sensors.* 14 (2014) 11957–11992. <https://doi.org/10.3390/s140711957>.
- [14] Ş. Gülel, Y. Güvenilir, Using Olive Stone Powder for Biodegradation of Bio-Based Polyamide 5.6, in: *The First International Conference on “Green” Polymer Materials 2020*, MDPI, Basel Switzerland, 2020: p. 2. <https://doi.org/10.3390/CGPM2020-07214>.

CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1.1. Produção de petróleo

O petróleo é gerado a partir da deposição da matéria orgânica e sedimentos. A formação das camadas de sedimento sobre o material depositado e o tempo, criam condições ideais como bactérias, altas pressões e altas temperaturas, transformando assim essa matéria em hidrocarbonetos ao longo do tempo [1].

O petróleo tem origem nas rochas geradoras e posteriormente migra para as rochas reservatórios, ficando aprisionado nas mesmas devido às trapas, onde o petróleo é impedido que continue subindo para as camadas adjacentes. Por milhões de anos, o petróleo fica armazenado nas rochas reservatórios, até que o mesmo seja produzido [1].

No Brasil, os primeiros relatos da busca pelo petróleo aconteceram durante o século XIX. Entretanto, o Brasil teve um desenvolvimento tardio devido às suas maiores reservas estarem em campos marítimos. A Petrobras só foi criada em 1953 e teve seu monopólio instituído e mantido até o ano de 1997, ano em que foi criada a Lei do Petróleo, onde foi permitida o ingresso de empresas internacionais no setor. Atualmente, o Brasil se evidencia como um dos principais protagonistas na produção de petróleo em áreas de elevadas profundidades, sendo líder de investimentos nesta área. Devido a isso, a Petrobras se tornou a maior operadora no mundo de equipamentos submarinos em lâminas d'água ultraprofundas [2].

Os Estados Unidos, é o maior produtor de petróleo no mundo atualmente, seguido da Arábia Saudita e da Rússia, respectivamente. Em 2021 o Brasil foi considerado o 9º país na produção mundial de petróleo, com uma produção média de 3 milhões de barris/dia. A partir do ano de 2016, o Brasil passou a liderar a produção nas Américas central e do sul. Embora na Venezuela estejam presentes as mais volumosas reservas de petróleo provadas do mundo, o cenário político no país tem afetado a produção, onde no ano de 2020 o país teve uma queda na produção de 41,2% [3].

Com o surgimento da pandemia do COVID-19, o mercado global de petróleo e gás enfrentou uma recessão global ocasionando uma queda severa nos preços. Com isso, impulsionou a onda global de descarbonização e a aceleração da transição energética. Entretanto, os recursos na indústria mundial de petróleo e gás ainda são muito abundantes,

com grande potencial de desenvolvimento. De modo que, a posição do petróleo e do gás na matriz energética mundial ainda é difícil de ser substituída em um curto período de tempo [4].

1.2. Água Produzida

Em reservatórios de petróleo e gás, normalmente é encontrada água aprisionada nas formações rochosas subterrâneas, essa água está naturalmente presente na formação geológica e a mesma pode ser chamada de água de formação ou água conata. Além disso, na exploração do petróleo, a injeção de água é um dos métodos para recuperação de petróleo em reservatórios maduros. Com isso, em algumas situações, a água produzida é constituída da água de formação e/ou da água injetada, que são removidas dos poços ao longo da produção de petróleo [5].

O resíduo que é gerado em maior volume na atividade de extração de petróleo é a água produzida, que na maioria das vezes está associada ao petróleo produzido. A água produzida é constituída, em sua maior parte, da água de formação, onde a mesma apresenta sais, metais pesados, hidrocarbonetos, entre outras características físico-químicas que vão variar de acordo com a formação geológica e a localização geográfica do reservatório, e que são bem diferentes das características apresentadas na água do mar ou de rios [6].

As águas provenientes das regiões produtoras de petróleo apresentam sais, gases dissolvidos, microrganismos (bactérias, algas, fungos e outros), além de compostos residuais da extração e sólidos da produção (siltes, argilas e outros). As quantidades de sais dissolvidos presentes nessas águas são variáveis, em média, três vezes maiores aos presentes nas águas dos oceanos. Com o aumento da profundidade do poço suas concentrações também aumentam. Apresentam também magnésio e cálcio, quantidades elevadas de sulfetos de bário e de teores de estrôncio e bicarbonato. Já em relação ao pH da água produzida, geralmente, é menor que 7 [1].

Segundo os dados coletados pela ANP no ano de 2023, o volume de água produzida somente no mês de junho de 2023 em campos *onshore* foi cerca de 1,5 milhões de barris por dia, enquanto a produção de óleo foi de aproximadamente 79,8 mil barris por dia. Já nos campos *offshore*, o volume de água produzida foi cerca de 1,5 milhões de barris por dia, e o de petróleo foi de aproximadamente 3,3 milhões de barris por dia [7].

No estado do Rio Grande do Norte (RN), segundo dados coletados pela ANP, o volume de água produzida somente no mês de junho de 2023 foi de aproximadamente

926,5 mil barris por dia, enquanto a produção de petróleo para esse mesmo período foi cerca de 32,8 mil barris por dia [7].

Com isso, é essencial que haja um processamento primário eficiente, o qual tem a finalidade de separar o petróleo, o gás e a água que são produzidos através dos poços. Posteriormente, é necessário um gerenciamento adequado para a água produzida. Nesta etapa de gerenciamento exige um tratamento e um descarte adequados para a água produzida, pois os contaminantes presentes em sua composição são prejudiciais para o meio ambiente, e a destinação incorreta desse resíduo, pode trazer vários prejuízos a natureza de forma significativa [8].

1.2.1. Composição da Água Produzida

A composição da água produzida varia de reservatório para reservatório, no entanto, os elementos em geral são compostos por várias categorias. Estas categorias englobam compostos orgânicos, como óleos solúveis e emulsificados, bem como óleos insolúveis; compostos inorgânicos, incluindo sais e metais; sólidos totais dissolvidos; presença de bactérias; gases dissolvidos, tais como oxigênio e dióxido de carbono, como também o sulfeto de hidrogênio. Em alguns casos, há a possibilidade de apresentar também materiais radioativos resultante do contato com as formações rochosas do reservatório [9].

A salinidade, a dureza e o teor de óleos e graxas são os parâmetros mais relevantes para caracterização da água produzida. Porém, o parâmetro mais indesejado, em relação ao descarte da mesma é o elevado teor de óleos e graxas [10].

Nas etapas do processo de exploração do petróleo, a água produzida pode ser tratada e reutilizada de diversas maneiras. Porém, além dos compostos naturais presentes na água, alguns elementos químicos são acrescentados durante as operações, onde esses elementos químicos são chamados de aditivos. Os principais aditivos que são utilizados durante as operações são os inibidores de corrosão, inibidores de incrustação, desemulsificantes, biocidas, inibidores de parafinas e asfaltenos, aditivos para tratamento da água produzida (coagulantes e floculantes), e por fim, antiespumantes [8].

No geral, os principais contaminantes da água produzida são os sais, óleos e graxas, BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno), HPAs (hidrocarbonetos poliaromáticos), ácidos orgânicos, fenóis, metais pesados, compostos radioativos e aditivos químicos que foram utilizados durante a extração do petróleo [5]. Com isso, o

tratamento da água produzida se faz necessário para promover a remoção ou a diminuição da maioria destes compostos.

1.2.2. Descarte e Reuso da Água Produzida

O gerenciamento do descarte da água produzida (AP) é um dos grandes problemas da indústria petrolífera, pois a mesma apresenta uma grande quantidade de constituintes que podem gerar impactos prejudiciais ao meio ambiente. Porém, devido ao grande volume produzido desse efluente, as indústrias são obrigadas a procurar e diversificar várias opções de destinação. As destinações mais utilizadas, atualmente, pela indústria de petróleo são o descarte do efluente e a injeção da mesma em poços para aumentar a recuperação em reservatórios maduros [8].

Os destinos da água produzida são determinados de acordo com sua composição química, uma vez que essa composição pode apresentar problemas e desafios técnicos para o seu tratamento [11]. Dessa forma, é essencial garantir que a água seja direcionada para uma destinação final com a atenção necessária para evitar quaisquer efeitos sobre o meio ambiente, tanto em relação à quantidade a ser descartada quanto à composição desse líquido. Além disso, é importante lembrar que, para cada destino da água produzida, é necessário realizar um tratamento preliminar. Esse processo tem como objetivo satisfazer os padrões estabelecidos pelas regulamentações específicas. Os parâmetros mais importantes a serem considerados nas análises da água produzida são a salinidade, o teor de óleos e graxas (TOG), a presença de bactérias redutoras de sulfato (BRS) e os sólidos totais dissolvidos (STD) [9]. O TOG e a salinidade são os parâmetros mais cruciais para a indicação do tratamento correto e do local onde a água será descartada [9].

Em relação ao descarte, o mesmo só poderá ser realizado se estiver de acordo com a legislação. No caso de plataformas *offshore* no Brasil, o descarte deve atender à Resolução Conama nº 393. O valor permitido de TOG, que é o principal parâmetro monitorado, é de 29 mg/L, para a média mensal, e 42 mg/L, para o valor máximo diário. Para determinação do TOG, o CONAMA requer que a análise seja feita através do método gravimétrico [12].

A injeção de água nos reservatórios de petróleo tem como objetivo principal compensar a queda da pressão do reservatório, que por sua vez resulta em um aumento na quantidade de petróleo recuperado. Esta aplicação é altamente indicada para a água produzida, pois permite a eliminação total ou parcial do efluente gerado. Além disso, essa abordagem transforma essa água produzida em uma matéria-prima para o processo, que

resulta em benefícios tanto econômicos quanto ambientais. Em resumo, esta técnica não apenas otimiza a eficiência produtiva, mas também contribui para a sustentabilidade ao minimizar desperdícios e impactos ambientais [13].

1.2.3. Impactos e Legislação Ambiental

Devido à toxicidade dos constituintes e a quantidade de compostos orgânicos, a água produzida tem a capacidade de gerar grandes impactos ao meio ambiente e aos seres vivos, caso a mesma seja rejeitada sem o tratamento e sem o local apropriado [14].

Em relação ao meio ambiente, o descarte incorreto da água produzida poderá acarretar na contaminação de mares, rios, aquíferos e do solo, além disso, traz malefícios para a fauna e a flora [14].

Segundo o Artigo 1º da Resolução CONAMA Nº 001/1986, considera-se impacto ambiental toda alteração nas características biológicas, químicas e físicas do meio ambiente. Sendo essas alterações ocasionadas por diversas fontes ou formas de energia, resultante de ações humanas, que podem gerar consequências, sejam elas diretas ou indiretas, nos seguintes aspectos: I – Na saúde, segurança e bem-estar da humanidade; II – Nas atividades econômicas e sociais; III – Na biota; IV – Nas condições sanitárias e estéticas do ambiente; e V – Na qualidade dos recursos naturais [15].

Segundo a Resolução CONAMA 430 (2011), que apresenta valores para o descarte de efluentes com o pH entre 5 e 9 e os níveis de sólidos suspensos devem apresentar uma eficiência mínima de remoção de 20%, após o tratamento do efluente, com um valor máximo de até 130 mg/L. E por fim, a quantidade de óleos e graxas que são cobrados pelo Conama é de no máximo 20 mg/L para óleo mineral [16].

Já em relação aos seres humanos, a interação com a água produzida pode ocasionar várias doenças dermatológicas. Se ocorrer a ingestão, pode provocar intoxicação grave. Em animais ocorrem os mesmos efeitos, porém a ingestão dessa água, que é o que acontece frequentemente com os animais, na maioria dos casos provoca a morte dos mesmos. Nas aves, além das questões já mencionadas, existe a possibilidade de ocorrer a deposição de sais em suas penas, o que pode resultar na incapacidade de voarem [9].

Os efeitos causados pelo petróleo e seus derivados são diversificados, podendo resultar no acúmulo nos solos e sedimentos, na contaminação de animais, plantas, corpos d'água e, principalmente, das pessoas. Nas regiões litorâneas, a dimensão desse tipo de impacto ambiental pode resultar na contaminação das praias, principalmente, dos bancos

de areia expostos durante a maré baixa e do ecossistema de manguezais. Quanto aos danos causados à vida aquática e terrestre ao longo do litoral brasileiro, são atingidos principalmente, os cágados, as tartarugas marinhas, os mamíferos marinhos, os peixes e as aves [14].

Quando ocorre o contato do óleo com a vegetação e com os animais, os mesmos são impedidos de realizarem as trocas fundamentais com o meio ambiente, como alimentação, respiração e fotossíntese. Isso pode resultar na morte desses seres. A intoxicação ocorre através do contato com o petróleo constituído, principalmente, pelos aromáticos, sendo os mais perigosos, o benzeno, o tolueno e o xileno [17].

1.2.4. Métodos de Tratamento da Água Produzida

Atualmente, existem três destinos mais comuns para a água produzida após o tratamento, que são eles: o descarte, a reutilização e a injeção. Com isso, para que a água produzida seja destinada, a mesma necessita atingir os valores mínimos de contaminantes que são exigidos pelos órgãos regulamentadores, assim, o tratamento da água produzida é essencial [14].

Os objetivos do tratamento da água produzida são, principalmente, a remoção do óleo de forma dispersa, dos compostos orgânicos solúveis, dos sólidos suspensos, dos gases dissolvidos, a dessalinização, a remoção de algas e bactérias e a minimização da dureza da água [17].

No tratamento da água emulsionada, as principais técnicas utilizadas são o tratamento químico, físico e biológico. Na prática, estas técnicas podem ser utilizadas de forma combinada, buscando a obtenção de uma maior eficiência na remoção dos contaminantes presentes nas águas produzidas [1]. Dentre os métodos convencionais de tratamento que são mais utilizados estão: os separadores gravitacionais, a flotação, a adsorção, a centrifugação, os sistemas de filtração e ultrafiltração, separação por membranas, os hidrociclones, entre outros métodos [18,19].

O método a ser utilizado no tratamento e na destinação vão depender de várias condições, como: o local da base de produção, viabilidade técnica e econômica, legislação, disponibilidade de equipamentos e infraestrutura. Posteriormente ao tratamento, a água produzida necessita apresentar seus constituintes em conformidade com os valores cobrados pela legislação do local que será destinada [17].

A utilização do grafeno tem se destacado como um método promissor aplicado para o tratamento de água produzida devido às suas propriedades excepcionais, incluindo alta

condutividade elétrica e térmica, resistência mecânica surpreendente e uma grande área superficial [20]. O grafeno apresenta um grande potencial para melhorar a eficiência e a eficácia do tratamento de água produzida, contribuindo para a preservação dos recursos hídricos e a mitigação dos impactos ambientais associados à indústria de petróleo e gás [21].

1.3. Derramamento de petróleo

As atividades que envolvem tanto a exploração quanto a produção de petróleo, bem como outras atividades econômicas dependentes de recursos naturais, têm potencial para gerar diversos impactos ambientais. Nos processos de exploração, que começam com a perfuração e se estendem até a produção do mesmo, é inevitável que ocorram algumas alterações no meio ambiente. Com isso, as empresas do setor de energia estão cada vez mais comprometidas em minimizarem seus impactos ambientais por meio de práticas mais limpas, da redução na emissão de gases e através investimentos em tecnologias sustentáveis. No entanto, mesmo com todos esses esforços, é difícil eliminar completamente as alterações no meio ambiente associadas à produção de hidrocarbonetos [22].

Os óleos procedentes das descargas de navios, da poluição atmosférica e de óleo lubrificante rejeitado em águas fluviais são responsáveis por grande parte desse óleo que atinge os mares, contudo estes são considerados ocorrências de menor impacto ao meio ambiente. Porém, são os derramamentos originados de dutos, plataformas e navios que apresentam maior impacto ambiental, e com isso, recebem uma maior atenção para seu combate, pois seus efeitos ao ambiente marinho são catastróficos [23].

Os impactos de um derramamento de óleo serão determinados por variáveis como: a quantidade de óleo derramado, suas propriedades físicas, químicas e toxicológicas, os cenários ambientais do local (incluindo temperatura, direção do vento e padrões de correntes), bem como a topografia do oceano e o contorno da linha costeira [24]. Desastres com óleo bruto na escala do acontecimento do Golfo do México em 2010, no qual foram derramados no oceano cerca de 450 mil toneladas de petróleo, são raros. Um acidente dessa natureza tem potencial de gerar efeitos ao meio ambiente que perduram ao longo de várias gerações. É importante reconhecer que não há operações ligadas ao petróleo que sejam completamente imunes a acidentes. Portanto, incidentes semelhantes ao que ocorreu no Golfo do México têm a possibilidade de se repetirem em qualquer

região do planeta, incluindo o território brasileiro, que após a descoberta das reservas do pré-sal, as atividades de exploração de petróleo se intensificaram [25].

No mês de agosto do ano de 2019, ocorreu um dos maiores incidentes causado por derramamento de petróleo no Brasil, envolvendo cerca de 5 mil toneladas de petróleo, se espalhando por 4 mil quilômetros de litoral, atingindo 1.009 praias de 11 estados brasileiros, sendo eles: Maranhão, Ceará, Piauí, Rio Grande do Norte, Paraíba, Sergipe, Bahia, Alagoas, Pernambuco, Espírito Santo e Rio de Janeiro. Esse acidente foi uma das maiores contaminações em termos de extensão territorial no mundo. No mês de março do ano de 2020, ainda foram encontrados vestígios de petróleo em 135 localidades. O contato com o petróleo pode causar danos à saúde humana, degradação ambiental e problemas socioeconômicos a diversos grupos sociais [26].

Em janeiro de 2022, foi publicado o decreto N° 10.950 que dispõe o Plano Nacional de Contingência de Derramamentos de Óleo para o Brasil, onde determina disposições gerais e inclui estrutura organizacional e responsabilidades para respostas a derramamentos. O principal objetivo desse plano é definir uma estrutura cooperativa com o intuito de diminuir o tempo de resposta para acidentes que possam causar impactos ao meio ambiente consideráveis. Com isso, foi criado um grupo com representações do IBAMA, da ANP e da Marinha do Brasil para avaliar e monitorar acidentes que possuam relevância nacional, para que possa ser acionado o plano [27].

1.3.1. Derramamento de petróleo no RN

A região litorânea do Rio Grande do Norte (RN) tem cerca de 400 quilômetros de extensão e não difere do panorama de todo o país. O mercado pesqueiro do estado apresenta uma concentração significativa na produção e comercialização do camarão, tornando-o um dos estados líderes nesse setor. Lagosta capturada por mergulho, pesca com anzol, ostreicultura, mariscagem e maricultura, são outras atividades realizadas no Estado. Entre as principais ameaças e riscos socioambientais enfrentados pela costa brasileira, destacam-se as navegações marítimas e as atividades de exploração e produção de petróleo ao longo do litoral, colocando em perigo as atividades de pesca, o cultivo de algas e o turismo nas praias [28]. No desastre ocorrido no ano de 2019, no RN os resíduos de petróleo se espalharam e atingiram 43 localidades em 14 municípios do litoral do estado [26].

Nas localidades atingidas pelo óleo, foram recolhidas cerca de 34 toneladas do mesmo nas praias do estado, onde todo esse resíduo teve como destinação final a empresa

Cimentos Mizu no interior do estado. Também foram encontrados 15 animais atingidos pelo petróleo, sendo eles 14 tartarugas e uma ave foram resgatadas, onde somente cinco desses animais sobreviveram, foram recuperados e devolvidos à natureza [26].

Embora as manchas de petróleo tenham desaparecido do litoral do Rio Grande do Norte no final do ano de 2019, algumas pelotas voltaram a aparecer no litoral sul entre junho e julho de 2020. Em setembro de 2022, novas manchas de óleo apareceram na região do litoral sul do estado do Rio Grande do Norte. De acordo com a ANP, essas novas manchas não tiveram ligação com o derramamento do ano de 2019 e sim com o novo incidente ocorrido devido ao descarte incorreto de água oleosa ao mar proveniente de lavagem de tanques de um navio petroleiro em alto mar [3].

1.5. Grafeno

O grafeno tem mostrado um grande destaque nos últimos anos em função do seu potencial uso em várias áreas da tecnologia. E o que evidencia isso é a quantidade de trabalhos publicados sobre essa partícula, suas propriedades, suas características e possibilidades de aplicações.

A separação, caracterização e identificação desse tipo de material aconteceu pela primeira vez no ano de 2004, pelos pesquisadores da Universidade de Manchester, A. Geim e K. Novoselov, o que, no ano de 2010, resultou o prêmio Nobel de física [29] e o mesmo tem chamado bastante atenção nos últimos anos devido a suas notáveis propriedades mecânicas, elétricas e térmicas [20].

A estrutura do grafeno é constituída principalmente por átomos de carbono dispostos numa rede de estrutura hexagonal com uma única camada, apresenta uma estrutura semelhante a um favo de mel, além disso, é um nanomaterial bidimensional com espessura monoatômica [29] como mostrado na **Figura 1**.

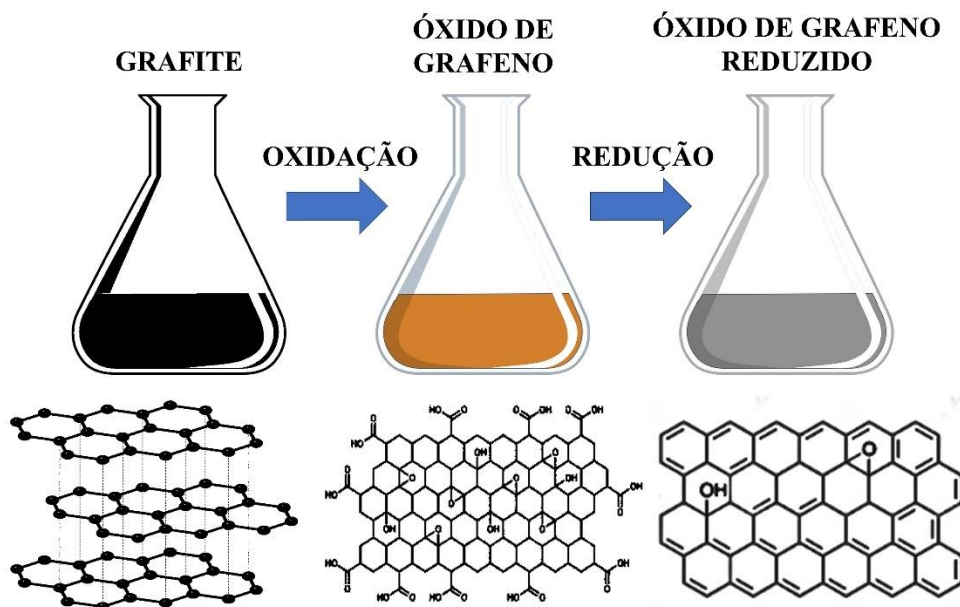


Figura 1. Ilustração da estrutura do grafite, do óxido de grafeno e do óxido de grafeno reduzido.

Fonte: Autor.

O grafeno e seus derivados são compostos que têm sido utilizados como adsorventes. Os mesmos apresentam uma característica bastante atrativa que é a capacidade de se combinar com variados polímeros para a obtenção de adsorventes mais exclusivos [30].

O grafeno tem sido bastante estudado e utilizado devido a suas propriedades superlativas. O mesmo pode ser classificado como o material mais fino, um bom condutor térmico, com alta mobilidade elétrica, leve, transparente e flexível, além disso, apresenta uma resistência mecânica significativa, caracterizando uma rigidez e uma capacidade de deformação elástica consideráveis [31].

Associado a essas diversas propriedades notáveis, o grafeno também desempenha outra atividade muito importante que é a de barreira à permeabilidade de líquidos e gases, sendo amplamente utilizado na dessalinização da água e em processos de filtração de diversos elementos [21].

Os interesses que giram em torno desse tipo de material são devidos às suas propriedades citadas anteriormente, o que torna esse material relevante para fabricação de dispositivos eletrônicos, ópticos e até mesmo na fabricação de nanocompósitos à base de grafeno. Entretanto, a sua aplicação em grande escala vai depender dos métodos para

obtenção do mesmo e da sua transferência para diferentes tipos de substratos de forma controlada e eficiente [20].

2. ESTADO DA ARTE

Neste tópico, serão abordados os trabalhos que serviram como base para o desenvolvimento desta pesquisa. Muitos estudos vêm sendo realizados com o objetivo de desenvolver novas tecnologias e novas formas de tratamento para remoção de óleo e sais presentes na água produzida da indústria de petróleo.

Arenas et al., 2019, desenvolveram uma metodologia para a fabricação de membranas à base de óxido de grafeno reduzido para a dessalinização da água produzida gerada em um campo de petróleo colombiano [32]. Eles utilizaram o método para a fabricação de membranas através da redução termoquímica camada por camada de óxido de grafeno em um suporte de papel de poliuretano. Foi realizada separação a vácuo, com auxílio da membrana desenvolvida, da água produzida com o objetivo de remover o sódio e o magnésio presentes na mesma. Após a separação foi avaliada a concentração e a porcentagem de remoção de cada a partir das curvas de calibração através da análise de Espectroscopia de Absorção Atômica, onde foram obtidos os resultados de 27,38% para remoção de sódio e 47,44% para magnésio. Com isso, concluíram que as membranas de óxido de grafeno reduzido são muito eficientes para purificação de água.

Alammar et al., 2020, produziram membranas nanocompósitas de polibenzimidazol (PBI), óxido de grafeno (GO) e GO reduzido (rGO) com e sem revestimento de polidopamina (PDA) pelo método de revestimento de lâmina comum e a técnica de inversão de fase, com o objetivo de tratar água produzida proveniente da indústria de petróleo e gás [33]. As membranas PBI, PBI/GO e PBI/rGO foram fabricadas por inversão de fase úmida, onde as soluções de dope foram fundidas em um suporte não tecido de polipropileno usando uma máquina de fundição com uma altura de entrada de 250 μm e o filme tamanho A4. Para as filtrações eles utilizaram um sistema de fluxo cruzado, composto por célula de membrana com área de 52,8 cm^2 , válvula de alívio, bomba de alta pressão com vazão constante em 3 L h⁻¹ e bomba de engrenagem de recirculação com vazão constante em 100 L h⁻¹. Por fim, eles concluíram que com a introdução de apenas 0,5–1,5% em peso de GO na matriz polimérica resultou em um melhor desempenho da membrana. A permeabilidade aumentou cerca de 17%, atingindo

um valor máximo de $91 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$, enquanto a eficiência de remoção de óleo aumentou de 80% para 100%, em comparação com a membrana de PBI original.

Almarzooqi et al., 2021, analisaram o desempenho e a estabilidade de membranas com óxido de grafeno adicionado a suportes de poliétersulfona para dessalinização e separação de água produzida simulada, reticuladas via Zn^{2+} por imersão das membranas em uma solução de ZnCl_2 para aumentar a estabilidade durante a pervaporação [34]. Sem reticulação, o GO começou a descamar do substrato enquanto o GO reticulado permaneceu intacto. A água produzida simulada que foi utilizada é constituída por água salobra de alta salinidade contaminada com fenol, cresol, ácido naftênico e um emulsão óleo em água, que são contaminantes encontrados nas águas produzidas resultantes do processo de extração de óleo por drenagem gravitacional assistida por vapor. Para realização dos experimentos eles utilizaram um módulo de célula de teste personalizado feito em aço inoxidável, que foi operado com três diferentes membranas de carga GO para analisar o fluxo de permeação e rejeição de soluto. Através das análises eles chegaram aos resultados de fluxo de água de até $47,8 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ para soluções de NaCl para membranas operadas a $60 \text{ }^\circ\text{C}$, podendo dessalinizar a água com 99,9% de rejeição do sal e mais de 56% dos componentes orgânicos solúveis.

Referências Bibliográficas

- [1] J.E. Thomas, Fundamentos de engenharia de petróleo, 2nd ed., Interciência, Rio de Janeiro, 2004.
- [2] J.D. de O.A. Machado, R.A. de Carvalho, Exploração de Petróleo no Brasil e Estados Unidos: história e relevância / Oil Exploration in Brazil and the United States: history and relevance, *Journal of Development*. 7 (2021) 52499–52515. <https://doi.org/https://doi.org/10.34117/bjdv.v7i5.30394>.
- [3] G.N. e B.-A. Agência Nacional de Petróleo, Dados de produção por poços, 2022. <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/dados-abertos/producao-de-petroleo-e-gas-natural-por-poco>.
- [4] Z. WANG, Z. FAN, X. ZHANG, B. LIU, X. CHEN, Status, trends and enlightenment of global oil and gas development in 2021, *Petroleum Exploration and Development*. 49 (2022) 1210–1228. [https://doi.org/10.1016/S1876-3804\(22\)60344-6](https://doi.org/10.1016/S1876-3804(22)60344-6).
- [5] S. Jiménez, M.M. Micó, M. Arnaldos, F. Medina, S. Contreras, State of the art of produced water treatment, *Chemosphere*. 192 (2018) 186–208. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.10.139>.
- [6] K.S.L. de Figueredo, C.A. Martínez-Huitle, A.B.R. Teixeira, A.L.S. de Pinho, C.A. Vivacqua, D.R. da Silva, Study of produced water using hydrochemistry and multivariate statistics in different production zones of mature fields in the Potiguar Basin – Brazil, *J Pet Sci Eng*. 116 (2014) 109–114. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2013.10.018>.
- [7] ANP, Dados de produção por poços, 2023. <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/dados-abertos/producao-de-petroleo-e-gas-natural-por-poco>.
- [8] A. Fakhru'l-Razi, A. Pendashteh, L.C. Abdullah, D.R.A. Biak, S.S. Madaeni, Z.Z. Abidin, Review of technologies for oil and gas produced water treatment, *J Hazard Mater*. 170 (2009) 530–551. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.044>.
- [9] Victor Menezes Vieira, Modelo de Avaliação do Gerenciamento da Água Produzida em Operações de Produção de Petróleo e Gás Natural em Bacias Terrestres Brasileiras, Instituto de Geociências; Universidade Federal da Bahia, Salvador–BA., 2016. <https://doi.org/https://repositorio.ufba.br/handle/ri/21569>.
- [10] T.S. Alomar, B.H. Hameed, M. Usman, F.A. Almomani, M.M. Ba-Abbad, M. Khraisheh, Recent advances on the treatment of oil fields produced water by adsorption and advanced oxidation processes, *Journal of Water Process Engineering*. 49 (2022) 103034. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.103034>.

- [11] P.C. de A.P. de Carvalho, Caracterização de água produzida na indústria de petróleo para fins de descarte e otimização do processo de separação óleo/água - Characterization of produced water in the oil industry for disposal and optimization of oil water separation., Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011. <https://doi.org/https://repositorio.ufrn.br/handle/123456789/15808>.
- [12] Ministério do Meio Ambiente, Diário Oficial da União, BRASIL. Resolução nº 393 de 8 de agosto 2007. Dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural, e dá outras providências., Brasília, DF, 2007.
- [13] M.S.H. Bader, Seawater versus produced water in oil-fields water injection operations, Desalination. 208 (2007) 159–168. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.05.024>.
- [14] E.T. Igunnu, G.Z. Chen, Produced water treatment technologies, International Journal of Low-Carbon Technologies. 9 (2014) 157–177. <https://doi.org/10.1093/ijlct/cts049>.
- [15] Ministério do Meio Ambiente, BRASIL. Resolução nº 001 de janeiro de 1986, Brasília, 1986.
- [16] CONAMA, BRASIL Resolução nº 430 de maio de 2011, Brasília, DF, 2011.
- [17] A.R.P. da Motta, C.P. Borges, A. Kiperstok, K.P. Esquerre, P.M. Araujo, L. da P.N. Branco, Tratamento de água produzida de petróleo para remoção de óleo por processos de separação por membranas: revisão, Engenharia Sanitaria e Ambiental. 18 (2013) 15–26. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522013000100003>.
- [18] J.A. Veil, Produced Water Management Options and Technologies, in: Produced Water, Springer New York, New York, NY, 2011: pp. 537–571. https://doi.org/10.1007/978-1-4614-0046-2_29.
- [19] K.T. Amakiri, A.R. Canon, M. Molinari, A. Angelis-Dimakis, Review of oilfield produced water treatment technologies, Chemosphere. 298 (2022) 134064. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134064>.
- [20] J.R. Potts, D.R. Dreyer, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff, Graphene-based polymer nanocomposites, Polymer (Guildf). 52 (2011) 5–25. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.11.042>.
- [21] A.K. Geim, K.S. Novoselov, The rise of graphene, Nat Mater. 6 (2007) 183–191. <https://doi.org/10.1038/nmat1849>.

- [22] S.S. da S. Martins, M.O. de Azevedo, M.P. da Silva, V.P. da Silva, PRODUÇÃO DE PETRÓLEO E IMPACTOS AMBIENTAIS: ALGUMAS CONSIDERAÇÕES, HOLOS. 6 (2015) 54. <https://doi.org/10.15628/holos.2015.2201>.
- [23] A.M. Cardoso, Sistema de informações para planejamento e resposta a incidentes de poluição marítima por derramamento de petróleo e derivados, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.
- [24] C.A.F. Lima, Exploração de petróleo no mar: plano logístico para atendimento ao combate de derramamento de óleo no mar de um campo offshore de produção da Petrobras no Estado do Espírito Santo, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.
- [25] G.M.R. de Sousa, Os limites da exploração do petróleo e a necessidade de um novo cenário energético para a promoção do desenvolvimento sustentável, Realize Editora. Anais CONE (2015). <https://doi.org/https://editorarealize.com.br/artigo/visualizar/10372>.
- [26] IBAMA, Manchas de óleo: litoral brasileiro., Brasília, DF, 2020.
- [27] Jair Messias Bolsonaro; Walter Souza Braga Netto; Bento Albuquerque; Joaquim Alvaro Pereira Leite, DECRETO Nº 10.950, DE 27 DE JANEIRO DE 2022, Brasília, 2022. http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2019-2022/2022/Decreto/D10950.htm#art28 (accessed September 27, 2023).
- [28] S. Herculano, Conflitos ambientais e territoriais: pesca e petróleo no litoral fluminense, Nature and Conservation. 5 (2012) 39–52. <https://doi.org/10.6008/ESS1983-8344.2012.001.0004>.
- [29] H. Mehl, C.F. Matos, E.G.C. Neiva, S.H. Domingues, A.J.G. Zarbin, The effect of variation of reactional parameters in the preparation of graphene by oxidation and reduction of graphite, Quim Nova. 37 (2014). <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140252>.
- [30] X.-S. Li, L.-D. Xu, Y.-B. Shan, B.-F. Yuan, Y.-Q. Feng, Preparation of magnetic poly(diethyl vinylphosphonate-co-ethylene glycol dimethacrylate) for the determination of chlorophenols in water samples, J Chromatogr A. 1265 (2012) 24–30. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.09.083>.
- [31] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A.A. Firsov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, Science (1979). 306 (2004) 666–669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>.

- [32] B. Arenas, N. Gutiérrez, R. Cabanzo, E. Mejía, A methodology for synthesis of reduced graphene oxide membranes for desalination of produced water, *J Phys Conf Ser.* 1159 (2019) 012005. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1159/1/012005>.
- [33] A. Alammar, S.-H. Park, C.J. Williams, B. Derby, G. Szekely, Oil-in-water separation with graphene-based nanocomposite membranes for produced water treatment, *J Memb Sci.* 603 (2020) 118007. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118007>.
- [34] K. Almarzooqi, M. Ashrafi, T. Kanthan, A. Elkamel, M.A. Pope, Graphene Oxide Membranes for High Salinity, Produced Water Separation by Pervaporation, *Membranes (Basel)*. 11 (2021) 475. <https://doi.org/10.3390/membranes11070475>.

CAPÍTULO 3

SEPARAÇÃO EFICIENTE DE ÁGUA DO MAR E ÓLEO USANDO TECIDO DE POLIAMIDA REVESTIDO COM ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO

PAPER 1 - Efficient Seawater-Oil Separation Using Polyamide Fabric Coated with Reduced Graphene Oxide

Resumo

A separação eficiente de água do mar e óleo é crucial em várias indústrias, incluindo petroquímica, alimentícia e tratamento de água. Na indústria de petróleo, acidentes envolvendo vazamentos de óleo provenientes de navios aliviadores, ou até mesmo de um *blowout* em uma plataforma estão sujeitos a acontecerem durante toda a fase de exploração do petróleo. Este estudo investigou o uso de tecido de poliamida revestido com grafeno oxidado (GO), reduzido (RGO) e fluoropolímero (FC) como um material promissor para essa separação. O GO e RGO são formas modificadas de grafeno, e o FC possui propriedades de superfície físico-químicas atrativas para essa aplicação, tornando-os candidatos ideais para a fabricação de um novo material combinado. O tecido de poliamida foi escolhido como substrato devido à sua resistência mecânica e facilidade de processamento. O revestimento com RGO foi realizado usando um processo semicontínuo de alta pressão/alta temperatura, revestimento por pulverização e posteriormente, polimerização por infravermelho. O óxido de grafeno foi sintetizado e reduzido *in situ* para obter o RGO. Os testes de separação foram conduzidos utilizando métodos simples e a vácuo, com o tecido de poliamida revestido atuando como uma barreira entre a água do mar e o óleo. Os resultados mostraram ângulos de contato entre 94,9° e 151,4°, permeabilidade ao vapor de água inferior a 10,4 mg/cm²h, taxas de remoção de óleo de 70,7% a 99,1% e capacidade de absorção de 36% a 118%. Em suma, este estudo demonstrou que o tecido de poliamida revestido é altamente eficiente na separação de água do mar e óleo. Essa abordagem oferece uma solução promissora para os desafios enfrentados pelas indústrias que lidam com a separação de líquidos imiscíveis, contribuindo para a preservação ambiental e o desenvolvimento de processos mais sustentáveis.

Palavras-chave: Óxido de grafeno reduzido; Fibra de poliamida; Derramamento de óleo; Separação óleo/água.

1. INTRODUÇÃO

A crescente preocupação com o meio ambiente e a busca por soluções sustentáveis têm impulsionado a pesquisa em diversas áreas, incluindo a separação eficiente de água e óleo [1]. A contaminação por óleo em corpos d'água representa uma ameaça significativa para os ecossistemas aquáticos e a saúde humana [2]. Nesse contexto, o desenvolvimento de materiais inovadores e ecologicamente responsáveis tem se mostrado fundamental para enfrentar esse desafio.

Os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), estabelecidos pelas Nações Unidas, fornecem diretrizes claras para abordar questões ambientais e sociais urgentes. Especificamente, o ODS 6 (Água Potável e Saneamento) e o ODS 14 (Vida na Água) destacam a importância de preservar e proteger nossos recursos hídricos, bem como mitigar os efeitos da poluição, incluindo a contaminação por óleo [3].

A versatilidade do óxido de grafeno reduzido, derivado do grafeno, tem sido amplamente reconhecida e explorada em diversas áreas de pesquisa e aplicações tecnológicas [4,5]. Sua estrutura única e propriedades excepcionais o tornam um material extremamente versátil e multifuncional. Óxido de grafeno reduzido (RGO) possui propriedades excepcionais, como alta condutividade elétrica [6], estabilidade química [7] e hidrofobicidade [8]. O RGO possui uma área de superfície excepcionalmente grande, o que lhe confere uma alta capacidade de adsorção. Isso o torna um material promissor para aplicações de separação [9], propriedades elétricas [10], supercapacitores [11], dispositivos eletrônicos flexíveis [12], e antibacteriana [13].

Nesse contexto, diversos tecidos têxteis, como algodão [14], seda [15] e poliéster [16], têm sido revestidos como uma abordagem promissora e sustentável para múltiplas aplicações técnicas. Esses tecidos oferecem várias vantagens, como baixo custo, fácil disponibilidade e capacidade de reutilização. Além disso, o uso de materiais têxteis pode reduzir a necessidade de métodos convencionais de tratamento químico, que são frequentemente dispendiosos e geram resíduos adicionais.

A criação do tecido de poliamida (Bio Amni®) está alinhada com a tendência global de uma demanda crescente e movimentação no mercado por produtos têxteis mais sustentáveis. Esse tecido é uma resposta à necessidade de reduzir o impacto ambiental associado à produção de têxteis, oferecendo uma solução viável e ecologicamente consciente para a indústria da moda e outros setores relacionados. A utilização da poliamida 5.6 no tecido Bio Amni® traz benefícios significativos em termos de

sustentabilidade. A poliamida 5.6 é produzida parcialmente a partir de fontes renováveis, o que reduz a dependência de recursos não renováveis e contribui para a preservação dos ecossistemas. Essa abordagem busca minimizar o impacto negativo da produção têxtil no meio ambiente, promovendo uma cadeia de suprimentos mais sustentável [17].

Além disso, o tecido Bio Amni® demonstra um compromisso com a qualidade e desempenho. Ele foi desenvolvido com a utilização de tecnologias avançadas para garantir sua durabilidade, resistência e conforto. Combinando aspectos de inovação e sustentabilidade, o Bio Amni® oferece uma opção viável para os consumidores que desejam adquirir produtos têxteis de alta qualidade, ao mesmo tempo em que se preocupam com a preservação do meio ambiente. Portanto, os experimentos realizados neste trabalho utilizaram o tecido Bio Amni® como uma solução sustentável, alinhada com as demandas do mercado por produtos têxteis ecologicamente corretos [17].

Este trabalho tem como objetivo apresentar os avanços na utilização do tecido Bio Amni® (poliamida 5.6 - 5.6 PA) revestido com óxido de grafeno reduzido como um meio eficiente e sustentável para a separação de água do mar e óleo. O revestimento de tecidos de poliamida com RGO confere-lhes a capacidade de adsorver seletivamente óleo, enquanto a água do mar é retida e separada eficientemente. Além disso, busca-se analisar a relevância desses avanços em relação aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável, em particular, o ODS 6 e o ODS 14. A pesquisa apresentada aqui oferece *insights* valiosos sobre o potencial desses materiais inovadores na preservação de nossos recursos hídricos e na mitigação dos impactos da poluição por óleo, contribuindo assim para um futuro mais sustentável e ecologicamente consciente.

2. MATERIAIS E METÓDOS

Nesta seção, serão apresentados os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento desta pesquisa, descrevendo os materiais, processos e equipamentos empregados na fabricação do nanocompósito à base de tecido de poliamida com óxido de grafeno reduzido e funcionalizado com fluoropolímero. Os seguintes materiais foram utilizados neste trabalho: tecido de poliamida, óxido de grafeno, fluoropolímero, hidrossulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), água destilada, hidróxido de sódio (NaOH), detergente não iônico, óleo de motor e água do mar.

2.1. Tecido de poliamida

Neste capítulo, todos os experimentos foram conduzidos utilizando o tecido Bio Amni® (poliamida 5.6 - 5.6 PA), adquirido da empresa Rhodia, cujas propriedades são mostradas na **Tabela 1**. O Bio Amni® é um tecido que oferece uma alternativa sustentável em relação à origem dos recursos utilizados na produção dos fios têxteis que compõem o tecido de poliamida. Sua fabricação é resultado de uma combinação perfeita entre inovação e tecnologia, resultando em uma poliamida 5.6 que é parcialmente derivada de fontes renováveis [17].

Tabela 1. Características e especificações do tecido

<i>Propriedade do tecido</i> (Bio Amni)	<i>Propriedade do fio</i> (Trama)	<i>Propriedade do fio</i> (Urdume)
Gramatura (g/m^2) = 168,1	Tipo de fibra = 100% PA	Tipo de fibra = 100% PA
Espessura (mm) = 0,28	Diâmetro (μm) = 101 ± 7	Diâmetro (μm) = 474 ± 16
Densidade (g/m^3) = 0,469	Título (Tex) = 1,1	Título (Tex) = 4,0
Fator de cobertura (%) = 93,3	Trama/cm = 71 ± 2	Urdume/cm = 21 ± 1

Fonte: Autor.

2.2. Síntese do óxido de grafeno

No processo de síntese do óxido grafeno, foram utilizados os seguintes produtos químicos sem purificação adicional: pó de grafite da marca Vonder®, nitrato de sódio da marca Dinâmica®, ácido sulfúrico P.A (H_2SO_4), permanganato de potássio (KMnO_4), peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e ácido clorídrico (HCl), todos da marca Labsynth®. O óxido de grafeno (GO) foi sintetizado utilizando o método de Hummers e Hoffmans adaptado, seguido por sonificação. O procedimento teve início num béquer, onde 1g de pó de grafite e 0,5g de nitrato de sódio foram adicionados. Em seguida, 23 mL de ácido sulfúrico P.A foram adicionados à mistura, que foi mantida sob agitação constante a 500 rpm por 1 hora. Gradualmente, 3g de KMnO_4 foram adicionados à solução acima, garantindo que a temperatura permanecesse abaixo de 20°C para evitar superaquecimento. A mistura resultante foi então agitada por 12 horas a uma temperatura controlada de 35°C . Posteriormente, a solução foi diluída adicionando-se 500 mL de água sob agitação vigorosa, visando garantir a conclusão da reação. Para assegurar a conclusão da reação, foram adicionados 5 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) à solução. Ao final, a mistura foi lavada com ácido clorídrico (HCl), seguido de água destilada, em sequência.

Para obter o óxido de grafeno, foi necessário sonificar a solução em um banho ultrassônico por 2 horas, utilizando o equipamento de ultrassom UC40/3PT da marca Sacch®.

2.3. Revestimento do tecido de poliamida com óxido de grafeno (GO) via processo semicontínuo HP/HT.

Para a realização da limpeza do tecido, utilizou-se uma solução contendo de 2g/L de detergente não iônico Goldpal NRA, fornecido pela empresa Golden Technology. Essa solução foi cuidadosamente preparada e adicionada à máquina de laboratório modelo MTP-B, fabricada pela Mathis. A máquina possui um tambor giratório projetado especificamente para esse propósito. Antes de iniciar o processo de lavagem, ajustou-se a temperatura da máquina para 60°C, uma condição ideal para garantir uma limpeza eficiente do tecido. Em seguida, programou-se a máquina para operar durante um período de 1 hora (60 minutos), tempo suficiente para garantir uma lavagem completa e minuciosa.

Depois de concluída a etapa de lavagem, o tecido passou por um enxágue para remover o detergente e, em seguida, foi colocado na estufa modelo SL-100 da Solar, com temperatura programada para 80°C, até que estivesse completamente seco. Para revestir o tecido de poliamida com óxido de grafeno (GO), foram utilizados 200mg de óxido de grafeno para cada amostra de aproximadamente 2g de tecido. Quatro amostras de tecido foram preparadas simultaneamente.

Após pesar o óxido de grafeno, o mesmo foi diluído em 125ml de água destilada e submetido a um processo de ultrassom, utilizando o equipamento fabricado pela SACCH Eletrotécnica, por um período de 15 minutos. Após o tempo necessário no ultrassom, cada solução de óxido de grafeno foi combinada com uma amostra de tecido de poliamida em cada suporte do equipamento de tingimento de alta pressão e alta temperatura HT ALT-i-b da Mathis. O equipamento foi programado para operar a uma temperatura de 95°C, durante 60 minutos.

Após a finalização do processo, as amostras de tecido foram removidas do ALT (equipamento de tingimento de alta pressão e alta temperatura), colocadas em placas Petri e levadas para uma estufa programada a uma temperatura de 80°C, por um período de 30 minutos, como mostrado na **Figura 2**.

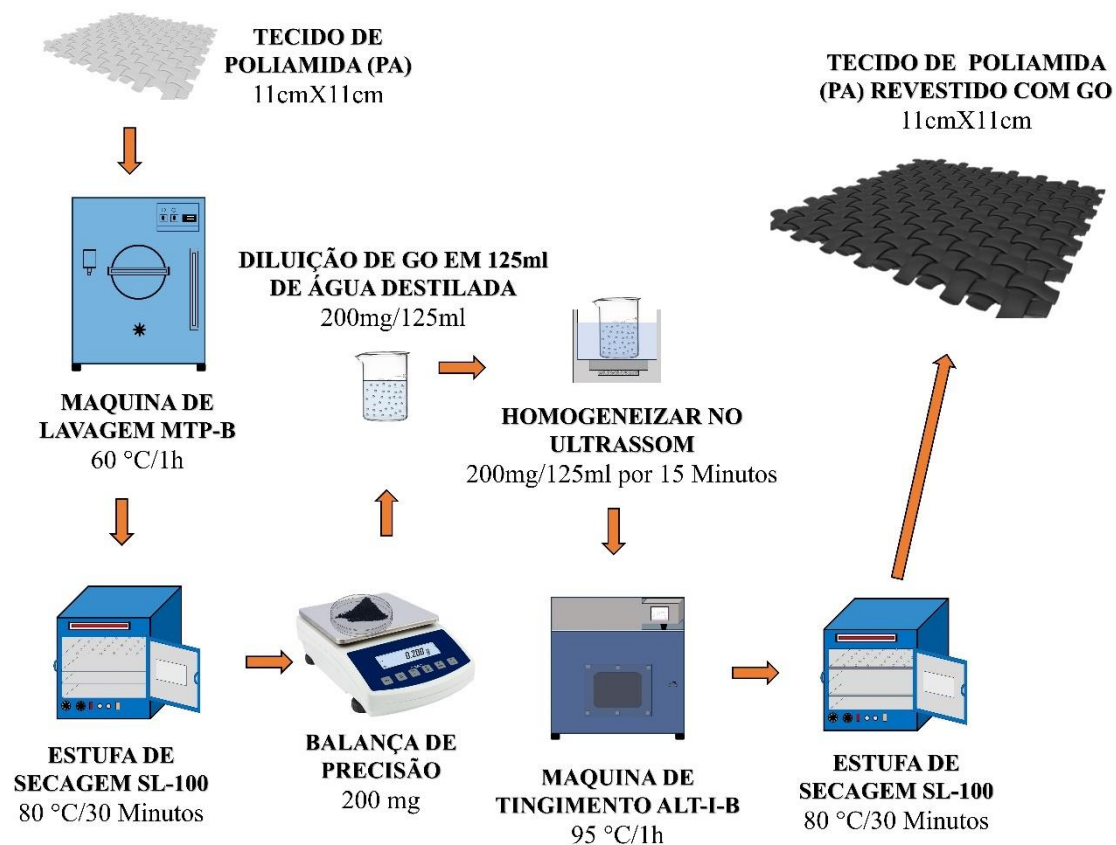


Figura 2. Ilustração do fluxo de processo de preparação e tingimento do tecido com GO.

Fonte: Autor.

2.4. Redução do óxido de grafeno *in situ* em tecido

Para a redução do óxido de grafeno no tecido de poliamida, foi utilizado o hidrossulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), onde foram pesados 507mg do mesmo e diluídos em 125ml de água destilada com a ajuda de um agitador magnético por 5 minutos. Logo após, foi medido o pH da solução com o auxílio de um pHmetro de modelo NI PHM de fabricação da Nova Instruments e o mesmo foi ajustado utilizando o hidróxido de sódio (NaOH) até o pH da solução ficar em aproximadamente 12,4. Essa solução foi utilizada para uma amostra de tecido. Com a solução pronta e o pH ajustado, a mesma foi colocada no suporte do ALT-I-B junto com uma amostra de tecido e levado para o equipamento de tingimento programado em uma temperatura de 60°C por 30 minutos para fazer a redução do óxido de grafeno *in situ*.

Finalizado o processo de redução *in situ*, o tecido foi seco na estufa a 80°C por 30 minutos. Logo após a secagem, o tecido foi lavado com água destilada para a retirada do

excesso de grafeno sobre a sua superfície e colocado novamente na estufa por mais 30 minutos, como mostrado na **Figura 3**.

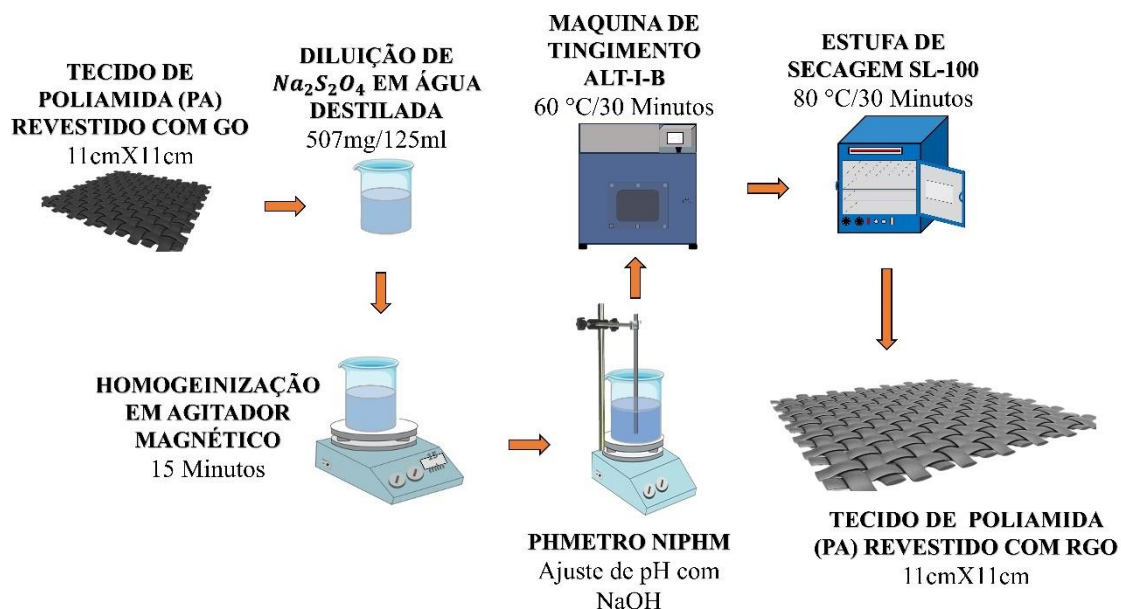


Figura 3. Ilustração do processo de redução do óxido de grafeno no tecido de poliamida.

Fonte: Autor.

2.5. Funcionalização com fluoropolímero via *spray coating* e polimerização infravermelho em tecidos

Para realizar a funcionalização com fluoropolímero das amostras de tecido de poliamida (PA), tanto do tipo PA com GO (PA+GO) quanto do tipo PA com RGO (PA+RGO), foi preparada uma solução contendo fluoropolímero e água destilada na proporção de 1:10. Essa solução foi colocada em um borrifador para ajudar na aplicação sobre o tecido.

Utilizando o borrifador contendo a solução de fluoropolímero, a aplicação foi realizada em um dos lados do tecido. Em seguida, o tecido foi levado para a rama de laboratório, modelo LTE-B da Mathis, para passar pelos processos de secagem, termofixação e polimerização sob infravermelho. A rama de laboratório foi programada para uma temperatura de 150°C e um tempo de 1 minuto, com uma ventilação de 1500 rpm todo o fluxo do processo está exposto na **Figura 4**.

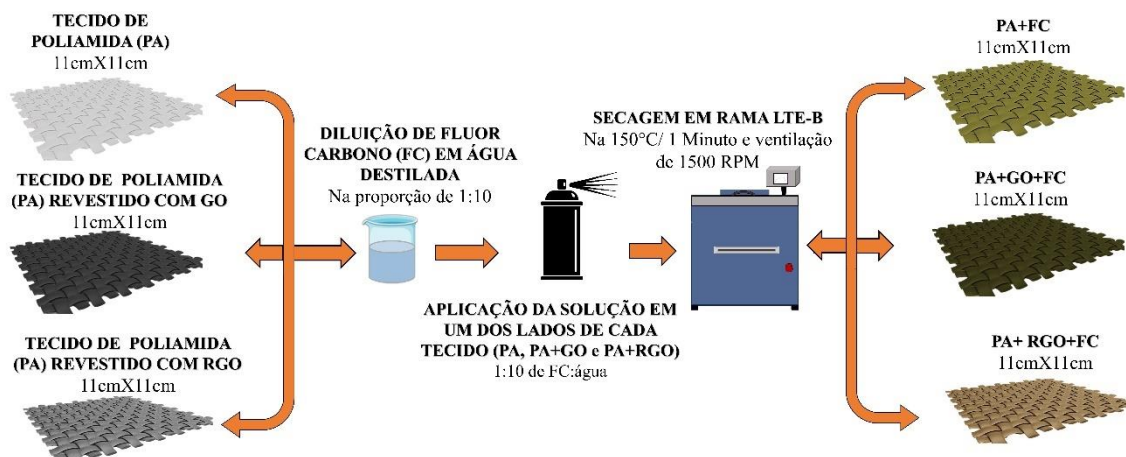


Figura 4. Ilustração do processo de funcionalização com fluoropolímero.

Fonte: Autor.

Após esse processo, os tecidos funcionalizados com fluoropolímero (PA+FC, PA+GO+FC, e PA+RGO+FC) ficaram prontos para serem utilizados na etapa de separação de óleo e água do mar. Cada amostra utilizada neste estudo foi registrada e pode ser encontrada na **Tabela 2**.

Tabela 2. Características e códigos das amostras estudadas.

Nº	GO	RGO	Fluoropolímero	Código da amostra
1	---	---	---	PA
2	Sim	---	Sim	PA+GO+FC
3	---	---	Sim	PA+FC
4	---	Sim	Sim	PA+RGO+FC
5	Sim	---	---	PA+GO
6	---	Sim	---	PA+RGO

Fonte: Autor.

3. CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

Nesta seção, serão apresentadas as análises realizadas para a caracterização do nanocompósito de poliamida revestido com óxido de grafeno reduzido (RGO) e funcionalizado com fluoropolímero (FC) desenvolvido nesta pesquisa.

3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo de Alta Resolução (MEV/FEG).

As análises de MEV/FEG foram realizadas nas resoluções 5 μ m, 20 μ m, e 100 μ m, com o principal objetivo de observar a superfície do tecido de poliamida, o revestimento do nanocompósito de poliamida com óxido de grafeno através da presença das folhas na superfície da fibra, o comportamento das folhas após a redução *in situ* no nanocompósito de poliamida com RGO e por fim, observar o filme formado pelo fluoropolímero após a aplicação via *spray coating* seguido da polimerização por infravermelho.

3.2. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para a caracterização e identificação das características estruturais das amostras de tecido de poliamida, tecido de poliamida com óxido de grafeno e tecido de poliamida com RGO, como também determinar os componentes de forma rápida, onde é possível analisar em quantidades pequenas. Para realização desta análise, foi utilizado um espectrômetro de modelo IR Tracer-100 de fabricação Shimadzu, com uma faixa de 400 a 4000 cm^{-1} e uma resolução de 4 cm^{-1} .

3.3. Difração de Raios-X (DRX)

Para a caracterização estrutural do tecido de poliamida, tecido de poliamida com GO e tecido de poliamida com RGO, foi realizada a análise de difração de raios-X (DRX). Para a aplicação desta técnica, foi utilizado um Difratorômetro de Raios-X de modelo Bruker D2Phaser equipado com um detector Lynxeye e radiação de cobre com um filtro de Ni, corrente de 10 mA e a voltagem de 30kV, a região angular foi entre 2° e 80° com passo de 0,02°.

3.4. Medidas de ângulo de contato

Para determinar a eficiência do processo de hidrofobicidade do tecido, foi realizado um ensaio de caracterização utilizando o equipamento goniômetro modelo Kruss DAS 100 com software DSA3 e câmera CCD, utilizada para captar e gravar a imagem da gota sobre a amostra de tecido. Para a realização das análises, foi utilizado um volume de água de 5 μ L com uma vazão de 5 μ L/s para cada ensaio. As análises foram realizadas em condições ambientais controladas.

3.5. Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

Para a realização da análise de permeabilidade ao vapor de água (PVA), amostras foram cortadas com diâmetro de aproximadamente 34 mm, para o encaixe na abertura do Becker do equipamento, que foi preenchido até o volume de 60 ml do mesmo com sílica em gel, onde a sílica foi seca, resfriada e peneirada antes da realização dos ensaios. Primeiramente, foi realizada a pesagem do Becker com a sílica e da amostra, que posteriormente foi colocada no equipamento Water Vapour Lab, modelo 3395 de fabricação da MESDAN-LAB, onde o mesmo tem a capacidade de realizar o ensaio com seis amostras simultaneamente.

A análise foi realizada em um ambiente climatizado, sendo mantida a temperatura em $23^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa $50\% \pm 1\%$. Cada ensaio teve uma duração de 16 horas, onde foram realizadas as pesagens das amostras e do Becker com a sílica no início do ensaio, após as 7 horas de realização do mesmo e por fim após as 16 horas de análise. Como metodologia, foi utilizada a norma DIN EN ISO 14268:2023, na qual, para o cálculo e determinação da permeabilidade ao vapor de água (PVA), utiliza-se a **Equação 1**. Onde Δ_m (mg), d (mm), t (minutos) e PVA são, respectivamente, a variação da massa, diâmetro, tempo, e permeabilidade ao vapor de água.

$$\text{PVA (mg/cm}^2\text{h)} = \frac{400 \times \Delta m \times 60}{\pi \times d^2 \times t} \dots\dots\dots \text{(Eq. 1)}$$

3.6. Separação de óleo e água do mar pelo método de filtração simples

Antes de iniciar o processo de separação, é necessário preparar o sistema, então, foi realizada uma mistura de óleo semissintético 15W-40 da LUBRAX e água do mar em uma proporção de 1:2 em um Becker como mostrado na **Figura 5**. A água do mar utilizada apresenta uma salinidade de 38 mg L^{-1} e foi disponibilizada pelo Departamento de Oceanografia da UFRN. Posteriormente, cada nanocompósito (PA, PA+GO+FC, PA+FC, PA+RGO+FC, PA+GO e PA+RGO) foi utilizado como filtro e colocado em um funil sobre um Becker e sobre o tecido foi derramada a mistura de óleo/água do mar para realizar a separação dos mesmos exibido na **Tabela 2**.

Foi verificado se o equipamento de separação estava limpo, em boas condições de funcionamento, pois esse sistema de separação foi montado segundo as características do nanocompósito a ser usado como filtro. Além disso, em cada amostra de tecido utilizado, foi avaliado o nível de filtração obtido (eficiência de separação e capacidade de absorção).

É importante ressaltar que os valores para a separação com óleo semissintético podem variar dependendo do tipo de filtro utilizado (PA, PA+GO+FC, PA+FC, PA+RGO+FC, PA+GO, e PA+RGO).

O processo de separação foi realizado em um período de 15 horas a uma temperatura em torno de 25°C e a pressão atmosférica. Após a separação, foi mensurada a eficiência de separação (% E.S.) através da **Equação 2**, pelo modelo de (Liao et al., 2018) [18], e a capacidade de absorção (% C.A.) através da **Equação 3**, pelo modelo de (Dashairya, Rout e Saha, 2018) [19]. Onde m_i e m_f são a massa de cada nanocompósito antes e depois do ensaio de separação de óleo e água do mar, respectivamente.

$$(\% \text{ E. S. }) = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \dots\dots\dots (\text{Eq. 2})$$

$$(\% \text{ C. A. }) = \frac{m_f - m_i}{m_i} \times 100 \dots\dots\dots (\text{Eq. 3})$$

Após a separação de óleo e água do mar, os nanocompósitos (PA+GO+FC, PA+FC, PA+RGO+FC, PA+GO, e PA+RGO) foram lavados para que os mesmos fossem reutilizados. Para a realização da lavagem dos nanocompósitos e posterior reutilização, foi utilizado detergente e água destilada em uma proporção de 2g L⁻¹. Os mesmos foram colocados em um Becker junto com cada nanocompósito no banho maria por 1 hora a uma temperatura de 40°C. Logo após, os nanocompósitos foram lavados utilizando água destilada para retirada do detergente e colocados na estufa para realizar a secagem durante 30 minutos a 80°C.

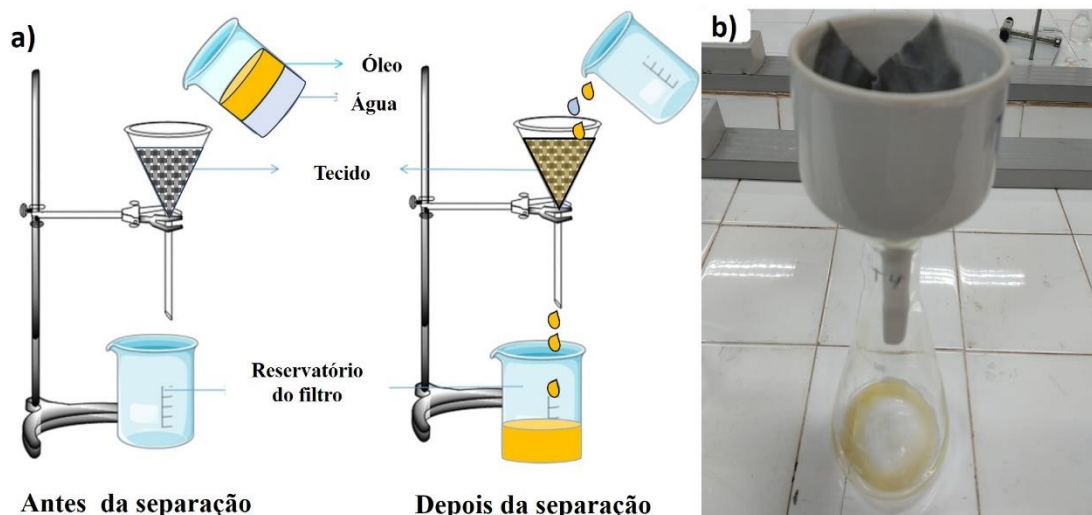


Figura 5. a) O diagrama de operação e b) equipamento de separação óleo-água do mar.

Fonte: Autor.

3.7. Separação de óleo e água do mar pelo método de filtração a vácuo

O ensaio de separação óleo-água do mar a vácuo é um método utilizado para separar misturas de óleo e água do mar, com o auxílio do vácuo para acelerar o processo de separação. Esse ensaio foi realizado no laboratório visando determinar a eficiência de sistemas (PA, PA+GO+FC, PA+FC, PA+RGO+FC, PA+GO e PA+RGO) de separação de óleo e água do mar, como separadores de óleo em indústrias petroquímicas ou de tratamento de água.

A amostra que contém a mistura de óleo e água do mar foi preparada para o ensaio usando o óleo semissintético 15W-40 da LUBRAX. O equipamento de separação foi montado de acordo com o tipo de sistema exibido na **Figura 6**, que consiste de um recipiente fechado, como um funil de separação, conectado a uma bomba de vácuo. Cada amostra (PA, PA+GO+FC, PA+FC, PA+RGO+FC, PA+GO e PA+RGO) foi adicionada ao funil do equipamento de separação. A bomba de vácuo foi ligada e o vácuo foi aplicado ao recipiente de separação. O vácuo reduz a pressão atmosférica dentro do recipiente e acelera a separação. A eficiência da separação e a capacidade de absorção podem ser determinadas comparando-se a quantidade de óleo e água do mar nas fases separadas, como exibido nas **Equações 2 e 3**.

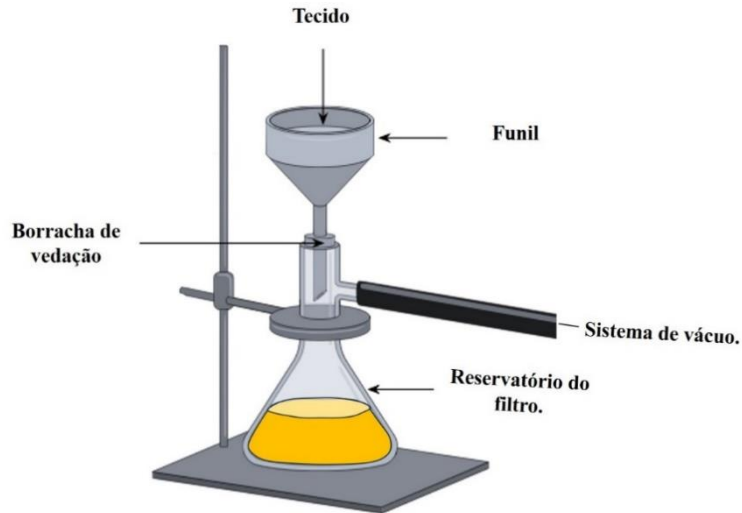


Figura 6. O diagrama do equipamento de separação óleo-água do mar a vácuo.

Fonte: Autor.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste tópico, serão apresentados e discutidos os resultados que foram obtidos para as análises de caracterização do material (FTIR, DRX e MEV/FEG), como também para ângulo de contato, PVA, separação de óleo/água do mar pelo método de filtração simples e à vácuo, e reusabilidade.

4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo de Alta Resolução (MEV/FEG)

A amostra das **Figura 7a**, **Figura 7b** e **Figura 7c** exibiu uma morfologia de superfície altamente uniforme e lisa. A ausência de rachaduras, vazios ou irregularidades visíveis sugere a boa qualidade da superfície do material. Além disso, na **Figura 7c**, ficou evidente a presença de heterogeneidade superficial que favorece a hidrofobicidade da superfície e a tensão superficial do tecido maior do que a tensão superficial do líquido. A superfície não revestida também pode limitar a adesão de gotas de óleo, afetando potencialmente a eficiência de separação. Observou-se a presença de folhas de GO (grafeno oxidado) e revestimento de FC (fluoropolímero), sugerindo uma dispersão e revestimento bem-sucedidos.

A presença de certos grupos funcionais (FC+GO) influencia a interação com a água do mar e o óleo. O GO, sendo hidrofílico devido aos seus grupos funcionais contendo oxigênio, pode contribuir para um aumento da energia superficial em relação à água. A presença de FC, um fluoropolímero hidrofóbico, pode diminuir a energia superficial em relação à água, tornando a superfície mais favorável para a interação com o óleo. As folhas de GO não estão uniformemente dispersas e o FC não está efetivamente revestido na superfície, como mostrado na **Figura 7d**. Essa aglomeração ou distribuição desigual é prejudicial ao desempenho do nanocompósito na separação de água e óleo, como mostrado nas **Figura 7e** e **Figura 7f**.

A energia superficial para o óleo é relativamente menor em comparação com a água, devido à predominância do FC, como mostrado nas **Figura 7g**, **Figura 7h** e **Figura 7i**. Imagens MEV/FEG em diferentes ampliações revelaram um revestimento consistente e bem distribuído de RGO+FC na superfície do tecido. As imagens também exibiram uma textura mais fina e uniforme em comparação com o tecido não revestido (**Figura 7a**), como mostrado nas **Figura 7j**, **Figura 7k** e **Figura 7l**.

O MEV/FEG forneceu forte evidência da alta homogeneidade do revestimento de superfície de PA+RGO+FC, o que contribui para as características superficiais consistentes observadas, como demonstrado na **Figura 7j**. As imagens MEV/FEG do tecido revestido com PA+GO mostraram uma superfície moderadamente uniforme com flocos de GO visíveis dispersos no tecido de poliamida (**Figura 7m**). As imagens MEV/FEG do tecido revestido com PA+RGO+FC revelaram diferenças significativas em comparação com o revestimento de PA+GO, como mostrado nas **Figura 7n** e **Figura 7o**. A superfície apresentou uma alta uniformidade, com uma textura mais suave e uma cobertura mais contínua de PA+RGO+FC (**Figura 7k**) em comparação com PA+GO (**Figura 7n**).

A imagem MEV/FEG do revestimento de PA+RGO mostrou uma estrutura de superfície uniforme e densamente compacta, com folhas de RGO uniformemente distribuídas por toda a superfície do tecido. O revestimento de RGO exibiu uma estrutura mais compacta e contínua em comparação com o GO. A imagem MEV/FEG do revestimento de PA+GO apresentou uma estrutura semelhante, mas com folhas de óxido de grafeno maiores e menos uniformemente distribuídas. O revestimento de GO parecia menos contínuo e mais granular em comparação com o RGO (**Figura 7p**). O revestimento uniforme e densamente compacto de RGO na superfície do tecido aumenta sua energia superficial, tornando-o mais hidrofóbico, como mostrado nas **Figura 7q** e **Figura 7r**.

Essa propriedade promove uma menor aderência das moléculas de água, aumentando o ângulo de contato e reduzindo a molhabilidade. Além disso, a superfície estruturada de RGO possui menor energia superficial, potencialmente aumentando a eficiência de separação.

A distribuição menos uniforme e as irregularidades no revestimento de GO na superfície do tecido podem aumentar a energia superficial e comprometer a hidrofobicidade. Isso resulta em um ângulo de contato da água mais baixo, indicando um comportamento favorável de molhabilidade. O revestimento de PA+GO também pode aumentar a adesão de gotas de óleo, afetando potencialmente a eficiência de separação.

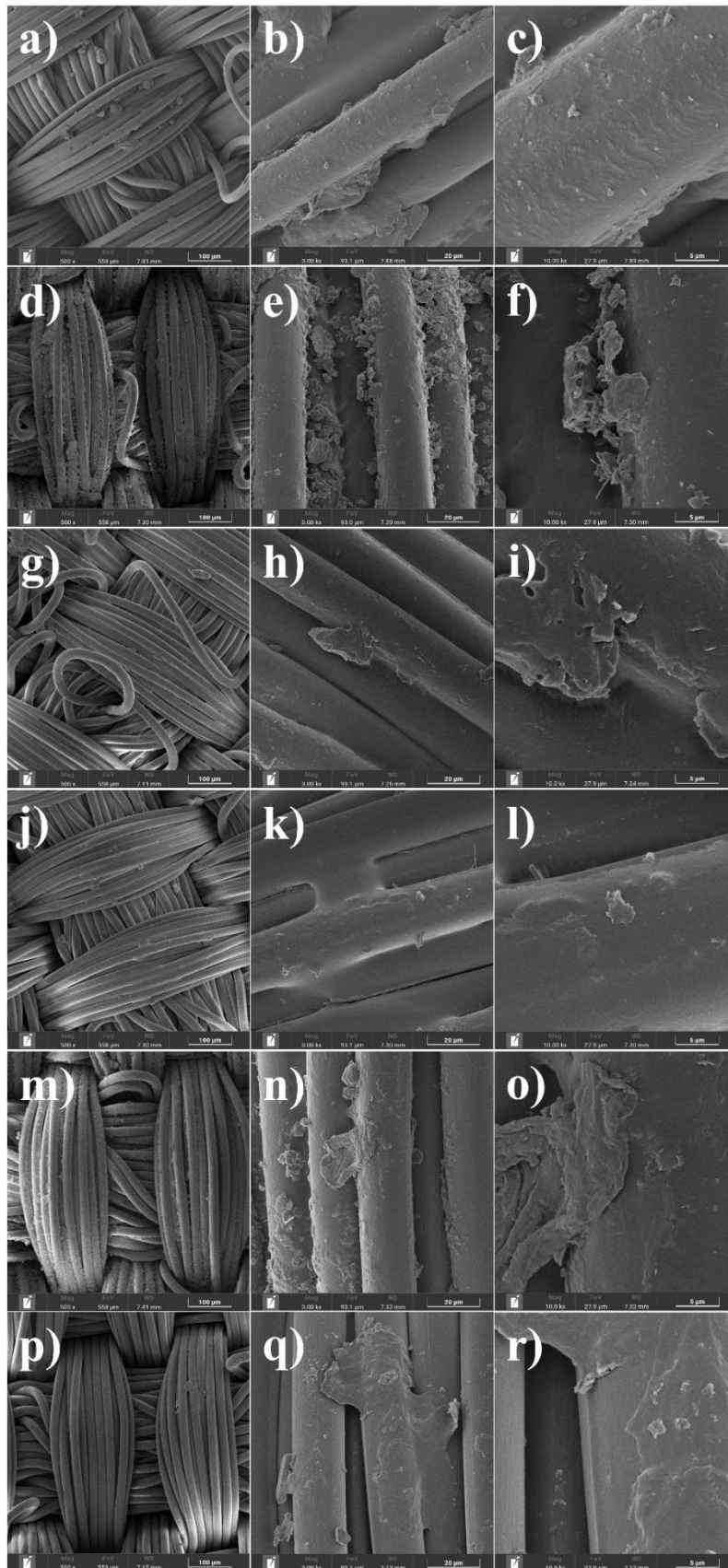


Figura 7. MEV-FEG da poliamida (PA) (a, b, c), dos nanocompósito PA+GO+FC (d, e, f), PA+FC (g, h, i), PA+RGO+FC (j, k, l), PA+GO (m, n, o) e PA+RGO (p, q, r).

Fonte: Autor.

4.2. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros da poliamida (PA) apresentaram picos em 3305 cm^{-1} (N-H) [17], em 2923 cm^{-1} (-CH₂, -CH₃) [20,21], em 2850 cm^{-1} (N-H) [20,21], em 1731 cm^{-1} (C=O) [20], em 1631 cm^{-1} (C=O; C-N) [17,20], em 1531 cm^{-1} (N-H; C-N) [17,20], em $1411\text{-}1465\text{ cm}^{-1}$ (C-C; N-H; C=O) [20], em 1370 cm^{-1} (-CH₂) [22], em 1272 cm^{-1} (C-N) [20], em 1191 cm^{-1} (N-H) [20], em 924 cm^{-1} (C-CO-NH) [21], e em 679 cm^{-1} (N-H) [21], como mostrado na **Figura 8**.

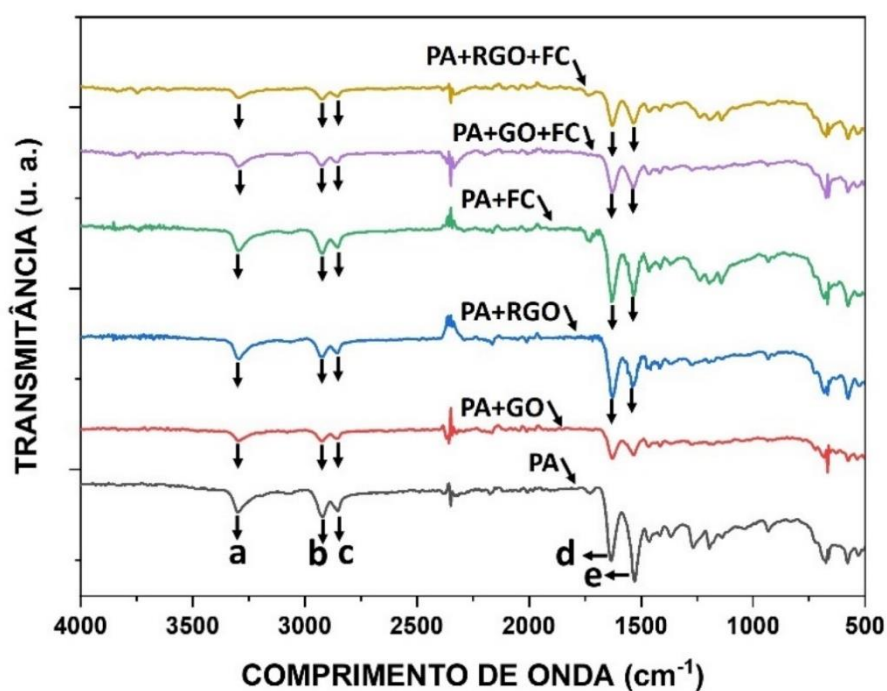


Figura 8. FTIR para diferentes tipos de tecido revestidos e funcionalizados.

Fonte: Autor.

Estas bandas obtidas foram o resultado esperado, uma vez que todos esses picos pertencem às bandas de transmitância do FTIR características da ligação amida. O espectro FTIR sobreposto de PA, PA+GO+FC, PA+FC, PA+RGO+FC, PA+GO, e de PA+RGO, exibido na **Figura 8**, foi benéfico para a determinação do GO, RGO e FC no tecido revestido.

Todas as amostras apresentaram transmitância de FTIR características da ligação amida (PA, PA+GO+FC, PA+FC, PA+RGO+FC, PA+GO e de PA+RGO). No entanto, os valores de transmitância desses picos foram menores para PA+GO+FC, PA+FC, PA+RGO+FC, PA+GO e para PA+RGO do que para o PA. Essa diminuição está relacionada às novas bandas sobrepostas relacionadas à presença de GO, RGO e FC no

revestimento da poliamida. A principal diferença que a presença de GO (PA+GO) promoveu entre os espectros da PA foi observada em quatro picos, em 3305 cm^{-1} corresponde à O-H [23], em 1731 cm^{-1} corresponde a C=O [24–26], em 1145-1245 cm^{-1} corresponde à C-O [23] e em 1037 cm^{-1} corresponde a C-O e C-O-C [24–26]. O espectro do FTIR de PA+RGO (**Figura 8**) exibe uma significativa semelhança com o espectro da poliamida (PA), isso mostra que a redução do GO *in situ* foi realizada com sucesso [27].

Os picos em 3305 cm^{-1} , em 2923 cm^{-1} , em 2850 cm^{-1} , em 1731 cm^{-1} , em 1631 cm^{-1} , em 1531 cm^{-1} , em 1411-1465 cm^{-1} , em 1370 cm^{-1} , em 1272 cm^{-1} , em 1191 cm^{-1} , em 924 cm^{-1} , e em 679 cm^{-1} de PA+RGO aumentaram significativamente em relação ao de PA+GO, o que também é uma forte evidência de redução [28,29]. Quando a intensidade desses picos no PA+RGO aumenta comparado a PA+GO, isso indica a remoção de uma quantidade significativa de grupos funcionais contendo oxigênio, indicando uma redução *in situ* eficiente. O espectro do FTIR de PA+FC exibiu uma significativa semelhança com o espectro da poliamida (PA), isso mostra que a eficiência do recobrimento do FC foi realizada com sucesso.

Todavia, os picos em 1145-1245 cm^{-1} (CF_2 e CF_3) [30] e na região de 1731 cm^{-1} (C=O) [30] de PA+FC correspondem a presença efetiva de fluoropolímero se comparado a PA, está evidência foi importante porque comprova que o revestimento do fluoropolímero via *spray coating* e polimerização infravermelho foi bem-sucedido. A principal diferença entre os espectros das amostras com FC (PA+GO+FC, PA+RGO+FC, PA+FC) e as amostras sem FC (PA+GO, PA+RGO, PA) foi a presença da banda em 1145-1245 cm^{-1} (CF_2 e CF_3), com exceção a PA+GO+FC [31], como mostrado na **Tabela 3**. Esta constatação é importante porque comprova a incorporação do GO também na superfície do tecido de poliamida (PA), o que significa que o processo semicontínuo HP/HT foi bem-sucedido.

Tabela 3. Atribuição das vibrações do espectro FTIR deste estudo.

Comprimento de onda	Grupos funcionais	Atribuição
	N-H (3305 cm^{-1}) [17]	Alongamento
Poliamida 5.6	-CH ₂ , -CH ₃ (2923 cm^{-1}) [20,21]	Alongamento simétrico e assimétrico
	N-H (2850 cm^{-1}) [20,21]	Alongamento assimétrico

	C=O (1731 cm ⁻¹) [20]	Alongamento
	C=O; C-N (1631 cm ⁻¹) [17,20]	Alongamento de Amida I
	N-H; C-N (1531 cm ⁻¹) [17,20]	Flexão de Amida II
	C-C; N-H; C=O (1411-1465 cm ⁻¹) [20]	Flexão e alongamento de Amida III
	-CH ₂ (1370 cm ⁻¹) [22]	---
	C-N (1272 cm ⁻¹) [20]	Alongamento
	N-H (1191 cm ⁻¹) [20]	Amida I
	C-CO-NH (924 cm ⁻¹) [21]	Amida I
	N-H (679 cm ⁻¹) [21]	Amida I
Fluorpolímero	CF ₂ e CF ₂ (1145-1245 cm ⁻¹) [30]	---
	C=O (1731 cm ⁻¹) [30]	---
GO	O-H (3305 cm ⁻¹) [23]	---
	C=O (1731 cm ⁻¹) [24-26]	---
	C-O (1145-1245 cm ⁻¹) [23]	---
	C-O; C-O-C (1037 cm ⁻¹) [24-26]	---
RGO	Mudança em todos nos picos: 3305 cm ⁻¹ , 2923 cm ⁻¹ , 2850 cm ⁻¹ , 1731 cm ⁻¹ , 1631 cm ⁻¹ , 1531 cm ⁻¹ , 1411-1465 cm ⁻¹ , 1370 cm ⁻¹ , 1272 cm ⁻¹ , 1191 cm ⁻¹ , 924 cm ⁻¹ , e 679 cm ⁻¹	Aumento significativo de todos os picos correspondentes a PA (poliamida) em relação ao de PA+GO

Fonte: Autor.

4.3. Difração de Raios-X (DRX)

Para avaliar a estrutura cristalina da poliamida (PA) e dos tecidos nanorevestidos PA+FC, PA+GO, PA+RGO, PA+GO+FC e PA+RGO+FC, foi realizada uma análise de difração de raios-X (DRX). Na **Figura 9**, os resultados do DRX para a PA revelam a presença de duas difrações em ângulos de 2θ de 20,1° e 22,9°, correspondendo às formas cristalinas α₁ e α₂, respectivamente. Essas difrações são identificadas como reflexões (200) e (002/202) [32].

Ao analisar os espectros de DRX dos tecidos revestidos (PA+FC, PA+GO, PA+RGO, PA+GO+FC e PA+RGO+FC), observou-se que não há a presença de novos

picos de difração, nem mudanças significativas na largura à meia altura (FWHM), nem deslocamentos significativos nos valores de 2θ em comparação com a PA. Os picos de difração atribuídos à fase PA foram os mesmos para os tecidos revestidos PA+FC (19,9° e 22,9°), PA+GO (19,9° e 22,9°), PA+RGO (20° e 23,2°), PA+GO+FC (20,2° e 23,1°) e PA+RGO+FC (20,3° e 23,1°). Isso indica que a presença de GO e RGO não exerce influência na forma cristalina da poliamida. Esses resultados indicam que a estrutura cristalina da poliamida permanece estável na presença de grafeno oxidado (GO), grafeno reduzido (RGO) e fluoropolímero (FC) nos tecidos revestidos.

As reflexões características da fase PA nos tecidos revestidos são consistentes com as encontradas na PA, o que sugere que a incorporação de GO, RGO e FC não afetou significativamente a organização cristalina da poliamida. Essas informações são importantes para compreender a estabilidade estrutural dos tecidos revestidos e seu potencial de aplicação na separação de óleo e água do mar.

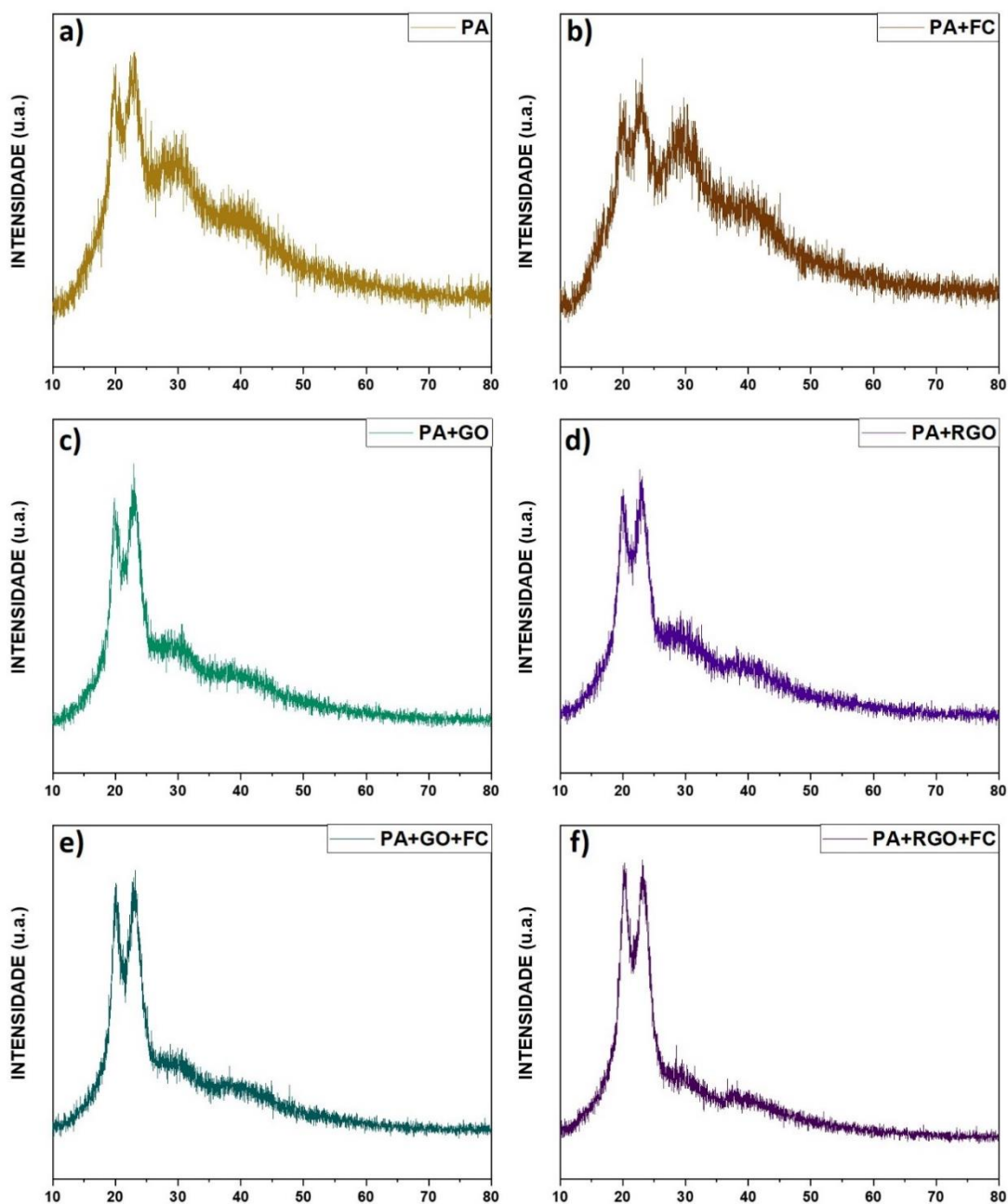


Figura 9. DRX para diferentes tipos de tecido revestidos e funcionalizados.

Fonte: Autor.

Durante o estudo, foram feitas observações detalhadas sobre as mudanças significativas na intensidade dos picos de difração nos tecidos revestidos. No contexto específico, os tecidos revestidos demonstraram um aumento notável na intensidade dos picos correspondentes à forma cristalina α_1 (pico 200) quando combinados com PA+GO (19,4%), PA+RGO (72,1%), PA+GO+FC (98,2%), e PA+RGO+FC (157,2%), com exceção de PA+FC (-23,4%).

Da mesma forma, observou-se um aumento na intensidade do pico relacionado à forma cristalina α_2 (002/202) para os tecidos revestidos com PA+GO (45,0%), PA+RGO (69,2%), PA+GO+FC (89,9%), e PA+RGO+FC (135,6%), com exceção de PA+FC (-27,1%), em comparação com a PA [33,34], como mostrado na **Tabela 4**. Esses aumentos na intensidade dos picos podem ser atribuídos à eficiência do processo semicontínuo de alta pressão e alta temperatura (HP/HT), bem como à eficácia da redução *in situ* e polimerização por infravermelho em todos os tecidos revestidos, quando comparados à poliamida não revestida (PA).

É importante ressaltar que, apesar desses aumentos na intensidade dos picos, não foram observados picos visíveis atribuídos à agregação do óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (RGO) nos padrões de difração de raios-X dos tecidos revestidos [35]. Essa observação sugere que o processo de redução *in situ* foi eficaz no recobrimento do RGO e GO na poliamida, evitando a formação de agregados visíveis nos tecidos revestidos. Essas descobertas são relevantes para compreender o efeito da adição de GO, RGO e FC na superfície dos tecidos de poliamida, pois demonstram que essas adições não promovem alterações na microestrutura cristalina. Além disso, indicam que o processo de redução *in situ*, em particular, foi eficiente na preservação da estrutura cristalina da poliamida e na melhoria das propriedades do material. Esses resultados têm implicações importantes para o desenvolvimento de materiais inovadores e de alto desempenho à base de grafeno reduzido e fluoropolímero para a separação de óleo e água do mar.

Tabela 4. Comparativo de FWHM, intensidade, e 2θ neste estudo.

Material	I ₂₀₀			I _{002/202}		
	FWHM M	Intensida de	2 θ (°)	FWHM M	Intensida de	2 θ (°)
PA	5,1	222	20,1	4,5	247	22,9
PA+FC	5,2	172	19,9	5,1	180	22,9
PA+GO	3,5	265	19,9	3,8	363	22,9
PA+RGO	4,7	382	20	3,5	418	23,2
PA+GO+FC	2,8	440	20,2	3,7	469	23,1
PA+RGO+FC	3,1	571	20,3	3,2	582	23,1

Fonte: Autor.

4.4. Medidas de ângulo de contato

Foram realizadas análises de ângulo de contato utilizando diferentes processos, como semicontínuo HP/HT, spray coating e polimerização com fluoropolímero, para obter as amostras de tecido (PA, PA+GO+FC, PA+FC, PA+RGO+FC, PA+GO e PA+RGO) como mostrado na **Figura 10**. Os resultados dessas análises mostraram que a amostra PA+RGO+FC apresentou o maior ângulo de contato, com um valor de $151,4^\circ$, com característica superhidrofóbica, seguida por PA+GO+FC com ângulo de $142,5^\circ$ e PA+FC com ângulo de $138,1^\circ$ [36].

Por outro lado, as amostras que não passaram pelo processo de polimerização com fluoropolímero tiveram os seguintes resultados: PA+RGO com ângulo de $116,9^\circ$, PA+GO com ângulo de $94,9^\circ$ e PA com o menor ângulo de contato, com $76,5^\circ$ [37]. A hidrofobicidade do tecido de poliamida e o ângulo de contato de $76,5$ graus são resultados da afinidade físico-química entre os grupos amida do tecido e as moléculas de água, o que reduz a energia de superfície e permite que a água se espalhe sobre a superfície do tecido. Isso ocorre porque a energia de superfície do tecido de poliamida é menor do que a energia de coesão da água, permitindo que a água se espalhe sobre a superfície do tecido. Além disso, as interações entre os grupos amida do tecido e as moléculas de água promovem a aderência entre eles, facilitando a molhabilidade da superfície [38].

Os ângulos de contato de PA+GO ($94,9^\circ$) e PA+RGO ($116,9^\circ$) aumentaram significativamente em relação ao de PA, em 24,1% e 54,8%, respectivamente. Isso ocorreu devido à presença do GO e RGO na superfície do tecido, que altera a energia de superfície e as interações físico-químicas entre o tecido e a água. A adição de GO e RGO pode aumentar a rugosidade da superfície, o que pode levar a uma maior área de contato entre a água e o tecido, aumentando a energia de superfície e tornando a superfície menos hidrofílica. No caso de PA+RGO, o ângulo de contato obtido foi de $116,9^\circ$, o que indica uma redução *in situ* eficiente.

Todos os tecidos polimerizados com fluoropolímero apresentaram valores de ângulo de contato superiores em comparação aos outros tecidos (PA, PA+GO, PA+RGO), indicando que a presença do fluoropolímero na superfície do tecido de poliamida (PA+FC, PA+GO+FC, PA+RGO+FC) torna a superfície altamente hidrofóbica, reduzindo a interação com a água [39]. Isso ocorre porque a tensão superficial da água é maior do que a energia de superfície com fluoropolímero, resultando em um ângulo de contato superior em comparação com PA, PA+GO e PA+RGO, indicando uma maior

repelência à água [40]. Isso significa que a água não consegue se espalhar facilmente sobre a superfície, pois é repelida pelo revestimento hidrofóbico.

Portanto, os ângulos de contato em PA+RGO+FC, PA+GO+FC e PA+FC (151,4°, 142,5°, 138,1°) foram superiores em comparação com PA, PA+GO e PA+RGO (76,5°, 94,9°, 116,9°), indicando um processo de *spray coating* e polimerização infravermelho eficaz.

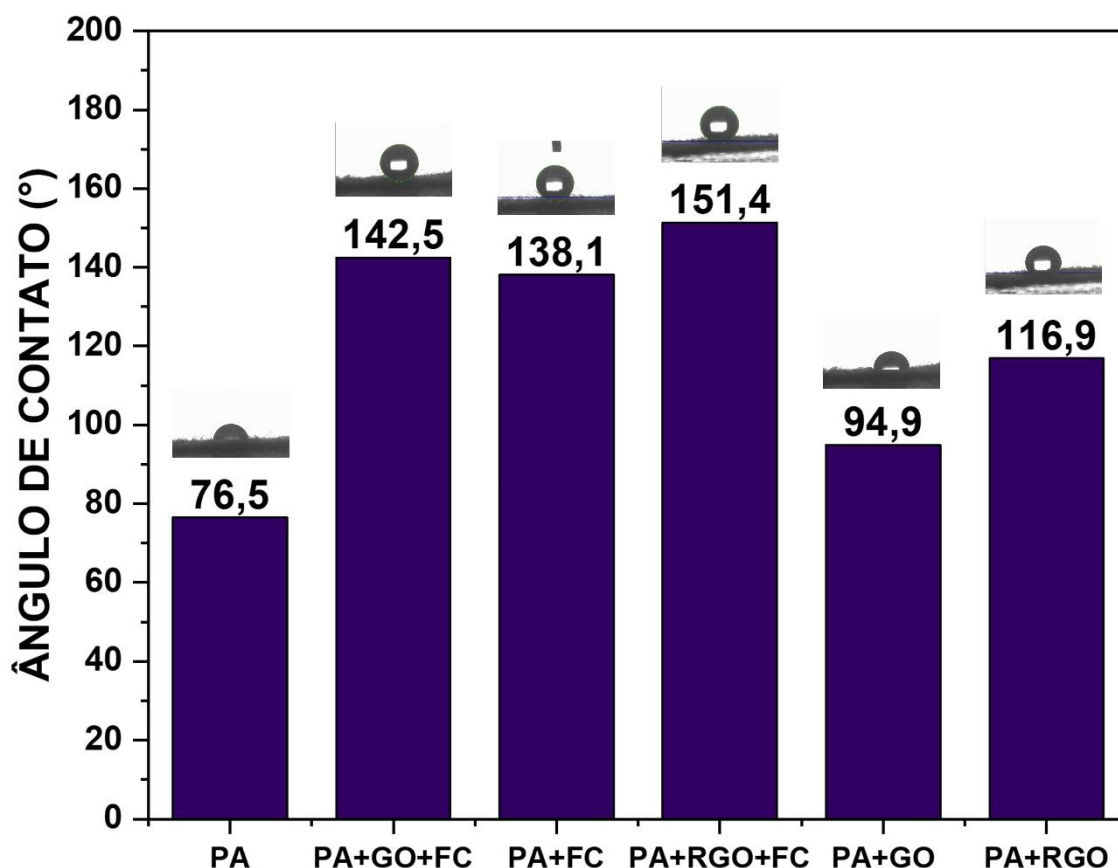


Figura 10. Ângulo de contato para diferentes tipos de tecido revestidos e funcionalizados.

Fonte: Autor.

4.5. Permeabilidade ao vapor de água (PVA).

Foram realizadas análises de permeabilidade ao vapor de água (PVA) utilizando diferentes processos, como semicontínuo HP/HT, *spray coating* e polimerização com fluoropolímero, para obter os tecidos deste estudo (PA, PA+GO+FC, PA+FC, PA+RGO+FC, PA+GO e PA+RGO). Os resultados dessas análises mostraram que a amostra PA+RGO+FC apresentou o menor PVA, com um valor de 6,83 mg/cm²h,

seguida por PA+GO+FC com PVA de 7,58 mg/cm²h e PA+FC com PVA de 7,81 mg/cm²h [41].

Por outro lado, os tecidos que não passaram pelo processo de polimerização com fluoropolímero tiveram os seguintes resultados: PA+RGO com PVA de 9,78 mg/cm²h, PA+GO com PVA de 10,39 mg/cm²h e PA apresentou o maior resultado com PVA de 14,35 mg/cm²h. Quando o grafeno é incorporado à estrutura do tecido de poliamida, ele forma uma barreira física que restringe a passagem do vapor de água através do tecido. Isso ocorre porque as camadas de grafeno são extremamente finas e não permitem que as moléculas de água atravessem facilmente [42].

Dessa forma, o tecido de poliamida com GO e RGO (PA+GO e PA+RGO) apresenta uma menor taxa de permeabilidade ao vapor de água em comparação com a poliamida (PA). Os valores de 9,78 mg/cm²h e 10,39 mg/cm²h para PA+RGO e PA+GO indicam uma taxa de permeabilidade menor do que o valor de 14,35 mg/cm²h para PA. Isso indica que a presença do GO e RGO no tecido de poliamida cria uma barreira física que reduz a taxa de permeabilidade ao vapor de água.

A permeabilidade de PA+RGO (9,78 mg/cm²h) e PA+GO (10,39 mg/cm²h) diminuíram significativamente em relação ao de PA, em 31,9% e 27,6%, respectivamente. No caso de PA+RGO, o PVA obtido foi de 9,78 mg/cm²h, o que indica uma redução *in situ* eficiente. Todos os tecidos polimerizados com fluoropolímero exibiram valores de PVA inferiores em comparação aos outros tecidos (PA, PA+GO, PA+RGO), indicando que a presença do fluoropolímero na superfície do tecido de poliamida (PA+FC, PA+GO+FC, PA+RGO+FC) forma um filme que se torna uma barreira altamente eficaz, reduzindo a porosidade da estrutura do tecido [43,44]. Isso ocorre porque o fluoropolímero consegue recobrir áreas interfibras e interfilamentos que os outros materiais não conseguem, em comparação com PA, PA+GO e PA+RGO, indicando uma menor permeabilidade ao vapor de água. As moléculas de água têm dificuldade em atravessar a estrutura compacta e hidrofóbica do fluoropolímero. Essa barreira física resulta em uma menor taxa de permeabilidade ao vapor de água para PA+FC, PA+GO+FC e PA+RGO+FC revestidos com fluoropolímero em comparação com os outros tecidos (PA, PA+GO e PA+RGO) [45,46].

A presença do fluoropolímero como revestimento no tecido de poliamida cria uma barreira física que limita a passagem do vapor de água, isso acontece, principalmente, devido à presença de ligações carbono-flúor fortes e estáveis do fluoropolímero, como também apresenta uma baixa energia de superfície, resultando em uma menor

permeabilidade [47]. A permeabilidade ao vapor de água em PA+RGO+FC, PA+GO+FC e PA+FC (6,83 mg/cm²h; 7,58 mg/cm²h; 7,81 mg/cm²h) foi inferior em comparação com PA, PA+GO e PA+RGO (14,35 mg/cm²h; 10,39 mg/cm²h; 9,78 mg/cm²h), indicando um processo de *spray coating* e polimerização infravermelho eficaz, conforme exibido na **Figura 11**.

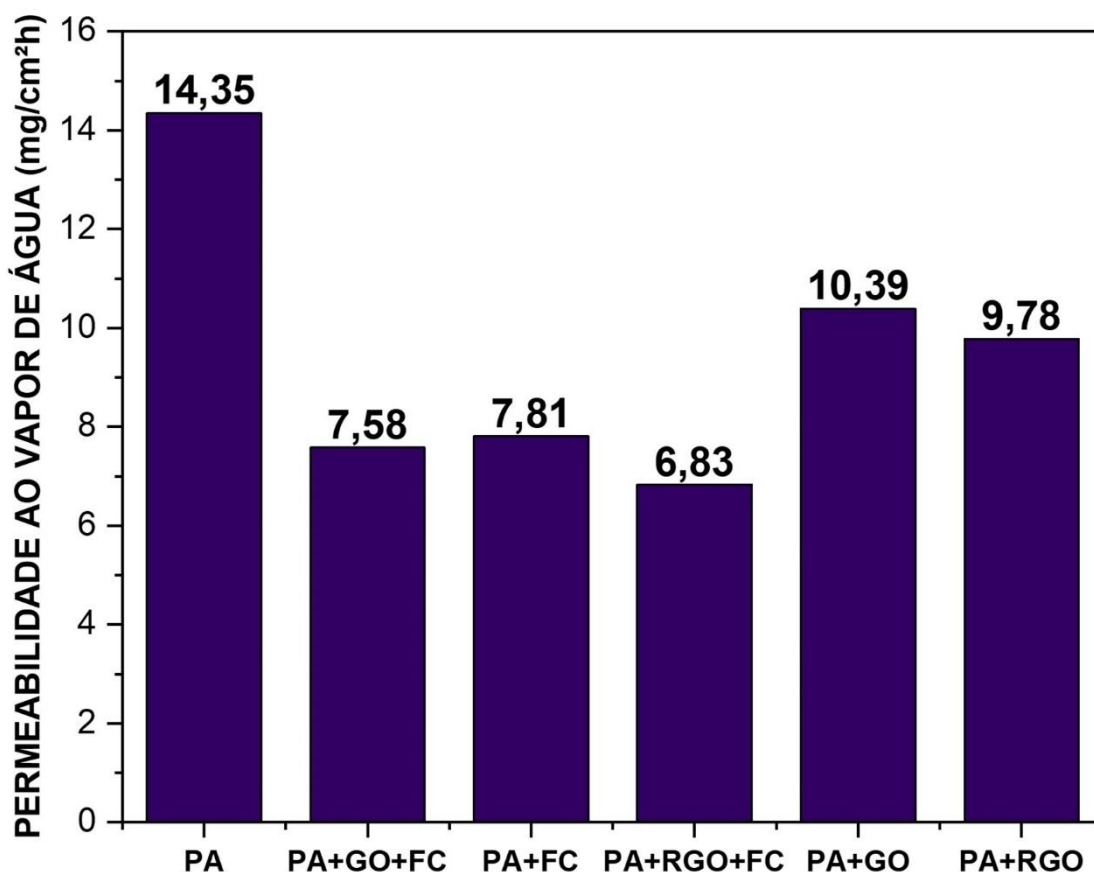


Figura 11. Permeabilidade ao vapor de água para diferentes tipos de tecido revestidos e funcionalizados.

Fonte: Autor.

4.6. Separação de óleo e água do mar pelo método de filtração simples

Os tecidos poliamida feitos com fibras convencionais não são capazes de realizar uma separação de uma mistura de água e óleo devido as suas propriedades físico-químicas [48]. Estes tecidos possuem alta energia superficial, promovendo a adesão com várias substâncias. Em alguns casos, essas fibras também possuem baixa rugosidade superficial. Com isso, para que esses tecidos convencionais possam ser usados como filtro de água e óleo, precisam ser tratados quimicamente com o objetivo de diminuir a energia superficial

e aumentar a rugosidade, promovendo uma característica superhidrofóbica [49]. Desta forma, os tecidos superhidrofóbicos repelem a água, mas permitem a passagem do óleo, fazendo essa separação [50].

Todos os tecidos de poliamidas recoberto com GO, RGO e FC (PA+FC, PA+GO+FC, PA+RGO+FC) exibiram valores significativamente superior de eficiência de separação comparado a PA. No entanto, somente os tecidos de poliamida que possuíam fluoropolímero (PA+FC, PA+GO+FC, PA+RGO+FC) exibiram uma diminuição significativa da capacidade de absorção em relação a PA, enquanto as demais PA+GO (43%) e PA+RGO (46%) apresentaram um aumento significativo da capacidade de absorção comparado a PA [51].

Assim, enquanto a poliamida (PA) por si só tem baixa afinidade por líquidos polares, o RGO presente nos tecidos de poliamida (PA+RGO e PA+RGO+FC) não apresenta interação com a água devido às suas propriedades hidrofóbicas. O RGO cria uma barreira sobre a superfície do nanocompósito que atua como uma espécie de filtro, permitindo que o óleo seja absorvido enquanto a água é repelida como mostrado na **Figura 12a** e **Figura 12b**. Isso ocorre devido às diferenças nas propriedades químicas e físicas entre o óleo e a água.

Portanto, PA+RGO e PA+RGO+FC são capazes de separar o óleo da água devido à interação específica entre o óxido de grafeno reduzido e as moléculas de água, enquanto PA não possuem essa propriedade seletiva de separação [49]. Ao adicionar o fluoropolímero (PA+FC, PA+GO+FC, PA+RGO+FC), cria-se uma camada hidrofóbica sobre a superfície do tecido. Essa camada impede a entrada de água no tecido, tornando-o ainda mais eficiente na separação de óleo e água, porém com baixa capacidade de absorção [52].

A combinação do GO, RGO e do fluoropolímero (PA+GO+FC, PA+RGO+FC) resulta em uma maior eficiência de separação, pois a água é repelida pelo tecido enquanto o óleo é absorvido e retido. Além disso, a presença do fluoropolímero também reduz a capacidade de absorção de óleo do tecido. Isso ocorre porque o fluoropolímero cria uma barreira que impede a penetração do óleo no tecido. Dessa forma, o tecido com fluoropolímero retém menos óleo em sua estrutura, resultando em menor capacidade de absorção [53].

Portanto, PA+GO+FC e PA+RGO+FC possuem maior eficiência de separação de óleo e água devido à combinação das propriedades de físico-química de superfície do GO, RGO e fluoropolímero [54]. A combinação de PA+GO+FC e PA+RGO+FC representam

um aumento de 89,4% e 90,44% eficiência de separação de óleo e água e capacidade de absorção 40% e 51% respectivamente, comparado a PA.

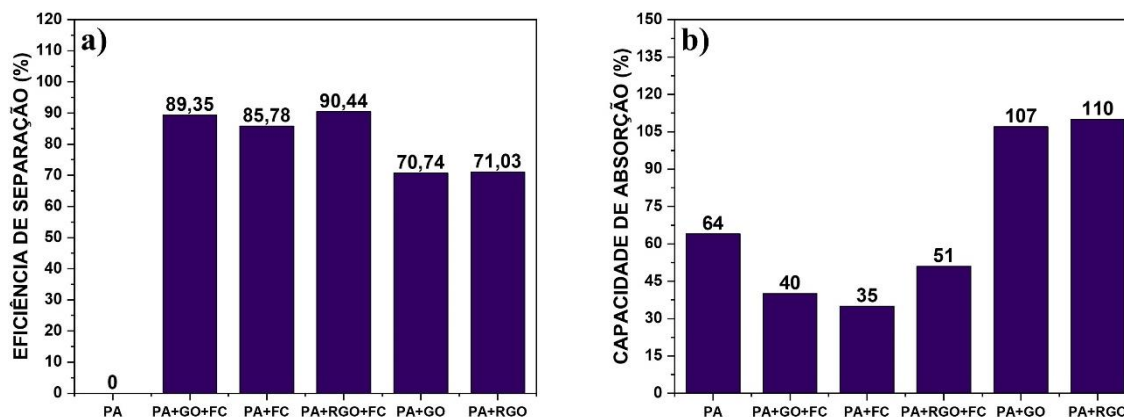


Figura 12. Eficiência de separação (a) e capacidade de absorção (b) para diferentes tipos de tecido revestidos e funcionalizados.

Fonte: Autor.

4.7. Separação de óleo e água do mar pelo método de filtração à vácuo

Neste processo de separação de óleo e água pelo método de filtração à vácuo foi obtido resultados semelhantes aos obtidos pelo método simples. Todos os tecidos de poliamidas recoberto com fluoropolímero (PA+FC, PA+GO+FC, PA+RGO+FC) exibiram valores significativamente superior de eficiência de separação comparado a PA (10,2%).

No entanto, somente os tecidos de poliamida que possuíam fluoropolímero (PA+FC, PA+GO+FC, PA+RGO+FC) exibiram capacidade de absorção de 30%, 22%, 14% inferior respectivamente, em relação a PA, enquanto as demais PA+GO (44%) e PA+RGO (52%) exibiram capacidade de absorção superior comparado a PA. Isso indica que o revestimento com GO ou RGO composto por camada de átomos de carbono organizados em uma estrutura bidimensional confere a PA+GO e PA+RGO uma grande área superficial e alta porosidade, o que resulta em uma superfície altamente absorvente. Isso proporciona um aumento significativo da capacidade de absorção. Isso ocorre porque as moléculas de óleo têm uma afinidade com a superfície do PA+GO e PA+RGO, permitindo que sejam retidas nos poros e interstícios presentes na estrutura do material. Além disso, a alta área superficial do grafeno proporciona uma ampla superfície de contato entre o óleo e o tecido, aumentando ainda mais a capacidade de absorção. Essa

interação entre o GO, RGO e o óleo cria uma camada superficial que funciona como uma esponja que absorve o óleo através do tecido, permitindo que a água seja separada do óleo mostrado na **Figura 13a** e **Figura 13b**.

Os tecidos de poliamida com GO e RGO (PA+GO e PA+RGO) possuem uma estrutura porosa e altamente absorvente, o que favorece a retenção de óleo. Em contraste, PA, PA+GO+FC, PA+RGO+FC e PA+FC têm uma estrutura menos porosa, o que resulta em uma capacidade de absorção de óleo menor. PA+FC, PA+GO, PA+RGO, PA+GO+FC, PA+RGO+FC, são capazes de separar o óleo da água devido à interação específica entre o GO, RGO, fluoropolímero e as moléculas de água, enquanto PA não possuem essa propriedade seletiva de separação de óleo e água.

A adição de fluoropolímero (PA+FC, PA+GO+FC, PA+RGO+FC) forma uma camada hidrofóbica na superfície do nanocompósito, impedindo a entrada de água. Isso aumenta a eficiência na separação de óleo e água, mas reduz a capacidade de absorção. A combinação de GO, RGO e fluoropolímero (PA+GO+FC, PA+RGO+FC) melhora a eficiência de separação, repelindo a água enquanto absorve e retém o óleo. Além disso, o fluoropolímero reduz a capacidade de absorção de óleo, pois cria uma barreira que impede sua penetração no nanocompósito.

Assim, os nanocompósitos com fluoropolímero retêm menos óleo, resultando em menor capacidade de absorção. Portanto, PA+GO+FC e PA+RGO+FC são mais eficientes na separação de óleo e água devido às propriedades de superfície do GO, RGO e fluoropolímero. A combinação de PA+GO e PA+RGO representam 97,2% e 97,3% da eficiência de separação de óleo e água e capacidade de absorção 110% e 118% respectivamente, quando comparado a PA.

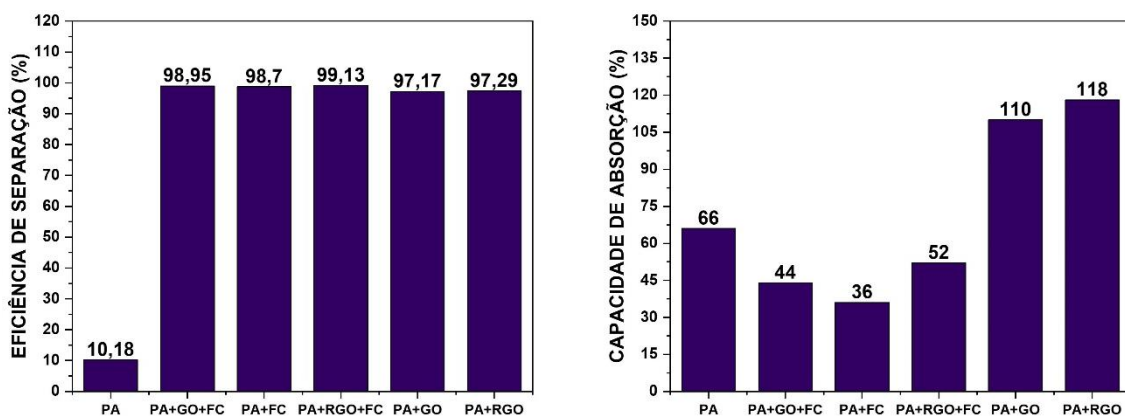


Figura 13. Eficiência de separação (a) e capacidade de absorção (b) para diferentes tipos de tecido revestidos e funcionalizados.

Fonte: Autor.

Cada método possui vantagens e desvantagens específicas em relação aos parâmetros de separação avaliados, como eficiência de separação e capacidade de absorção conforme exibido na **Tabela 5**. Portanto, é importante considerar cuidadosamente esses fatores ao selecionar o método e a concentração de revestimento mais adequados para uma aplicação específica.

Tabela 5. Comparativo dos resultados entre os métodos de separação simples e à vácuo.

Amostras	% E. S.	% E. S.	Δ E. S.	% C. A.	% C. A.	Δ C. A.
	Vácuo	Simplex	(%)	Vácuo	Simplex	(%)
PA	10,18	0	100	66	64	3
PA+GO+FC	98,95	89,35	9,7	44	40	9,1
PA+FC	98,7	85,78	13,1	36	35	2,8
PA+RGO+FC	99,13	90,44	8,7	52	51	1,9
PA+GO	97,17	70,74	27,2	110	107	2,7
PA+RGO	97,29	71,03	27	118	110	6,8

Fonte: Autor.

4.8. Reusabilidade

O desempenho superior do PA+RGO+FC na eficiência de separação de água e óleo em água do mar, em comparação com o PA+RGO, ao longo de 5 ciclos de uso, foi atribuído à incorporação do Fluoropolímero (FC) no revestimento, o que provavelmente

melhorou a sua resistência ao entupimento e à degradação química como mostrado na **Figura 14**.

O PA+RGO+FC manteve suas propriedades de energia de superfície e molhabilidade favoráveis, permitindo uma aderência eficiente do óleo e separação da água do mar, mesmo após uso repetido. Além disso, a presença do Fluoropolímero (FC) contribuiu para as propriedades de repelência do revestimento, reduzindo a aderência de contaminantes e resíduos de óleo e mantendo o desempenho de separação. Ao longo dos 5 ciclos de uso, o tecido revestido com PA+RGO demonstrou um bom desempenho na separação de água e óleo em água do mar. Isso promoveu uma diminuição na eficiência de separação entre o ciclo 1 e o ciclo 5 para o PA+RGO (0,97%) e para o PA+RGO+FC (1,1%). No entanto, a eficiência de separação do PA+RGO+FC em comparação com o PA+RGO foi maior no ciclo 1 (1,84%), ciclo 2 (1,66%), ciclo 3 (1,82%), ciclo 4 (1,78%) e ciclo 5 (1,71%), devido ao potencial entupimento e degradação do revestimento (RGO) ao longo dos ciclos.

Ao longo dos 5 ciclos de uso, o tecido revestido com PA+RGO demonstrou uma capacidade razoável de absorção de água e óleo em água do mar. No entanto, é importante observar que a capacidade de absorção diminuiu ligeiramente a cada ciclo sucessivo, devido à degradação potencial, ao entupimento e ao maior esgotamento de absorção do revestimento ao longo dos 5 ciclos, quando comparado com o PA+RGO+FC. No entanto, a capacidade de absorção do PA+RGO+FC foi de 52% no ciclo 1, 53% no ciclo 2, 57% no ciclo 3, 62% no ciclo 4 e 64% no ciclo 5, em relação ao revestimento ao longo dos ciclos. A capacidade de absorção do PA+RGO foi de 118% no ciclo 1, 112% no ciclo 2, 105% no ciclo 3, 100% no ciclo 4 e 96% no ciclo 5 do revestimento ao longo dos ciclos.

O desempenho superior do PA+RGO+FC na capacidade de absorção de água e óleo em água do mar ao longo dos 5 ciclos de uso foi atribuído à presença do Fluoropolímero, que desempenhou um papel crítico na melhoria da estabilidade e durabilidade do revestimento de tecido. Isso aumentou a resistência do revestimento ao entupimento, à degradação química e ao desgaste. Como resultado, houve uma diminuição menor na capacidade de absorção do tecido revestido com PA+RGO+FC ao longo dos ciclos de uso (12%) em comparação com o PA+RGO (22%). A presença do Fluoropolímero contribuiu para as propriedades de repelência do revestimento, reduzindo a aderência de óleo e contaminantes e mantendo uma eficiência de absorção estável em comparação com o PA+RGO. Assim, a estabilidade do fluoropolímero em ambientes

marinhos com óleo contribuiu para o desempenho consistente do PA+RGO+FC ao longo de ciclos repetidos de reutilização.

A análise dos ciclos de uso para o tecido revestido com PA+RGO+FC demonstrou uma reutilização superior e a manutenção da eficiência de separação ao longo de 5 ciclos de uso, em comparação com o PA+RGO. No entanto, o PA+RGO+FC é um revestimento mais durável e eficaz para aplicações de longo prazo na separação de água e óleo em água do mar, tornando-se uma escolha promissora para indústrias e cenários onde uma capacidade de absorção mais duradoura durante o uso, uma eficiência superior de separação e uma capacidade de absorção sustentada são considerações críticas.

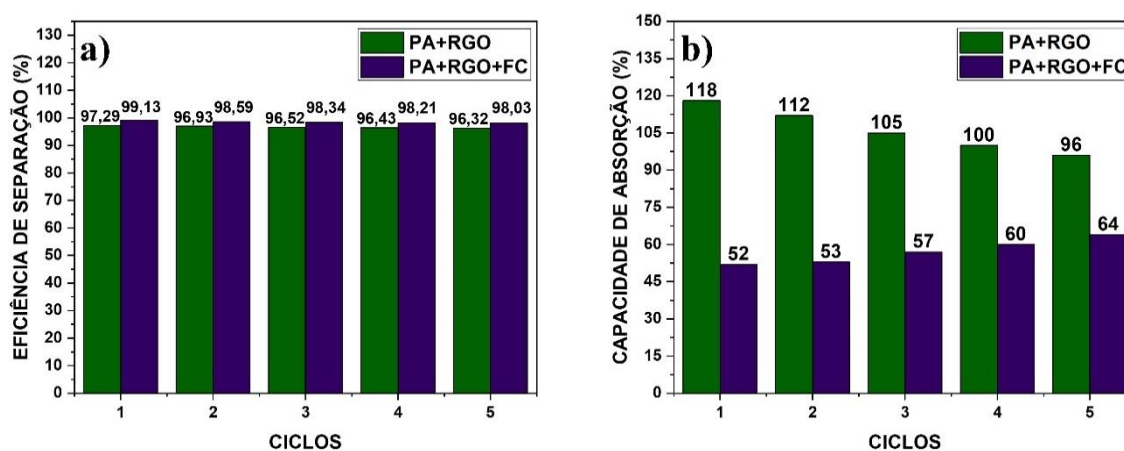


Figura 14. Resultados dos ciclos de reusabilidade de eficiência de separação (a) e capacidade de absorção (b) para as amostras PA+RGO e PA+RGO+FC.

Fonte: Autor.

Diversos métodos têm sido desenvolvidos para alcançar essa separação, incluindo o semicontínuo HP/HT, *spray coating* e polimerização via infravermelho, imersão em solução e interação química, imersão em solução e redução com vitamina C, e imersão em solução conforme exibido na **Tabela 6**. Além disso, a concentração do revestimento aplicado também desempenha um papel crucial na eficácia da separação. Neste contexto, a influência desses métodos de recobrimento e a concentração de revestimento em parâmetros como ângulo de contato (AC), eficiência de separação (% E. S.), capacidade de absorção (% C. A.) e permeabilidade ao vapor de água ($\text{mg}/\text{cm}^2\text{h}$) são muito importantes na separação de óleo e água do mar. A escolha do método de recobrimento e a concentração do revestimento desempenham papéis críticos na separação eficiente de óleo e água do mar. Pesquisas contínuas nessa área são necessárias para aprimorar ainda

mais os métodos de separação de óleo e água e promover a sustentabilidade ambiental e industrial.

Tabela 6. Comparativo do nanocompósito de poliamida com outros estudos publicados.

Material	Método	Concentração de revestimento (mg/ml)	AC °	E. S. %	C. A. %	PVA (mg/cm ² h)
	Semicontínuo					
PA+GO+FC Este estudo	HP/HT, <i>spray coating</i> e polimerização infravermelho	1,6	151,4	98,7	52	6,83
GO-CO/ZIF-8 [55]	Imersão em solução e interação química	10,0	159	96	---	---
CO+RGO [9]	Imersão em solução e redução com vitamina c	2,0	>151	97,1	---	---
GO-F/CO [56]	Imersão em solução	20,0	>150	---	---	---

Fonte: Autor.

5. CONCLUSÕES

Neste capítulo, foi observado que os nanocompósitos de poliamida revestidos com óxido de grafeno reduzido, utilizando um processo HP/HT, seguido de *spray coating* e termofixação/polimerização infravermelho, representaram um avanço significativo visando a aplicação na separação eficiente de óleo/água do mar. Os principais resultados obtidos foram:

- O tecido de poliamida revestido com óxido de grafeno (GO), óxido de grafeno reduzido (RGO) e fluoropolímero (FC), demonstraram eficiência notável na separação de água do mar e óleo.
- A camada hidrofóbica formada pelo filme de FC permite a retenção seletiva de óleo, enquanto a água é repelida, resultando em uma separação eficaz.
- Para o método de separação a vácuo, os nanocompósitos PA+RGO (44%) e PA+GO (52%) apresentaram aumento significativo nos valores de capacidade de absorção de óleo comparados a PA.

- As propriedades físico-químicas do GO e RGO permitem uma maior afinidade com o óleo, promovendo uma absorção eficaz e minimizando a quantidade de óleo deixada na água durante o processo de separação.
- Todos os tecidos recobertos com fluoropolímero, PA+FC (98.7%), PA+GO+FC (98.95%), PA+RGO+FC (99.13%), apresentaram um aumento significativo da eficiência de separação em comparação com PA (10.18%).
- Outras vantagens do nanocompósito PA+RGO+FC, é a baixa permeabilidade ao vapor de água (6.83 mg/cm²h), e o ângulo de contato de 151.4°.
- A utilização do nanocompósito de poliamida revestido com óxido de grafeno reduzido mostra-se altamente promissor e eficiente na separação de água do mar e óleo.
- As aplicações potenciais incluem o auxílio na limpeza de derramamentos de óleo em oceanos e a recuperação de petróleo em processos industriais.
- A abordagem proposta contribui diretamente para a proteção ambiental, mitigando os impactos de derramamentos de óleo e promovendo a recuperação sustentável de recursos naturais.
- Relevância na preservação do meio ambiente e na adoção de práticas sustentáveis em processos industriais.

Referências bibliográficas

- [1] W. Choi, J. Choi, J. Bang, J.-H. Lee, Layer-by-Layer Assembly of Graphene Oxide Nanosheets on Polyamide Membranes for Durable Reverse-Osmosis Applications, *ACS Appl Mater Interfaces*. 5 (2013) 12510–12519. <https://doi.org/10.1021/am403790s>.
- [2] S. Bano, A. Mahmood, S.-J. Kim, K.-H. Lee, Graphene oxide modified polyamide nanofiltration membrane with improved flux and antifouling properties, *J Mater Chem A Mater*. 3 (2015) 2065–2071. <https://doi.org/10.1039/C4TA03607G>.
- [3] D. Le Blanc, Towards Integration at Last? The Sustainable Development Goals as a Network of Targets, *Sustainable Development*. 23 (2015) 176–187. <https://doi.org/10.1002/sd.1582>.
- [4] G. Liu, W. Jin, N. Xu, Graphene-based membranes, *Chem Soc Rev*. 44 (2015) 5016–5030. <https://doi.org/10.1039/C4CS00423J>.
- [5] J. Yin, G. Zhu, B. Deng, Graphene oxide (GO) enhanced polyamide (PA) thin-film nanocomposite (TFN) membrane for water purification, *Desalination*. 379 (2016) 93–101. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.11.001>.
- [6] V.B. Mohan, R. Brown, K. Jayaraman, D. Bhattacharyya, Characterisation of reduced graphene oxide: Effects of reduction variables on electrical conductivity, *Materials Science and Engineering: B*. 193 (2015) 49–60. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2014.11.002>.
- [7] H. Feng, R. Cheng, X. Zhao, X. Duan, J. Li, A low-temperature method to produce highly reduced graphene oxide, *Nat Commun*. 4 (2013) 1539. <https://doi.org/10.1038/ncomms2555>.
- [8] M. Mao, H. Xu, K.-Y. Guo, J.-W. Zhang, Q.-Q. Xia, G.-D. Zhang, L. Zhao, J.-F. Gao, L.-C. Tang, Mechanically flexible, super-hydrophobic and flame-retardant hybrid nano-silica/graphene oxide wide ribbon decorated sponges for efficient oil/water separation and fire warning response, *Compos Part A Appl Sci Manuf*. 140 (2021) 106191. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2020.106191>.
- [9] S. Yang, S. Sha, H. Lu, J. Wu, J. Ma, D. Wang, C. Hou, Z. Sheng, Graphene oxide and reduced graphene oxide coated cotton fabrics with opposite wettability for continuous oil/water separation, *Sep Purif Technol*. 259 (2021) 118095. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.118095>.
- [10] M.K. Rabchinskii, S.A. Ryzhkov, D.A. Kirilenko, N. V. Ulin, M. V. Baidakova, V. V. Shnitov, S.I. Pavlov, R.G. Chumakov, D.Yu. Stolyarova, N.A. Besedina, A. V.

- Shvidchenko, D. V. Potorochin, F. Roth, D.A. Smirnov, M. V. Gudkov, M. Brzhezinskaya, O.I. Lebedev, V.P. Melnikov, P.N. Brunkov, From graphene oxide towards aminated graphene: facile synthesis, its structure and electronic properties, *Sci Rep.* 10 (2020) 6902. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-63935-3>.
- [11] J. Xu, D. Wang, Y. Yuan, W. Wei, L. Duan, L. Wang, H. Bao, W. Xu, Polypyrrole/reduced graphene oxide coated fabric electrodes for supercapacitor application, *Org Electron.* 24 (2015) 153–159. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2015.05.037>.
- [12] Y.J. Yun, W.G. Hong, W.-J. Kim, Y. Jun, B.H. Kim, A Novel Method for Applying Reduced Graphene Oxide Directly to Electronic Textiles from Yarns to Fabrics, *Advanced Materials.* 25 (2013) 5701–5705. <https://doi.org/10.1002/adma.201303225>.
- [13] R.K. Upadhyay, A. Dubey, P.R. Waghmare, R. Priyadarshini, S.S. Roy, Multifunctional reduced graphene oxide coated cloths for oil/water separation and antibacterial application, *RSC Adv.* 6 (2016) 62760–62767. <https://doi.org/10.1039/C6RA08079K>.
- [14] A. Koçanalı, E. Apaydın Varol, An experimental study on the electrical and thermal performance of reduced graphene oxide coated cotton fabric, *Int J Energy Res.* 45 (2021) 12915–12927. <https://doi.org/10.1002/er.6623>.
- [15] L. Zulan, L. Zhi, C. Lan, C. Sihao, W. Dayang, D. Fangyin, Reduced Graphene Oxide Coated Silk Fabrics with Conductive Property for Wearable Electronic Textiles Application, *Adv Electron Mater.* 5 (2019) 1800648. <https://doi.org/10.1002/aelm.201800648>.
- [16] J. Molina, J. Fernández, J.C. Inés, A.I. del Río, J. Bonastre, F. Cases, Electrochemical characterization of reduced graphene oxide-coated polyester fabrics, *Electrochim Acta.* 93 (2013) 44–52. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.01.071>.
- [17] Ş. Gülel, Y. Güvenilir, Using Olive Stone Powder for Biodegradation of Bio-Based Polyamide 5.6, in: *The First International Conference on “Green” Polymer Materials 2020*, MDPI, Basel Switzerland, 2020: p. 2. <https://doi.org/10.3390/CGPM2020-07214>.
- [18] X. Liao, H. Li, L. Zhang, X. Su, X. Lai, X. Zeng, Superhydrophobic mGO/PDMS hybrid coating on polyester fabric for oil/water separation, *Prog Org Coat.* 115 (2018) 172–180. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.12.001>.

- [19] L. Dashairya, M. Rout, P. Saha, Reduced graphene oxide-coated cotton as an efficient absorbent in oil-water separation, *Adv Compos Hybrid Mater.* 1 (2018) 135–148. <https://doi.org/10.1007/s42114-017-0019-9>.
- [20] K. Zarshenas, A. Raisi, A. Aroujalian, Surface modification of polyamide composite membranes by corona air plasma for gas separation applications, *RSC Adv.* 5 (2015) 19760–19772. <https://doi.org/10.1039/C4RA15547E>.
- [21] R. Kuracina, Z. Szabová, E. Buranská, A. Pastierová, P. Gogola, I. Buranský, Determination of Fire Parameters of Polyamide 12 Powder for Additive Technologies, *Polymers (Basel)*. 13 (2021) 3014. <https://doi.org/10.3390/polym13173014>.
- [22] N. Vasanthan, Crystallinity Determination of Nylon 66 by Density Measurement and Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy, *J Chem Educ.* 89 (2012) 387–390. <https://doi.org/10.1021/ed200398m>.
- [23] R.A. Rochman, S. Wahyuningsih, A.H. Ramelan, Q.A. Hanif, Preparation of nitrogen and sulphur Co-doped reduced graphene oxide (rGO-NS) using N and S heteroatom of thiourea, *IOP Conf Ser Mater Sci Eng.* 509 (2019) 012119. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/509/1/012119>.
- [24] S. Eigler, C. Dotzer, A. Hirsch, M. Enzelberger, P. Müller, Formation and Decomposition of CO₂ Intercalated Graphene Oxide, *Chemistry of Materials*. 24 (2012) 1276–1282. <https://doi.org/10.1021/cm203223z>.
- [25] J. Chen, B. Yao, C. Li, G. Shi, An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide, *Carbon N Y.* 64 (2013) 225–229. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.07.055>.
- [26] L. Stobinski, B. Lesiak, A. Malolepszy, M. Mazurkiewicz, B. Mierzwa, J. Zemek, P. Jiricek, I. Bieloshapka, Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods, *J Electron Spectros Relat Phenomena*. 195 (2014) 145–154. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2014.07.003>.
- [27] D.A. Dikin, S. Stankovich, E.J. Zimney, R.D. Piner, G.H.B. Dommett, G. Evmenenko, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Preparation and characterization of graphene oxide paper, *Nature*. 448 (2007) 457–460. <https://doi.org/10.1038/nature06016>.
- [28] E.C. Salas, Z. Sun, A. Lüttge, J.M. Tour, Reduction of Graphene Oxide via Bacterial Respiration, *ACS Nano*. 4 (2010) 4852–4856. <https://doi.org/10.1021/nn101081t>.

- [29] R. Pasricha, S. Gupta, A.G. Joshi, N. Bahadur, D. Haranath, K.N. Sood, S. Singh, S. Singh, Directed nanoparticle reduction on graphene, *Materials Today*. 15 (2012) 118–125. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(12\)70047-0](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(12)70047-0).
- [30] D.P. Dowling, C.E. Nwankire, M. Riihimäki, R. Keiski, U. Nylén, Evaluation of the anti-fouling properties of nm thick atmospheric plasma deposited coatings, *Surf Coat Technol*. 205 (2010) 1544–1551. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.10.010>.
- [31] Y. Li, Y. Luo, Q. Wang, W. Zou, W. Zheng, X. Ma, H. Yang, Synthesis and Performance Analysis of Green Water and Oil-Repellent Finishing Agent with Di-Short Fluorocarbon Chain, *Molecules*. 28 (2023) 3369. <https://doi.org/10.3390/molecules28083369>.
- [32] C. Ramesh, E.B. Gowd, High-Temperature X-ray Diffraction Studies on the Crystalline Transitions in the α - and γ -Forms of Nylon-6, *Macromolecules*. 34 (2001) 3308–3313. <https://doi.org/10.1021/ma0006979>.
- [33] M. Xiang, C. Li, L. Ye, Polyamide 6/reduced graphene oxide nano-composites prepared via reactive melt processing: formation of crystalline/network structure and electrically conductive properties, *Journal of Polymer Research*. 26 (2019) 104. <https://doi.org/10.1007/s10965-019-1765-x>.
- [34] M. Xiang, C. Li, L. Ye, In situ synthesis of monomer casting nylon-6/reduced graphene oxide nanocomposites: Intercalation structure and electrically conductive properties, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 50 (2017) 123–132. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.02.005>.
- [35] M. Xiang, R. Yang, J. Yang, S. Zhou, J. Zhou, S. Dong, Fabrication of polyamide 6/reduced graphene oxide nano-composites by conductive cellulose skeleton structure and its conductive behavior, *Compos B Eng*. 167 (2019) 533–543. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.03.033>.
- [36] F. Taherian, V. Marcon, N.F.A. van der Vegt, F. Leroy, What Is the Contact Angle of Water on Graphene?, *Langmuir*. 29 (2013) 1457–1465. <https://doi.org/10.1021/la304645w>.
- [37] B. Bhushan, Y.C. Jung, Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction, *Prog Mater Sci*. 56 (2011) 1–108. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2010.04.003>.
- [38] A. Buchsteiner, A. Lerf, J. Pieper, Water Dynamics in Graphite Oxide Investigated with Neutron Scattering, *J Phys Chem B*. 110 (2006) 22328–22338. <https://doi.org/10.1021/jp0641132>.

- [39] H. Joo, J. Owens, Superhydrophobic Superoleophobic Woven Fabrics, in: *Advances in Modern Woven Fabrics Technology*, InTech, 2011. <https://doi.org/10.5772/16492>.
- [40] S. Park, J. Kim, C.H. Park, Analysis of the wetting state of super-repellent fabrics with liquids of varying surface tension, *RSC Adv.* 6 (2016) 45884–45893. <https://doi.org/10.1039/C5RA27281E>.
- [41] H. Gidik, O. Vololonirina, R.M. Ghantous, A. Ankou, Impact of test parameters on the water vapor permeability of textiles, *International Journal of Clothing Science and Technology.* 31 (2019) 350–361. <https://doi.org/10.1108/IJCST-02-2018-0018>.
- [42] B. Pause, Measuring the Water Vapor Permeability of Coated Fabrics and Laminates, *Journal of Coated Fabrics.* 25 (1996) 311–320. <https://doi.org/10.1177/152808379602500408>.
- [43] K. Adámek, A. Havelka, Z. Kůs, A. Mazari, The Correlation between Air and Water Vapour Permeability of Textiles, *Coatings.* 13 (2023) 163. <https://doi.org/10.3390/coatings13010163>.
- [44] N. Liu, X. Lin, W. Zhang, Y. Cao, Y. Chen, L. Feng, Y. Wei, A Pure Inorganic ZnO-Co₃O₄ Overlapped Membrane for Efficient Oil/Water Emulsions Separation, *Sci Rep.* 5 (2015) 9688. <https://doi.org/10.1038/srep09688>.
- [45] B.R. Solomon, Md.N. Hyder, K.K. Varanasi, Separating Oil-Water Nanoemulsions using Flux-Enhanced Hierarchical Membranes, *Sci Rep.* 4 (2014) 5504. <https://doi.org/10.1038/srep05504>.
- [46] M. Xiao, Y. Huang, A. Xu, T. Zhang, C. Zhan, L. Hong, On-Demand Oil–Water Separation by Environmentally Responsive Cotton Fabrics, *ACS Omega.* 4 (2019) 12333–12341. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b01235>.
- [47] H.S. Fahmy, R. Abouzeid, M.S.A. El-sadek, G.T. Abdel-Jaber, W.Y. Ali, H.M. Mousa, Fabrication of polysulfone membranes by blending with polyaniline and cellulose nanocrystals: towards the effective separation of oil-in-water emulsions, *Cellulose.* 30 (2023) 5871–5893. <https://doi.org/10.1007/s10570-023-05237-1>.
- [48] A.K. Singh, Oil/Water Separation Using Waste-Derived Functional Materials with Special Wetting Behavior, *Resources.* 11 (2022) 83. <https://doi.org/10.3390/resources11100083>.
- [49] S.M. Hailan, D. Ponnamma, I. Krupa, The Separation of Oil/Water Mixtures by Modified Melamine and Polyurethane Foams: A Review, *Polymers (Basel).* 13 (2021) 4142. <https://doi.org/10.3390/polym13234142>.

- [50] K.V. Udayakumar, P.M. Gore, B. Kandasubramanian, Foamed materials for oil-water separation, *Chemical Engineering Journal Advances*. 5 (2021) 100076. <https://doi.org/10.1016/j.ceja.2020.100076>.
- [51] H. Guo, J. Yang, T. Xu, W. Zhao, J. Zhang, Y. Zhu, C. Wen, Q. Li, X. Sui, L. Zhang, A Robust Cotton Textile-Based Material for High-Flux Oil–Water Separation, *ACS Appl Mater Interfaces*. 11 (2019) 13704–13713. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b01108>.
- [52] X. Luo, Z. He, H. Gong, L. He, Recent advances in oil-water separation materials with special wettability modified by graphene and its derivatives: A review, *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*. 170 (2022) 108678. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2021.108678>.
- [53] G. Huang, L. Huo, Y. Jin, S. Yuan, R. Zhao, J. Zhao, Z. Li, Y. Li, Fluorine-free superhydrophobic PET fabric with high oil flux for oil–water separation, *Prog Org Coat*. 163 (2022) 106671. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106671>.
- [54] K. Shen, M. Yu, Q. Li, W. Sun, X. Zhang, M. Quan, Z. Liu, S. Shi, Y. Gong, Synthesis of a fluorine-free polymeric water-repellent agent for creation of superhydrophobic fabrics, *Appl Surf Sci*. 426 (2017) 694–703. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.245>.
- [55] H. Nabipour, X. Wang, L. Song, Y. Hu, Graphene oxide/zeolitic imidazolate frameworks-8 coating for cotton fabrics with highly flame retardant, self-cleaning and efficient oil/water separation performances, *Mater Chem Phys*. 256 (2020) 123656. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123656>.
- [56] J. Xu, X. Zhou, T. Tu, Z. Xing, Construction of hydrophobic surfaces on polyvinylidene fluoride film and cotton fabric using perfluorohexane functionalized carbon nanotubes and graphene oxide, *Textile Research Journal*. 87 (2017) 2005–2017. <https://doi.org/10.1177/0040517516663145>.

CAPÍTULO 4

NANOCOMPÓSITO DE POLIAMIDA/ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO VIA PLANEJAMENTO FATORIAL: UM EFICIENTE NANOMATERIAL APLICADO NO TRATAMENTO DE ÁGUA PRODUZIDA

PAPER 2 - Nanocomposite of polyamide/graphene oxide reduced via factorial planning: an efficient nanomaterial applied in the treatment of produced water

Resumo

A contaminação do mar devido à extração de petróleo e derramamentos tem sido um grave problema ambiental. Estudos recentes buscaram soluções eficazes, sustentáveis, de fácil aplicação e baixo custo para abordar essa questão. A pesquisa e a inovação no desenvolvimento sustentável, proteção ambiental, combate às mudanças climáticas e preservação da vida aquática são metas estabelecidas pela ONU na Agenda 2030. A nanotecnologia desempenha um papel crucial no cumprimento dessas metas, especialmente nos ODS 6 e 9, ao oferecer uma abordagem inovadora para a separação de água produzida por meio de materiais revestidos com grafeno reduzido (RGO). Este estudo investigou o nanocompósito de poliamida revestido com RGO como um material promissor para essa separação, pois possui propriedades de superfície físico-químicas atrativas para essa aplicação. O processo de revestimento do GO foi realizado usando um processo semicontínuo de alta pressão/alta temperatura (HP/HT), e a redução do óxido de grafeno (GO) foi em *in situ*. Os testes de separação da água produzida foram realizados, com o nanocompósito revestido atuando como uma barreira. Um planejamento fatorial 2^4 , utilizando o Design Expert, foi empregado para otimizar os seguintes fatores: temperatura e tempo de reação, concentração de RGO, e pH. Em ambas as etapas, o RGO e os nanocompósitos foram caracterizados por meio de técnicas como DRX, Raman, MEV-FEG e FTIR. Os resultados mostraram ângulos de contato de $108,4 \pm 3,2^\circ$ e C.V. de 3%, permeabilidade ao vapor de água $13 \pm 0,6$ mg/cm²h, C.V. de 4,8%. Os resultados indicaram um ângulo de contato significativamente superior a 120° , representando um aumento de 55% e um aumento de 81,8% no teor de oxigênio na água no nanocompósito comparado a tecido de poliamida não revestido. Esses resultados demonstram a eficácia do uso do RGO como um revestimento promissor para aplicações ambientais

relacionadas ao petróleo. Conclui-se que os nanocompósitos desenvolvidos representam um avanço significativo na separação de água produzida, contribuindo para a preservação ambiental e sustentabilidade nos ambientes marinhos.

Palavras-chave: Óxido de grafeno reduzido; Planejamento fatorial; Petróleo; Água produzida.

1. INTRODUÇÃO

A contaminação da água é um desafio ambiental urgente que exige soluções inovadoras e sustentáveis [1]. Com o crescente aumento na produção de água produzida em várias indústrias, como a indústria petrolífera, é essencial desenvolver métodos eficientes para o tratamento dessa água e mitigar seus efeitos adversos no meio ambiente [2,3]. Nesse contexto, o revestimento de tecidos de poliamida com óxido de grafeno reduzido (RGO) tem se mostrado uma abordagem promissora para a separação de água produzida.

A utilização de tecidos revestidos com RGO oferece diversas vantagens para a separação de água produzida. O RGO possui propriedades únicas, como alta condutividade térmica e elétrica, grande área superficial e excelente estabilidade química, que são benéficas para a remoção de contaminantes e separação de água [4]. Além disso, os tecidos são amplamente utilizados na indústria têxtil devido às suas propriedades mecânicas, durabilidade e facilidade de processamento. Portanto, o revestimento de tecidos de poliamida com RGO apresenta um potencial significativo para a separação eficiente de água produzida.

Neste contexto, o grafeno oxidado e reduzido pode ser aplicado em uma ampla gama de substratos, como têxteis [5] por várias técnicas [6], incluindo *dip-coating* [7,8], *spray coating* [9,10], impressão 3D [11–13], e deposição físico-química de vapor [14,15].

Este trabalho tem como objetivo principal fabricar nanocompósitos de poliamida revestidos com RGO para a separação de água produzida, usando um processo de revestimento semicontínuo em alta pressão e temperatura (HP/HT), e seguido de redução *in situ* do óxido de grafeno. Para atingir esse objetivo, foi empregada a metodologia de superfície de resposta (MSR) combinada com o design fatorial, uma abordagem estatística que permite otimizar as condições de síntese e investigar a influência das variáveis do processo nas propriedades do nanocompósito revestido [16,17].

A escolha da metodologia de superfície de resposta e do design fatorial neste estudo é fundamental para obter resultados confiáveis e otimizar o processo de síntese [18]. A MSR permite a análise sistemática e a otimização dos parâmetros do processo, considerando a interação entre as variáveis independentes e suas influências nas respostas desejadas [19,20]. O design fatorial, por sua vez, permite investigar simultaneamente múltiplas variáveis (tempo e temperatura de reação, concentração de GO, e pH) em

diferentes níveis, fornecendo informações abrangentes sobre a influência combinada dessas variáveis na permeabilidade ao vapor de água ($\text{mg}/\text{cm}^2\text{h}$) e ângulo de contato ($^\circ$).

Além de contribuir para o desenvolvimento de técnicas de separação de água produzida mais eficientes, este trabalho está alinhado aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) estabelecidos pela Organização das Nações Unidas (ONU). Mais especificamente, este estudo está relacionado ao ODS 6 - Água Potável e Saneamento, uma vez que busca soluções para a contaminação da água e para a gestão sustentável dos recursos hídricos. Além disso, também está alinhado ao ODS 9 - Indústria, Inovação e Infraestrutura, uma vez que propõe uma abordagem inovadora para a separação de água produzida usando um material revestido com RGO.

Concluindo, este trabalho descreve a síntese de nanocompósito de poliamida revestido com RGO para a separação de água produzida, destacando a importância dessa abordagem para atingir os ODS estabelecidos pela ONU. A utilização da metodologia de superfície de resposta e do design fatorial permitiu otimizar o processo de síntese e investigar a influência do tempo e temperatura de reação, concentração de GO e pH, na permeabilidade ao vapor de água e ângulo de contato do nanocompósito revestido. Espera-se que os resultados obtidos neste estudo contribuam para avanços significativos na área de tratamento de água produzida, fornecendo uma solução sustentável e eficiente para esse desafio ambiental premente.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste tópico, será apresentado os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento deste trabalho de pesquisa, descrevendo os componentes, equipamentos e técnicas empregados na fabricação do nanocompósito de poliamida com óxido de grafeno reduzido. Os seguintes componentes foram utilizados nesta pesquisa: tecido de poliamida, óxido de grafeno, hidrossulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), hidróxido de sódio (NaOH), água destilada, detergente e água produzida.

2.1. Síntese do óxido de grafeno

No processo de síntese do grafeno, foram utilizados os seguintes produtos químicos sem purificação adicional: pó de grafite da marca Vonder®, nitrato de sódio da marca Dinâmica®, ácido sulfúrico P.A (H_2SO_4), permanganato de potássio (KMnO_4),

peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e ácido clorídrico (HCl), todos da marca Labsynth®. O óxido de grafeno (GO) foi sintetizado utilizando-se o método modificado de Hummers e Hoffmans adaptado, seguido por sonificação. No início do procedimento, 1g de pó de grafite e 0,5g de nitrato de sódio foram adicionados a um béquer. Em seguida, adicionou-se 23 mL de ácido sulfúrico P.A à mistura, que foi mantida sob agitação constante a 500 rpm por 1 hora. Gradualmente, 3g de $KMnO_4$ foram adicionados à solução acima, garantindo que a temperatura permanecesse abaixo de $20^\circ C$ para evitar superaquecimento. A mistura resultante foi então agitada por 12 horas a uma temperatura controlada de $35^\circ C$. Posteriormente, a solução foi diluída adicionando-se 500 mL de água sob agitação vigorosa para garantir a conclusão da reação. Para assegurar isso, foram adicionados 5 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) à solução. Ao final, a mistura foi lavada com ácido clorídrico (HCl), seguido de água destilada, em sequência. Para obter o óxido de grafeno, a solução foi sonificada em um banho ultrassônico por 2 horas, utilizando o equipamento de ultrassom UC40/3PT da marca Sacch®.

2.2. Lavagem da poliamida

A seguir, está o passo a passo detalhado do processo de preparação do nanocompósito de poliamida antes da funcionalização com óxido de grafeno reduzido:

I. Preparação dos materiais:

- Tecido de poliamida
- Equipamento de lavagem modelo MTP-B fabricado pela Mathis
- Solução de detergente não iônico Goldpal NRA da empresa Golden Technology, na concentração de 2g/L
- Estufa modelo SL-100 fabricada pela Solar, programada para $80^\circ C$
- Amostras de tecido a serem cortadas nas dimensões 11 cm x 11cm, com aproximadamente 2g cada

II. Remoção de contaminantes e impurezas:

- O tecido de poliamida e a solução de detergente não iônico foram colocados no equipamento de lavagem modelo MTP-B.
- O equipamento foi configurado para uma temperatura de $60^\circ C$ e uma duração de 1 hora.

- Posteriormente, o ciclo de lavagem foi iniciado para remover possíveis contaminantes e impurezas da superfície do tecido.

III. Enxágue:

- Após a conclusão do ciclo de lavagem, o tecido foi retirado do equipamento de lavagem.
- Posteriormente, foi realizado um enxágue completo para remover totalmente o detergente do tecido.

IV. Secagem:

- O tecido foi colocado em estufa modelo SL-100, programada a uma temperatura de 80°C.
- O mesmo permaneceu na estufa até que estivesse completamente seco.

V. Preparação das amostras:

- Após a secagem, o tecido foi cortado em amostras com as dimensões 11cmx11cm.
- Cada amostra tem aproximadamente 2g de peso.

Antes de revestir o tecido de poliamida com óxido de grafeno reduzido, foi realizado um processo de lavagem para remover possíveis contaminantes e impurezas presentes na superfície do tecido. A lavagem foi realizada utilizando o equipamento modelo MTP-B fabricado pela Mathis, com as seguintes configurações: temperatura de 60°C e duração de 1 hora. Durante a lavagem, foram adicionados ao equipamento o tecido de poliamida e uma solução de detergente não iônico Goldpal NRA, adquirido da empresa Golden Technology, na concentração de 2g/L.

Após a conclusão do ciclo de lavagem, o tecido passou por um processo de enxágue para remover completamente o detergente. Em seguida, o tecido foi transferido para uma estufa modelo SL-100, fabricada pela Solar, e programada para uma temperatura de 80°C. O tecido permaneceu na estufa até que estivesse completamente seco. Para concluir, as amostras de tecido de poliamida foram cortadas nas dimensões 11cmx11cm, com aproximadamente 2g cada. Após seguir esses passos, o tecido de poliamida foi submetido para o processo de revestimento com óxido de grafeno reduzido.

2.3. Revestimento do tecido de poliamida com RGO

Esse processo de fabricação do nanocompósito de poliamida com RGO foi realizado a partir do revestimento com GO e posterior redução *in situ* deste material para obtenção de oxido de grafeno reduzido (RGO). Primeiramente, para o revestimento com GO no tecido, foram preparadas algumas soluções de grafeno oxidado onde foram variadas as concentrações de GO (150, 225, e 300 mg) e o pH (2, 3, e 4) das soluções. Para o preparo das soluções, o GO foi diluído em 125mL de água destilada para cada amostra de tecido e colocada no ultrassom durante 15 minutos. Posteriormente, foram realizados os ajustes de pH utilizando hidróxido de sódio (NaOH) e o ácido clorídrico (HCl) com auxílio de um pHmetro modelo NI PHM de fabricação da Nova Instruments.

Por fim, para o ensaio, foi utilizado o equipamento de tingimento semicontínuo alta pressão e alta temperatura (HP/HT) ALT-i-b da Mathis, onde cada amostra de tecido foi colocada junto com uma solução de GO em um dos suportes (copos), onde foram preparadas quatro amostras simultaneamente, com o equipamento programado com a temperatura (85, 90, e 95°C) e o tempo (45, 60, e 75 minutos).

Após o término do revestimento, o nanocompósito é colocado em uma estufa a 80°C por 30 minutos. Para o processo de redução do GO, que ocorreu *in situ* sobre o nanocompósito, foi preparada uma solução com 1,25g de hidrossulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), 1,00g de hidróxido de sódio (NaOH) e 200mL de água destilada. A solução foi adicionada junto ao nanocompósito no equipamento de tingimento ALT-i-b, programado a uma temperatura de 90°C por um tempo de 90 minutos. Após a finalização do processo de redução, o nanocompósito foi secado em uma estufa por 30 minutos a 80°C.

2.4. Planejamento estatístico

A metodologia de superfície de resposta (MSR) incluem um conjunto de métodos matemáticas e estatísticas aplicados para estabelecer relações funcionais adequadas entre as variáveis independentes, que podem ser controladas, e a resposta de interesse. A etapa mencionada foi de extrema importância, uma vez que os dados foram submetidos a uma manipulação utilizando design de experimento (DoE), análise de variância (ANOVA) e metodologia de superfície de resposta (MSR).

As propriedades de resposta, como ângulo de contato, permeabilidade ao vapor de água e teor de óleos e graxas, foram cuidadosamente avaliadas, analisadas, estudadas e discutidas por meio de uma análise de variância (ANOVA) abrangente. A análise de

variância envolveu a utilização de métricas como o coeficiente de determinação (R^2), o valor-F e a probabilidade de significância (valor- ρ), proporcionando uma análise aprofundada das propriedades de resposta.

Essas métricas forneceram informações valiosas sobre a influência dos fatores e interações estudados nos resultados obtidos. Além disso, a metodologia de superfície de resposta 3D (MSR) foi aplicada utilizando o software Design Expert, a fim de validar o estudo estatístico realizado. Essa abordagem permitiu uma visualização e compreensão mais abrangente das relações entre os fatores e as propriedades de resposta, através da construção de modelos matemáticos.

As condições ideais para o desenvolvimento do nanocompósito de poliamida revestido com RGO foram determinadas estatisticamente a partir da superfície de resposta acoplada ao método de projeto Fatorial utilizando o software Design Expert. A área de superfície de resposta foi otimizada através do estudo de quatro variáveis controláveis (Concentração de GO, Temperatura, pH, Tempo) em diferentes níveis (-1, 0 e +1) como encontrado na **Tabela 7**.

Tabela 7. Variáveis e condições experimentais utilizadas no design estatístico.

Variáveis independentes	-1	0	+1
Concentração de GO (mg/mL)	1,2	1,8	2,4
Temperatura (°C)	85	90	95
pH	2	3	4
Tempo (minutos)	45	60	75

Fonte: Autor.

Para as discussões da metodologia de superfície de resposta (MSR) foram adotados alguns códigos para os nanocompósitos de acordo com as condições experimentais de tempo e a temperatura, como mostrado na **Tabela 8**.

Tabela 8. Código utilizado nas discussões das superfícies de resposta.

Nanocompósito (NP)	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Código
1	45	85	NP/45/85
2	45	90	NP/45/90
3	45	95	NP/45/95

4	60	85	NP/60/85
5	60	90	NP/60/90
6	60	95	NP/60/95
7	75	85	NP/75/85
8	75	90	NP/75/90
9	75	95	NP/75/95

Fonte: Autor.

O planejamento experimental compreende 20 experimentos, que incluíram 16 pontos fatoriais e 4 pontos centrais, como mostrado na **Tabela 9**. Em resumo, a combinação das técnicas de design de experimento, análise de variância e metodologia de superfície de resposta exercerão um papel fundamental na análise estatística dos dados que serão obtidos, proporcionando uma validação robusta do estudo e permitindo uma compreensão aprofundada das propriedades de resposta em estudo.

Tabela 9. Planejamento fatorial das variáveis e condições experimentais.

Amostra	Condições de revestimento				Resultados		
	RGO (mg/mL)	Temperatura (°C)	pH	Tempo (minutos)	AC (°)	PVA (mg/cm ² h)	TOG (mg/L)
R1	1	1	1	1	96.7	14.8	16
R2	0	0	0	0	110.3	12.3	11
R3	1	-1	-1	1	99.6	15.6	15
R4	1	1	-1	1	108.7	14.6	11
R5	-1	-1	1	-1	120.2	14.2	13
R6	-1	1	-1	-1	120.8	12.4	12
R7	-1	-1	1	1	114.6	11.7	13
R8	-1	-1	-1	-1	113.4	12.7	14
R9	0	0	0	0	104.3	12.3	10
R10	-1	1	-1	1	112.9	13	10
R11	0	0	0	0	102.8	12.4	10
R12	-1	-1	-1	1	114.1	10.4	11
R13	1	-1	1	-1	96,2	10.6	9
R14	1	1	1	-1	101.1	10.5	13

R15	0	0	0	0	105.7	11.1	11
R16	1	-1	1	1	105.2	11.2	14
R17	-1	1	1	1	101.6	10.1	11
R18	-1	1	1	-1	104.3	16.6	7
R19	1	1	-1	-1	118.5	16.1	10
R20	1	-1	-1	-1	116.7	16.9	10

Fonte: Autor.

3. CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

Neste tópico, serão apresentadas as análises que foram realizadas para a caracterização do nanocompósito de tecido de poliamida revestido com óxido de grafeno reduzido (RGO) desenvolvido neste trabalho de pesquisa.

3.1. Análises Morfológicas

3.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo de Alta Resolução (MEV/FEG)

Os ensaios de MEV/FEG foram realizados na resolução 10 μ m, 20 μ m, e 100 μ m com o objetivo de observar e analisar a superfície do nanocompósito de poliamida, a funcionalização do nanocompósito de poliamida com óxido de grafeno através da presença das folhas na superfície da fibra e o comportamento das folhas após a redução no nanocompósito de poliamida com RGO.

3.2. Caracterização Microestrutural

3.2.1 Difração de Raios-X (DRX)

Para a caracterização estrutural do nanocompósito de poliamida, nanocompósito de poliamida com óxido de grafeno e nanocompósito de poliamida com RGO, foi realizada a análise de difração de raios-X (DRX). Para a realização desta técnica foi utilizado um Difractômetro de Raios-X de modelo Bruker D2Phaser equipado com um detector Lynxeye e radiação de cobre com um filtro de Ni, corrente de 10 mA e a voltagem de 30kV, a região angular foi entre 2° e 80° com passo de 0,02°. A técnica de

caracterização de Difração de Raios-X tem como objetivo obter informações sobre a estrutura, composição e estados policristalinos dos materiais que estão sendo estudados, onde a mesma é baseada na teoria de que todo material cristalino tem um padrão de raios-X característico.

3.2.2 Espectroscopia Raman

Para as análises de Raman foram utilizadas as amostras de nanocompósito de poliamida, nanocompósito de poliamida com óxido de grafeno e nanocompósito de poliamida com RGO, com objetivo de identificar as diferenças entre as bandas D, G e 2D nas estruturas. Para a realização destas análises foi utilizado o equipamento Espectrômetro Horiba Labram Evolution, utilizando o laser comprimento de onda de 532 nm, a intensidade de 1%, o zoom óptico de 50x com 10 segundos de irradiação com 10 acumulações e com a faixa de varredura de 198 a 3326 cm^{-1} . A técnica de Espectroscopia Raman utiliza a interação entre a luz difusa e o material que está sendo analisado, determinando a composição ou a constituição deste material, onde são fornecidas informações vibracionais intramoleculares e intermoleculares. Quando o material é interagido com a luz, a maioria dos fótons é dispersa ou propagada com a mesma energia incidente, no entanto, uma pequena fração desses fótons são propagadas em uma frequência diferente, esse efeito é conhecido como efeito Raman ou difusão inelástica.

3.2.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para a caracterização e identificação das características estruturais das amostras de nanocompósito de poliamida, nanocompósito de poliamida com óxido de grafeno e nanocompósito de poliamida com RGO, como também determinar os componentes de forma rápida, onde é possível analisar em quantidades pequenas. Para realização desta análise foi utilizado um espectrômetro de modelo IR Tracer-100 de fabricação Shimadzu, com uma faixa de 400 a 4000 cm^{-1} e uma resolução de 4 cm^{-1} .

3.3. Medidas de ângulo de contato

Para o ensaio de caracterização quanto a hidrofobicidade do nanocompósito de poliamida funcionalizado com RGO foi realizado utilizando o equipamento goniômetro de modelo Kruss DAS 100 com software DSA3 e câmera CCD, utilizada para captar e gravar a imagem da gota sobre a amostra de nanocompósito. Para a realização das

análises, foi utilizado um volume de água de 5 µL com uma vazão de 5 µL/s para cada ensaio. As análises foram realizadas em condições de ambientais controladas.

3.4. Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

Para realizar a análise de permeabilidade ao vapor de água, foi necessário cortar amostras de nanocompósito com um diâmetro de aproximadamente 34 mm para encaixá-las na abertura do Becker do equipamento. O Becker foi preenchido com 60 ml de sílica em gel, que foi previamente seca, resfriada e peneirada antes dos ensaios. Inicialmente, o Becker com a sílica e a amostra foram pesados. Em seguida, a amostra foi colocada no equipamento Water Vapour Lab, modelo 3395, fabricado pela MESDAN-LAB. Esse equipamento permite a realização dos ensaios com até seis amostras simultaneamente. A análise foi conduzida em um ambiente climatizado, com a temperatura mantida em 23° C ± 1° C e a umidade relativa de 50% ± 1%. Cada ensaio teve uma duração de 16 horas, durante as quais as amostras e o Becker com a sílica foram pesados três vezes: no início do ensaio, após 7 horas e ao final das 16 horas de análise. A metodologia utilizada foi baseada na norma DIN EN ISO 14268:2023. Para o cálculo da permeabilidade ao vapor de água, foi empregada a **Equação 1**, na qual Δ_m (mg), d (mm), t (minutos) e PVA representam, respectivamente, a variação da massa, o diâmetro da amostra, tempo de análise e permeabilidade ao vapor de água.

$$PVA (mg/cm^2h) = \frac{400 \times \Delta m \times 60}{\pi \times d^2 \times t} \dots\dots\dots (Eq. 1)$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos para as análises de caracterização que foram realizadas (MEV/FEG, DRX, Raman e FTIR), como também para as medidas de ângulo de contato, permeabilidade ao vapor de água (PVA), teor de óleos e graxas (TOG) e ciclos de uso.

4.1. Análise Morfológicas

4.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo de Alta Resolução (MEV/FEG)

As imagens da análise de MEV do tecido de poliamida (PA), nanocompósito com GO e RGO são mostradas na **Figura 15**. Conforme exposto na **Figura 15a**, o tecido de PA é constituído de fios de filamentos de poliamida entrelaçadas ortogonalmente. A superfície lisa e uniforme pode ser observada na imagem de alta ampliação dos filamentos mostradas na **Figura 15b** e **Figura 15c** [21]. No nanocompósito (PA+GO), uma camada de filme heterogêneo e irregular de GO cobre toda a superfície externa do tecido (**Figura 15d** e **Figura 15e**).

A adesão do filme de GO no tecido de poliamida (PA+GO) pode ser atribuída à força de Van Der Waals entre o filme de GO e a superfície do tecido após o processo semicontínuo HP/HT. Foram observados, na **Figura 15f**, muitos espaços não recobertos e rachaduras no filme de GO no nanocompósito, o que pode facilitar a permeação de água através do nanocompósito PA+GO [22]. Foi observado que o tecido de poliamida fornece um substrato morfológicamente e microestruturalmente favorável para o revestimento do GO e principalmente RGO **Figura 15g**. Após a redução *in situ* dos componentes GO, há mudança na morfologia superficial do nanocompósito PA+RGO em comparação com o nanocompósito PA+RGO (**Figura 15h** e **Figura 15i**), indicando a formação de um filme mais uniforme, homogêneo, e com melhor distribuição entre os fios e também nos interstícios interfilamentar das fibras do tecido da poliamida [23].

Dessa forma, o nanocompósito PA+RGO promove maior eficiência de separação de água produzida. No entanto, o recobrimento microestutural do GO na superfície do tecido de poliamida promove menor eficiência de filtração comparado ao nanocompósito PA+RGO, pois possui menor energia superficial de atração e maior energia de repelência pela água [24].

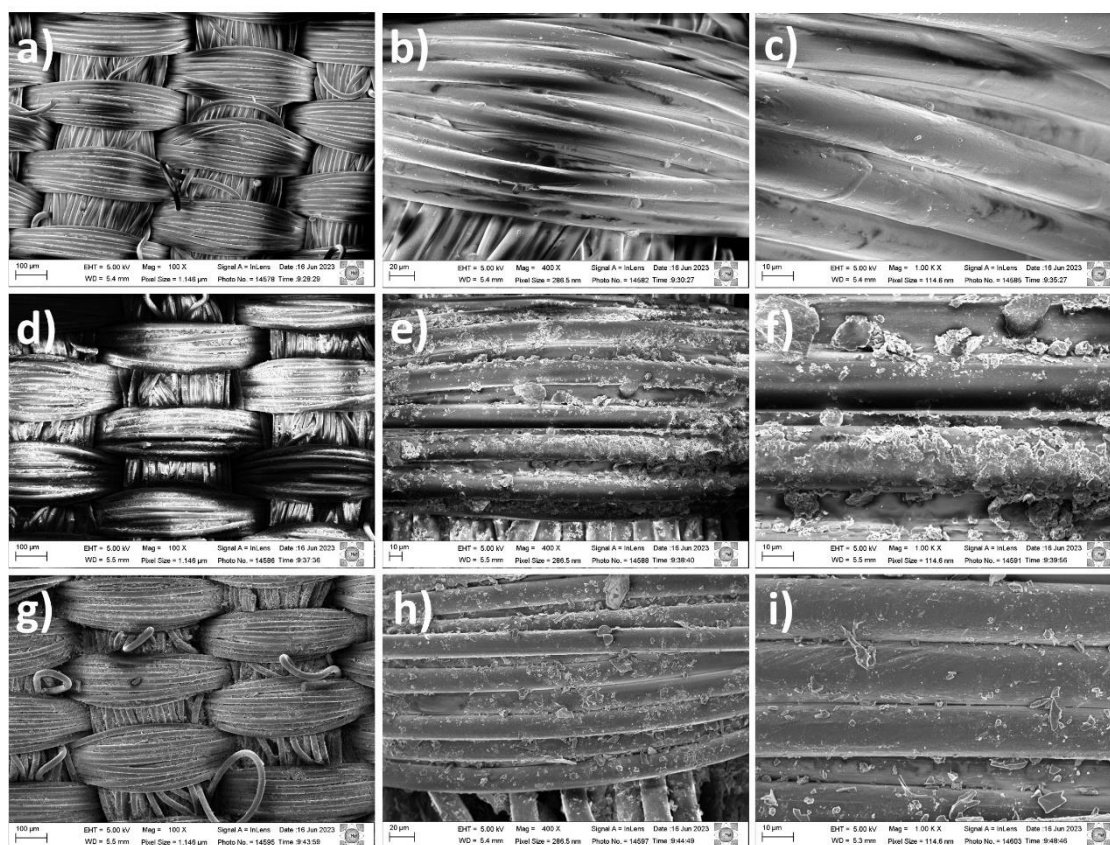


Figura 15. MEV-FEG da poliamida (PA) (a, b, c), do nanocompósito PA+GO (d, e, f) e de PA+RGO (g, h, i).

Fonte: Autor.

4.2. Caracterização Microestrutural

4.2.1 Difração de Raios-X (DRX)

A análise de difração de raios-X (DRX) foi realizada com o objetivo de avaliar a estrutura cristalina da poliamida (PA) e dos nanocompósitos (PA+GO e PA+RGO). Na **Figura 16**, os resultados do DRX para a PA mostram duas difrações observadas em ângulos de 2θ de $19,9^\circ$ e $23,3^\circ$, correspondendo às formas cristalinas α_1 e α_2 , respectivamente. Essas difrações são identificadas como reflexões (200) e (002/202) [25].

Ao analisar os espectros de DRX dos nanocompósitos PA+GO e PA+RGO, observou-se que não há a presença de novos picos de difração, nem mudanças significativas na largura à meia altura (FWHM), nem deslocamentos significativos nos valores de 2θ em comparação com a PA. Os picos de difração atribuídos à fase PA foram os mesmos para os nanocompósitos PA+GO (20° e $23,2^\circ$) e PA+RGO ($19,9^\circ$ e $23,1^\circ$). Isso indica que a presença de GO e RGO não exerce influência na forma cristalina da

poliamida. Esses resultados indicam que a estrutura cristalina da poliamida se mantém estável na presença de grafeno oxidado (GO) e grafeno reduzido (RGO) nos nanocompósitos.

As reflexões características da fase PA nos nanocompósitos são consistentes com as encontradas na PA, o que sugere que a incorporação do GO e RGO não afetou significativamente a organização cristalina da poliamida. Essas informações são importantes para compreender a estabilidade estrutural dos nanocompósitos e seu potencial de aplicação em separação de água produzida.

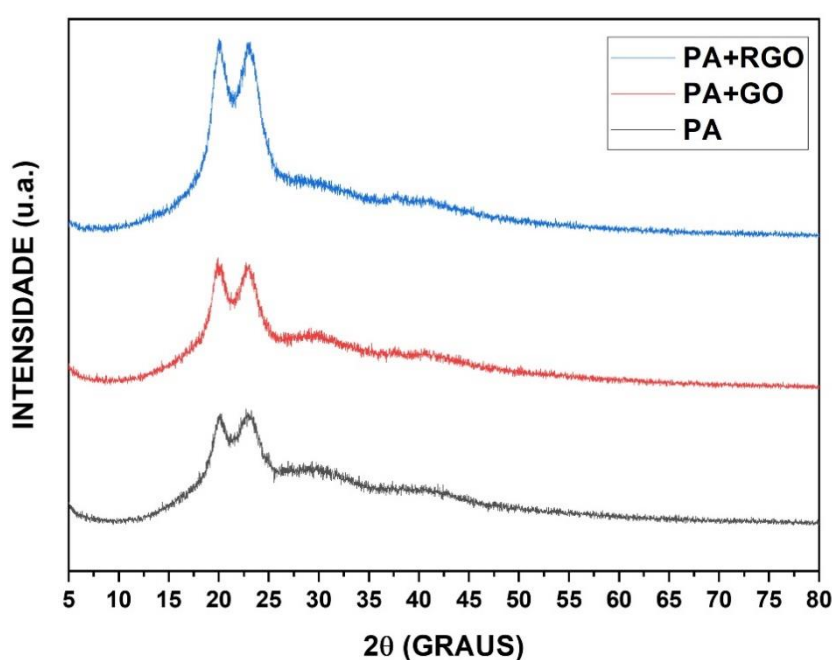


Figura 16. DRX da poliamida (PA), do nanocompósito PA+GO e de (PA+RGO).

Fonte: Autor.

Ainda, observou-se que a intensidade dos picos de difração nos nanocompósitos apresenta significativas mudanças. No contexto específico, os nanocompósitos PA+GO e PA+RGO mostraram um aumento de 10,2% e 70,7%, respectivamente, na intensidade do pico correspondente à forma cristalina α_1 (pico 200). Da mesma forma, houve um aumento de 11,3% e 70,1%, respectivamente, na intensidade do pico relacionado à forma cristalina α_2 (002/202), em comparação com a PA [26,27], conforme observado na **Tabela 10**. Esses aumentos podem ser atribuídos à eficiência do processo semicontínuo de alta pressão e alta temperatura (HP/HT) e à eficácia da redução *in situ* no

nanocompósito PA+RGO. É importante destacar que, mesmo com esses aumentos na intensidade dos picos, não foram observados picos visíveis atribuídos à agregação do RGO nos padrões de difração de raios-X dos nanocompósitos PA+GO e PA+RGO [28]. Isso sugere que o processo de redução *in situ* foi eficaz na incorporação do RGO na matriz de poliamida, evitando a formação de agregados visíveis nos nanocompósitos. Essas observações são relevantes para compreender o efeito da adição de GO e RGO na estrutura cristalina do nanocompósito e indicam que o processo de redução *in situ*, em particular, foi eficiente na preservação da estrutura cristalina da poliamida e na melhoria das propriedades do material. Esses resultados têm implicações importantes para o desenvolvimento de nanocompósitos de polímero reforçados com grafeno com desempenho de separação de água produzida aprimorado.

Tabela 10. Comparativo de FWHM, intensidade, e 2θ neste estudo.

Material	I ₂₀₀			I _{002/202}		
	FWHM	Intensidade	2θ (°)	FWHM	Intensidade	2θ (°)
PA	4,9	793	19,9	4,97	788	23,3
PA+GO	4,1	874	20	3,9	877	23,2
PA+RGO	3,9	1354	19,9	3,6	1340	23,1

Fonte: Autor.

4.2.2 Espectroscopia Raman

Na **Figura 17**, duas vibrações fundamentais podem ser observadas na faixa de 1351 e 1594 cm^{-1} para GO e RGO. A banda D na análise Raman é uma característica de dispersão Raman que está associada a deslocamentos vibracionais em estruturas de carbono, como o grafeno e o carbono amorfo. Essa banda é chamada de D devido à sua associação com desordem ou imperfeições na estrutura cristalina do carbono. A banda de vibração D é gerada a partir de um modo de respiração de fótons no ponto de simetria A_{1g} (conhecido como ponto j). Essa banda pode ser identificada em espectros Raman de grafeno oxidado (GO) e grafeno reduzido (RGO) nas posições de frequência de 1351,94 cm^{-1} para o PA+GO e 1359,65 cm^{-1} para o PA+RGO.

Em contrapartida, a banda G na análise de Raman é formada devido à vibração das ligações covalentes C-C em materiais carbonados, e sua posição e largura são úteis para caracterizar a estrutura e as propriedades desses materiais. Assim, é possível

observar a presença da banda de vibração G no espectro de espalhamento de primeira ordem dos fônons E2g através do carbono sp². Para o composto PA+GO, a frequência dessa banda foi registrada em 1595,21 cm⁻¹, enquanto para PA+RGO, a frequência foi obtida em 1594,82 cm⁻¹.

A relação ID/IG para PA+GO foi determinada em 0,97. Isso sugere que a estrutura possui uma certa quantidade de defeitos, identificada pela intensidade da banda D em relação à banda G. Após a redução, o valor do ID/IG para PA+RGO aumentou em 9,3%, atingindo 1,06. Isso indica uma restauração parcial de carbono sp² e uma diminuição no tamanho médio dos domínios sp² após a redução (PA+RGO), o que pode estar relacionado à melhoria na estrutura do material. Além disso, observou-se uma maior intensidade na banda D para PA+RGO em comparação com PA+GO. Isso sugere que domínios de grafeno mais isolados estão presentes em PA+RGO, possivelmente devido à remoção de porções de oxigênio do PA+GO durante o processo de redução (PA+RGO).

As bandas ID e IG no espectro de Raman do grafeno oxidado e reduzido desempenham papéis importantes na eficácia da separação de água produzida. A banda ID está relacionada a defeitos estruturais que podem aumentar a capacidade de adsorção de petróleo, enquanto a banda IG está relacionada à qualidade do grafeno, influenciando sua capacidade de separar eficazmente água produzida como foi o resultado obtido para PA+RGO comparado a PA+GO. Assim, o tipo de revestimento de grafeno oxidado e reduzido (PA+RGO, e PA+GO) e sua qualidade podem ser fatores críticos na otimização de sistemas de separação de água produzida baseados em grafeno.

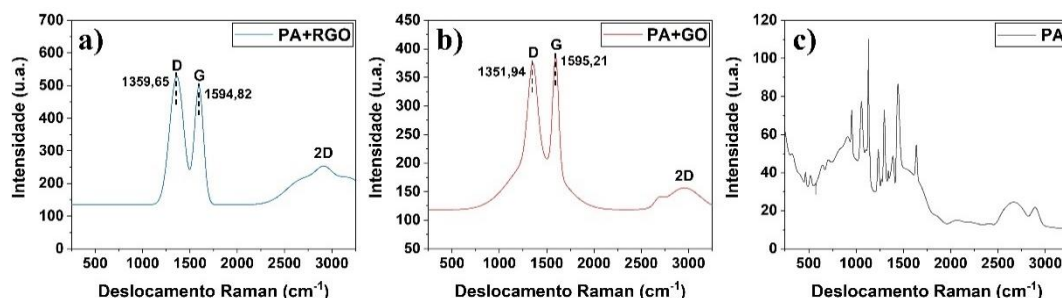


Figura 17. Raman do nanocompósito de PA+RGO (a), de PA+GO (b) e da poliamida (PA) (c).

Fonte: Autor.

4.2.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros da poliamida (PA) exibiram os seguintes picos característicos em 3305 cm^{-1} correspondente estiramento do grupo N-H [29,30], em 2923 cm^{-1} relacionado ao estiramento simétrico e assimétrico dos grupos $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}_3$, em 2850 cm^{-1} correspondente ao estiramento assimétrico do grupo N-H [31,32], em 1731 cm^{-1} associado ao estiramento do grupo C=O [31], em 1631 cm^{-1} indicando a presença de estiramento dos grupos C=O e C-N [29,31], em 1531 cm^{-1} relacionado a flexão de amida II dos grupos N-H e C-N [29,31], em $1411\text{-}1465\text{ cm}^{-1}$ atribuído a flexão e estiramento de amida III dos grupos C-C, N-H e C=O [31], em 1370 cm^{-1} correspondente ao grupo $-\text{CH}_2$ [33], em 1272 cm^{-1} indicando a presença de estiramento do grupo C-N [31], em 1191 cm^{-1} relacionado amida I com grupo N-H [31], em 924 cm^{-1} correspondente amida I com grupo C-CO-NH [32], em 679 cm^{-1} indicando a presença de amida I com grupo N-H [32]. Esses resultados foram exibidos na **Figura 18**.

As bandas obtidas são consistentes com as características esperadas das ligações amida, uma vez que todos esses picos pertencem às bandas de transmitância do FTIR característicos dessas ligações. A sobreposição dos espectros FTIR de PA, PA+GO e PA+RGO exibidos na **Figura 18** foi útil para determinar a presença de GO e RGO no nanocompósito. Como esperado, todos os espectros apresentaram as bandas de transmitância características das ligações amida (PA, PA+GO e PA+RGO). No entanto, a transmitância desses picos foi menor para PA+GO e PA+RGO em comparação com PA, devido à presença das novas bandas sobrepostas relacionadas à presença de GO e RGO no revestimento da poliamida.

A presença de GO (PA+GO) promoveu a principal diferença entre os espectros da PA observada em quatro picos: em 3305 cm^{-1} correspondendo a O-H [20], em 1731 cm^{-1} correspondendo a C=O [34–36], em $1145\text{-}1245\text{ cm}^{-1}$ correspondendo a C-O [37] e em 1037 cm^{-1} correspondendo a C-O e C-O-C [34–36]. O espectro FTIR de PA+RGO (**Figura 18**) exibiu uma semelhança significativa com o espectro da poliamida (PA), indicando uma redução bem-sucedida do GO *in situ* [38].

Os picos em 3305 cm^{-1} , 2923 cm^{-1} , 2850 cm^{-1} , 1731 cm^{-1} , 1631 cm^{-1} , 1531 cm^{-1} , $1411\text{-}1465\text{ cm}^{-1}$, 1370 cm^{-1} , 1272 cm^{-1} , 1191 cm^{-1} , 924 cm^{-1} e 679 cm^{-1} de PA+RGO aumentaram significativamente em relação a PA+GO, como mostra a **Tabela 11**, evidenciando a redução [39,40]. Essa intensificação dos picos em PA+RGO em comparação com PA+GO indica a remoção eficiente de grupos funcionais contendo oxigênio, confirmando a redução *in situ* bem-sucedida. Essa evidência é importante para

comprovar o sucesso do revestimento do nanocompósito via redução *in situ*. A principal diferença entre os espectros do nanocompósito (PA+GO e PA+RGO) e PA foi a presença da banda em 1731 cm^{-1} correspondendo a C=O [41]. Essa constatação é relevante, pois confirma a incorporação bem-sucedida do RGO na superfície do tecido de poliamida (PA) por meio do processo semicontínuo HP/HT. Para um melhor entendimento dos fenômenos da superfície destes materiais bem como, dos grupos funcionais formados, medidas de XPS devem ser efetuadas.

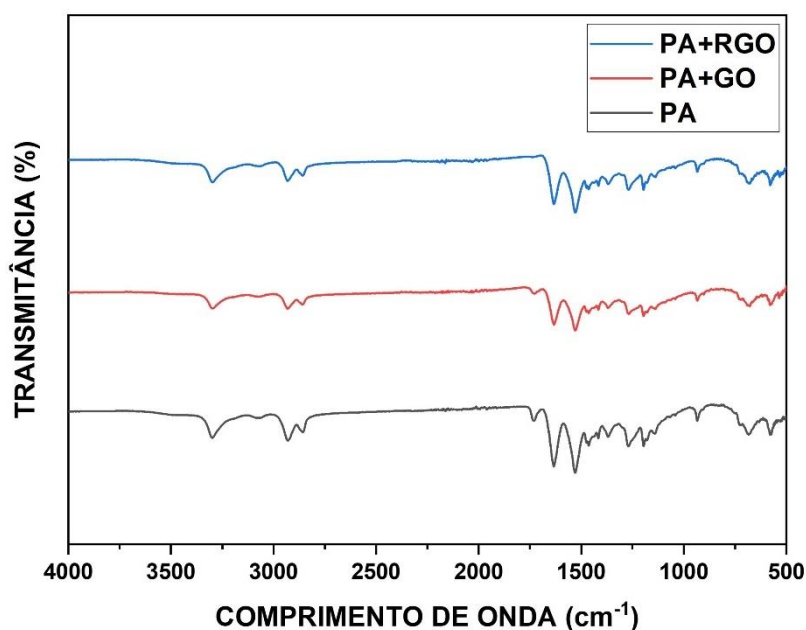


Figura 18. FTIR da poliamida (PA) e do nanocompósito de PA+GO, e de (PA+RGO).

Fonte: Autor.

Tabela 11. Atribuição das vibrações do espectro FTIR deste estudo.

Comprimento de onda	Grupos funcionais	Atribuição
	N-H (3305 cm^{-1}) [42]	Alongamento
	-CH ₂ , -CH ₃ (2923 cm^{-1}) [43,44]	Alongamento simétrico e assimétrico
Poliamida 5.6	N-H (2850 cm^{-1}) [43,44]	Alongamento assimétrico
	C=O (1731 cm^{-1}) [43]	Alongamento
	C=O; C-N (1631 cm^{-1}) [42,43]	Alongamento de Amida I
	N-H; C-N (1531 cm^{-1}) [42,43]	Flexão de Amida II

	C-C; N-H; C=O (1411-1465 cm ⁻¹) [43]	Flexão e alongamento de Amida III
	-CH ₂ (1370 cm ⁻¹) [45]	---
	C-N (1272 cm ⁻¹) [43]	Alongamento
	N-H (1191 cm ⁻¹) [43]	Amida I
	C-CO-NH (924 cm ⁻¹) [44]	Amida I
	N-H (679 cm ⁻¹) [44]	Amida I
GO	O-H (3305 cm ⁻¹) [46]	---
	C=O (1731 cm ⁻¹) [47-49]	---
	C-O (1145-1245 cm ⁻¹) [46]	---
	C-O; C-O-C (1037 cm ⁻¹) [47-49]	---
RGO	Mudança em todos nos picos: 3305 cm ⁻¹ , 2923 cm ⁻¹ , 2850 cm ⁻¹ , 1731 cm ⁻¹ , 1631 cm ⁻¹ , 1531 cm ⁻¹ , 1411-1465 cm ⁻¹ , 1370 cm ⁻¹ , 1272 cm ⁻¹ , 1191 cm ⁻¹ , 924 cm ⁻¹ , e 679 cm ⁻¹	Aumento significativo de todos os picos correspondentes a PA (poliamida) em relação ao de PA+GO

Fonte: Autor.

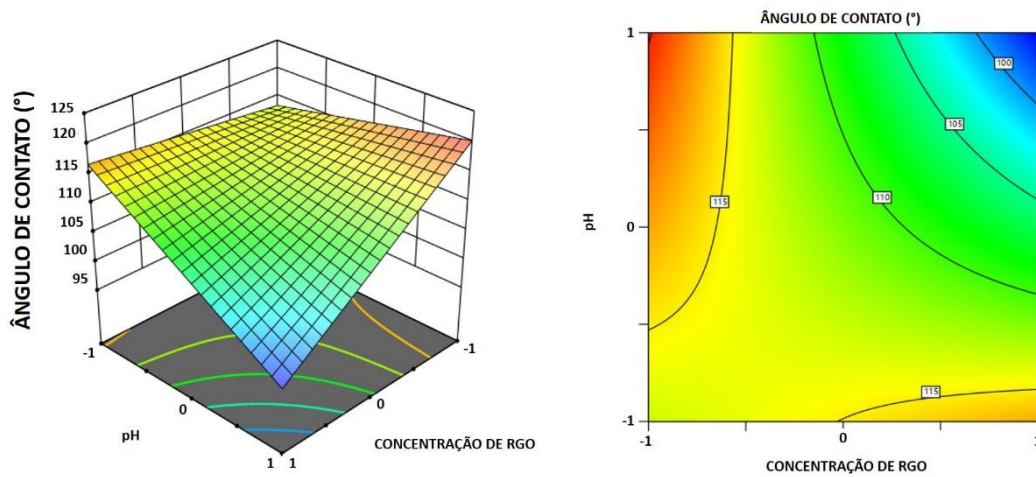
4.3. Ângulo de contato

Ao se analisar os resultados exibidos na **Figura 19**, percebe-se a influência da temperatura, da concentração de RGO e do pH nos ângulos de contato dos NP's. Para o NP/45, maiores valores de concentração de RGO e de pH, apresentam menores resultados de ângulos de contato. Para a amostra NP/45/85, o aumento na concentração de RGO combinado com altos valores de pH provocou diminuição do ângulo de contato em 16.6%. Para a amostra NP/45/90 a redução foi de 2% e para NP/45/95 a redução foi de 1.8%. Dessa forma, para todas as amostras de NP/45, o aumento na concentração do RGO diminuiu ou aumenta o ângulo de contato dependendo do pH, possibilitando um caráter hidrofílico aos NP's. A redução do ângulo de contato com o aumento na concentração do óxido de grafeno também foi observada por [50].

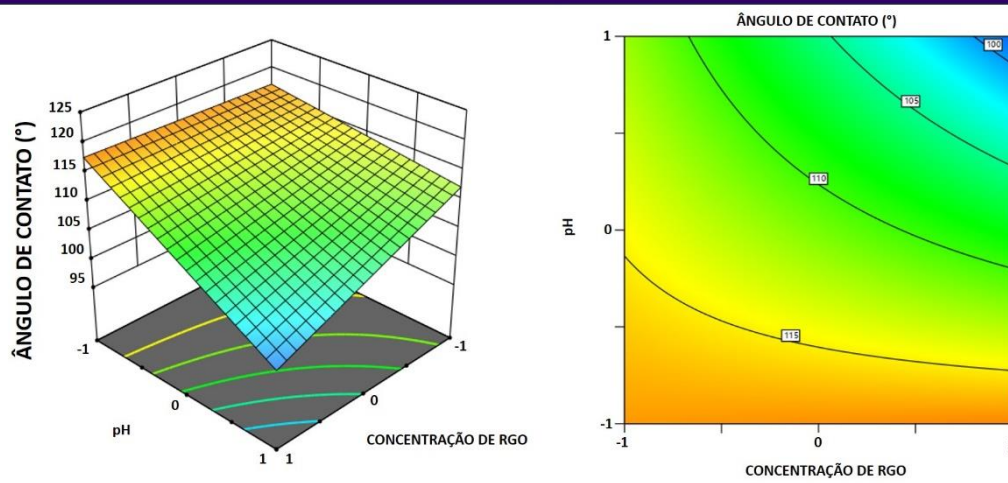
Com relação à variação do pH, para a amostra NP/45/85, o aumento do pH, provocou a redução do ângulo de contato em 13.8%, enquanto que para a amostra NP/45/90 a redução foi de 15.3% e na NP/45/95 a redução foi de 14.2%. Assim, o

aumento do pH em amostras NP/45 provoca aumento da hidrofiliçidade. Portanto, a combinação dos parâmetros de pH e concentração de RGO em amostras de NP promove com maiores ou menores ângulos de contato, como foi observado por [51]. Dessa forma, é possível combinar esses dois parâmetros para se obter amostras com maior ou menor ângulo de contato.

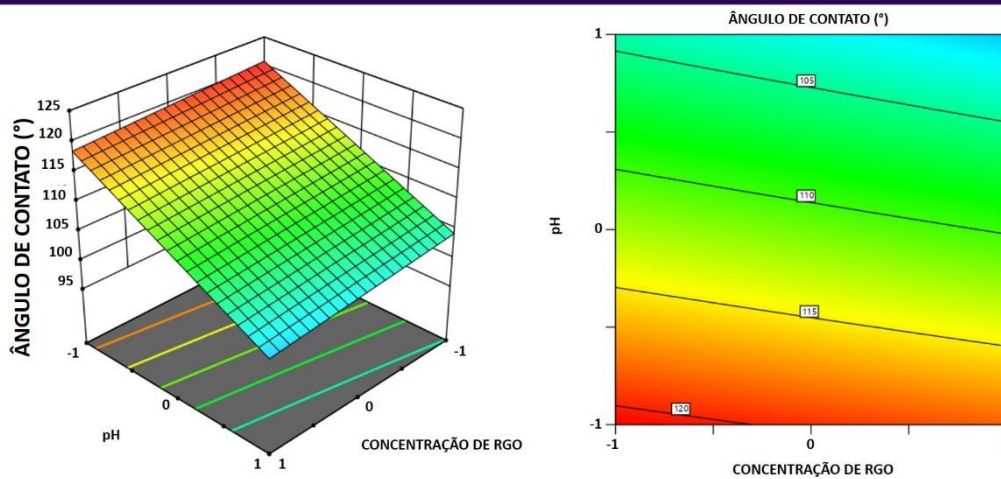
Neste caso, as amostras NP/45 que obtêm maior ângulo de contato ($\sim 120^\circ$) são aquelas preparadas com temperatura de 95°C com pH 2 e com 1.2 mg/ml de grafeno. As amostras com menor ângulo de contato ($\sim 100^\circ$) são com temperatura de 90°C com pH 4 e com 2.4 mg/ml.



TEMPERATURA (85°C) COM 45 MINUTOS



TEMPERATURA (90°C) COM 45 MINUTOS



TEMPERATURA (95°C) COM 45 MINUTOS

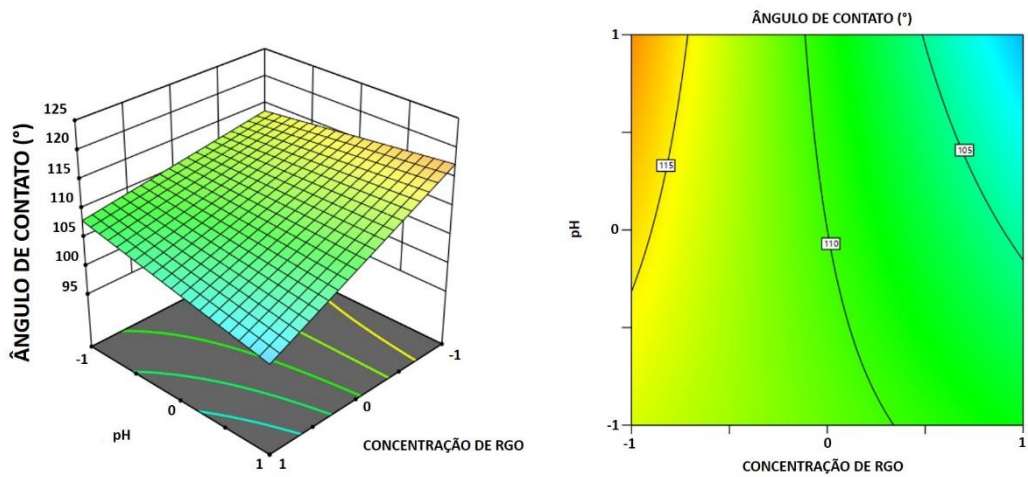
Figura 19. Resultados de ângulo de contato em diferentes temperaturas com tempo de reação de 45 minutos usando gráficos de contorno e MSR.

Fonte: Autor.

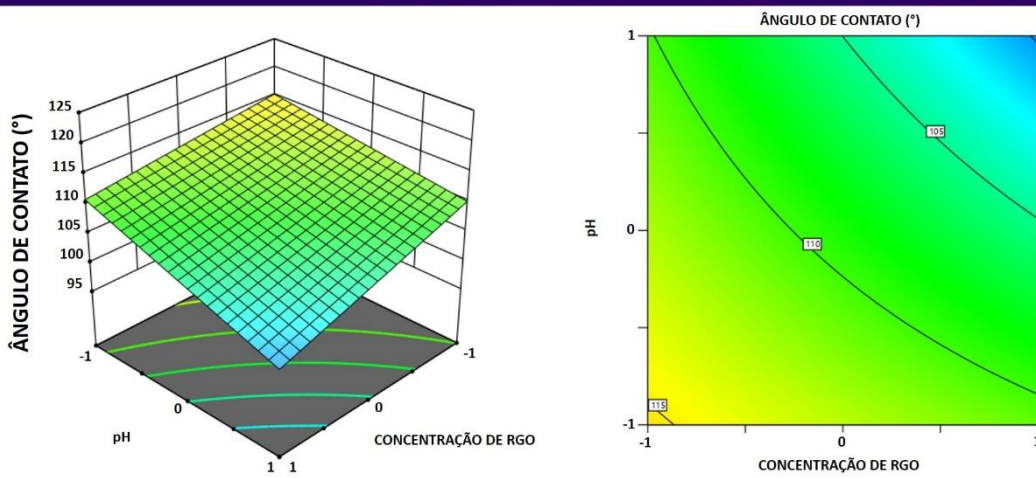
Ao se analisar os resultados exibidos na **Figura 20**, percebe-se a influência da temperatura, da concentração de RGO e do pH nos ângulos de contato dos NP/60. Para o NP/60, maiores valores de concentração de RGO e de pH, apresentam menores resultados de ângulos de contato. Para a amostra NP/60/85, o aumento na concentração de RGO provoca diminuição do ângulo de contato em 10.4%. Para a amostra NP/60/90 a redução foi de 7.3% e para NP/60/95 a redução foi de 1.9%. Assim, em todas as amostras, o aumento na concentração provoca aumento da hidrofobicidade, sendo que a amostras NP/60/85 foi a que obteve a maior diminuição. Em comparação com as amostras NP 45 (**Figura 19**), os valores de ângulo de contato e da variação do ângulo de contato em função da concentração de RGO são muito similares.

Com relação a variação do pH, para a amostra NP/60/85, o aumento do pH, provocou a redução do ângulo de contato em 3.7%, enquanto que para a amostra NP/60/90 a redução foi de 7.3% e na NP/45/95 a redução foi de 10.2%. Em comparação com as amostras NP/45 (**Figura 19**), os valores de ângulo de contato das amostras de NP/60 recebem menor influência da variação do pH. A amostra que apresenta maior valor de ângulo de contato (~115) é para NP 60 com temperatura de 85°C, concentração de RGO de 1.2mg/ml e pH 2.

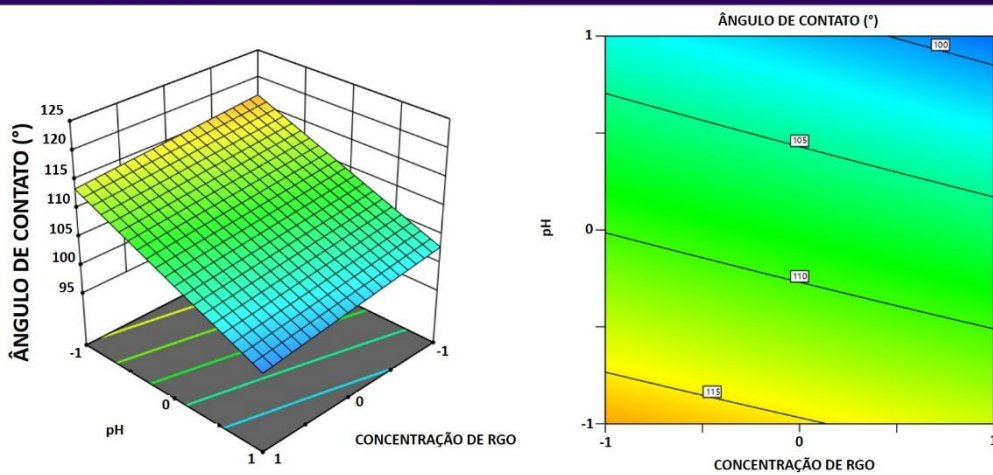
O menor valor de ângulo de contato foi para a amostra NP 60. com temperatura de 95°C, concentração de RGO de 2.44mg/ml e pH 4. Assim, o aumento do tempo de banho das amostras de NP (de 45 para 60 minutos) não gera variação significativa que possa justificar o aumento desse tempo de imersão.



TEMPERATURA (85°C) COM 60 MINUTOS



TEMPERATURA (90°C) COM 60 MINUTOS



TEMPERATURA (95°C) COM 60 MINUTOS

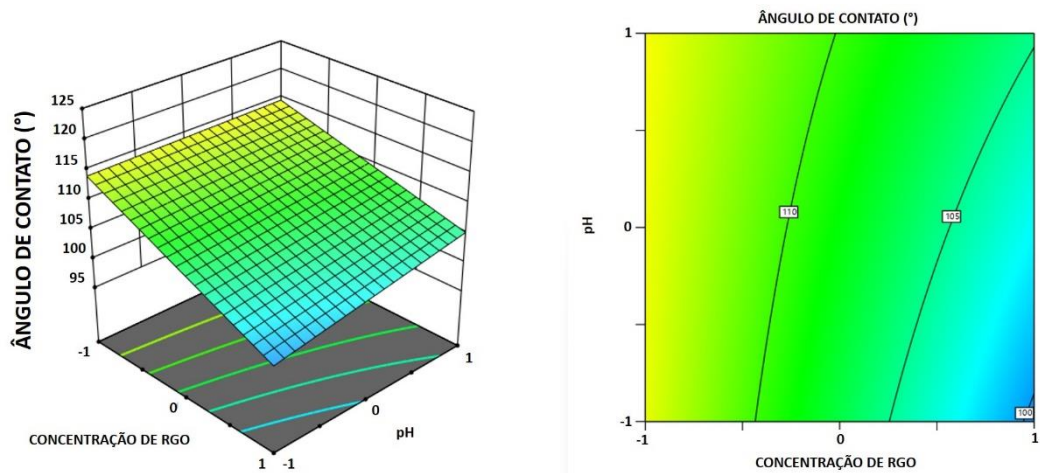
Figura 20. Resultados de ângulo de contato em diferentes temperaturas com tempo de reação de 60 minutos usando gráficos de contorno e MSR.

Fonte: Autor.

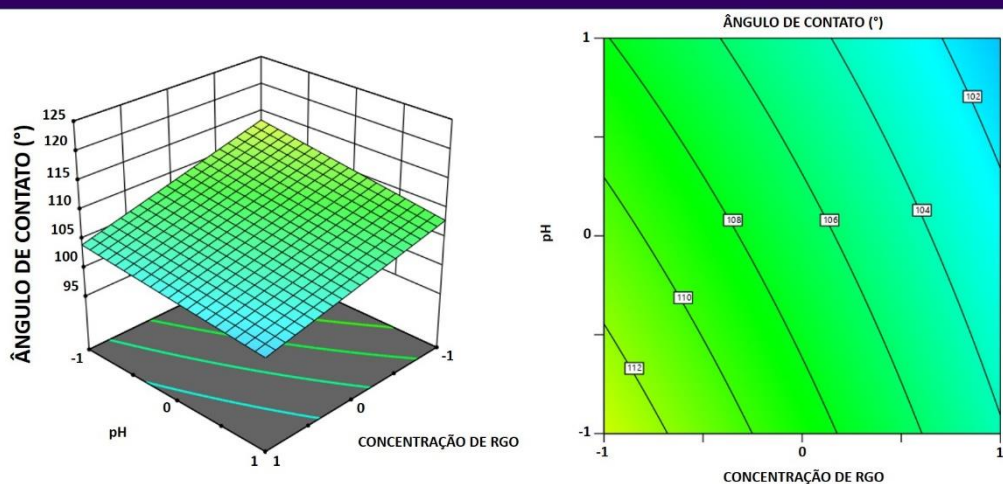
Os resultados exibidos na **Figura 21**, mostram a influência da temperatura, da concentração de RGO e do pH nos ângulos de contato das amostras NP/75. Para a NP/75, maiores valores de concentração de RGO e de pH, para as temperaturas de 90°C e 95°C, apresentam menores resultados de ângulos de contato. Para a amostra NP/75/85, o aumento da concentração de RGO provoca diminuição do ângulo de contato em 4.8%. Para a amostra NP/75/90 a redução foi de 5.6% e para NP/75/95 a redução foi de 4%. Assim, em todas as amostras, o aumento da concentração provoca aumento da hidrofobicidade, sendo que entre as amostras NP/75 a redução da hidrofobicidade foi muito similar, variando de 4 a 5.6%.

Com relação a variação do pH, para a amostra NP/75/85, o aumento do pH, provocou a redução do ângulo de contato em 13.04%, enquanto que para a amostra NP/75/90 a redução foi de 2.9% e na NP/75/95 a redução foi de 10.2%. Neste caso, as amostras NP/75 que obtém maior ângulo de contato (~114°) são aquelas preparadas com temperatura de 85°C com pH 2 e com 1.2 mg/ml de grafeno.

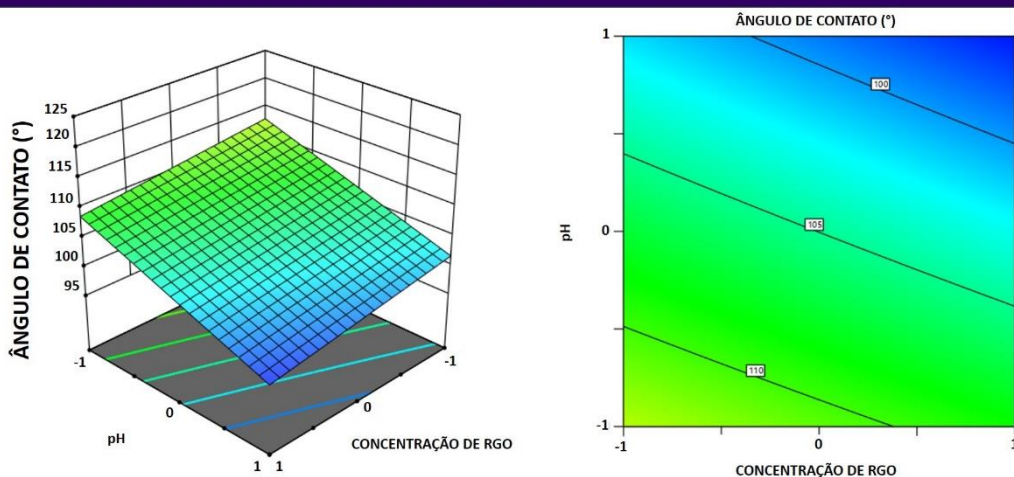
As amostras com menor ângulo de contato (~97°) são com temperatura de 90°C com pH 4 e com 2.4 mg/ml. No entanto, em comparação com as amostras NP/45 (**Figura 19**) e com as amostras NP/60 (**Figura 20**), os valores de ângulo de contato das amostras de NP/75 não geram variação significativa que possa justificar o aumento desse tempo de imersão (de 45 para 75 minutos).



TEMPERATURA (85°C) COM 75 MINUTOS



TEMPERATURA (90°C) COM 75 MINUTOS



TEMPERATURA (95°C) COM 75 MINUTOS

Figura 21. Resultados de ângulo de contato em diferentes temperaturas com tempo de reação de 75 minutos usando gráficos de contorno e MSR.

Fonte: Autor.

4.4. Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

Os resultados exibidos na **Figura 22**, mostram a influência da temperatura, da concentração de RGO e do pH na permeabilidade ao vapor de água (PVA) das amostras NP/45. Percebe-se que o pH combinado com a concentração de RGO pode aumentar ou diminuir os resultados de PVA, ou seja, esses resultados dependem de ambas condições. Assim, para NP/45/85, o aumento na concentração de RGO, quando em pH 4, provoca diminuição de PVA, alcançando um valor de $\sim 11 \text{ mg/cm}^2\text{h}$, mas sob a condição de pH 2, esse valor tende a aumentar alcançando o valor de $\sim 17 \text{ mg/cm}^2\text{h}$. A diferença entre esses valores é de 35.3%.

Para NP/45/90, o aumento na concentração de RGO, quando em pH 4, provoca diminuição de PVA, alcançando também um valor de $\sim 11 \text{ mg/cm}^2\text{h}$, mas sob a condição de pH 2, esse valor tende a aumentar alcançando o valor de $\sim 16,5 \text{ mg/cm}^2\text{h}$. A diferença entre esses valores é de 32.4%. Já para NP/45/95, o aumento na concentração de RGO, quando em pH 4, provoca diminuição de PVA, alcançando também um valor de $\sim 11 \text{ mg/cm}^2\text{h}$, mas sob a condição de pH 2, esse valor tende a aumentar alcançando o valor de $\sim 16 \text{ mg/cm}^2\text{h}$. A diferença entre esses valores é de 31.5%. Com isso, é possível perceber que a variação de temperatura pouco influi nos resultados de PVA, embora a concentração de RGO e pH interfiram nesses resultados.

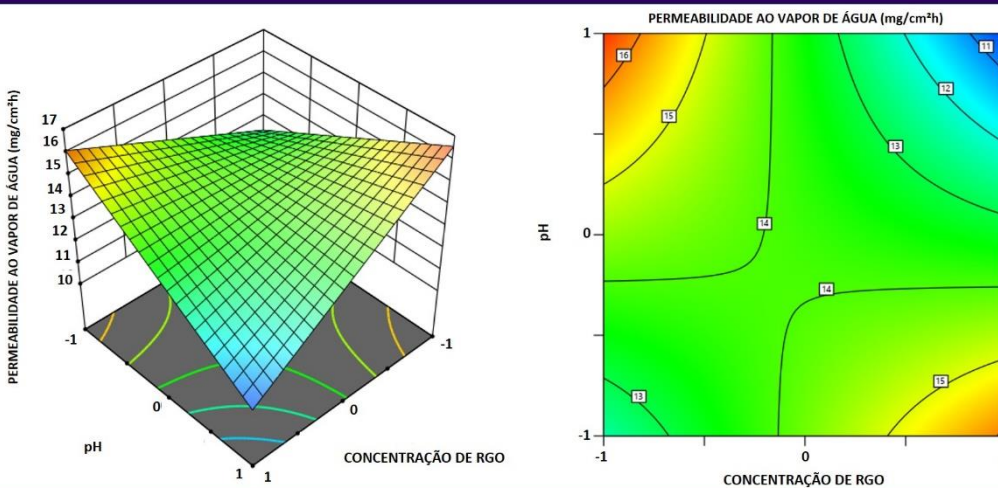
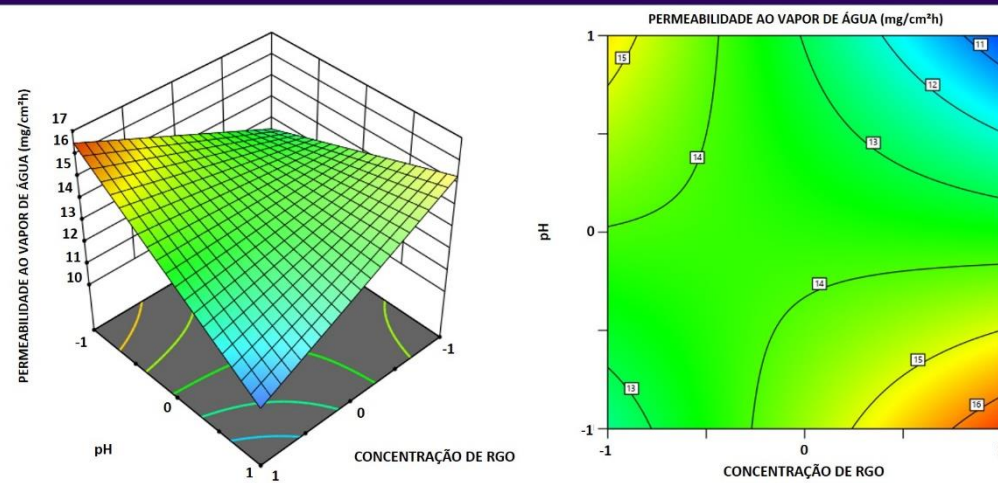
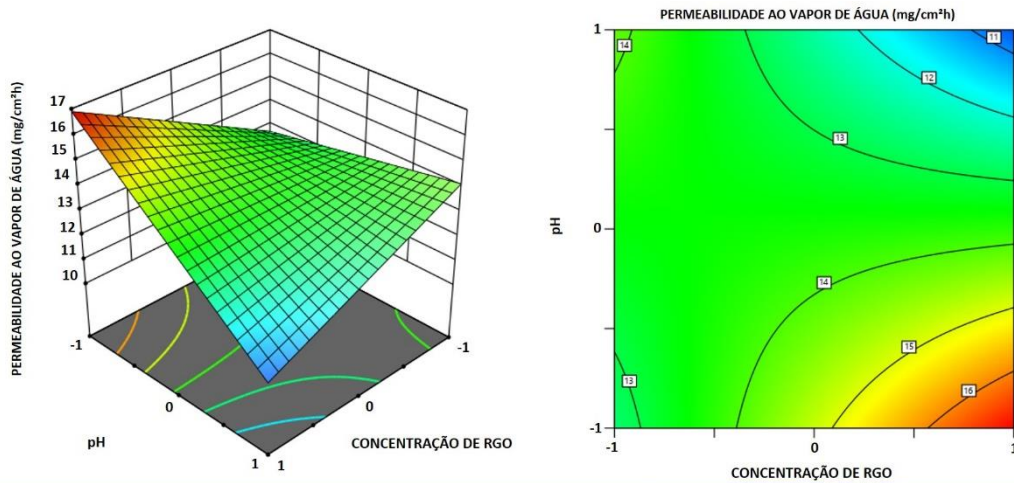
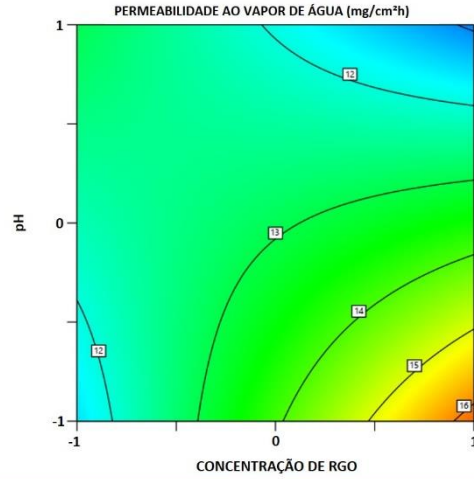
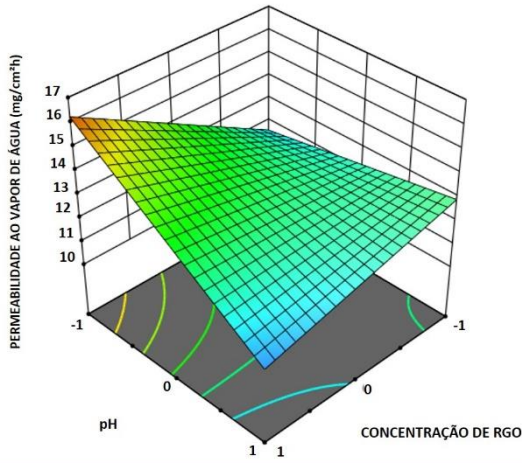


Figura 22. Resultados de permeabilidade ao vapor de água em diferentes temperaturas com tempo de reação de 45 minutos usando gráficos de contorno e MSR.

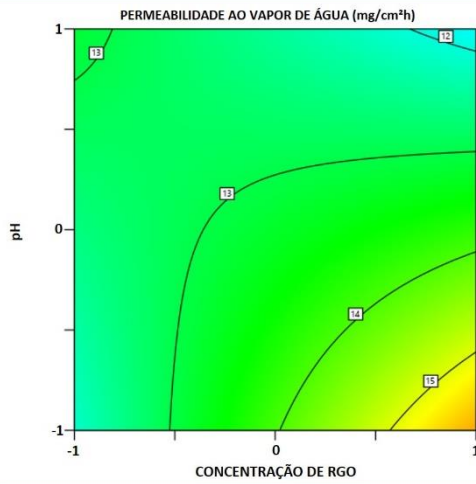
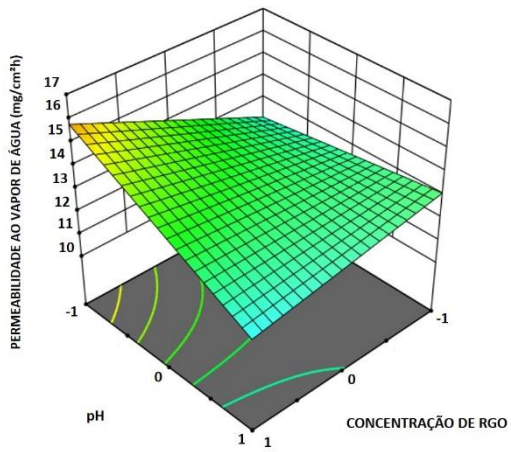
Fonte: Autor.

Os resultados exibidos na **Figura 23**, mostram a influência da temperatura, da concentração de RGO e do pH na permeabilidade ao vapor de água (PVA) das amostras NP/60. Da mesma forma que na **Figura 22**, percebe-se que o pH combinado com a concentração de RGO pode aumentar ou diminuir os resultados de PVA, ou seja, esses resultados dependem de ambas condições. Sendo assim, para NP/60/85, o aumento na concentração de RGO, quando em pH 4, provoca uma leve diminuição de PVA, sendo de $\sim 12.9 \text{ mg/cm}^2\text{h}$ e alcançando um valor de $\sim 12.5 \text{ mg/cm}^2\text{h}$. Porém, sob a condição de pH 2, o aumento na concentração de RGO, aumenta o PVA, alcançando o valor de $\sim 16 \text{ mg/cm}^2\text{h}$. A diferença entre os valores de máximo e mínimo é de 21.9%.

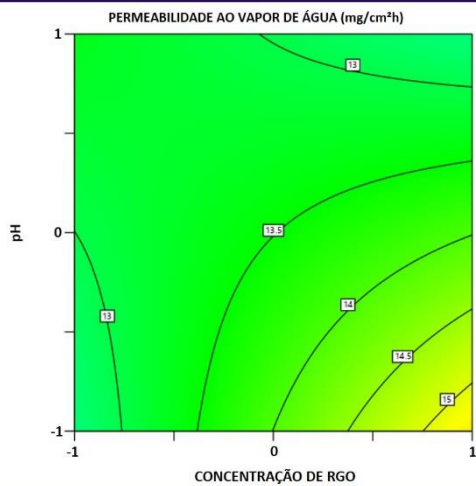
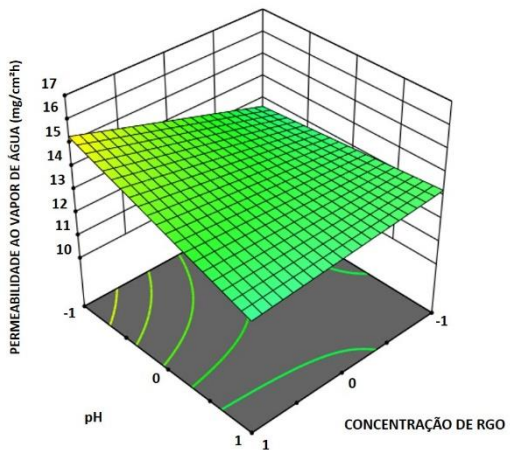
Para as amostras de NP/60/90, observa-se uma menor influência da concentração para o pH 3 e 4, mas para o pH 2, houve uma variação de permeabilidade ao vapor de água. Neste caso, o valor máximo alcançado foi no gráfico foi de $\sim 15.6 \text{ mg/cm}^2\text{h}$, enquanto que o valor mínimo foi de $\sim 12.5 \text{ mg/cm}^2\text{h}$ para pH 4 e concentração RGO de 2.4 mg/ml. A diferença entre os valores de máximo e mínimo é de 19.8%. Para as amostras de NP/60/95, observa-se o mesmo fenômeno encontrado para a NP/60/95, em que há pouca influência da concentração para o pH 3 e 4, mas para o pH 2, houve uma maior variação na permeabilidade ao vapor de água. Neste caso, o valor máximo alcançado foi no gráfico foi de $\sim 15 \text{ mg/cm}^2\text{h}$, enquanto que o valor mínimo foi de $\sim 13 \text{ mg/cm}^2\text{h}$ para pH 4 e concentração RGO de 2.4 mg/ml. A diferença entre os valores de máximo e mínimo é de 13.3%. Assim, percebe-se que a variação de temperatura pouco influência nos resultados de PVA.



TEMPERATURA (85°C) COM 60 MINUTOS



TEMPERATURA (90°C) COM 60 MINUTOS



TEMPERATURA (95°C) COM 60 MINUTOS

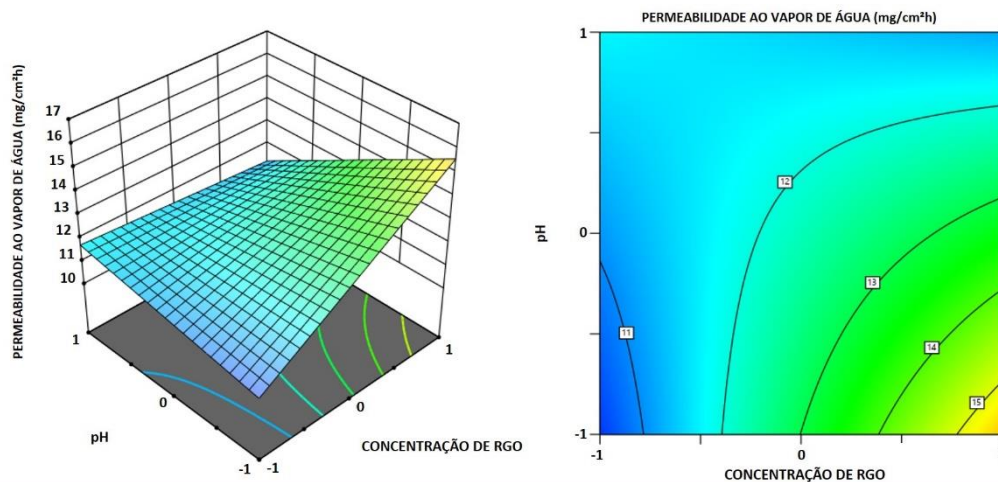
Figura 23. Resultados de permeabilidade ao vapor de água em diferentes temperaturas com tempo de reação de 60 minutos usando gráficos de contorno e MSR.

Fonte: Autor.

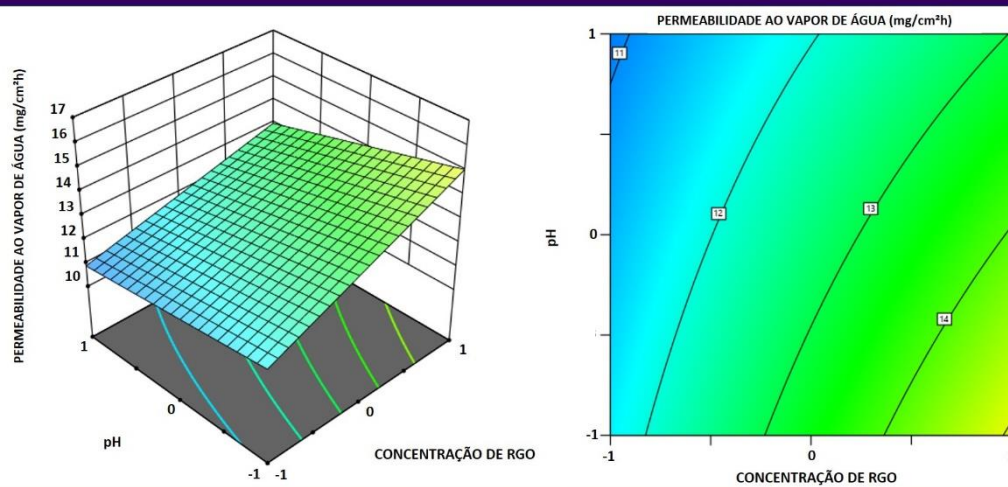
Os resultados exibidos na **Figura 24**, mostram a influência da temperatura, da concentração de RGO e do pH na PVA das amostras NP/75. Para NP/75/85, percebe-se que os resultados de PVA depende do pH e a concentração de RGO, embora essa relação seja fraca, como pode-se observar pelas cores do gráfico.

O pH 4 é o que mais sofre influência da concentração de RGO nos resultados de PVA, alcançando um valor máximo de $\sim 15,1$ mg/cm²h. Já os valores mínimos são muito parecidos (por volta de 11 até 11,5 mg/cm²h) nas demais concentrações de RGO no pH 2. Para as amostras de NP/75/90, o maior resultado de PVA é encontrado para o pH 4 na concentração de 2,4 mg/ml, alcançando o valor de ~ 15 mg/cm²h e o valor mínimo de ~ 11 mg/cm²h para as condições de pH 2 ou 4 e RGO de 1,2 mg/ml. Assim, não há muita influência do RGO e do pH na temperatura de 90°C, pois os valores são semelhantes aos da amostra NP/75/85. Por fim, as amostras de NP/75/90 mostram valores semelhantes aos encontrados no NP/75/80 e NP/75/85. Para quaisquer valores de pH, o aumento na concentração de RGO provoca aumento da PVA, principalmente para pH 2.

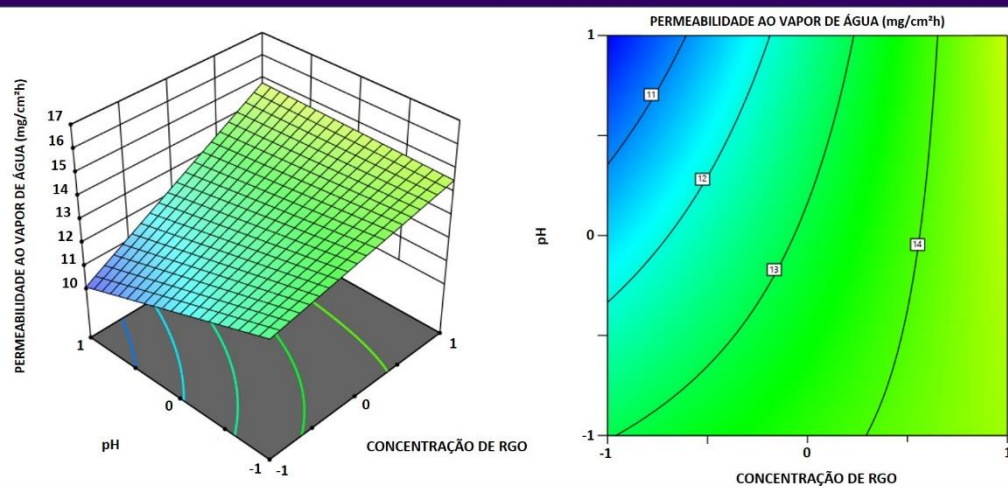
O valor máximo encontrado foi de $\sim 14,9$ mg/cm²h para pH 2 e RGO de 2,4 mg/ml. O valor mínimo encontrado foi de ~ 10 mg/cm²h para pH 2 e RGO de 1,2 mg/ml. A diferença entres esses valores é de 32.8%.



TEMPERATURA (85°C) COM 75 MINUTOS



TEMPERATURA (90°C) COM 75 MINUTOS



TEMPERATURA (95°C) COM 75 MINUTOS

Figura 24. Resultados de permeabilidade ao vapor de água em diferentes temperaturas com tempo de reação de 75 minutos usando gráficos de contorno e MSR.

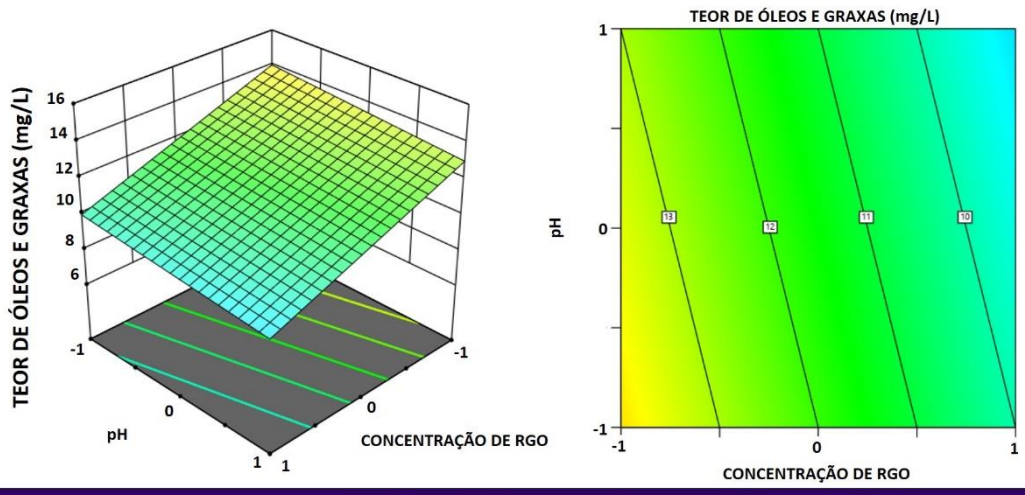
Fonte: Autor.

4.5. Teor de óleos e graxas (TOG)

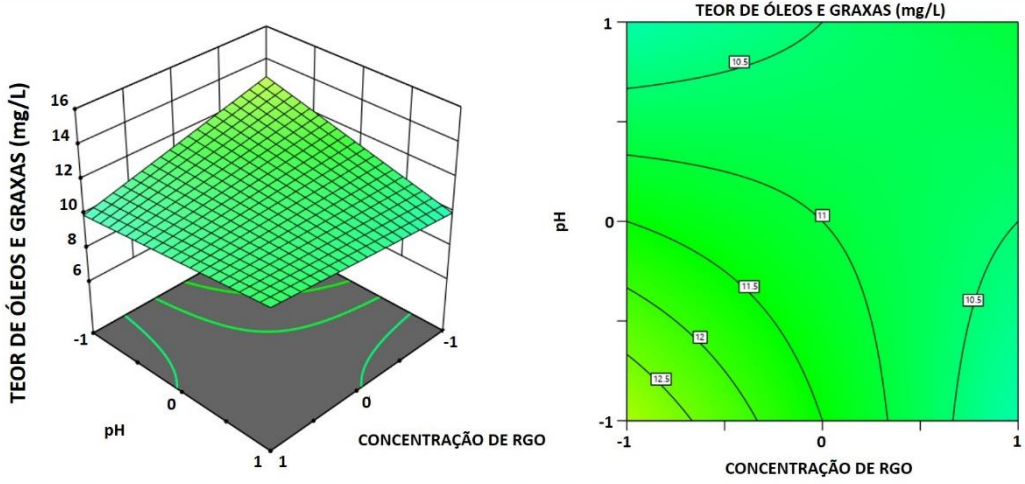
Os resultados representados na **Figura 25** fornecem uma análise abrangente da influência de três variáveis - temperatura, concentração de RGO (óxido de grafeno reduzido) e pH - sobre a determinação do teor de óleos e graxas em amostras NP/45. Para cada uma das amostras NP/45/85, NP/45/90 e NP/45/95, observamos padrões distintos em resposta às variações dessas três variáveis.

No caso da amostra NP/45/85, um aumento na concentração de RGO resultou em uma redução de 7.1% no teor de óleos e graxas. No entanto, a amostra NP/45/90 apresentou resultados distintos. Quando o pH foi mantido em 2, houve uma redução significativa de 23.1% no teor de óleos e graxas, mas quando o pH foi ajustado para 4, a amostra exibiu um aumento de 9.1% nesse teor. Similarmente, para a amostra NP/45/95, a variação do pH produziu resultados opostos. Um pH de 2 resultou em uma redução de 16.7%, enquanto um pH de 4 provocou um aumento notável de 46.2% no teor de óleos e graxas. Então, ficou evidente que o aumento na concentração de RGO pode tanto aumentar quanto diminuir o teor de óleos e graxas nas amostras, dependendo do pH.

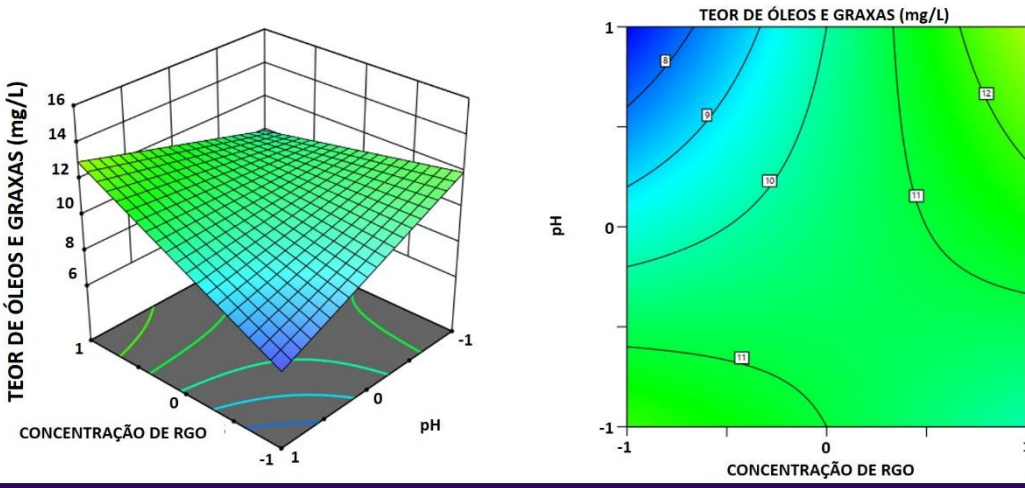
No que diz respeito à variação do pH, na amostra NP/45/85, o aumento do pH não resultou em mudanças significativas no teor de óleos e graxas. Por outro lado, na amostra NP/45/90, um aumento no pH causou um aumento de 9.1% quando a concentração de RGO era de 2.4 mg/mL, mas uma redução de 23.1% quando a concentração de RGO era de 1.2 mg/mL. No caso da NP/45/95, um pH mais alto (4) levou a uma redução de 46.2% no teor de óleos e graxas com uma concentração de RGO de 1.2 mg/mL, enquanto uma concentração de RGO de 2.4 mg/mL resultou em um aumento de 23.1%. Assim, ao analisar todas as amostras, foi observado que a amostra NP/45 que possui o menor teor de óleo e graxa (7 mg/L) foi obtida a partir de uma combinação de temperatura de 95°C, pH 4 e uma concentração de RGO de 1.2 mg/mL. Por outro lado, a amostra com o teor mais elevado de óleos e graxas (14 mg/L) foi aquela preparada a 85°C, com pH 2 e uma concentração de RGO de 1.2 mg/mL.



TEMPERATURA (85°C) COM 45 MINUTOS



TEMPERATURA (90°C) COM 45 MINUTOS



TEMPERATURA (95°C) COM 45 MINUTOS

Figura 25. Resultados de teor de óleos e graxas em diferentes temperaturas com tempo de reação de 45 minutos usando gráficos de contorno e MSR.

Fonte: Autor.

A **Figura 26** apresenta os resultados que investigou como a temperatura, tempo, a concentração de RGO (óxido de grafeno reduzido) e o pH afetam o teor de óleos e graxas (TOG) em amostras NP/60. Os resultados revelam tendências interessantes nas diferentes condições estudadas. Para a amostra NP/60/85, o aumento tanto na concentração de RGO quanto no pH teve um efeito leve de redução no TOG. No entanto, para a amostra NP/60/90, esses aumentos resultaram em uma redução significativa no TOG, especialmente nas concentrações mais baixas de RGO (1,8 mg/mL e 1,2 mg/mL), exceto quando o pH era 4, onde a maior concentração de RGO (2,4 mg/mL) levou a um aumento no teor de óleos e graxas (~13mg/L).

Já para as amostras NP/60/95, a concentração de RGO teve uma influência mais marcante em todas as faixas de pH (2, 3 e 4), mas a maior redução no TOG ocorreu a pH 4. Nesse cenário, o valor mínimo registrado foi de cerca de 7,2 mg/L, enquanto o valor máximo foi de aproximadamente 14,4 mg/L para pH 4 e concentração de RGO de 2,4 mg/ml. A diferença entre esses valores máximo e mínimo atingiu 50,0%. Observou-se um fenômeno semelhante para as amostras NP/60/85 em relação às NP/60/90, com pouca influência da concentração de RGO em todas as faixas de pH (-1, 0 e 1), mas com uma redução mais acentuada no teor de óleos e graxas a pH 4.

Os resultados da **Figura 26** indicam que a concentração de RGO, o pH, tempo e a temperatura desempenham papéis cruciais na diminuição do teor de óleos e graxas nas amostras NP/60, com algumas condições levando a reduções significativas no TOG.

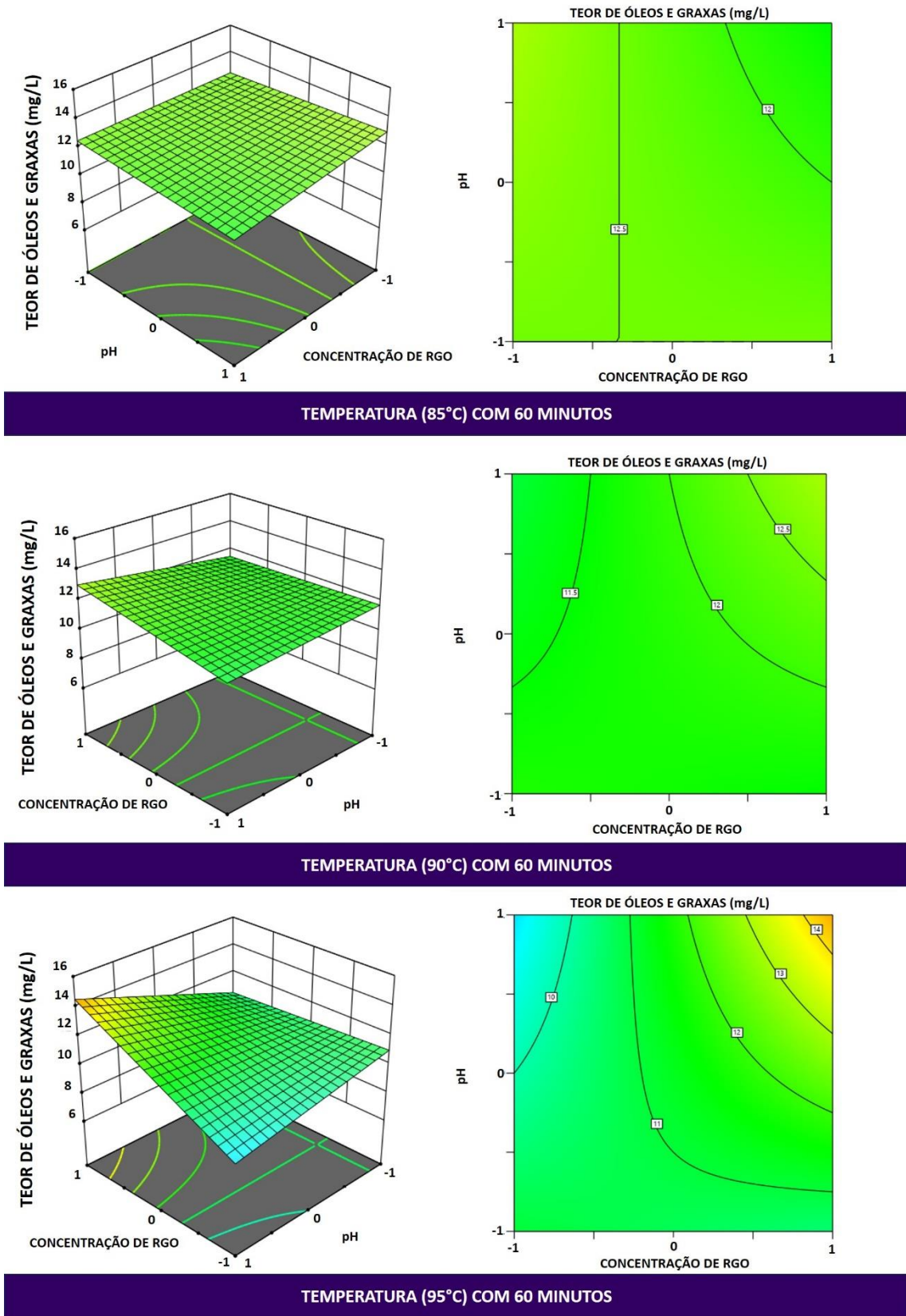


Figura 26. Resultados de teor de óleos e graxas em diferentes temperaturas com tempo de reação de 60 minutos usando gráficos de contorno e MSR.

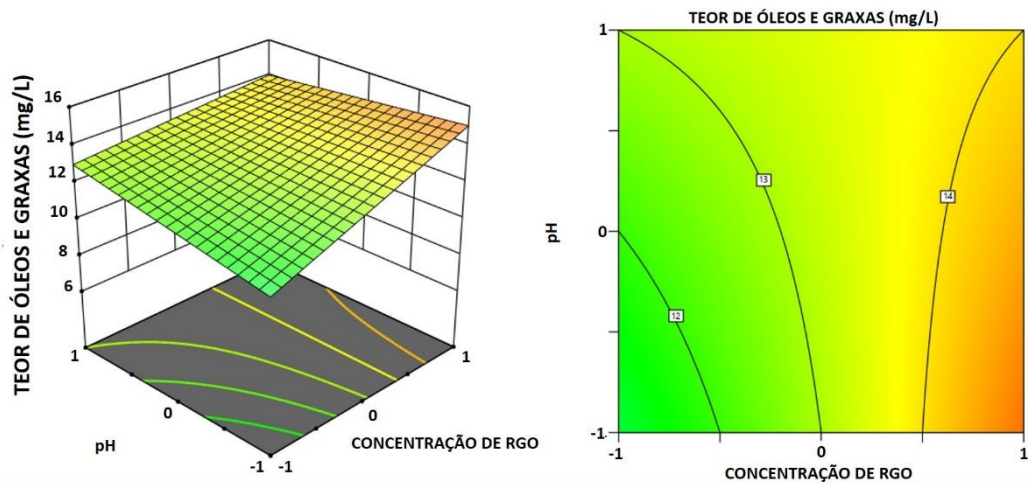
Fonte: Autor.

Os resultados ilustrados na **Figura 27** demonstram como a temperatura, a concentração de RGO (óxido de grafeno reduzido) e o pH influenciam a análise do teor de óleos e graxas nas amostras NP/75. No caso da amostra NP/75/85, o aumento na concentração de RGO resulta em um aumento no teor de óleos e graxas, variando de aproximadamente 14 a 15 mg/L, o que indica uma eficiência relativamente baixa na separação da água produzida. Entretanto, na amostra NP/75/90, observou-se uma redução significativa no teor de óleos e graxas (TOG) com a menor concentração de RGO, que foi de 1,2 mg/mL, em todas as condições de pH, exceto para a NP/75/85, que tinha a maior concentração de RGO (2,4 mg/mL) e um pH de 4. Nessa condição específica (código experimental 1 e 1), o teor de óleos e graxas atingiu um valor mais elevado, em torno de 15 mg/L.

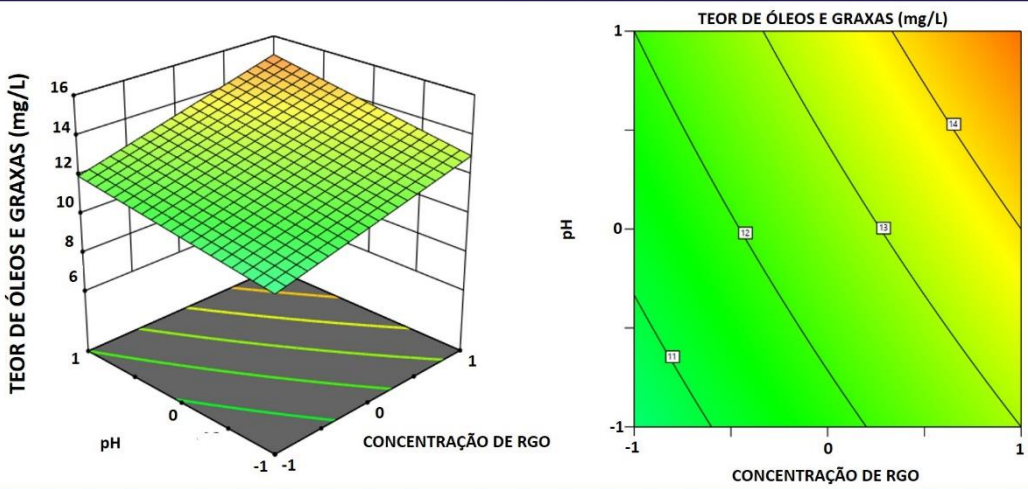
A amostra NP/75/90 apresentou um TOG de cerca de 11 mg/L a um pH de 2, enquanto, com um pH de 4, esse valor subiu para cerca de 12 mg/L. No caso da amostra NP/75/95, o aumento da concentração de RGO para 2,4 mg/mL e um pH de 4 resultou em um aumento no teor de óleos e graxas, chegando a aproximadamente 16 mg/L, o que também indica uma eficiência relativamente baixa na separação da água produzida. No entanto, quando essa mesma amostra foi testada com um pH de 2 e uma concentração de RGO de 1,2 mg/mL, houve uma redução significativa no TOG. Além disso, na amostra NP/75/95, com uma concentração de RGO de 2,4 mg/mL e pH 2, e na amostra NP/75/95, com uma concentração de RGO de 1,2 mg/mL e pH 4, o valor do teor de óleos e graxas foi o mesmo, em torno de 11 mg/L, indicando uma eficiência moderada na separação da água produzida. No entanto, a amostra NP/75/95, com a menor concentração de RGO (1,2 mg/mL) e pH 2, apresentou uma redução superior no valor do TOG, aproximadamente 10 mg/L, o que sugere propriedades de separação da água produzida mais eficazes.

Comparando a amostra NP/75/95 com a menor concentração de RGO (1,2 mg/mL) e pH 2 com a NP/75/85 com a maior concentração de RGO (2,4 mg/mL) e pH 4, observa-se uma redução no valor do TOG de 26,7%. Nesse cenário, a amostra NP/45, que apresenta o menor valor de teor de óleos e graxas, em torno de 7 mg/L, é aquela preparada com uma temperatura de 95°C, um pH de 4, um tempo de processamento mais curto (45 minutos) e a menor concentração de RGO, que é de 1,2 mg/mL, como indicado na Figura 11. A amostra NP/45 exibe uma redução de 53,3% no valor do TOG em comparação com a NP/75/85, que possui a maior concentração de RGO (2,4 mg/mL) e

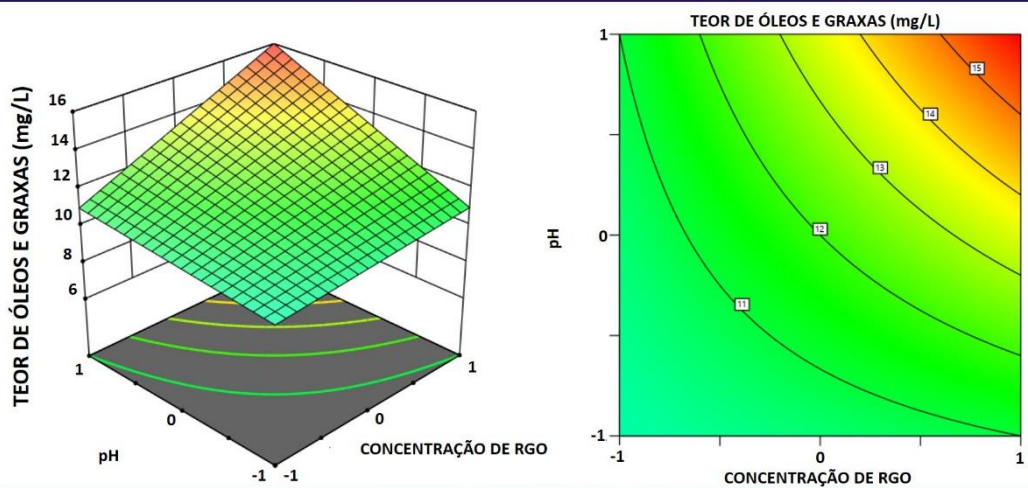
um pH de 4. Esse resultado representa uma eficiência e desempenho superiores de 53,3% na separação da água produzida em relação a todas as outras amostras.



TEMPERATURA (85°C) COM 75 MINUTOS



TEMPERATURA (90°C) COM 75 MINUTOS



TEMPERATURA (95°C) COM 75 MINUTOS

Figura 27. Resultados de teor de óleos e graxas em diferentes temperaturas com tempo de reação de 75 minutos usando gráficos de contorno e MSR.

Fonte: Autor.

4.6. Ciclos de uso

O excelente desempenho dos revestimentos R6 (com maior ângulo de contato), R17 (com melhor permeabilidade ao vapor de água) e R18 (TOG) na eficiência de separação da água produzida, em comparação com o PA, ao longo de 5 ciclos de uso, foi atribuído às variáveis e condições ideais (temperatura, concentração de RGO, tempo e pH) estabelecidas neste estudo. R18 manteve suas propriedades, permitindo uma eficaz separação da água, mesmo após múltiplos usos. Além disso, em R18, temperaturas mais elevadas, menor concentração de RGO, menor tempo de exposição e maior pH contribuíram para as características repelentes do revestimento, reduzindo a adesão de contaminantes e mantendo o alto desempenho na separação da água produzida como mostrado na **Figura 28**.

Ao longo dos 5 ciclos de uso, o revestimento R6 (com maior ângulo de contato) mostrou um desempenho notável na separação da água, resultando em uma redução de eficiência entre o ciclo 1 e o ciclo 5 de 183,3%. Para R17, essa redução foi de 172,7%. Entretanto, a eficiência de separação de R6 em relação ao PA foi significativamente maior nos ciclos 1 (241,7%), 2 (100%), 3 (82,1%), 4 (70%) e 5 (67,7%). Da mesma forma, a eficiência de separação de R17 em relação ao PA foi maior nos ciclos 1 (272,7%), 2 (91,7%), 3 (112,5%), 4 (75,9%) e 5 (90%). No caso de R18, a eficiência de separação em relação ao PA foi superior nos ciclos 1 (485,7%), 2 (130%), 3 (121,7%), 4 (88,9%) e 5 (90%), apesar da redução de eficiência devido ao potencial entupimento e degradação do revestimento (RGO) ao longo dos ciclos.

O desempenho superior de R6, R17 e R18 na eficiência de separação da água ao longo dos 5 ciclos foi atribuído às variáveis e condições ideais (temperatura, concentração de RGO, tempo e pH), que desempenharam um papel crucial em melhorar a estabilidade e durabilidade dos revestimentos de tecido. Isso aumentou a resistência dos revestimentos ao entupimento, degradação química e desgaste, resultando em uma redução menor na capacidade de absorção dos tecidos revestidos com R6, R17 e R18 ao longo dos ciclos (67,7%, 90% e 90%, respectivamente), em comparação com o PA. Portanto, as variáveis e condições ideais promoveram a estabilidade dos revestimentos de grafeno reduzido (RGO) em ambientes desafiadores de água produzida, contribuindo para o desempenho consistente de R6, R17 e R18 ao longo de múltiplos ciclos de reutilização em comparação com o PA.

A análise dos ciclos de uso para os tecidos revestidos com R6, R17 e R18 em condições ideais de temperatura, concentração de RGO, tempo e pH demonstrou

reusabilidade superior e manutenção da eficiência de separação ao longo de 5 ciclos de uso, em comparação com o PA. Assim, foi obtido um revestimento mais durável e eficaz para aplicações de separação de água produzida a longo prazo, tornando-os escolhas promissoras para indústrias e cenários onde a capacidade de exaustão reduzida durante o uso, eficiência de separação superior e capacidade de absorção sustentada são considerações críticas.

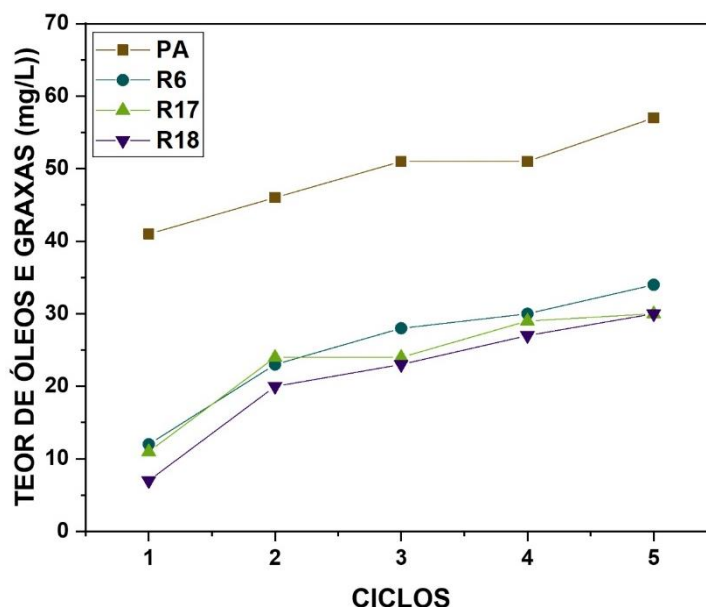


Figura 28. Resultados dos ciclos de reusabilidade de teor de óleos e graxas para as amostras PA, R6, R17 e R18.

Fonte: Autor.

5. CONCLUSÕES

Neste capítulo, foi observado que o nanocompósito à base de tecido de poliamida (PA) desenvolvido num processo químico semicontínuo HP/HT, com redução *in situ* do óxido de grafeno, apresentou resultados promissores visando a aplicação no tratamento de água produzida de um campo petrolífero. Os principais resultados obtidos foram:

- A utilização do planejamento fatorial e MSR para otimização das propriedades do nanomaterial, mostrou-se altamente eficiente.

- Os nanocompósitos PA/RGO apresentaram resultados significativos para ângulo de contato (96.2-120.8 (°)), permeabilidade ao vapor de água (10.1-16.9 (mg/cm²h)) e teor de óleos e graxas (7-16 (mg/L)).
- O nanocompósito mostrou-se eficaz na remoção dos contaminantes presentes na água produzida.
- A principal vantagem do nanocompósito PA/RGO foi a elevada eficiência de remoção de petróleo, sobre as condições (1,2 mg/mL, 95°C, pH 4 e 45 minutos), apresentou o valor de 7 mg/L para TOG.
- Outra vantagem, é que este nanocompósito apresentou um ângulo de contato de 120.8°, sobre as condições (1,2 mg/mL, 95°C, pH 2 e 45 minutos).
- Outra vantagem do nanocompósito, é a baixa permeabilidade ao vapor de água (10.1 mg/cm²h), sobre as condições (1,2 mg/mL, 95°C, pH 4 e 75 minutos).
- O desenvolvimento e aplicação destes nanocompósitos de PA/RGO representam um avanço promissor para uso em tratamento de água produzida.
- A importância deste trabalho é promover a escalabilidade e opções econômicas para uso comercial dos nanocompósitos PA/RGO.
- Uma sugestão de estudos adicionais é explorar e prolongar o ciclo de vida útil deste nanocompósito, dessa forma ampliar sua aplicabilidade e eficácia industrial.
- O nanocompósito de PA/RGO, produzido por meio de um planejamento fatorial, destaca-se como um nanomaterial promissor no tratamento de água produzida e com ênfase na eficiência, sustentabilidade e potencial para enfrentar desafios relacionados à disponibilidade e qualidade da água.

Referências Bibliográficas

- [1] L. Cui, Y. Wang, L. Gao, L. Hu, L. Yan, Q. Wei, B. Du, EDTA functionalized magnetic graphene oxide for removal of Pb(II), Hg(II) and Cu(II) in water treatment: Adsorption mechanism and separation property, *Chemical Engineering Journal*. 281 (2015) 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.06.043>.
- [2] Y. Han, Z. Xu, C. Gao, Ultrathin Graphene Nanofiltration Membrane for Water Purification, *Adv Funct Mater*. 23 (2013) 3693–3700. <https://doi.org/10.1002/adfm.201202601>.
- [3] M. Hu, B. Mi, Enabling Graphene Oxide Nanosheets as Water Separation Membranes, *Environ Sci Technol*. 47 (2013) 3715–3723. <https://doi.org/10.1021/es400571g>.
- [4] A.E. Burakov, E. V. Galunin, I. V. Burakova, A.E. Kucherova, S. Agarwal, A.G. Tkachev, V.K. Gupta, Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review, *Ecotoxicol Environ Saf*. 148 (2018) 702–712. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.11.034>.
- [5] M.S. Ergoktas, G. Bakan, P. Steiner, C. Bartlam, Y. Malevich, E. Ozden-Yenigun, G. He, N. Karim, P. Cataldi, M.A. Bissett, I.A. Kinloch, K.S. Novoselov, C. Kocabas, Graphene-Enabled Adaptive Infrared Textiles, *Nano Lett*. 20 (2020) 5346–5352. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c01694>.
- [6] J.K. Saha, A. Dutta, A Review of Graphene: Material Synthesis from Biomass Sources, *Waste Biomass Valorization*. 13 (2022) 1385–1429. <https://doi.org/10.1007/s12649-021-01577-w>.
- [7] F. Olivieri, G. Rollo, F. De Falco, R. Avolio, I. Bonadies, R. Castaldo, M. Cocca, M.E. Errico, M. Lavorgna, G. Gentile, Reduced graphene oxide/polyurethane coatings for wash-durable wearable piezoresistive sensors, *Cellulose*. 30 (2023) 2667–2686. <https://doi.org/10.1007/s10570-023-05042-w>.
- [8] M. Olak-Kucharczyk, G. Szczepańska, M.H. Kudzin, M. Pisarek, The Photocatalytical Properties of RGO/TiO₂ Coated Fabrics, *Coatings*. 10 (2020) 1041. <https://doi.org/10.3390/coatings10111041>.
- [9] H. Shi, C. Wang, Z. Sun, Y. Zhou, K. Jin, G. Yang, Transparent conductive reduced graphene oxide thin films produced by spray coating, *Sci China Phys Mech Astron*. 58 (2015) 1–5. <https://doi.org/10.1007/s11433-014-5614-y>.

- [10] T. Kim, E.P. Samuel, C. Park, Y.-I. Kim, A. Aldalbahi, F. Alotaibi, S.S. Yoon, Wearable fabric supercapacitors using supersonically sprayed reduced graphene and tin oxide, *J Alloys Compd.* 856 (2021) 157902. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157902>.
- [11] P. Meyer, C. Döpke, A. Ehrmann, Improving adhesion of three-dimensional printed objects on textile fabrics by polymer coating, *J Eng Fiber Fabr.* 14 (2019) 155892501989525. <https://doi.org/10.1177/1558925019895257>.
- [12] B. Guo, G. Liang, S. Yu, Y. Wang, C. Zhi, J. Bai, 3D printing of reduced graphene oxide aerogels for energy storage devices: A paradigm from materials and technologies to applications, *Energy Storage Mater.* 39 (2021) 146–165. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.04.021>.
- [13] J. Yan, G. Zhi, D. Kong, H. Wang, T. Xu, J. Zang, W. Shen, J. Xu, Y. Shi, S. Dai, X. Li, Y. Wang, 3D printed rGO/CNT microlattice aerogel for a dendrite-free sodium metal anode, *J Mater Chem A Mater.* 8 (2020) 19843–19854. <https://doi.org/10.1039/D0TA05817C>.
- [14] M. Saeed, Y. Alshammari, S.A. Majeed, E. Al-Nasrallah, Chemical Vapour Deposition of Graphene—Synthesis, Characterisation, and Applications: A Review, *Molecules.* 25 (2020) 3856. <https://doi.org/10.3390/molecules25173856>.
- [15] H.-S. Jang, M.S. Moon, B.H. Kim, Electronic Textiles Fabricated with Graphene Oxide-Coated Commercial Textiles, *Coatings.* 11 (2021) 489. <https://doi.org/10.3390/coatings11050489>.
- [16] L. Zílio, M. Dias, T. Santos, C. Santos, R. Fonseca, A. Amaral, M. Aquino, Characterization and statistical analysis of the mechanical behavior of knitted structures used to reinforce composites: Yarn compositions and float stitches, *Journal of Materials Research and Technology.* 9 (2020) 8323–8336. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.05.089>.
- [17] T.F. Santos, C.M. Santos, M.S. Aquino, F.R. Oliveira, J.I. Medeiros, Statistical study of performance properties to impact of Kevlar® woven impregnated with Non-Newtonian Fluid (NNF), *Journal of Materials Research and Technology.* 9 (2020) 3330–3339. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.01.027>.
- [18] T.F. Santos, C.M. Santos, E.K. Hussein, L. Zilio, M. Dias, M.R. Sanjay, R. Fonseca, A. Amaral, M. Aquino, Tensile Behavior of Weft-Knitted Structure for Potential Use in Composite Reinforcement via Factorial and 3D Surface, in: T. Khan, M. Jawaid

(Eds.), *Green Hybrid Composite in Engineering and Non-Engineering Applications*, Springer, 2023: pp. 233–259. https://doi.org/10.1007/978-981-99-1583-5_14.

[19] K.M. de Melo, T.F. dos Santos, C.M. da S. Santos, R.T. da Fonseca, N.D. de Lucena, J.I. de Medeiros, M.S. de Aquino, Study of the reuse potential of the sisal fibers powder as a particulate material in polymer composites, *Journal of Materials Research and Technology*. 8 (2019) 4019–4025. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.07.010>.

[20] T.F. Santos, C.M. Santos, M. Dias, L. Zilio, K.M. Melo, M.E. Cavalcante, L.F. Castro, E.K. Hussein, M. Aquino, Mechanical Behavior of Natural/Synthetic Weft-Knitted Structures Commonly Used as Reinforcement of Hybrid Composites via Full Factorial Design: Yarn Compositions and Float Stitches, in: T. Khan, M. Jawaid (Eds.), *Green Hybrid Composite in Engineering and Non-Engineering Applications*, Springer, 2023: pp. 261–283. https://doi.org/10.1007/978-981-99-1583-5_15.

[21] Y. Yu, H. Chen, Y. Liu, V. Craig, L.H. Li, Y. Chen, Superhydrophobic and Superoleophilic Boron Nitride Nanotube-Coated Stainless Steel Meshes for Oil and Water Separation, *Adv Mater Interfaces*. 1 (2014) 1300002. <https://doi.org/10.1002/admi.201300002>.

[22] Y. Yu, H. Chen, Y. Liu, V.S.J. Craig, Z. Lai, Selective separation of oil and water with mesh membranes by capillarity, *Adv Colloid Interface Sci*. 235 (2016) 46–55. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2016.05.008>.

[23] Y. Liu, J. Ma, T. Wu, X. Wang, G. Huang, Y. Liu, H. Qiu, Y. Li, W. Wang, J. Gao, Cost-Effective Reduced Graphene Oxide-Coated Polyurethane Sponge As a Highly Efficient and Reusable Oil-Absorbent, *ACS Appl Mater Interfaces*. 5 (2013) 10018–10026. <https://doi.org/10.1021/am4024252>.

[24] S. Park, J. Kim, C.H. Park, Analysis of the wetting state of super-repellent fabrics with liquids of varying surface tension, *RSC Adv*. 6 (2016) 45884–45893. <https://doi.org/10.1039/C5RA27281E>.

[25] C. Ramesh, E.B. Gowd, High-Temperature X-ray Diffraction Studies on the Crystalline Transitions in the α - and γ -Forms of Nylon-6, *Macromolecules*. 34 (2001) 3308–3313. <https://doi.org/10.1021/ma0006979>.

[26] M. Xiang, C. Li, L. Ye, Polyamide 6/reduced graphene oxide nano-composites prepared via reactive melt processing: formation of crystalline/network structure and electrically conductive properties, *Journal of Polymer Research*. 26 (2019) 104. <https://doi.org/10.1007/s10965-019-1765-x>.

- [27] M. Xiang, C. Li, L. Ye, In situ synthesis of monomer casting nylon-6/reduced graphene oxide nanocomposites: Intercalation structure and electrically conductive properties, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 50 (2017) 123–132. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.02.005>.
- [28] M. Xiang, R. Yang, J. Yang, S. Zhou, J. Zhou, S. Dong, Fabrication of polyamide 6/reduced graphene oxide nano-composites by conductive cellulose skeleton structure and its conductive behavior, *Compos B Eng*. 167 (2019) 533–543. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.03.033>.
- [29] Ş. Gülel, Y. Güvenilir, Using Olive Stone Powder for Biodegradation of Bio-Based Polyamide 5.6, in: *The First International Conference on “Green” Polymer Materials 2020*, MDPI, Basel Switzerland, 2020: p. 2. <https://doi.org/10.3390/CGPM2020-07214>.
- [30] Ş. Parlayıcı, A. Avcı, E. Pehlivan, Electrospinning of polymeric nanofiber (nylon 6,6/graphene oxide) for removal of Cr (VI): synthesis and adsorption studies, *J Anal Sci Technol*. 10 (2019) 13. <https://doi.org/10.1186/s40543-019-0173-5>.
- [31] K. Zarshenas, A. Raisi, A. Aroujalian, Surface modification of polyamide composite membranes by corona air plasma for gas separation applications, *RSC Adv*. 5 (2015) 19760–19772. <https://doi.org/10.1039/C4RA15547E>.
- [32] R. Kuracina, Z. Szabová, E. Buranská, A. Pastierová, P. Gogola, I. Buranský, Determination of Fire Parameters of Polyamide 12 Powder for Additive Technologies, *Polymers (Basel)*. 13 (2021) 3014. <https://doi.org/10.3390/polym13173014>.
- [33] N. Vasanthan, Crystallinity Determination of Nylon 66 by Density Measurement and Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy, *J Chem Educ*. 89 (2012) 387–390. <https://doi.org/10.1021/ed200398m>.
- [34] S. Eigler, C. Dotzer, A. Hirsch, M. Enzelberger, P. Müller, Formation and Decomposition of CO₂ Intercalated Graphene Oxide, *Chemistry of Materials*. 24 (2012) 1276–1282. <https://doi.org/10.1021/cm203223z>.
- [35] J. Chen, B. Yao, C. Li, G. Shi, An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide, *Carbon N Y*. 64 (2013) 225–229. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.07.055>.
- [36] L. Stobinski, B. Lesiak, A. Malolepszy, M. Mazurkiewicz, B. Mierzwa, J. Zemek, P. Jiricek, I. Bieloshapka, Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods, *J Electron Spectros Relat Phenomena*. 195 (2014) 145–154. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2014.07.003>.

- [37] R.A. Rochman, S. Wahyuningsih, A.H. Ramelan, Q.A. Hanif, Preparation of nitrogen and sulphur Co-doped reduced graphene oxide (rGO-NS) using N and S heteroatom of thiourea, *IOP Conf Ser Mater Sci Eng.* 509 (2019) 012119. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/509/1/012119>.
- [38] D.A. Dikin, S. Stankovich, E.J. Zimney, R.D. Piner, G.H.B. Dommett, G. Evmenenko, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Preparation and characterization of graphene oxide paper, *Nature.* 448 (2007) 457–460. <https://doi.org/10.1038/nature06016>.
- [39] E.C. Salas, Z. Sun, A. Lüttge, J.M. Tour, Reduction of Graphene Oxide via Bacterial Respiration, *ACS Nano.* 4 (2010) 4852–4856. <https://doi.org/10.1021/nn101081t>.
- [40] R. Pasricha, S. Gupta, A.G. Joshi, N. Bahadur, D. Haranath, K.N. Sood, S. Singh, S. Singh, Directed nanoparticle reduction on graphene, *Materials Today.* 15 (2012) 118–125. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(12\)70047-0](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(12)70047-0).
- [41] Y. Li, Y. Luo, Q. Wang, W. Zou, W. Zheng, X. Ma, H. Yang, Synthesis and Performance Analysis of Green Water and Oil-Repellent Finishing Agent with Di-Short Fluorocarbon Chain, *Molecules.* 28 (2023) 3369. <https://doi.org/10.3390/molecules28083369>.
- [42] Ş. Gülel, Y. Güvenilir, Using Olive Stone Powder for Biodegradation of Bio-Based Polyamide 5.6, in: *The First International Conference on “Green” Polymer Materials 2020*, MDPI, Basel Switzerland, 2020: p. 2. <https://doi.org/10.3390/CGPM2020-07214>.
- [43] K. Zarshenas, A. Raisi, A. Aroujalian, Surface modification of polyamide composite membranes by corona air plasma for gas separation applications, *RSC Adv.* 5 (2015) 19760–19772. <https://doi.org/10.1039/C4RA15547E>.
- [44] R. Kuracina, Z. Szabová, E. Buranská, A. Pastierová, P. Gogola, I. Buranský, Determination of Fire Parameters of Polyamide 12 Powder for Additive Technologies, *Polymers (Basel).* 13 (2021) 3014. <https://doi.org/10.3390/polym13173014>.
- [45] N. Vasanthan, Crystallinity Determination of Nylon 66 by Density Measurement and Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy, *J Chem Educ.* 89 (2012) 387–390. <https://doi.org/10.1021/ed200398m>.
- [46] R.A. Rochman, S. Wahyuningsih, A.H. Ramelan, Q.A. Hanif, Preparation of nitrogen and sulphur Co-doped reduced graphene oxide (rGO-NS) using N and S heteroatom of thiourea, *IOP Conf Ser Mater Sci Eng.* 509 (2019) 012119. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/509/1/012119>.

- [47] S. Eigler, C. Dotzer, A. Hirsch, M. Enzelberger, P. Müller, Formation and Decomposition of CO₂ Intercalated Graphene Oxide, *Chemistry of Materials*. 24 (2012) 1276–1282. <https://doi.org/10.1021/cm203223z>.
- [48] J. Chen, B. Yao, C. Li, G. Shi, An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide, *Carbon N Y*. 64 (2013) 225–229. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.07.055>.
- [49] L. Stobinski, B. Lesiak, A. Malolepszy, M. Mazurkiewicz, B. Mierzwa, J. Zemek, P. Jiricek, I. Bieloshapka, Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods, *J Electron Spectros Relat Phenomena*. 195 (2014) 145–154. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2014.07.003>.
- [50] R. Rezaee, S. Nasser, A.H. Mahvi, A. Jafari, M. Safari, B. Shahmoradi, M. Alimohammadi, M. Khazaei, M. Maroosi, Fabrication of ultrathin graphene oxide-coated membrane with hydrophilic properties for arsenate removal from water, *Journal of Advances in Environmental Health Research*. 4 (2016) 169–175. <https://doi.org/10.22102/JAEHR.2016.42220>.
- [51] X. Hu, Y. Yu, W. Hou, J. Zhou, L. Song, Effects of particle size and pH value on the hydrophilicity of graphene oxide, *Appl Surf Sci*. 273 (2013) 118–121. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.01.201>.